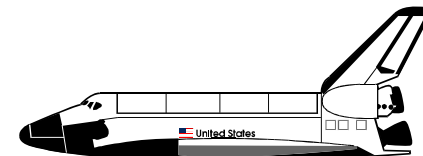




西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



金属材料学



主讲教师 陈铮 Prof. chen zheng

通讯地址：西北工业大学材料学院
邮 编：710072

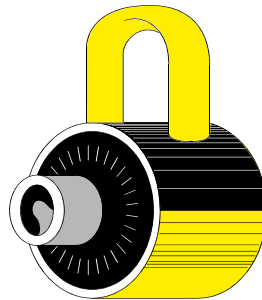
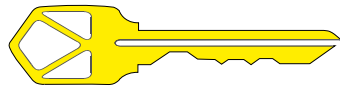
联系电话：88486023、88491903、
13186147226

E-mail:
chenzh@nwpu.edu.cn

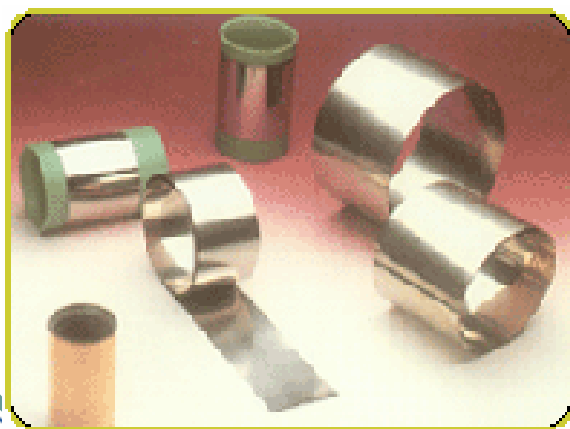
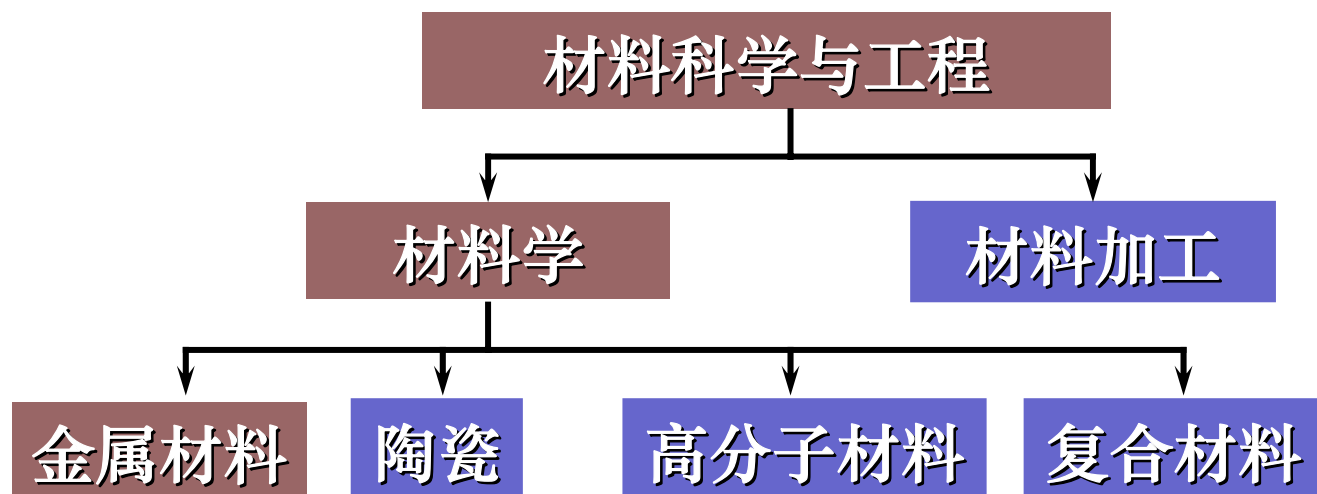


我们将学习：

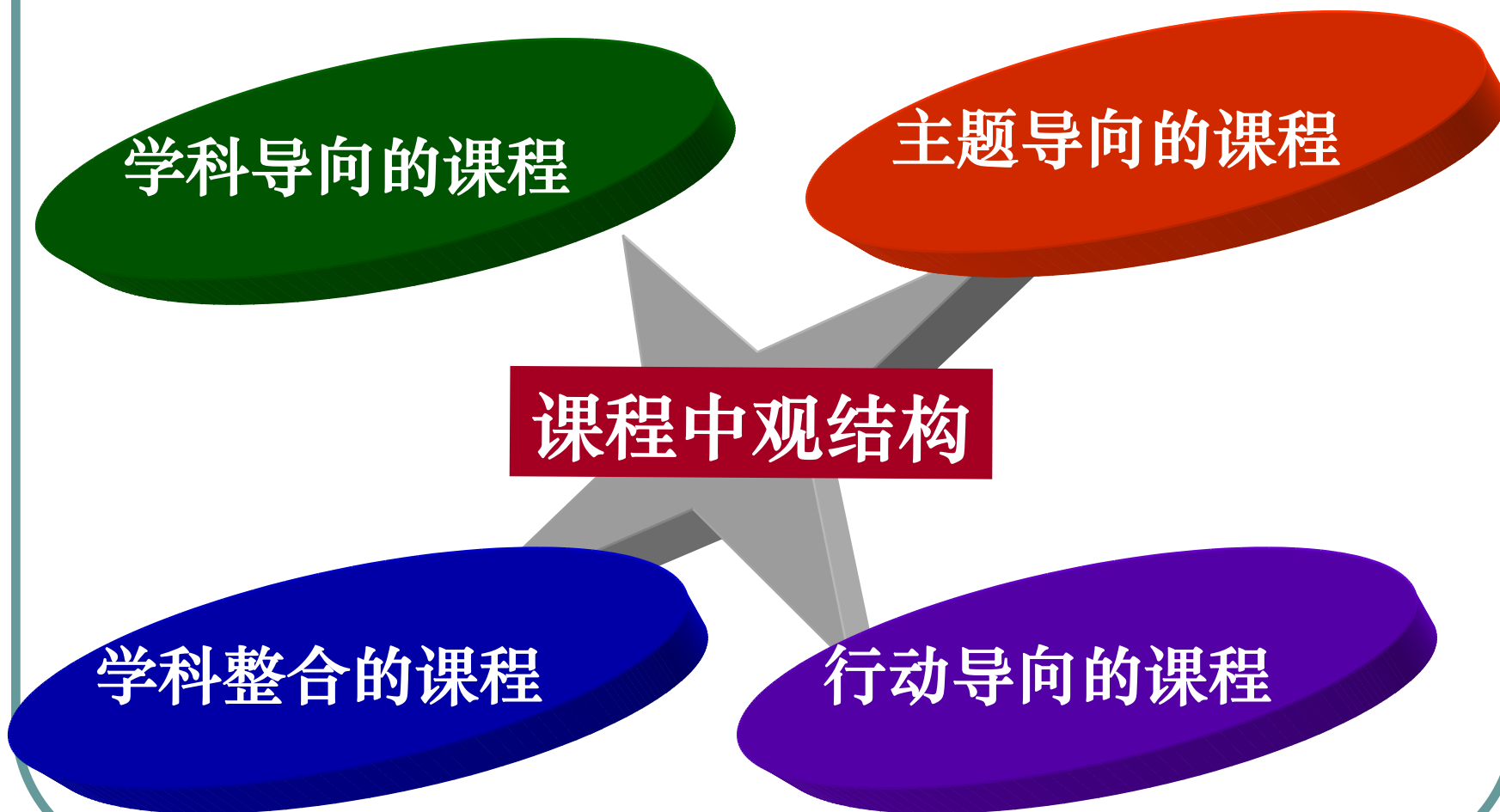
- 金属材料的地位与作用, 历史与发展。
- 金属材料的物理、化学性质, 结构。
- **主要金属的基本原理**
金属与合金: 铝、钛、铜、稀土、合金钢等, 性质与应用, 制造工艺, 典型合金。
- 新材料: 介绍目前世界上出现的新型金属材料

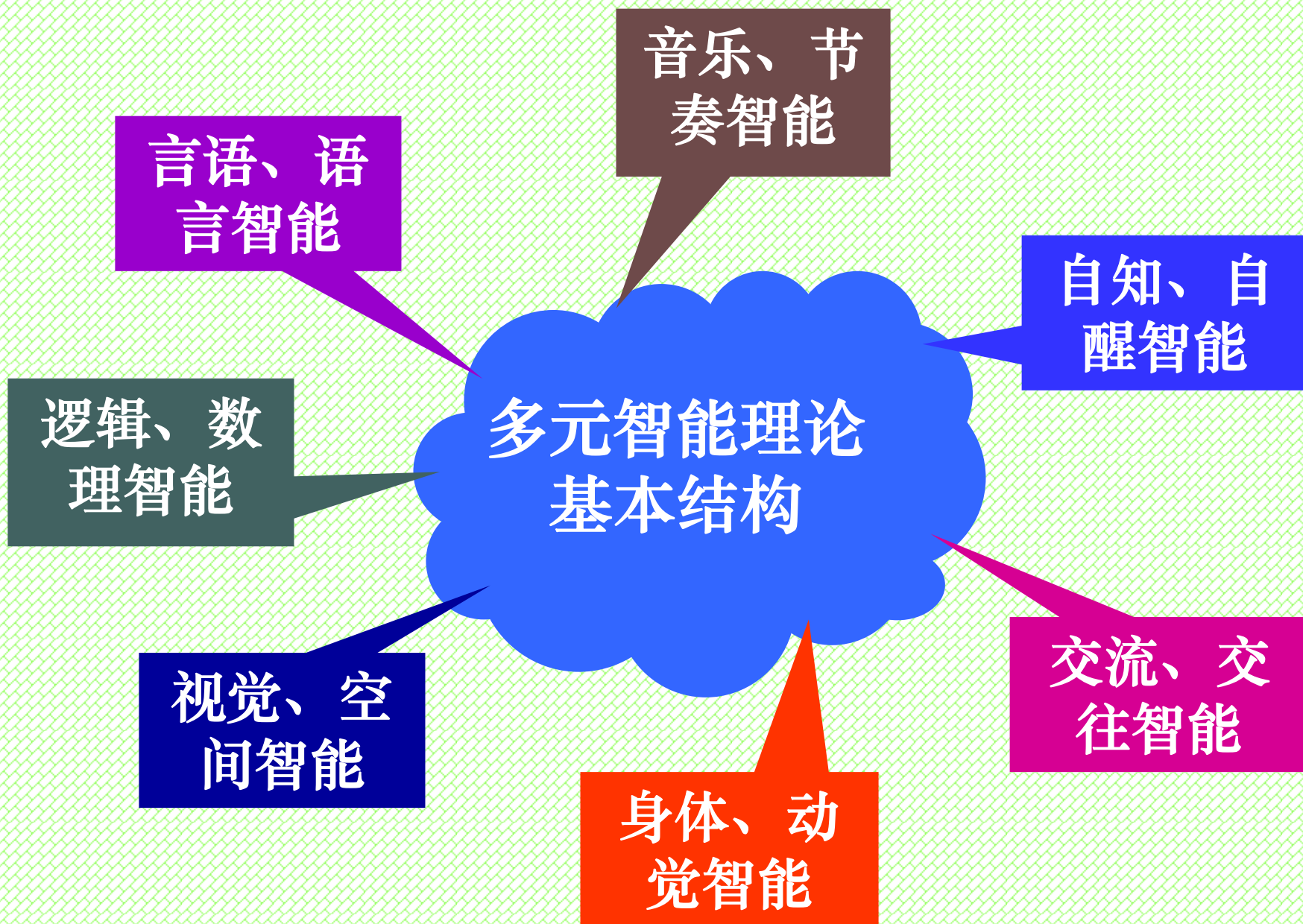


课程简介



课程性质



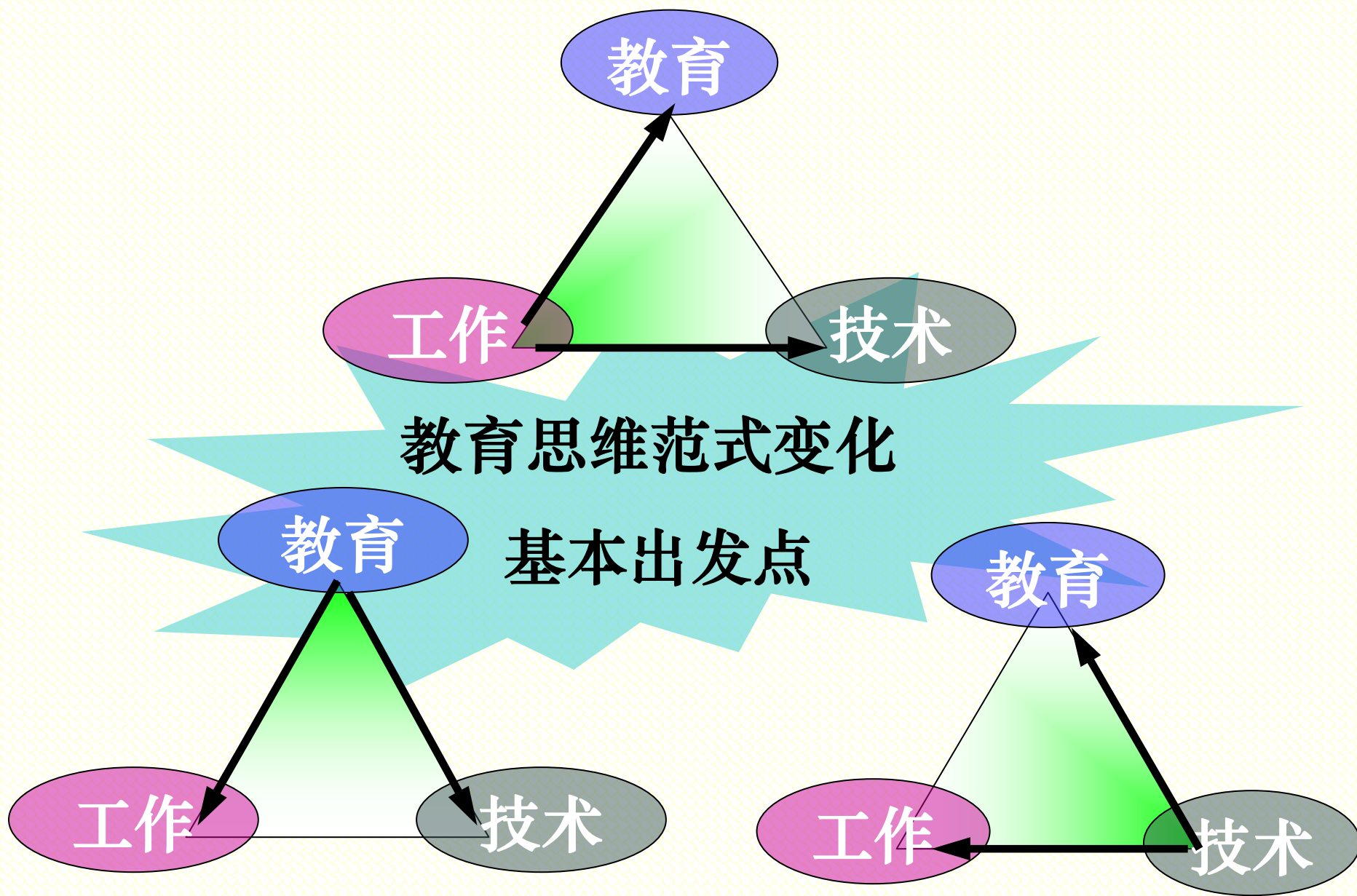




同层次不同类型的人才

发现人的价值---- 发挥人的潜能----发展人的个性





体力劳动与脑力劳动
跨越

劳动分工出现
单一工种向复合工种
转变

蓝领阶层与白领阶层
跨越

动作技能与心智技能
跨越

跨岗位能力



跨专业的智能结构

技术进步
导致
简单职业向综合职业
发展

跨行业智能结构

跨产业的智能结构

跨职业能力



显形学习

信息爆炸
催化
一次学习向终身学习
跃迁

隐形学习

虚拟学习

开发自身潜能能力



跨职业转移

**竞争机制迫使
终身职业向多种职业嬗变**

跨行业转移

跨产业转移

适应劳动市场能力



课程的“三性”与“三观”

定向性

课程目标

能力观

定向性与迁移性



专业能力



方法能力



社会能力

职业能力

方法能力

专业能力

社会能力

学会学习
学会工作

掌握技能
掌握知识

学会共处
学会做人

基本发展能力

基本生存能力

基本发展能力

关键能力

当劳动组织发生变化或者当职业发生变更的时候，这种能力依然存在，从而能重新获得新的知识或新的技能

定位能力



课程的“三性”与“三观”

应用性

课程内容

基础观

应用性与普适性



普通文化基础



职业通用基础



职业专业基础



课程的“三性”与“三观”

整体性

课程实施与评价

过程观

整体性与局部性



职业分析



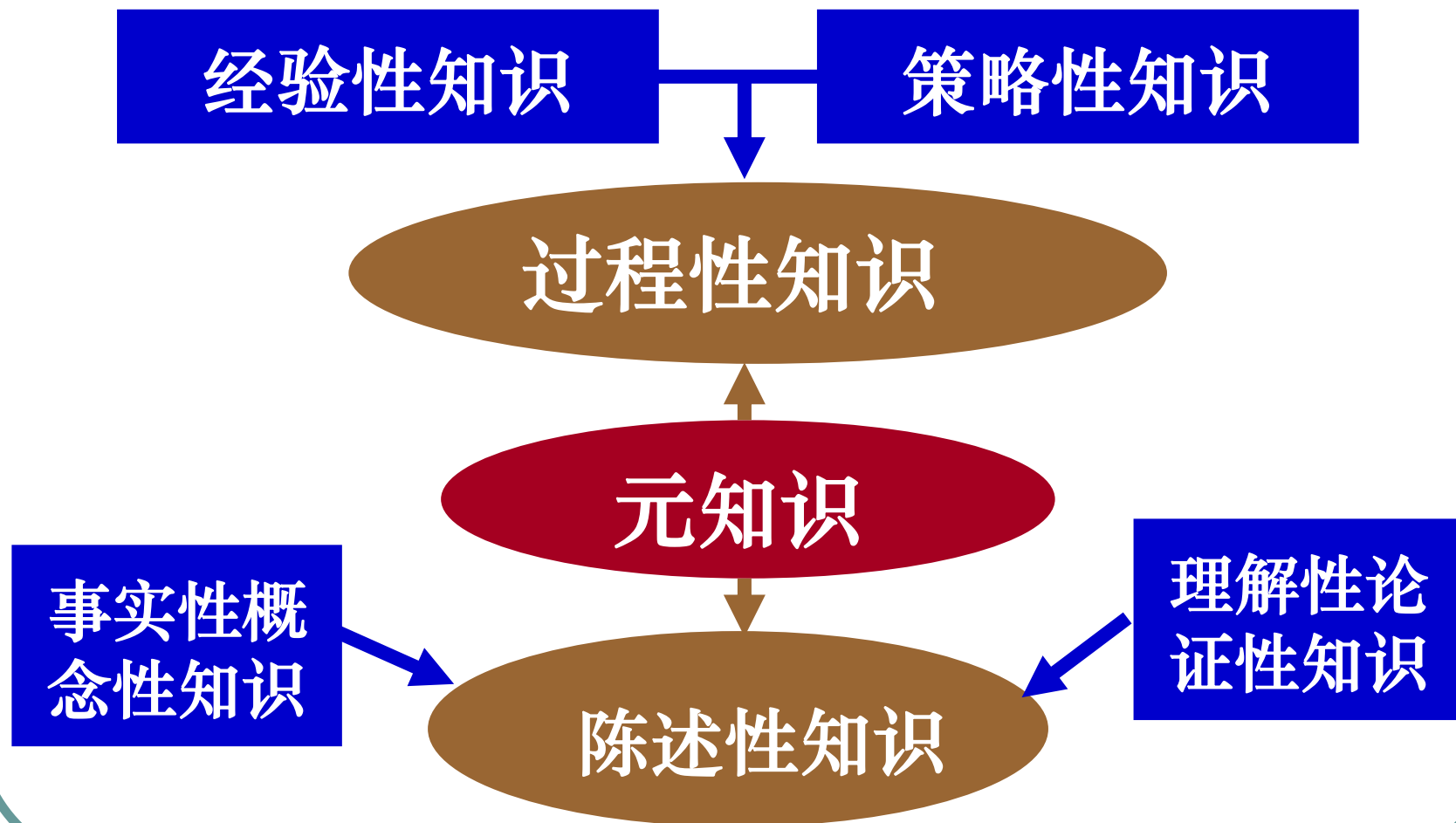
职业活动



职业能力



应用性知识结构



陈述性知识：
书本（理论）

过程性知识：
经验（实践）

科学性原则

情境性原则

学科体系

行动体系

学术型

技术型
工程型

技能型

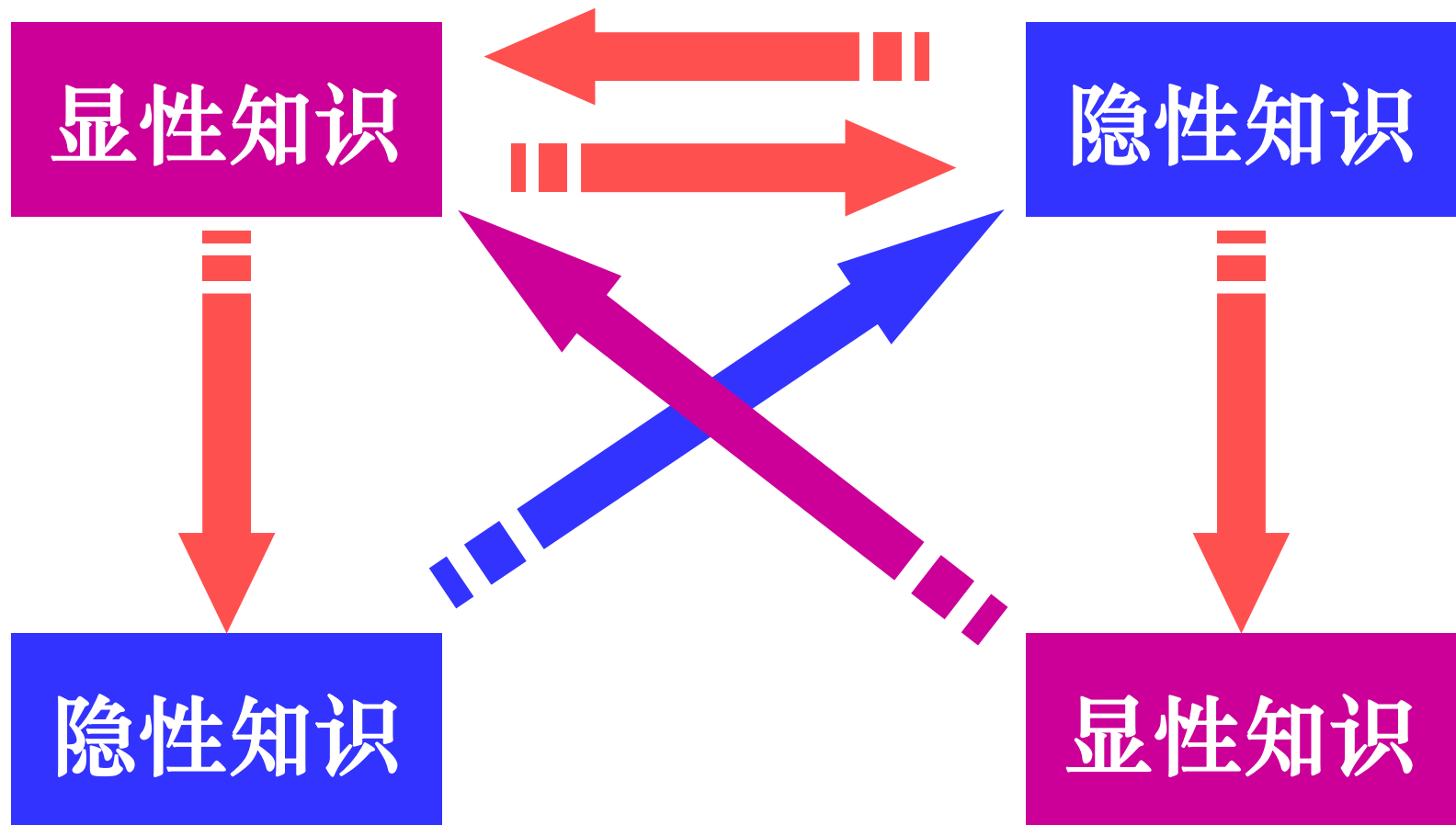
人本性原则

社会体系

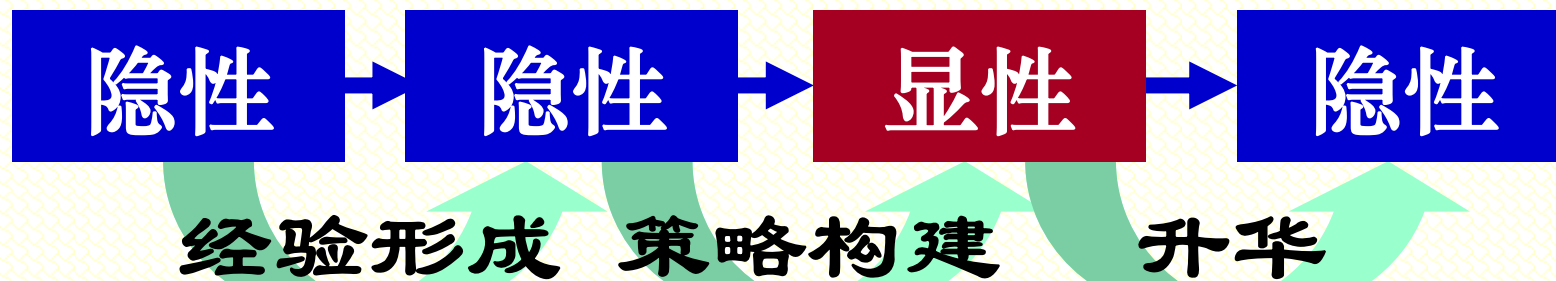
内化（哲学工具：批判性思维）：能力



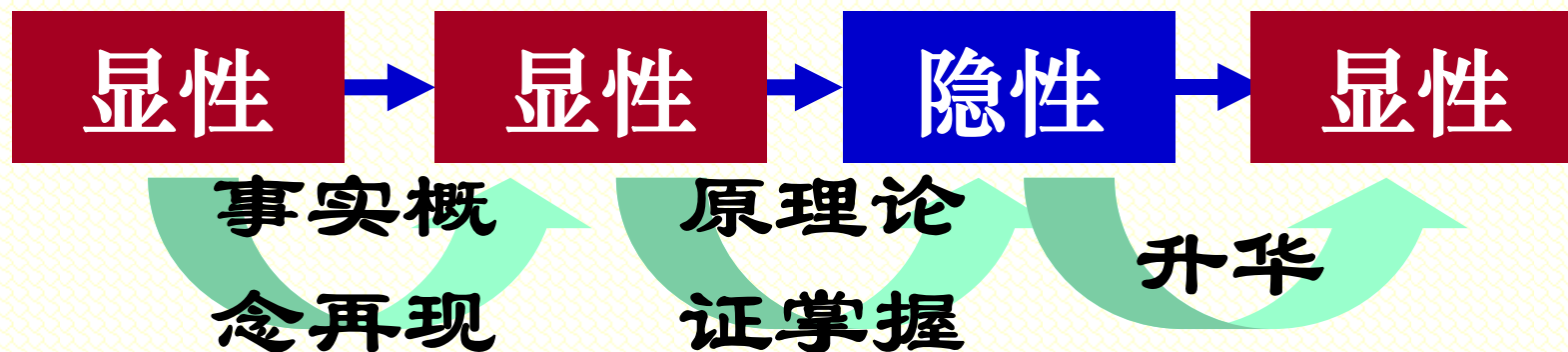
知识传播的四种模式



行动体系



学科体系



在隐性知识与显性知识基础上的教学





α 型-领导型

γ 型-随意型

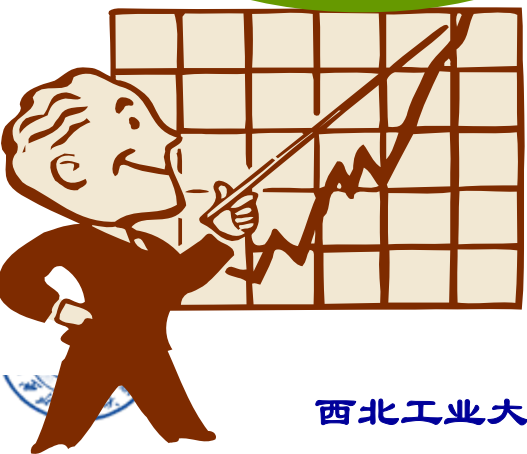


学习主体

心理类型



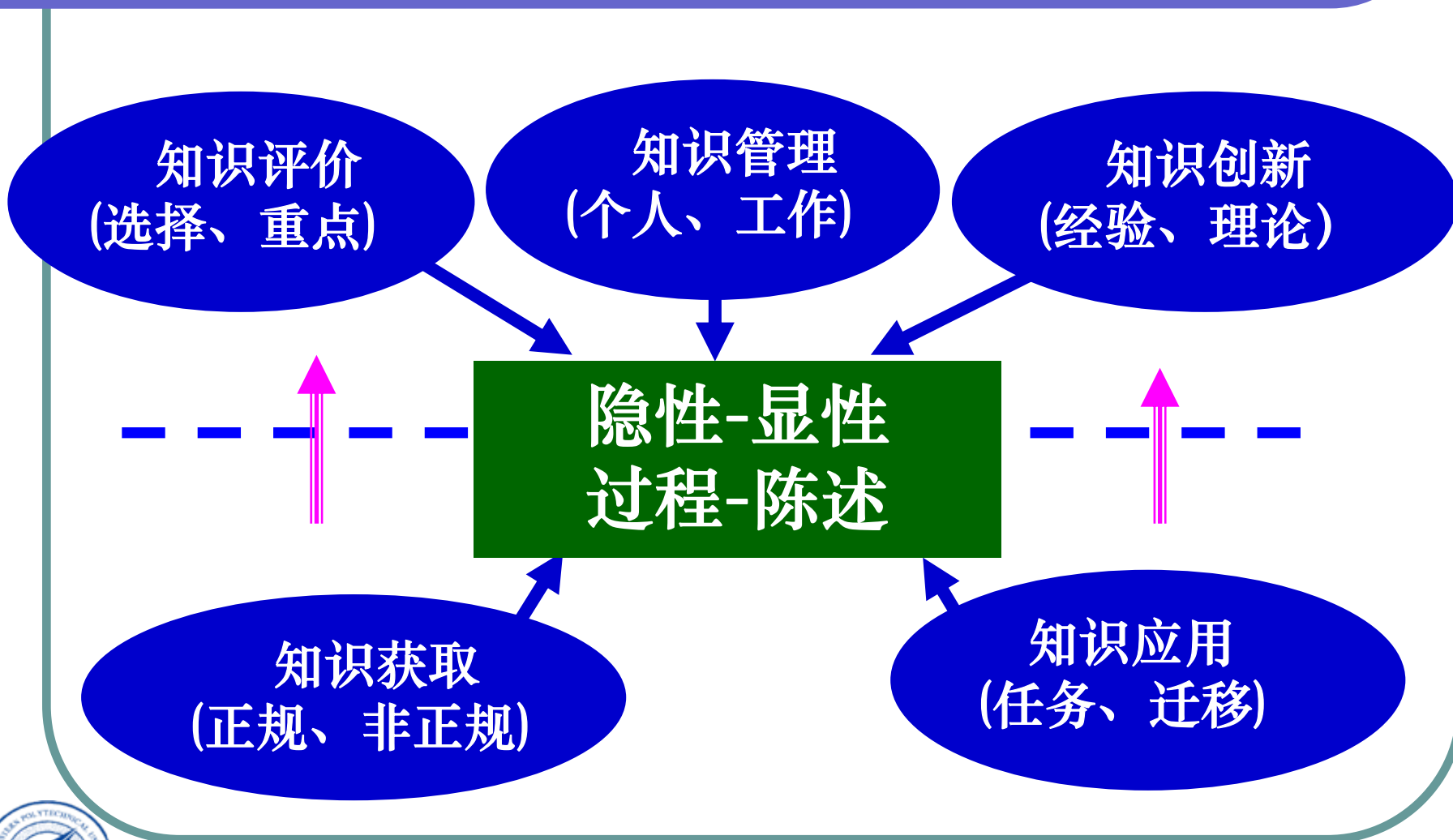
β 型--专家型

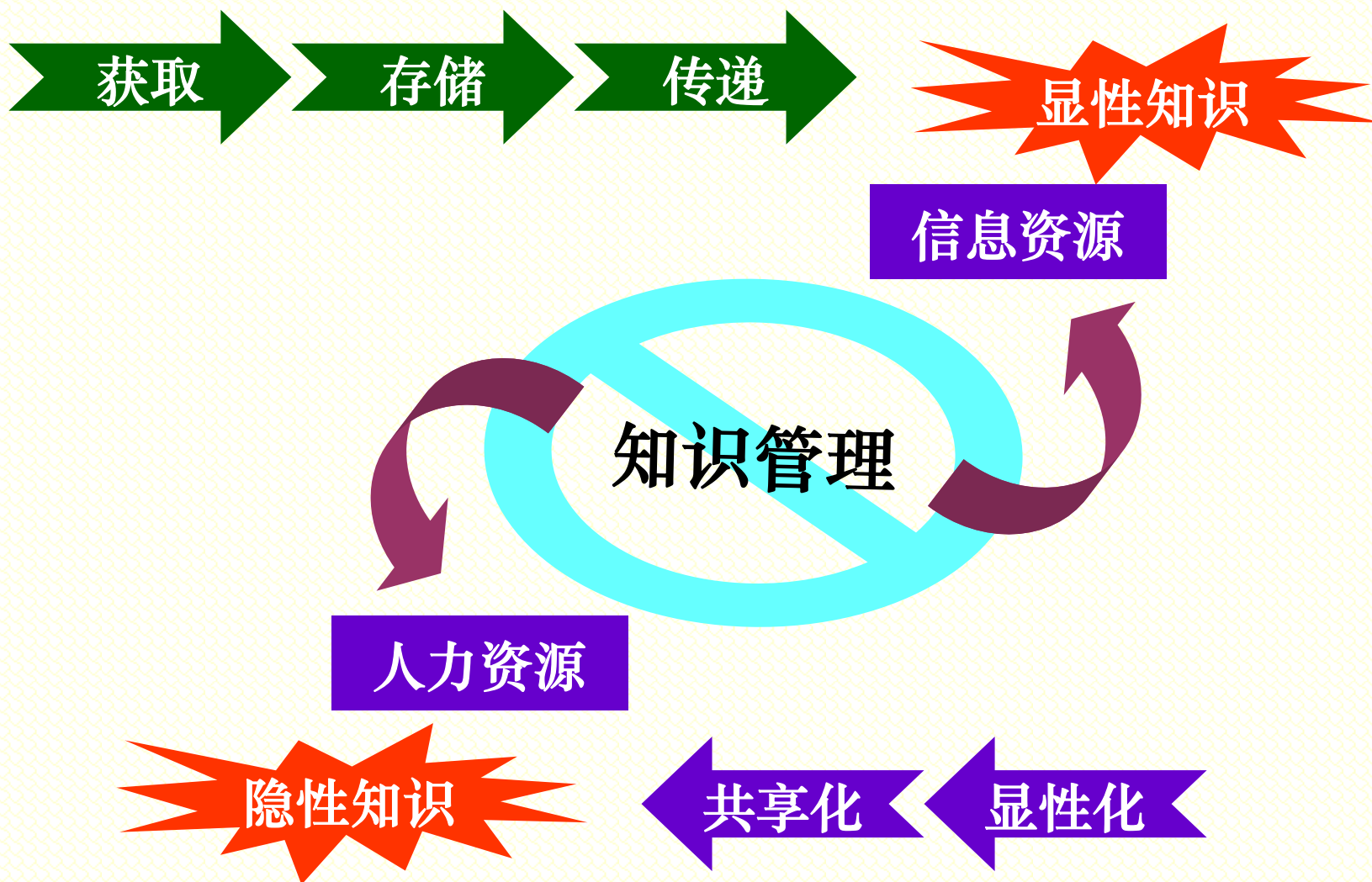


ω 型-孤僻型



学习型社会知识表现形式

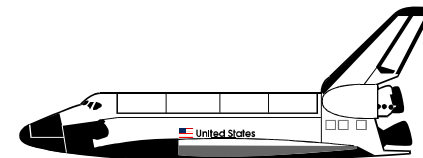




参考书

- 1.田荣璋，王祝堂 主编 铝合金及其加工手册，第二版，长沙，中南大学出版社 1998年
- 2.张士林，任颂赞 主编 简明铝合金手册，上海，上海科学技术文献出版社 2001年
- 3.承荣 主编 十种常用有色金属材料手册 北京中国物资出版社 1998年
- 4.[美]美国金属学会主编. 金属手册，第九版，第二卷. 性能与选择：有色金属及纯金属. 范玉殿，张效忠等译. 北京：机械工业出版社，1994





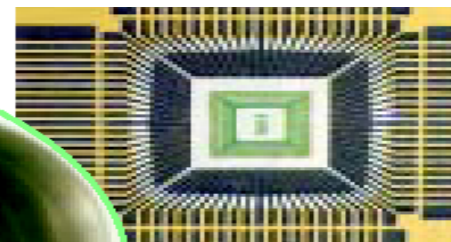
第一章 金属材料的进展



计算机散热器
中的纯铜柱



飞机喷气发动机中
的钛合金部件



精密电子元件
中的金导线



本章框架

回顾

发展史与现状



作用与地位



问题与趋势



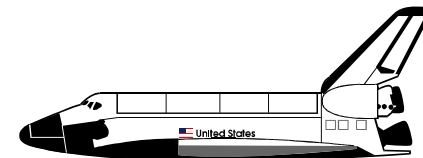
发展战略



展望

未来



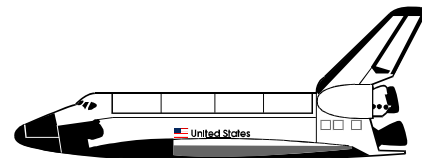


第一节 经济走势与金属材料需求

经济层面的介绍

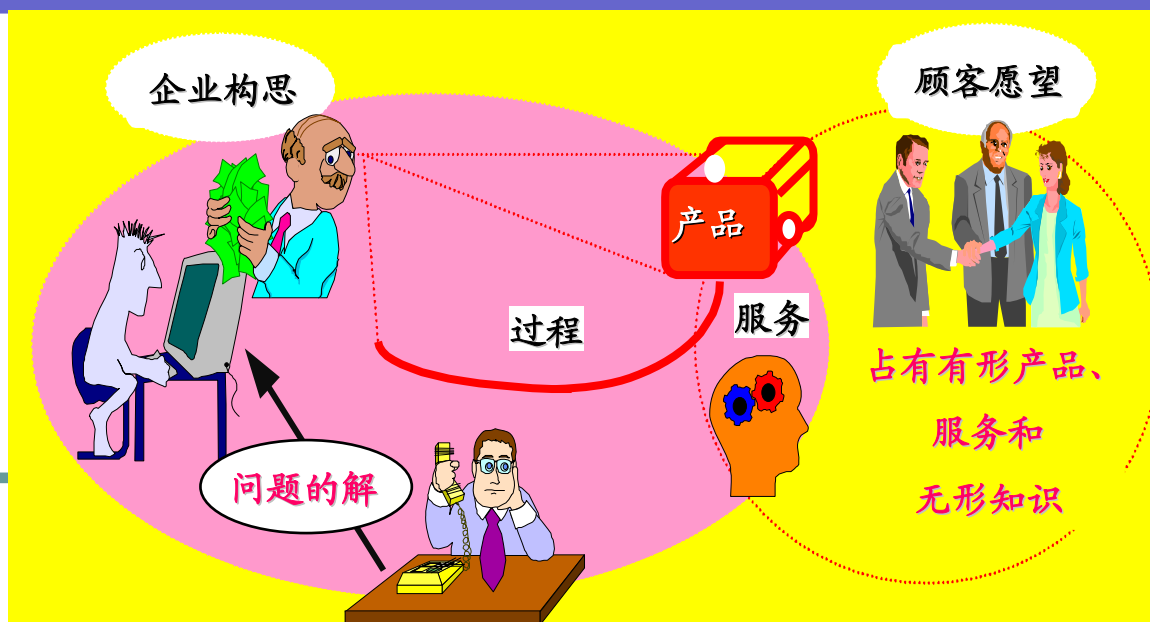
市场经济原则—需求拉动





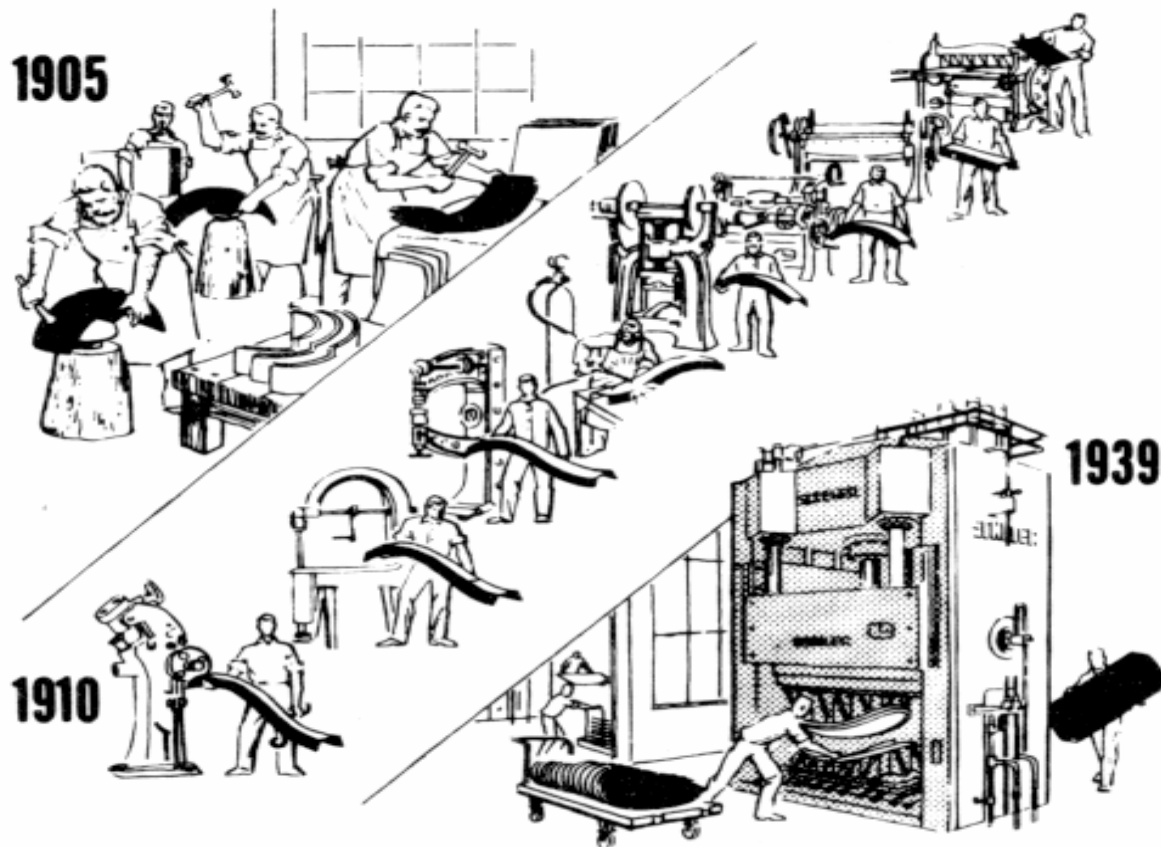
21世纪制造业的发展趋势

Future Trends in Manufacturing for 21st Century



20世纪制造业的发展

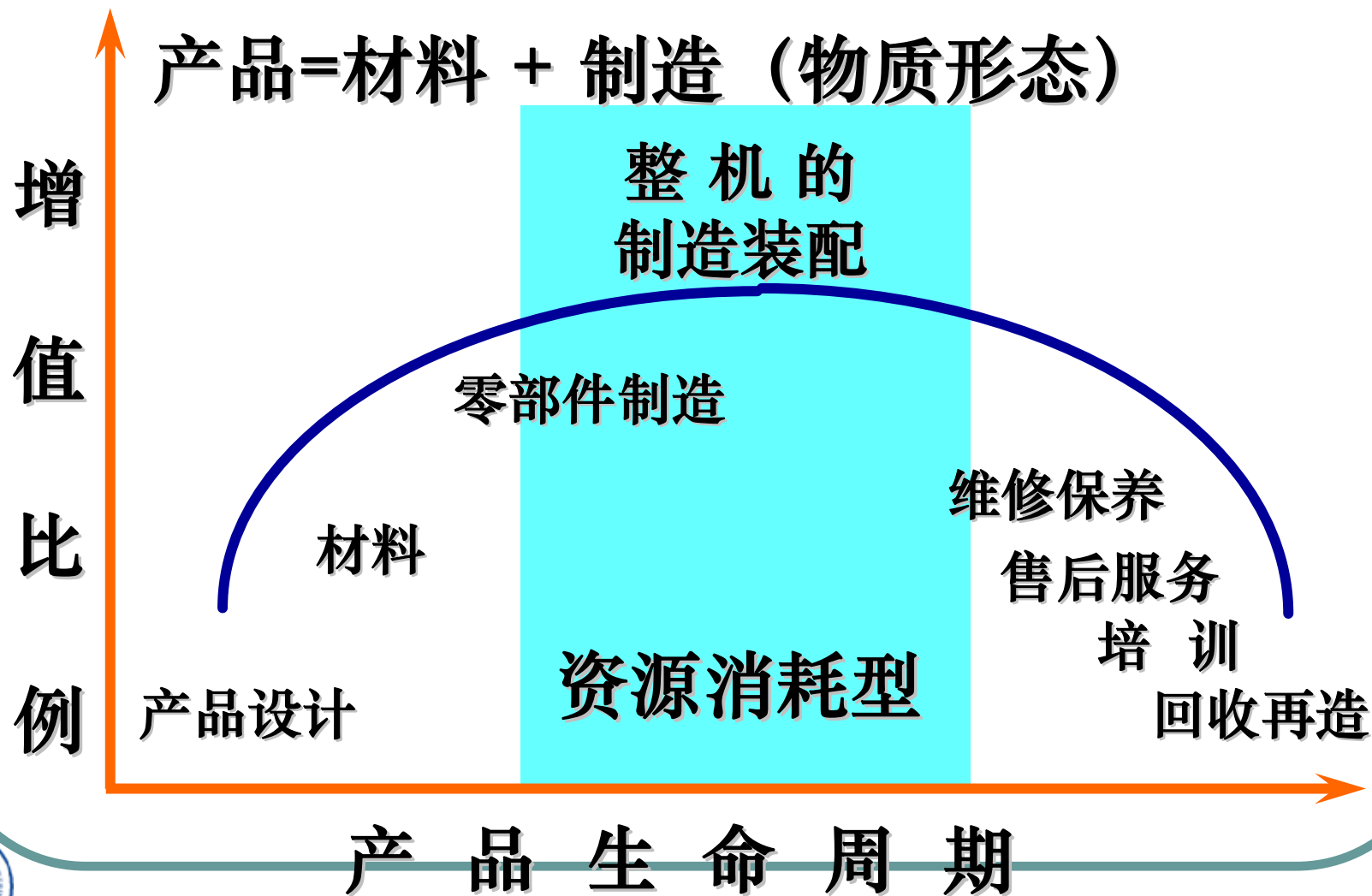
从手工作坊到机械工厂：
劳动分工
互换性原理



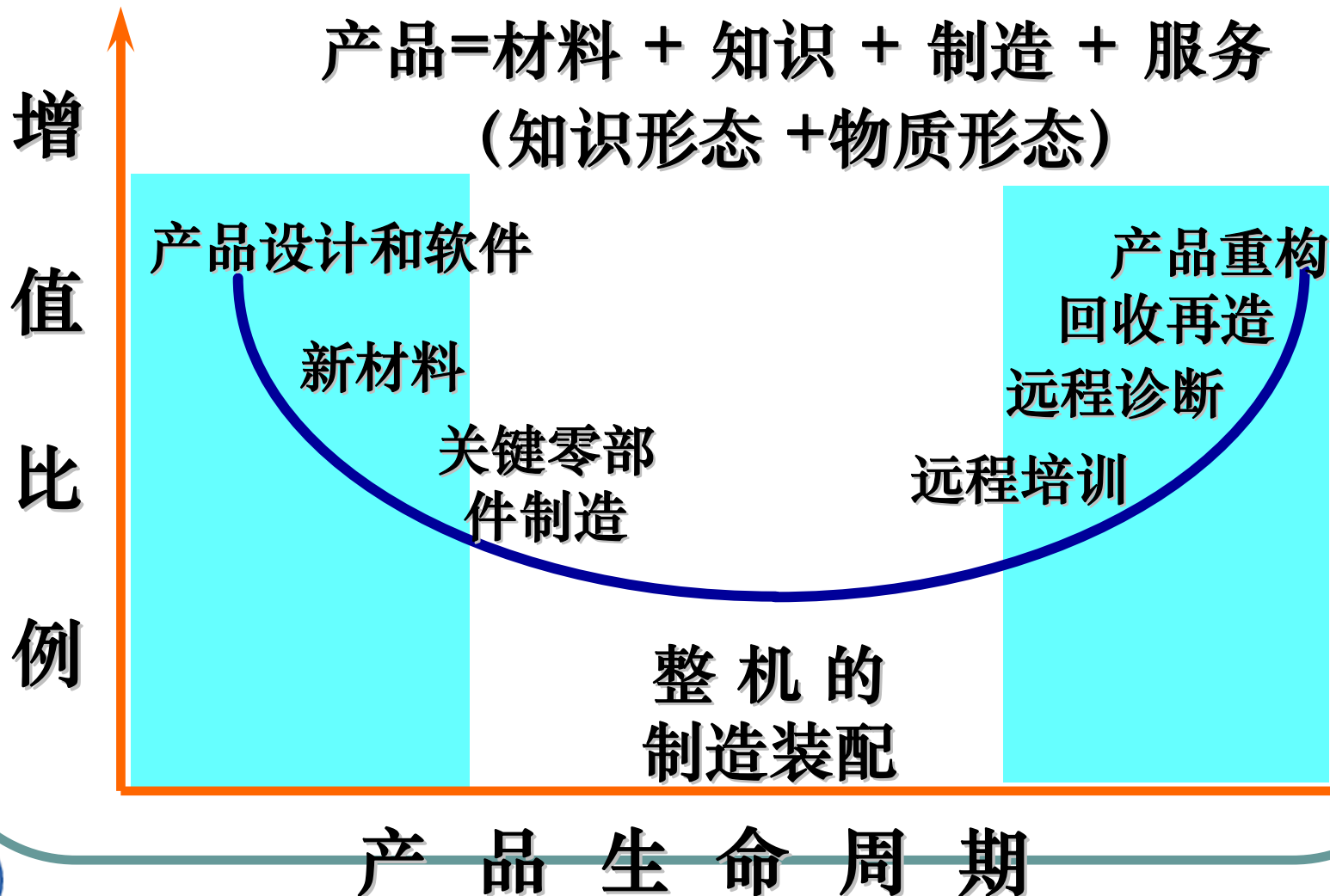
从单件小批到全盘自动化的大量生产



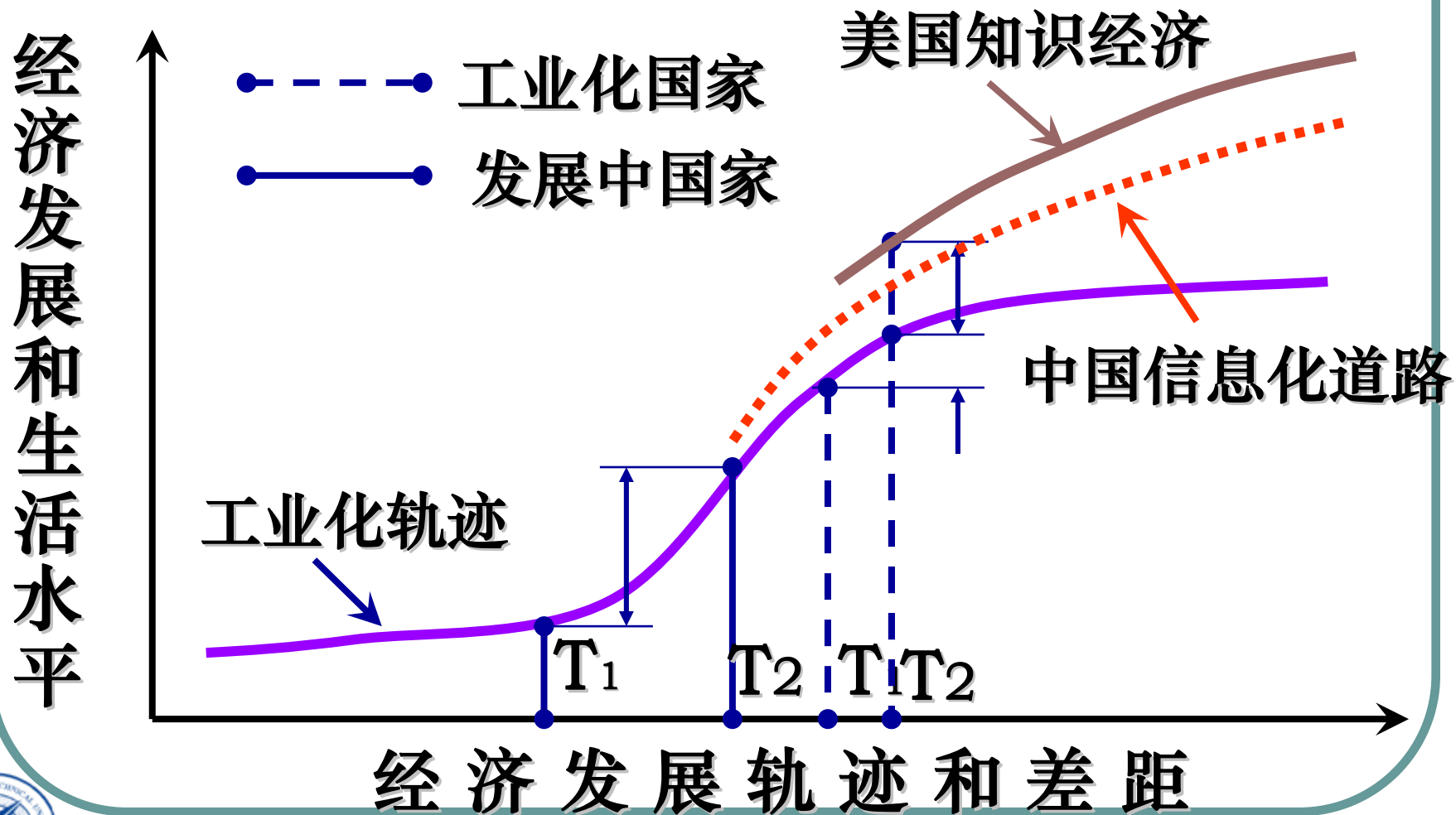
20世纪的产品增值过程



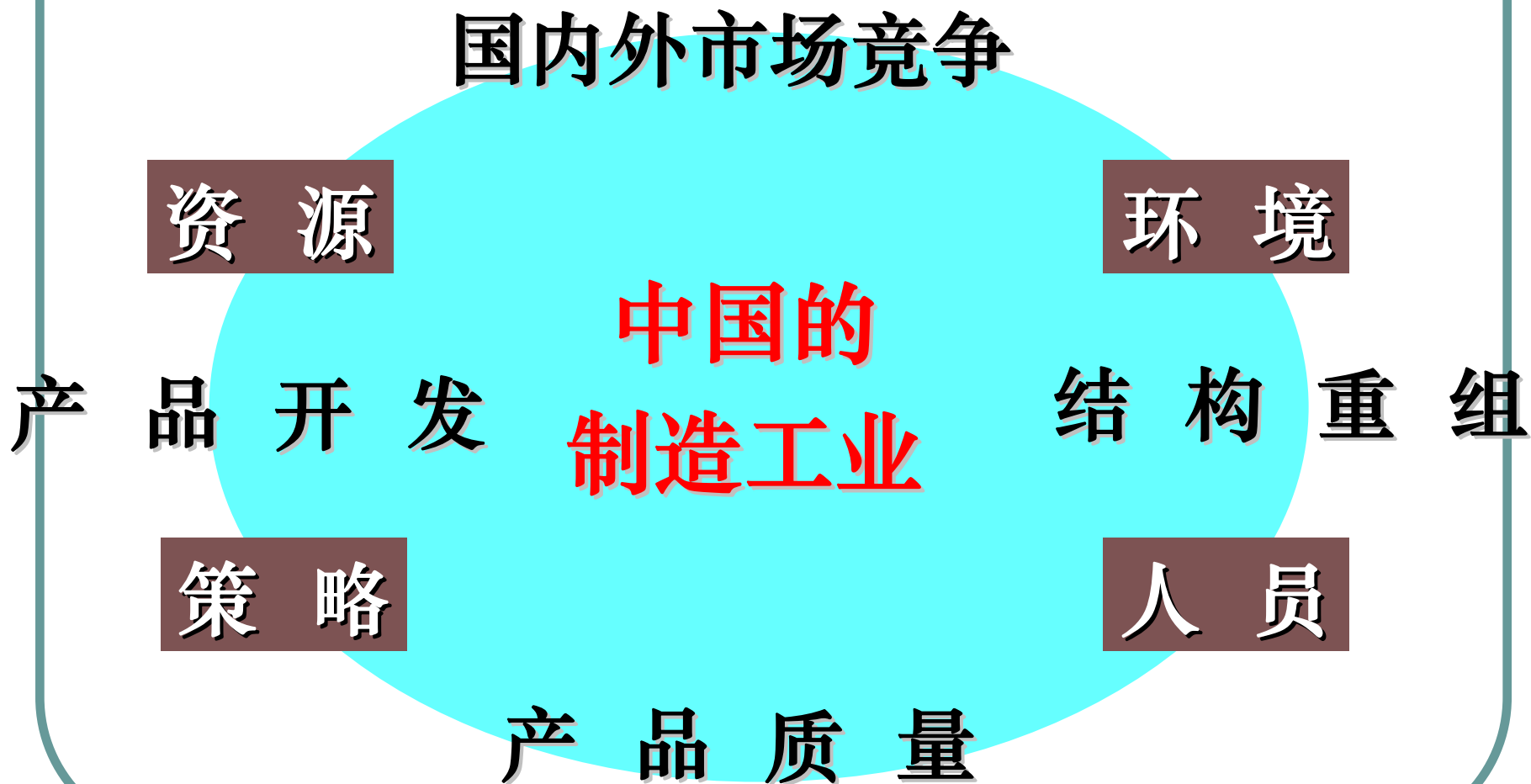
21世纪的产品增值过程



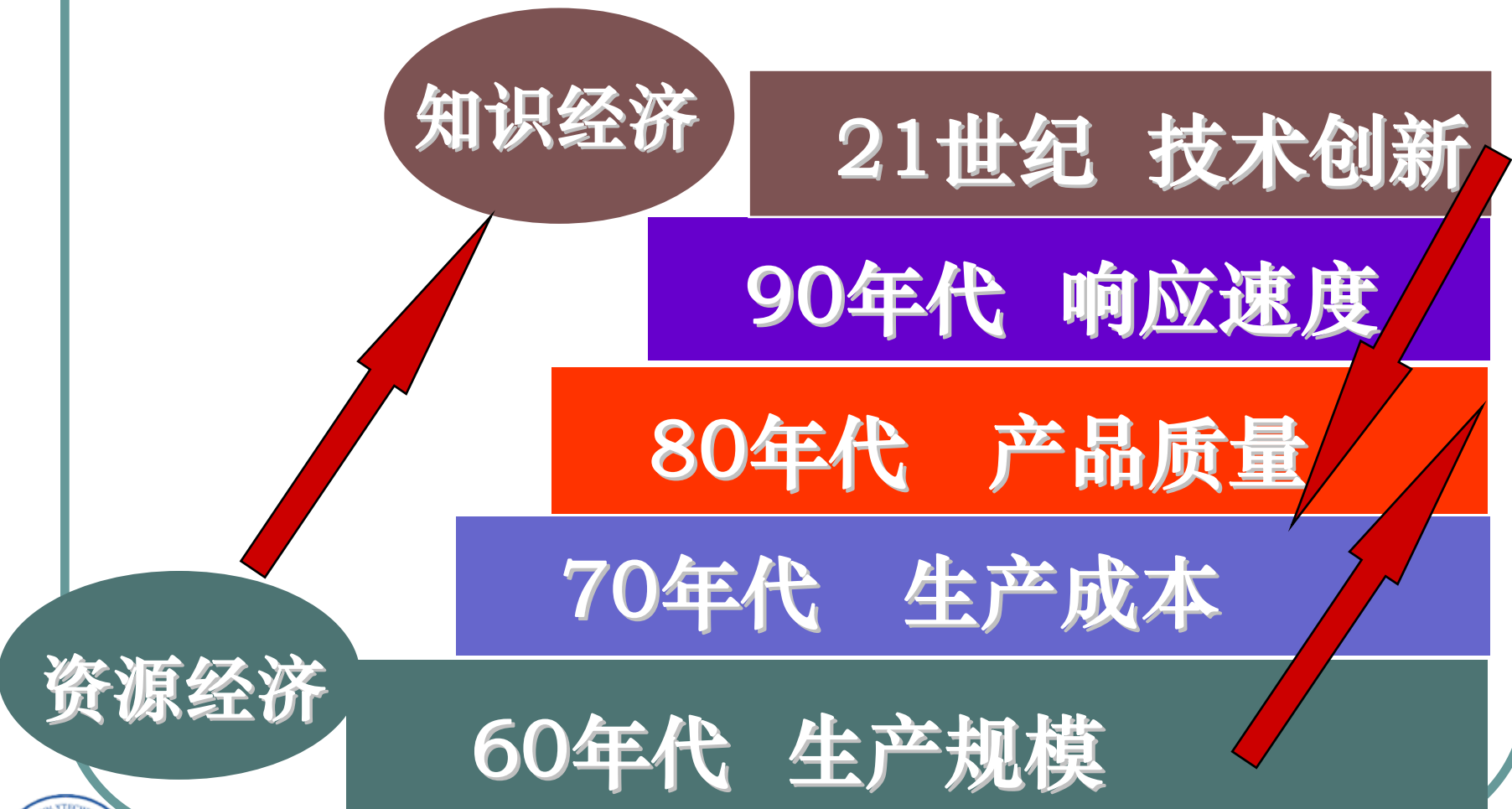
中国工业发展走什么路？



我国制造业面临的问题



策略的变迁



技术创新的三种策略

- **进攻性创新战略** 少数企业，通过最先利用科技成果开发出划时代的新产品、新过程，迅速成为市场领先者和垄断者
- **防御性创新战略** 大量企业，紧跟发展趋势，避开专利限制，开发自己的新产品
- **模仿性创新战略** 企业没有自己的科技开发能力，希望能够迅速生产同样的产品，在引进技术的基础上创新

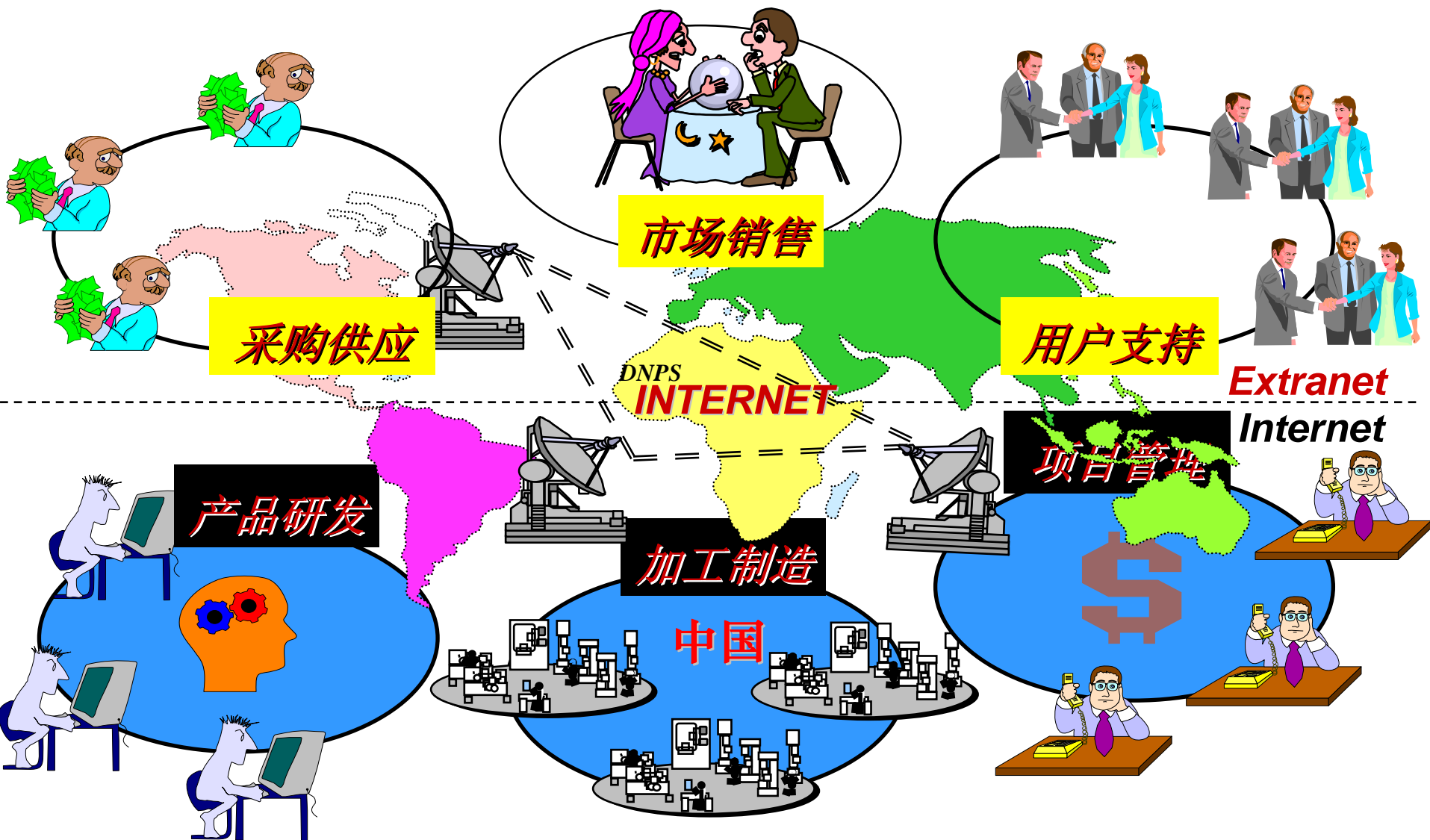


制造业的四种创新类型

- **产品创新**，向客户提供新的产品和服务。产品创新有赖于其他类型创新的支持
- **过程创新**，提高效率，保证品质，消灭浪费，包括制造工艺和商务过程
- **市场创新**，加强与顾客的联系和沟通，顾客的潜在需求就是创新的源泉
- **管理创新**，组织重构，知识管理，创新管理，变革管理。它影响其他创新的实施



分散网络化制造总体结构



杨振宁：“当前世界科技发展趋势和我们应采取的对策”

- 今天世界的结构有三个重大的因素，这三个重大因素互相影响，就是科学、工业和经济。
- 科学的发展影响了工业的发展，反过来工业的发展又回馈科学。
- 工业影响经济、经济影响工业、经济影响科学、科学影响经济，这个连锁关系是今天整个世界发展的一个重要因素。



1、我国经济形势

价格：原材料价格走高，轻工产品、消费品价格走低。

增速：重工业增速超过轻工业，拉动金属材料需求。

亮点：电子通信、交通设备、金属材料成为拉动国民经济的亮点，拉动工业增长。

现象：金属材料需求拉高价格，金属材料的行业利润大幅度提高，摆脱投资大、资金回收难的状态。



2、我国经济走势

重心：制造业将有长足发展，有望成为世界制造中心之一。

变化：继员工本地化之后，材料本地化将是提高制造业竞争力主要途径之一。

需求：金属材料是制造业的保障材料，金属材料技术及其人员需求将有大幅度增长。

投资：由于，行业利润推动，外资、民资大力介入，金属材料行业将出现前所未有的局面。



基本建设

高速路、铁路

城市建设

桥梁

制造业与房地产

汽车、机械等

居民住房等

拉动我国金属材料需求

国外金属材料产业转移

成本因素

环境因素

劳动力因素

技术因素

需求地因素



3、金属材料工程科技人员的需求

专业：全国共63个金属材料工程专业，我校此专业全国排名第三。

需求：陕西省招聘信息，262个专业，金属材料工程专业排名第26，供需比1：6。

单位：金属材料研究、生产部门，金属材料用户部门的材料室，军代表等。

待遇：因行业利润大幅度提高，与电子通信等行业的差距明显缩小。



主流专业
金属材料企业

技术人员
管理人员

材料室

军代表室

制造业、国防工业

理化中心

相关分厂

金属材料工程科技人员需求

金属材料的研究、用户
单位

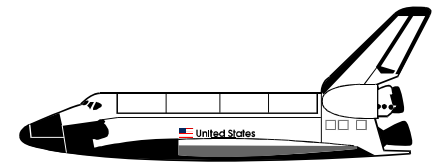
研究院所

民航等

材料物流

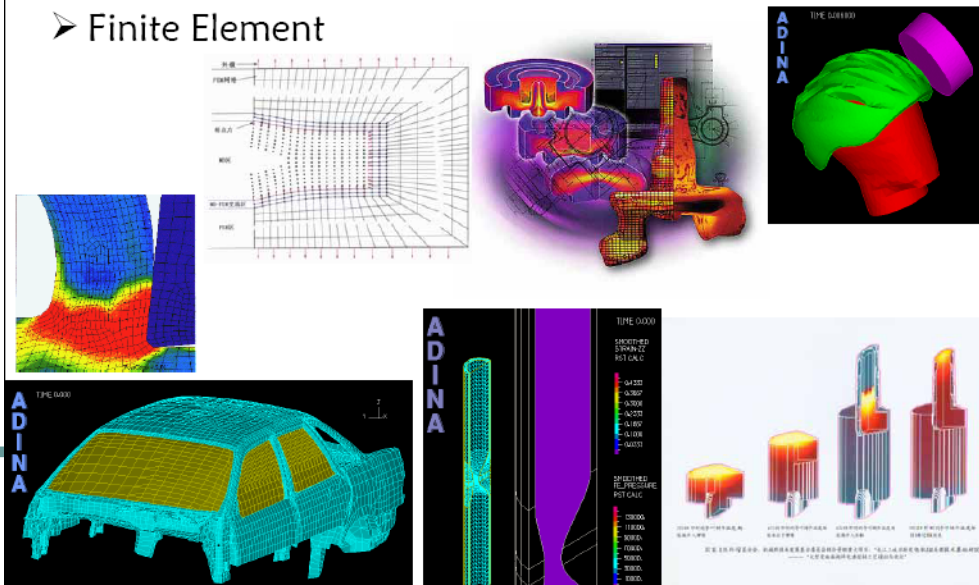
政府部门

用户企业



第二节 发展史与现状

➤ Finite Element



什么是材料(materials)?

材料是人类社会所能接受的、可经济地制造有用物品的物质。

Materials is the stuff from which a thing is made for using.

天然材料

人工材料



What are materials?

材料	性質
Metal	strong, good conductors of heat and electricity
Ceramics	oxides, nitrides, and carbides insulating and resistant to high temperatures and harsh environments
Plastics	organic compounds based upon carbon and hydrogen low density and are not stable at high temperatures
Semi-conductors	electrical properties are strongly dependent upon small amounts of impurities
Composites	Composites consist of more than one material type



一、材料的发展史，就是人类社会的发展史。

人类历史的划分

石器时代→陶器时代→青铜器时代→铁器时代。

现代社会

三大支柱

能源、信息和**材料**（1998）

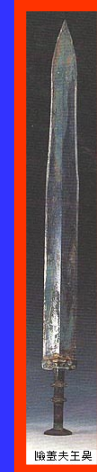
生物工程，信息技术和**新材料**



石器时代



青铜时代



多元材料时代



铁器时代

陈铮



中國史前史 材質分期

- 舊石器時代 1萬-50萬年
 - 早期北京人（周口店文化） 15-50萬年
 - 中期丁村人河套人 8-15萬年
 - 晚期資陽人、山頂洞人 1-8萬年
- 新石器時代 2700-10000年BC
 - 裴李崗文化
 - 磁山文化
 - 仰韶文化
 - 龍山文化部分
- 金石併用時代 2000年-2700BC
 - 龍山文化大部分
- 青銅器時代 770-2000BC
 - 夏、商、周
- 鐵器時代 770BC



材料科技發展史

材料	時代	產品應用性質
石頭/木/ 陶瓷	遠古至 今	建築物瓷、玻璃、耐火材、切 削 刀具、鑽石
金屬	5,000B .C.	多樣產品鐵、銅、鋁
高分子	1900	容器、纖維、塑膠
半導體	1940	半導體發現，開創半導體電子世代
複合材料	1950	傢俱、生活用品,飛機
奈米材料	1984	成為科技界注目的焦點和研究重心



工业革命后冶金工业发展的里程碑

早期

焦炭高炉（代替木炭）
熟铁与炼钢技术
碾压锻造技术（代替铁锤）

近期

1856年转炉 世界钢产量：5万吨（1850）
1864年平炉 →2800万吨（1900）

工业材料发展早期

以钢铁为中心的冶金（冶炼）

凝固（铸造）--塑性成形（锻造）的材料加工工业体系



二、材料的发展史，就是人类科技的发展史。

信息、材料、能源、生物技术

社会文明支柱，科技创新的重要标志！

现代高科技

材料—人类社会发展的里程碑！

新材料—现代科学技术和社会发展的基础和支柱！



材料科学的发展过程

1669, N. Steno, 晶面角守恒定律

1885, A. Bravais, 晶体空间点阵学说

1912, M. Laue*, 晶体的X射线衍射

1915, W. H. Bragg and W. L. Bragg**
X射线晶体结构分析方法

电子显微镜 (SEM、TEM)

扫描探针显微术*** (STM、AFM)



材料科学的发展过程

Reaumur (1722) Hill (1748) 在放大镜下观察出晶粒

Sorbit 发现并描述了细珠光体

Young(1807)提出材料弹性模量概念

Barlow(1826)关于材料强度的测定

Tchernoff(1861)发表了钢临界点的实验报告

Wshery(1860-1870)关于拉伸、扭转、变曲应力的工作及得出的第一条 $S-N$ 曲线，开辟了材料、组织与性能间关系的科学研究



路甬祥：“科技百年的回眸与新世纪的展望”

- 21世纪仍将是信息革命的时代，信息科技仍将是**最活跃、发展最迅速、影响最广泛和深刻的科技领域**
- 21世纪将是**生命科技的世纪**
- 21世纪将是**新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的时代**
- 21世纪将是**发展和利用高效、洁净和安全新能源的时代**



三、四要素及其交互作用

性质、服役行为与寿命、结构与成分、合成与加工

认识论和方法论

材料科学与工程技术的相互关系和影响

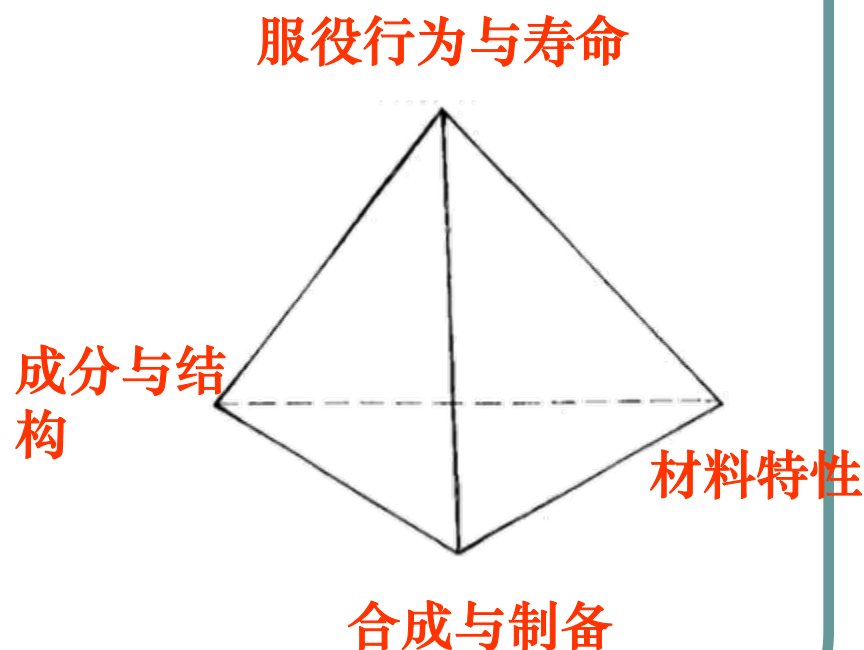
材料科学与工程的内在本质与外部环境的相关性和统一性

材料科学与工程界统一认识和行为의 共用准则，达成世界性共识。



材料科学与工程MSE的四要素四面体关系

- **合成与制备**：获取材料的手段，工艺技术进步为标志
- **成分与结构**：材料的本质，认识材料的理论基础；
- **材料特性**：选用材料的依据；
- **服役行为与寿命**：材料的加工和服役条件结合，考察材料的使用寿命，成为 MSE 的最终目标。



四要素与五要素

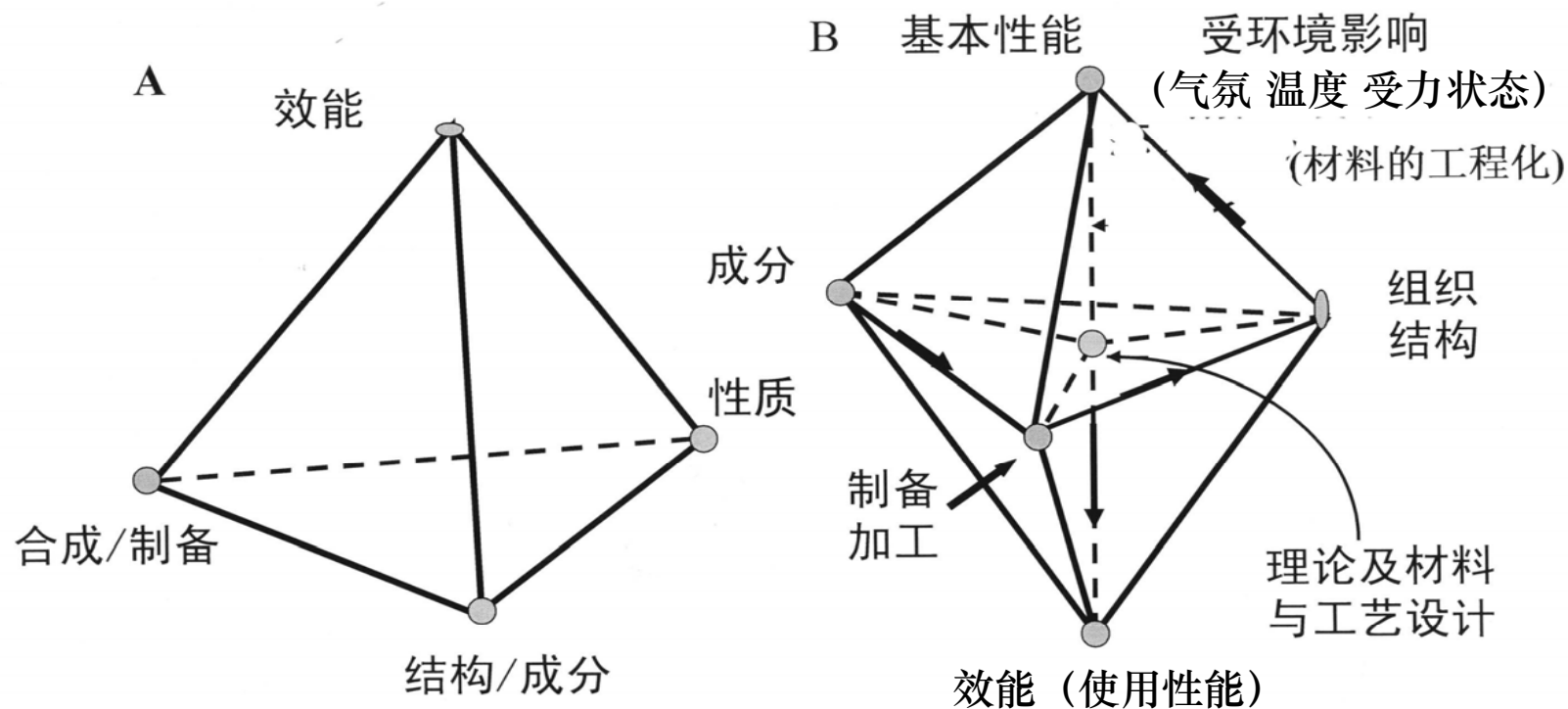


图7. 材料科学与工程内涵—四要素 (A)
与五要素 (B)



材料科学与工程的定义：研究材料成份/结构、制备/合成、性能和使用效能及其关系的科学技术。

在
原子
尺度

结构与成分，包括原子及所观察尺度范围（纳米、介观、微观、宏观）内原子的排列组合。

使原子（原子团）、分子可得到特定排列组合的合成与加工，得到的使用性能；

考虑经济和社会效益的服役条件及其有效性度量

四要素是一个整体，内部联系是核心与活力。



材料科学与工程的定义

- 1986年由英国Pergamon出版的《材料科学与工程百科全书》对材料科学与工程下的定义：研究材料的组织、结构、制备工艺流程与材料性能和用途关系的知识的产生及应用



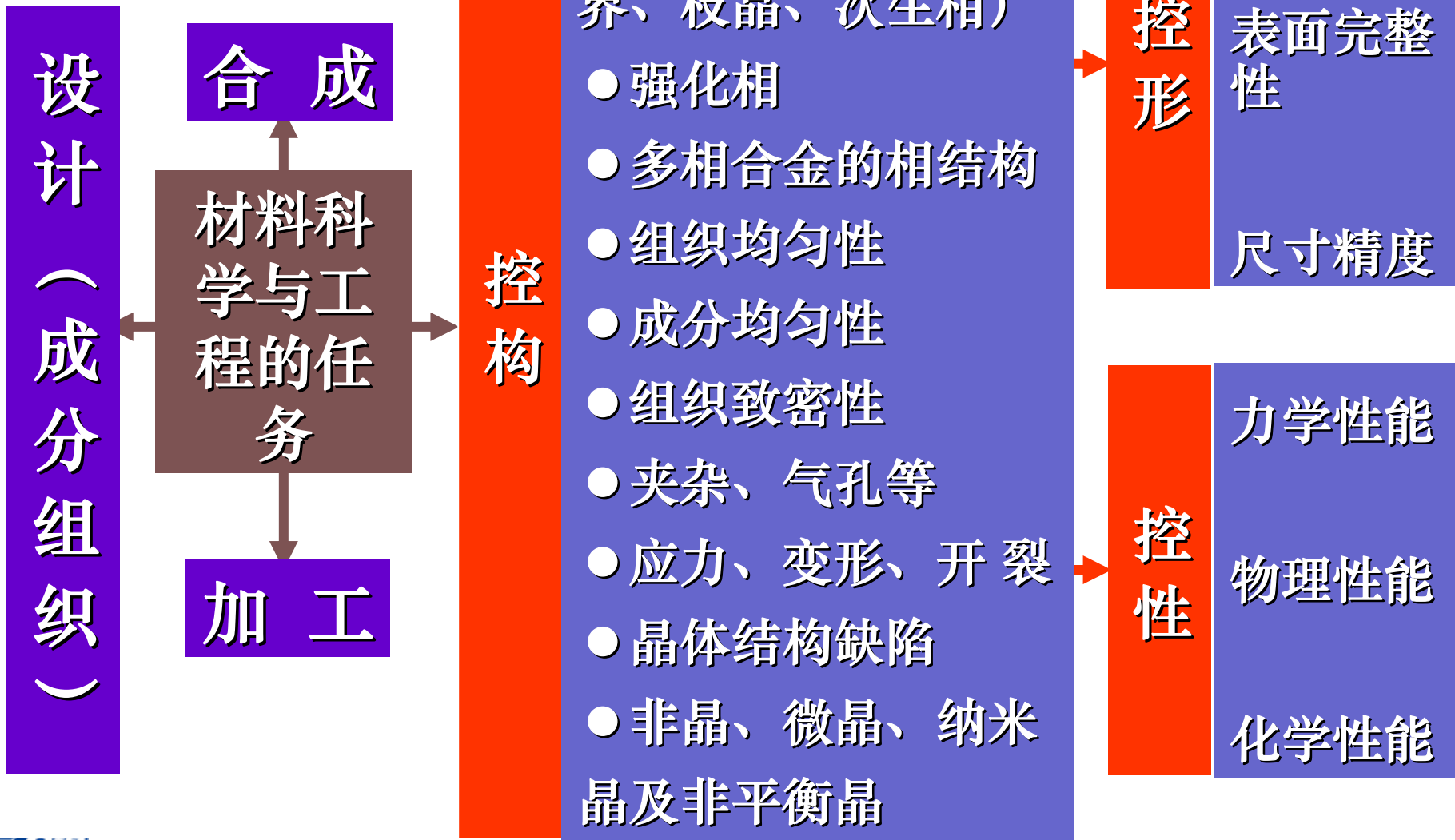
材料科学与工程的任务

宏微观紧密结合，在原子/分子的层次上将成分/组织的设计与合成加工综合起来

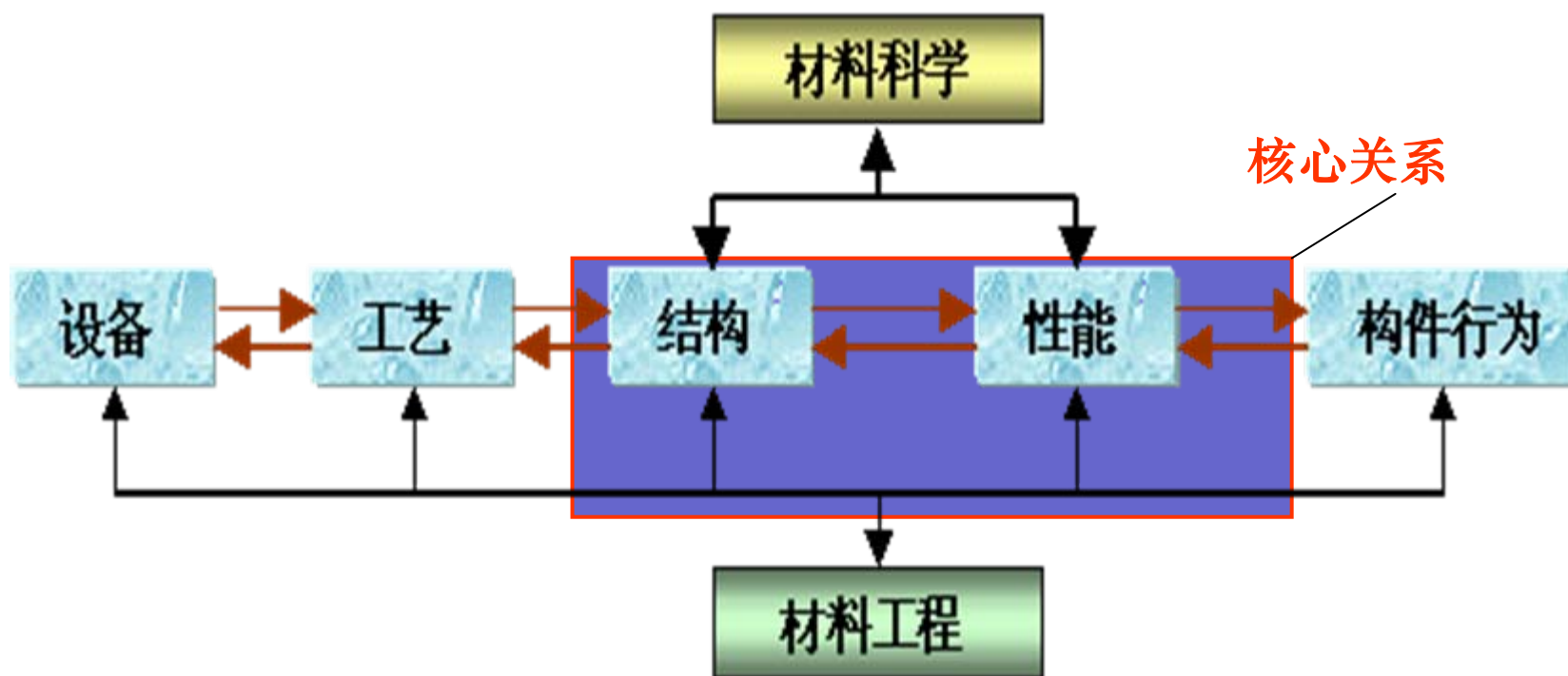
通过合成与加工过程的精确控制有效地安排与控制原子/分子的特定排列组合，

达到控制组织结构，控制形状进而达到所需的使用性能。

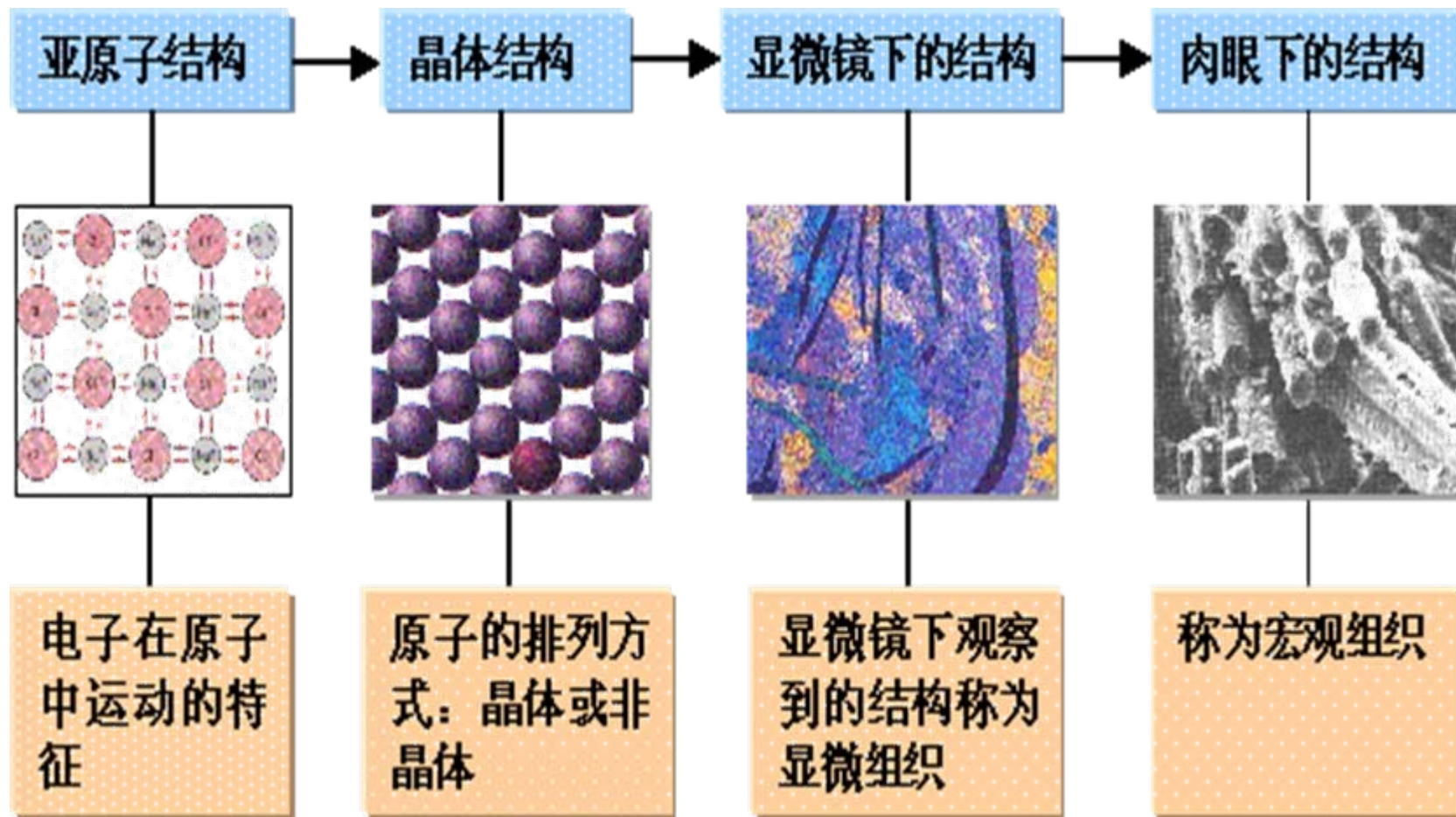




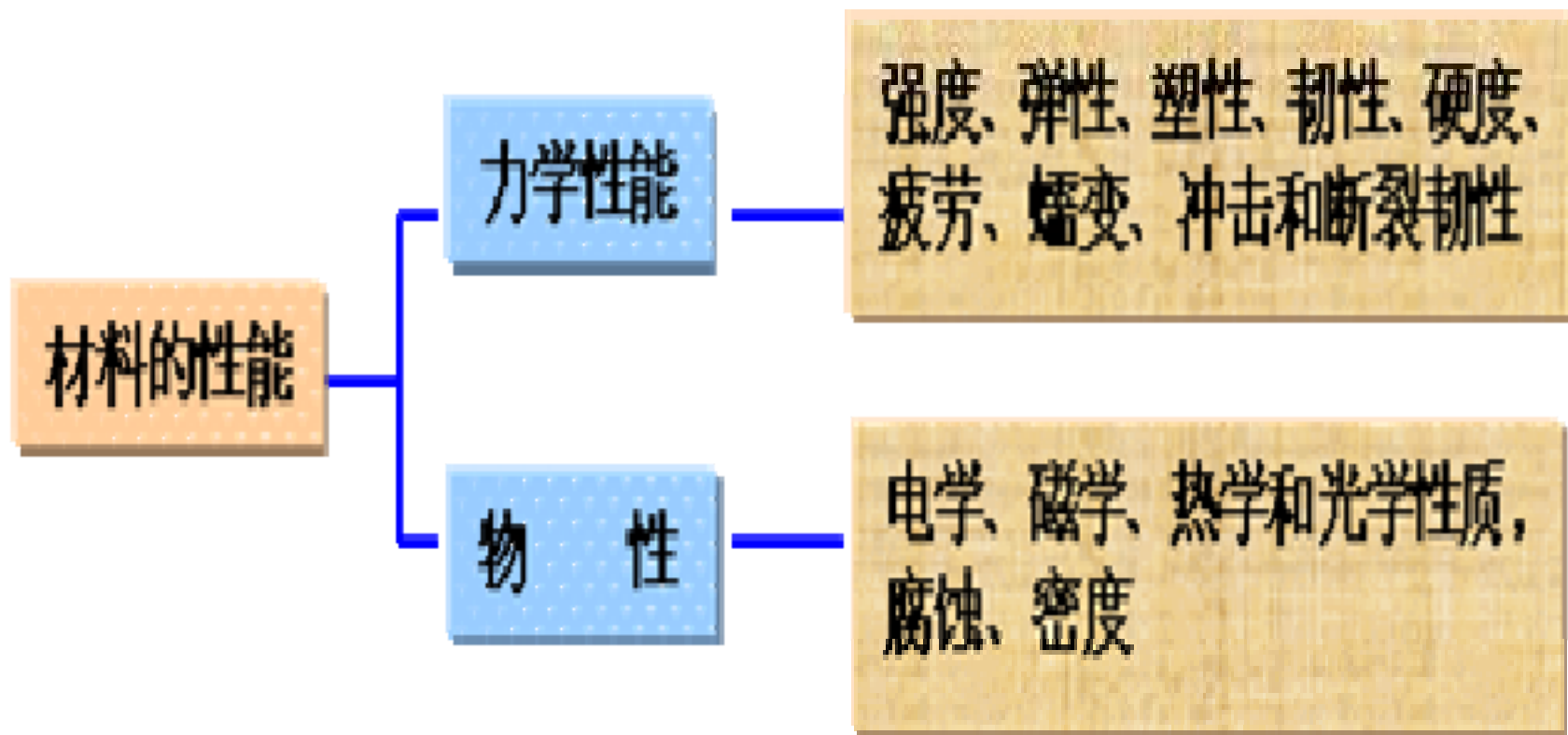
核心关系



材料的结构



材料的性能



美国大学的 MSE 系

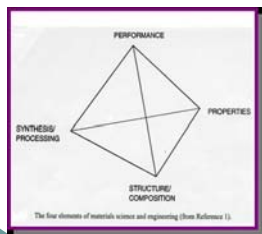
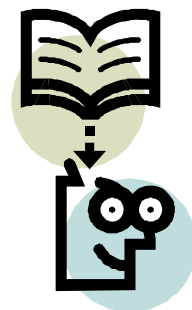
美国：104 从事材料学科的系，其中95个归属材料/冶金类系，9个归属非金属的特定材料系：陶瓷科学与工程，聚合物科学与工程。

本科教育

- ❖ 宽广材料面向
- ❖ 整体针对四要素
 - ❖ 加强基础科学与技术科学基本理论
 - ❖ 学科上的完整性与独立性

注 意：

- ✱ 不偏向于某一类材料
- ✱ 不只针对四要素中的一个或两个
- ✱ 弱化具体的工艺技术
- ✱ 不附属或面向某一行业或系统



国外大学特点

世界各国均把材料科学与工程列为优先发展的战略地位

美国2002年工学院排名前10名的大学中有7所大学设有材料科学与工程系



麻省理工学院材料类专业

金属材料工程

无机非金属材料工程

高分子材料工程

材料科学与工程



麻省理工等材料类专业课程体系

- 基础课：** 微积分(I、II、III)、线性代数、微分方程、力学与波、电磁学、近代物理、化学引论(I、II)、计算机科学、生命系统、地学基础、工程力学、现代管理学。
- 专业课：** 材料热力学、物质传输、材料晶体结构、工程材料结构与性能、相变、表征方法。
- 选修课：** 材料力学行为、近代炼钢学、腐蚀、复合材料、聚合物材料、陶瓷科学、玻璃科学、材料制备、固体电子学等。



麻省理工等材料类专业课程体系特点

- 1、基础知识面宽，兼顾了物理、化学知识的深度
- 2、专业课体现了材料成分、制备、结构、性能四要素及其相互关系
- 3、选修课体现了材料的多样性和广泛性
- 4、设置第二学位课程，实质性的实现了学科交叉融合：材料与管理学、材料与社会学、材料与生命科学、材料与体育运动学等



我国材料系

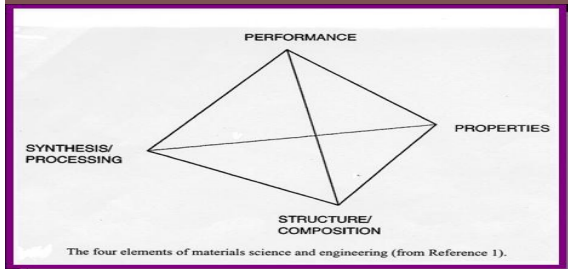
冶 类

金属材料热处理
铸造
压力加工
焊接

增加

钢铁冶金
冶金学
冶金原理

材料科学与工程



特点

强化专业性
工艺为主
热加工基础
偏重金属材料

机 类

金属材料热处理
铸造工艺及设备
锻压工艺及设备
焊接工艺及设备

增加

自动化及设备设计
机械制造概论
公差技术测量



我国材料系

高校扩招，我国高等教育已进入大众教育阶段；就业市场格局的变化，对高校专业设置“普遍性”呼声高涨。

我国已从精英教育转向大众教育，从专才教育转向通才教育，“宽专业、强基础”已成为普遍的共识

以大材料（材料科学与工程）为目标，以中材料（金属材料、冶金、无机非金属材料、高分子材料）办专业的共识。



统计数值

- 目前，全国共有**140**多个大学设立材料学院或材料系。
- 1999年，本科生授予学位约**8422**个。自1999年起，材料类专业本科生的招生数量变化不大。



全国博士、硕士授权点情况

	1999		2006	
	博士	硕士	博士	硕士
材料学	29	92	36	97
材料物理化学	10	41	18	65
材料加工	12	68	18	76
材料科学与工程一级博士点	14		47	

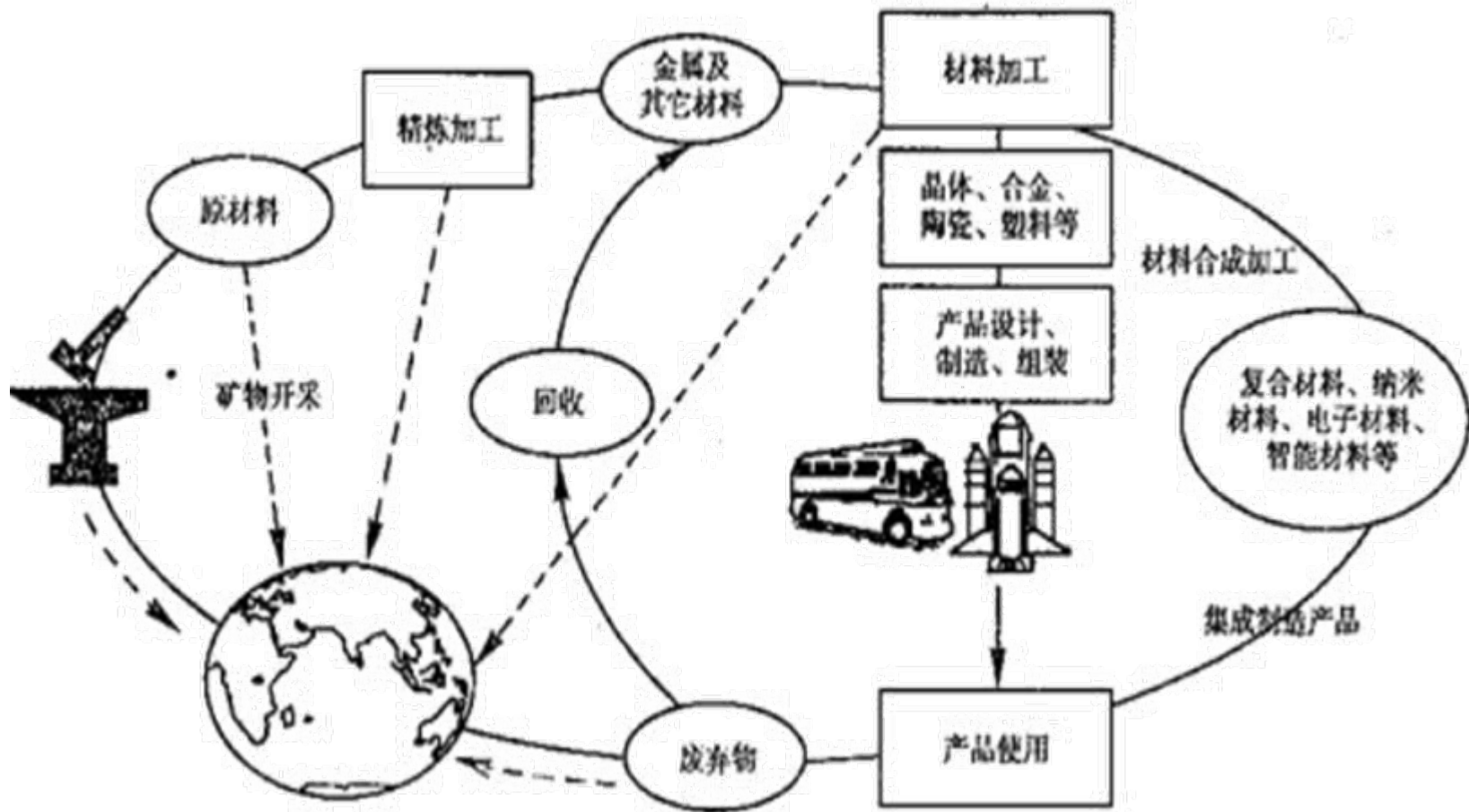


全国材料学科博士、硕士学位授予人数

年度	博士	硕士
1999	454	1421
2004	792	3744



材料的“生命周期”



可持续发展战略与绿色制造



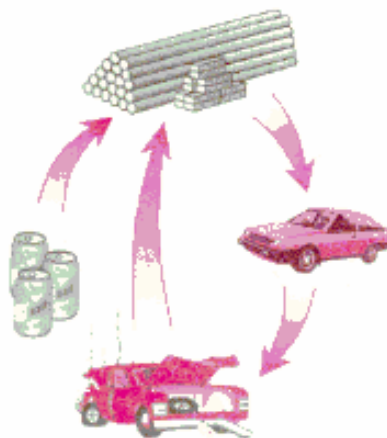
金属的回收和资源保护



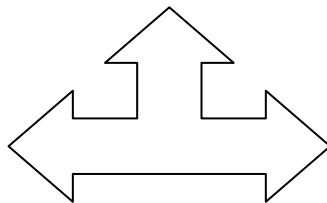
废弃的饮料罐

随着工业生产和社会生活的发展，城市垃圾数量剧增，这些废弃的饮料罐就是一种垃圾。

废弃的饮料罐



废旧金属的循环利用



随着生活水平的提高，城市垃圾由小型向大型发展，破旧的汽车就是一种大型垃圾

废旧汽车成了垃圾

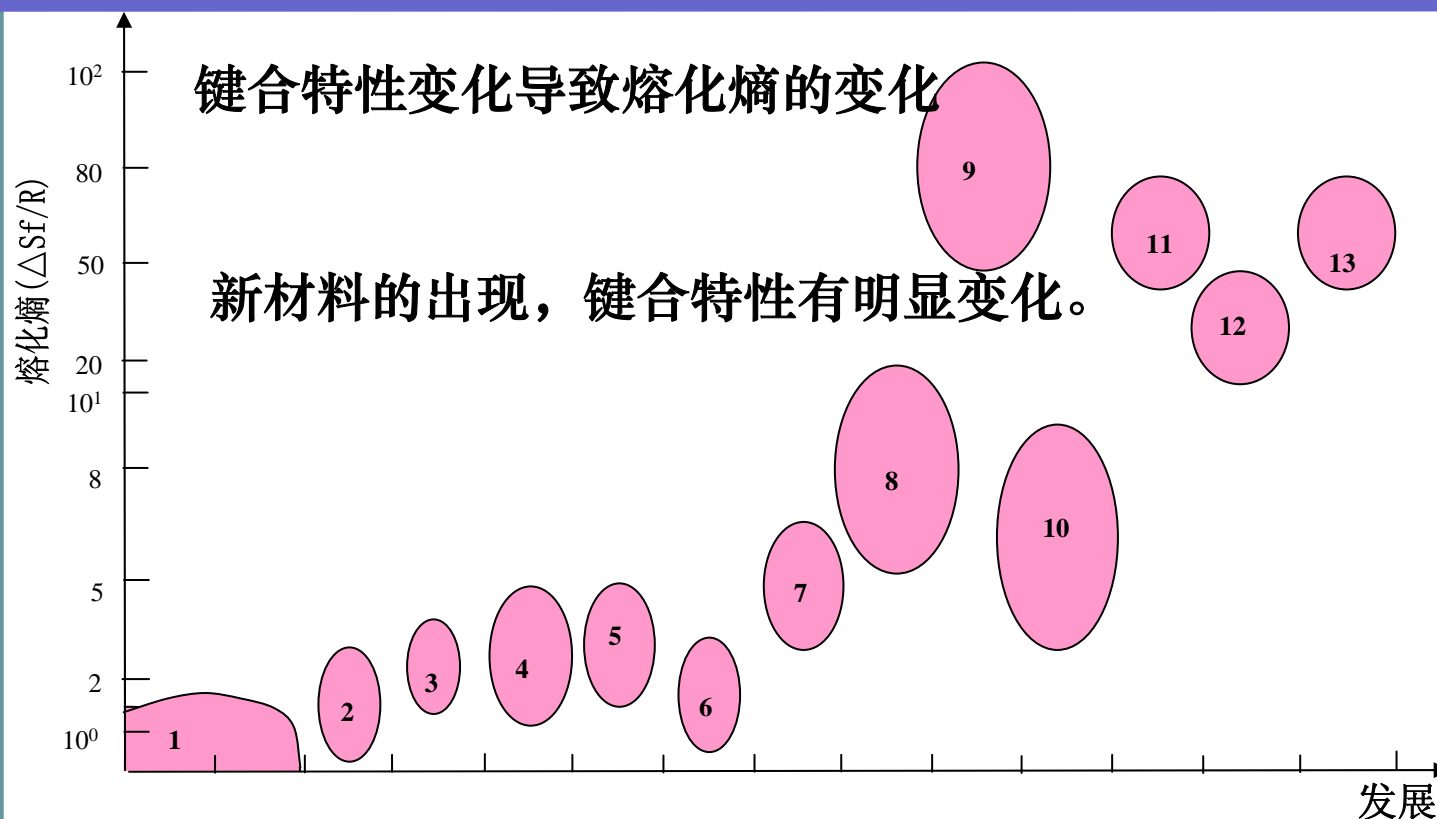


新材料与合成/加工

- 许多新型功能材料的组织、结构与性能更多地依赖于制备加工。如非晶、化合物、半导体与纳米等材料。若无相应的制备技术就不存在该材料。
- 材料的合成/加工在四元素中占据日益重要的地位，新型材对合成/加工的要求不断提高，合成/加工的难度不断增大。
- 许多加工工艺性能也有很大变化，如塑变特性、结晶特性等

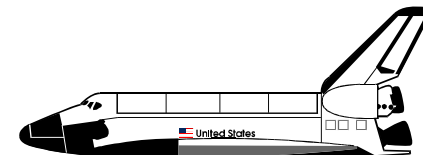


不同材料的熔化熵

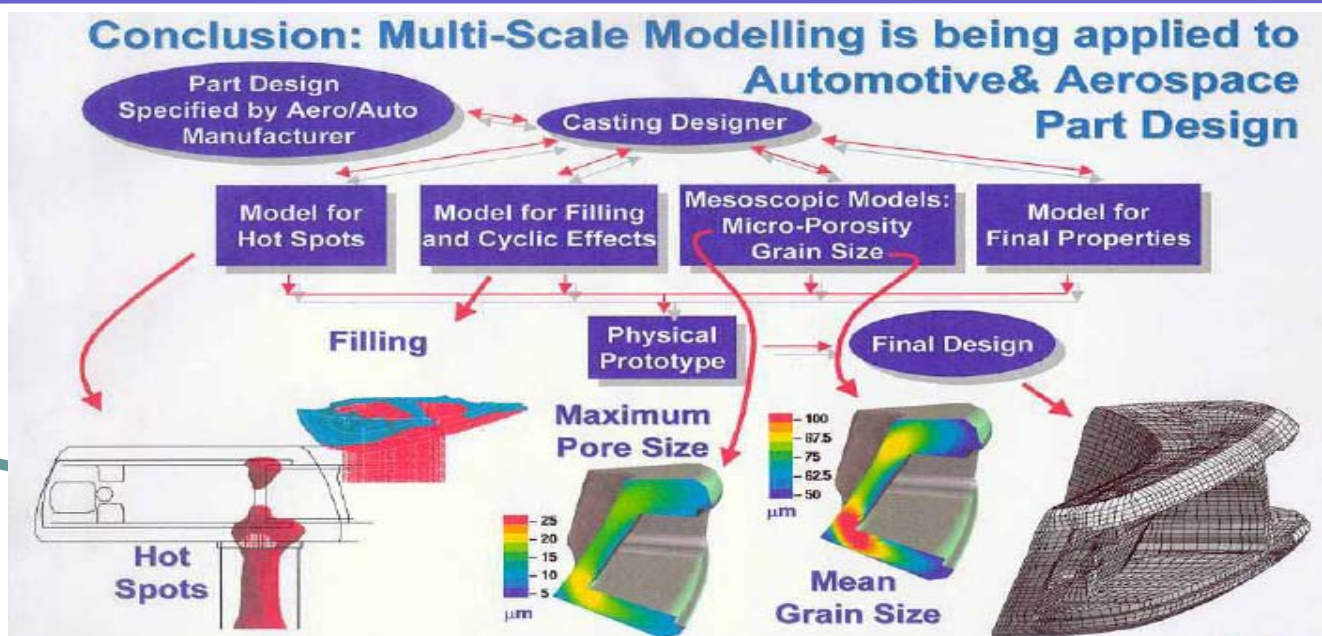


1.金属、合金 2.结构金属间化合物 3.硅、锗半导体 4.化合物间导体 5.金属/非金属间化合物 6.非晶合金 7.金属陶瓷 8.结构陶瓷 9.聚合物 10.氧氟化物陶瓷 11.高温超导氧化物 12.复杂分子化合物 13.碳、硼及其化合物





第三节 作用和地位



《美国国家知识评估大纲》

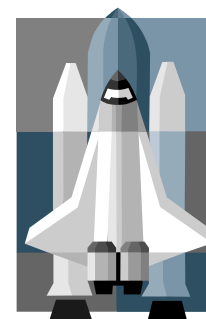
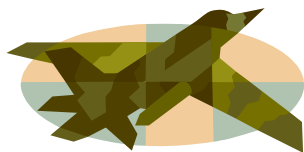
近几年来，由于科学技术的发展，世界运动方式发生了根本变化。

长途通讯价格下降，计算机的普及，全球网络的出现，以及生物技术、**材料科学**和电子工程等领域的发展，创造出10年前根本不可能想象的新产品、新服务系统、新兴行业和新的就业机会，这就是人们所说的知识革命。



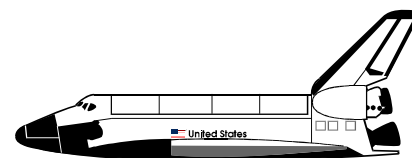
材料的基础、先导、战略作用

- ◆ 材料是国民经济、社会进步和国家安全的物质基础与先导
- ◆ 先进材料具有强烈的基础性、支撑性、技术经济价值和迫切战略需求



典型先进金属材料

高强可焊铝锂合金，超高强铝合金，新型耐热、耐磨、高比强、高比模、高韧性铝合金，纤维增强和颗粒增强铝基复合材料等。

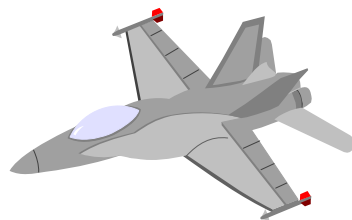


高强高导铜合金，新型耐蚀、耐磨、高散热性等铜合金、高纯铜等。轻质高性能镁材，特别是镁基压铸材料。



典型先进金属材料

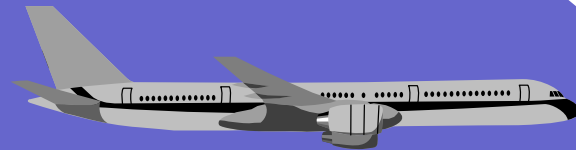
高强高韧钛合金、热强钛合金、新型阻燃耐蚀功能钛合金、高性能锆合金、功能重材料钽钨合金、高精度铍材等。



铋系超导带材，钇系超导块材中。稀土永磁材料烧结NdFeB，第四代稀土永磁材料 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 。新型高性能稀土储氢材料，在镍—氢电池中得到重要应用。



一、国防支撑材料



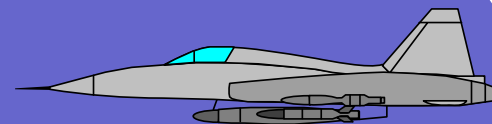
铝材是飞机的主要结构材料，占重量比的50—80%，民用飞机铝材料用量在70%以上。钛及其合金在新型飞机上用作结构材料，飞机越先进，钛用量就越大。

导弹与火箭的构件基本上采用**铝合金、钛合金、镍基高温合金、镁合金和部分难熔金属合金**。

钛、铝及其合金成为舰船耐压壳体、核动力系统、武备系统、声纳系统等的主要材料。



航空航天物质基础



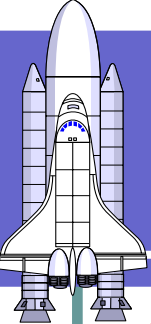
卫星发射，节省1公斤重量将降低费用\$20000。一次发射节约费用20%。

锻铝2014 (LD10) 的力学性能

	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
纵向	382 488	310 478	6 12
横向	360 482	280 472	4 9
高	330 440	250 290	2 6

铝的理论强度
4700MPa，
当今高强铝合
金强度没超过
1000MPa。





国防支撑材料

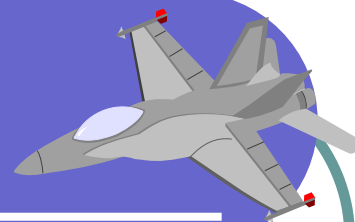
“原子时代第一金属” 的**锆**，是核动力潜艇不可替代材料，80%的锆材用作核动力堆的燃料包壳、容器管、压力管、格架、端塞和其它堆芯结构材料。

“核时代金属” 铍，在核武器中对增大爆炸威力起关键作用。铍的比刚度大，在导航系统中用作制造精密陀螺仪，对增加射程、提高命中精度起关键作用。

铀、铍、钽、钨、铂族金属、锆……，被许多国家储存作为战略物资。美国对钨以钨精矿形式，钽和铍以纯金属形式进行储备，铂和钯被列为特殊战略金属。



二、高技术关键材料



铌、钛、锡、铋、钇等都是制取超导材料的基本组元，NbTi、Nb₃Sn实用低温超导材料已商品化。

表面工程和技术,有相当部分是稀有金属薄膜、半导体材料薄膜和贵金属薄膜。

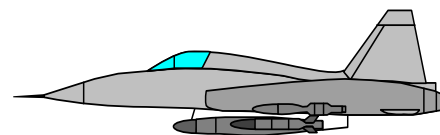
21世纪中叶聚变能和太阳能将成为主要能源，可控核聚变反应堆工程需要大量锂、钼、锆、钛等。



高技术关键材料

稀土元素的特殊电子层结构使其在光、电、磁、化学上表现出奇异性能，已出现的一大批功能材料，如稀土磁性材料、稀土发光材料、稀土尾气净化材料、稀土储氢材料、高温超导材料等，21世纪稀土将在功能材料中处于主体地位。

美国公布的22种金属高科技材料中，稀土金属被列为第三位。



三、国民经济的基础材料



电线、电缆占铜材总消耗量的50%，铝材总消耗量的33%，没有材料可替代。

“蓄电池金属”铅的60—70%消费在蓄电池中。
镍是制造镍氢电池、镍镉电池的原材料。

车辆中以铝代钢，减重50%，增加运载量10%，
节能9.6—12.5%，日常检修工时减少45%。



国民经济的基础材料



钛的极好耐蚀性在化工、海洋工程、冶金、能源等部门的应用，我国氯碱行业在5 000多台电解槽上使用钛阳极代替石墨阳极，年节电4亿多度。

钽的高纯化使钽电容器向轻、薄、小型化、可靠化方向发展。

稀有金属的碳化物、氮化物成为广泛使用的切削刀具、钻头、耐磨工件、模具和耐磨涂层。



国民经济的基础材料

电冰箱、电视机、录相机、洗衣机等对有色金属提出了更高要求。铝材已进入建筑行业，约占铝耗量的20%以上，在我国占30%。

铝用于制造刚性、柔性包装，复合材料容器和密封片盖等，美国包装用铝约占铝消耗总量的20%，我国占8—12%。

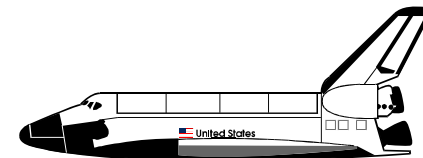


国民经济的基础材料

在世界金和铂的需求量中，90%以上的金和36—39%的铂消费在饰品方面，我国是世界铂首饰第二大消费国。

铝合金管是农业喷灌地面、地下管网的材料，铝制粮仓与钢筋混凝土粮仓相比，建设劳动强度下降90%左右，基建投资减少50—60%。





第四节 发展趋势



世界科学技术发展的优先领域

1. 信息科学和技术
2. 生命科学和生物技术
3. 能源科学和技术
4. 环境科学和技术
5. 材料科学和技术

- 高密度存储材料
- 生态材料
- 生物材料
- 碳材料
- 高性能结构材料

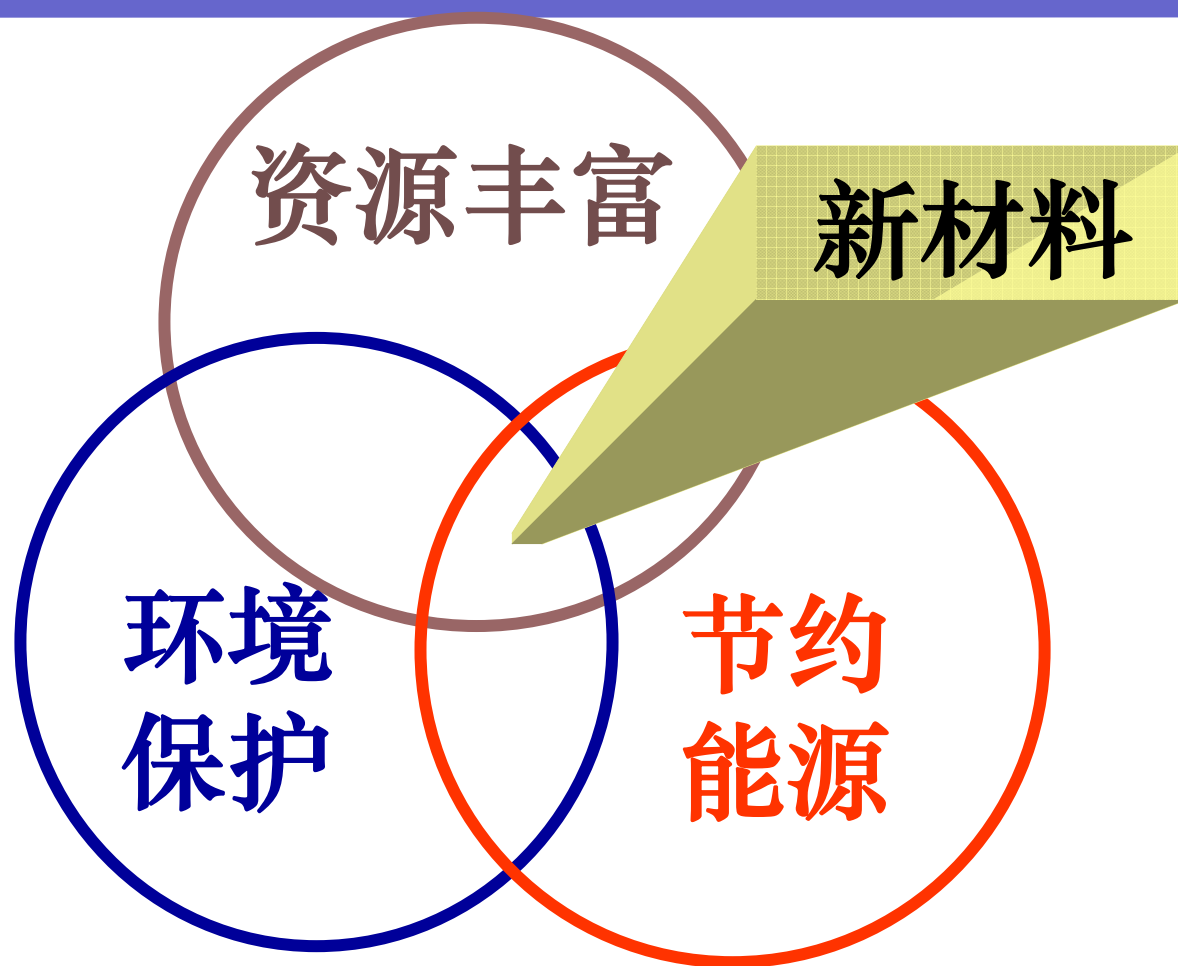
要加快发展电子信息、生物工程和**新材料**等高新技术产业，形成工业发展新的增长点。

——十五届五中全会

6. 纳米科学和技术
7. 先进制造技术



新世纪对材料提出新的要求



当前的材料

从使用要求：多样化、复合化、智能化、高性能

从应用：结构材料—功能材料—结构/功能一体化材料

从材料：金属（合金）—金属间化合物—金属/非金属化合物—金属/非金属复合材料—非金属复合材料

从组织结构：多晶—单晶—微晶—纳米晶—非晶

从形态尺度：块体—薄膜—线材（一维）



当代材料研究与制备的共性发展趋势

结构材料复合化、轻量化、功能化

功能材料小型化、多功能化和智能化

先进制备技术

材料科学设计



未来材料发展趋势

未来的材料

智能化、仿生化、复合化、纳米化、
轻量化、高功能化

材料设计

分子设计和材料设计, 指导合成和制备
具有预期性能和使用效能的材料



21世纪初的材料科学技术

随着资源的枯竭，环境的恶化，环境材料将日益受到重视

纳米材料科学技术将成为21世纪初最为活跃的领域

21世纪将逐渐实现按需设计材料



21世纪将逐渐实现按需设计材料材料



材料设计是一个很复杂的过程，如：

材料的制备与存在状态往往属于非平衡热力学；

有些结构敏感性质，可变因素多，一个微小缺陷都会产生很大影响；

表面与内部结构及性质的不一致性，以及复杂的环境因素等等。

要建立完整的精确的数据库；建立正确的物理模型；大容量计算机；不同学科科学家与工程技术人员的通力合作。

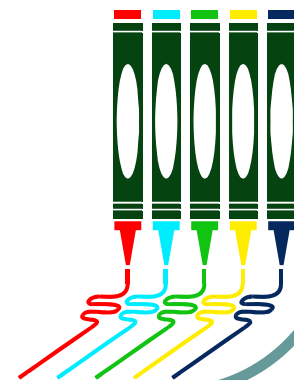


不同类型材料的发展前景

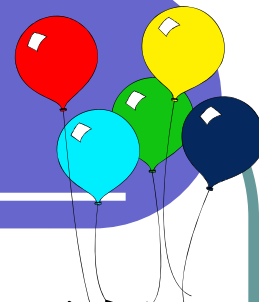
金属在结构材料中仍占主要位置，钢铁在今后几十年内的产量不会下降，目前全世界产量7—8亿吨。

铜、铅、锌的资源接近枯竭，代用品成为当务之急，加速开发低品位矿的提炼方法。

镁和钛将得到更广泛的应用。



不同类型材料的发展前景



稀有金属、稀散金属与稀土金属的用途将不断扩大。

功能陶瓷将会有更大发展，工程陶瓷的性能将进一步提高。

水泥的生产将大量采用矿渣、炉渣等废料，提高水泥标号，改进增强组元，减少水泥产量。

玻璃将走向智能化达到节能的目的。



不同类型材料的发展前景

功能高分子材料，包括导电高分子、铁磁高分子、光学高分子，半导体及超导体以及存储和显示材料都已显示有发展前景，但有稳定性和老化问题。

树脂基复合材料得到较为广泛的应用，金属基与陶瓷基复合材料成本过高而未打开局面。



不同类型材料的发展前景

碳素材料资源丰富，碳的同素多形体而成为多用途的材料，碳纤维强度高而价廉；

金刚石至今仍是最硬的材料，又是高温半导体的候选材料之一；纳米碳管应用前景广阔，将成为21世纪研究与开发的热点。



高性能结构材料的研究与开发是永恒的主题

高性能结构材料是高比强、高比刚、耐高温、耐腐蚀、抗磨损的结构材料。

动力机械工作温度愈高，比强度和比刚度愈高，效率愈高

飞机及航空发动机性能的改进，分别为 $2/3$ 和 $1/2$ 靠材料性能提高。

卫星和飞船能减重1公斤就能带来极高的效益。

汽车节油有37%靠材料的轻量化，40%靠发动机的改进，而绝热发动机（不需水冷）主要靠材料性能的提高。



《2002高技术发展报告》

我国未来20年材料技术领域15项关键技术

- 开发出实用的高温超导材料并将其应用到若干领域；
- 转换效率在20%以上的太阳能电池进入实用阶段；
- 纳米材料制备技术及纳米材料、纳米器件在若干领域的应用；
- 开发出汽车动力用燃料电池；
- 可在350℃高温下持续工作的聚合物基复合材料进入实用阶段；
- 开发出与人骨基本相同的磷灰石基复合材料；
- 开发出金属间化合物基高温结构材料；
- 开发出适用于汽车及其他民用工业的钛合金；

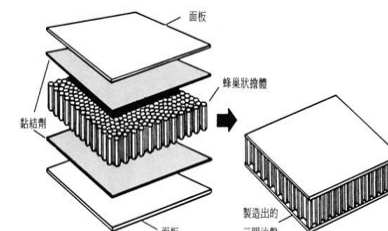


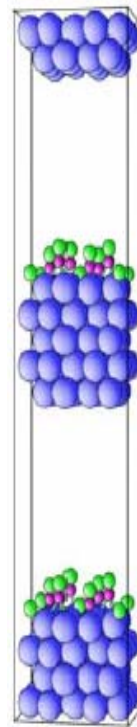
圖 17.16 圖形顯示蜂巢狀三明治的結構體。(Reprinted with permission from Engineered Materials Handbook, Vol. 1, Composites, ASM International, Metals Park, OH, 1987.)



《2002高技术发展报告》

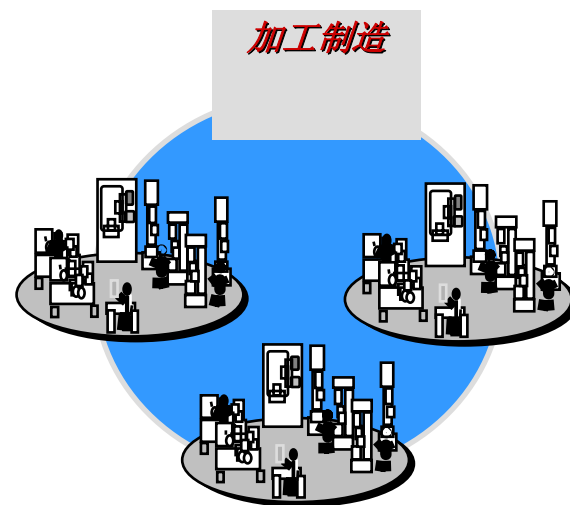
我国未来20年材料技术领域15项关键技术

汽车等交通工具的低成本、高强度铝、镁合金；
开发出实用的全光开关材料和技术；
开发出单电子存储器元件；
新一代钢铁材料（即“超级钢”）进入实用阶段；
开发出适用的塑料再生、循环利用技术；
开发出高能量、高密度、持久耐用的充电电池；
开发出实用的太阳能分解水制造氢的技术。



先进结构材料发展的趋势

- ▲ 材料的复合化
- ▲ 结构材料的功能和多功能化
- ▲ 传统结构材料的高性能化
- ▲ 低成本技术
- ▲ 简化材料体系, 一材多用
- ▲ 先进制备和加工技术
- ▲ 提前安排重要新结构材料的研制
- ▲ 新材料的环境影响



(1)合成与加工技术

- 合成技术向纯化、细化、强韧化、均质化和复合化的“五化”发展；
- 加工技术向特细、特薄、特精、特异和特大的“五特”发展；
- 生产技术向高速化、连续化、自动化、紧凑化和近终形化的高效、节能、低耗和低成本发展。



(2)结构材料高性能化

- 结构材料的塑性、韧性、强度和硬度等达到以分子、原子水平预测和控制的阶段。
- 新型高强高导框架材料铜合金、弥散强化无氧铜以及同步齿环材料用新型耐磨铜合金等。



(2)结构材料高性能化

- 高温结构钛合金不断提高使用温度，高强钛合金转向使用高温高韧合金。耐蚀钛合金成本、强度和耐蚀性等可与镍基合金竞争。
- 反应堆、核武器、惯性导航仪系统以及空间飞行器的铍结构材料性能更高，铍铝合金可用于3马赫飞机腹翼。



(3)功能材料精细化、微型化和高功能化

- 交流用超细芯NbTi多线超导材料的芯丝直径到 $0.1\mu\text{m}$ 以下。
- 钽电容器体积微型化，高比容钽粉愈来愈细，超细钽丝的精加工。
- NdFeB永磁材料的磁能积愈来愈高。
- 高性能贵金属精密合金和精细复合材料是精细化、微型化和高功能化的典型代表。



(4)能源材料向高效、低耗、少污染方向发展

- 非晶硅、多晶硅、单晶硅、GaAs提高转换效率、降低成本
- 稀土—镍化合物、镁系化合物和钛系化合物贮氢材料。
- 低温超导材料在质子对撞机、核聚变装置、超导贮能系统、磁浮列车、超导发电机和电动机以及医用核磁共振成像仪等方面得到应用；高温超导电缆倍受重视。



(4)能源材料向高效、低耗、少污染方向发展

- 核反应堆对包壳材料锆合金提出了高燃耗、长周期、高可靠和低成本的要求。
- 聚核反应堆要求钼、钽、铌、钛、钒和高温结构陶瓷，铍、锆、 Zr_5Pb_3 ，中子倍增材料

。



(5)高新技术在合成与加工中相互渗透

“五化”和“五特”等合成与加工新技术，以及**在高温、高压、高真空、低温和急冷等极端条件**下的特种加工、特种熔炼、快速凝固、定向结晶、单晶控制、材料复合、表面改性、纳米技术、高能加工、薄膜制备、近终形技术、机械合金化、喷射成型和注射成形等新工艺、新技术、新装备。



(6)材料设计与建模

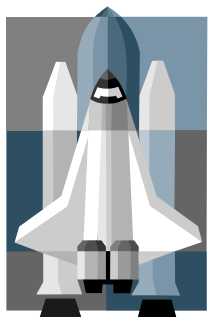


- 设计、模拟与制备具有新型材料，成为材料科学发展的**重要方向**。
- 微观层次，从原子、分子出发，利用分子动力学、Monte Carlo等方法进行计算模拟。
- 介观层次材料设计，重点在材料显微组织结构和工艺设计，利用相图计算。



先进材料科技的国际发展趋势

- 美国 60—70年代 阿波罗登月



70—80年代 星球大战

80—90年代 信息高速公路

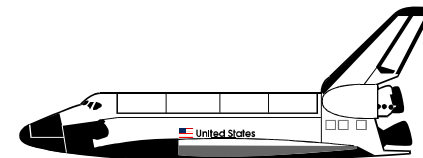
90— 纳米科技

建立
先进
材料
科技
体系

- 俄罗斯

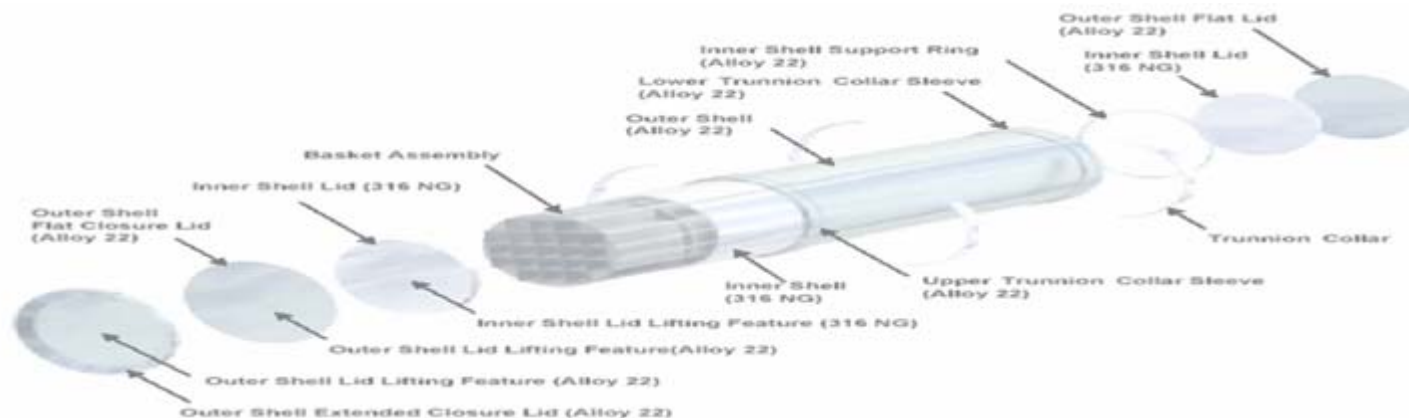
21世纪9项优先发展的科学、工艺、技术中
“新材料和化学”排在第三





第五节

航空材料和航空制造技术发展



1、先进复合材料技术领域

复合材料的应用从波音737及747的小于5%增加到A320的17%，787将用大约50%。

A380预计复合材料每架高于20%，根据复合材料优点的平衡，在民机上占结构重量的20%为宜，新的发展趋势已打破了这一论点。

E复合材料公司估计复合材料在飞机上的应用在2005年到2010年间每年将增加10%，全球对复合材料的市场需求包括雷达罩、平尾、垂尾、襟翼、地板及机身。



先进复合材料低成本化

复合材料已成熟，经过40年研究，性能了解很清楚，挑战不是技术性的，进展主要集中在复合材料低成本技术方面。

例如，美国斯坦福大学发明的薄层材料新技术，将传统24K或12K的碳纤维束（0.12mm厚）吹薄为原层厚的1/6，表现出更佳的拉伸疲劳性能，具有采用更少材料制造出零件的巨大潜力，可显著降低成本，具有技术创新意义。



复合材料缝合技术

A380飞机结构复杂的复合材料零部件开发了航空航天复合材料结构件缝合技术，大大节约了成本和时间，通过巧妙变化缝合位置来调整零部件以后在使用过程中每一部分可能承受的压力。



大尺寸复合材料结构

A400M军用运输机、波音787、空客A350将采用复合材料机翼。

787将采用复合材料机身，建造了4个开发型复合材料机身筒体，制造了机头段及全尺寸的复合材料机翼盒成形件。

787主结构区用的预浸料正在由日本东丽公司制造，采用聚丙烯腈碳纤维。

波音已将复合材料预浸料（高强度碳纤维及韧化环氧）用在波音777的尾翼及地板梁，东丽公司提供。



大尺寸复合材料结构

欧洲根据1240万美元的FUBACOMP（全尺寸筒体复合材料机身）计划，已生产了一个整体的碳纤维前机身段（包括风挡、舱门及窗）。

该结构是根据达索公司的“隼”的4：5比例由达索及BAE系统公司设计，在BAE系统生产厂内制造

已可用碳纤维、蜂窝、泡沫或碳镶入件制造整体机身结构。



大尺寸复合材料结构

4.5m长，2m宽的机身是在英国德贝郡 (Derbyshire) 的先进复合材料集团公司的先进芯轴上设计制造的。

为了实现所需的芯轴性能，在制造后易将零件从芯轴上取下来，芯轴与真空成为一体以便在热压罐内用真空袋进行压实。



2、传统金属材料领域

- 发展主要是挖潜，改进主要集中在铝合金及铝锂合金领域。
- 近年来，航空上使用的铝合金几乎全是改进的铝合金。
- 改进的方法包括：微调化学成分，提高纯度，使铁、硅等杂质含量降低，加入高熔点和稀土元素，细化晶粒和改进塑性等。



铝合金不断适应新变化

787的开发及A380的首飞对铝合金制造商是一鼓舞，A380比空客其他飞机用更多的Alcoa公司的铝产品。Alcoa公司将在今后18个月内投资6000万美元增加大约50%的热处理薄板及厚板的生产。

在机翼设计上，重点放在受拉应力的上蒙皮及受压应力的下蒙皮，采用先进性能的合金，进行选择性的增强，采用纤维金属层压材料再加上局部增强的焊接方法以及整体增强的壁板。



Alcoa航空20/20倡议

Alcoa在2002年启动了在今后20年内将成本及航空零件重量各减少20%的计划。目标是开发如铝锂、铝镁之类低密度合金及新的连接工艺（如搅动摩擦焊、激光焊及胶结）。

Alcoa公司的战略集中在缩小铝合金与复合材料之间的性能差距，改进现有金属产品的性能。



对比分析

除了性能改进外，上述措施表明：仅用先进合金可使重量减少5%。

先进合金局部增强时，可减重9%，用层压的纤维金属板时，减重可达13%。

Alcoa公司已评估几种机身方案，相信20/20的目标将达到。



传统金属材料领域—铝合金

先进铝航空结构创议计划的实施导致了一系列铝合金应用方面的新动作。

第三代铝锂合金的应用，不仅由于材料密度降低减轻了机体重量，同时还可以采用与现有的铝合金零件相同的技术和方法对新材料的零部件进行修理。不增加重新设计成本。



传统金属材料领域—铝合金

7085铝合金是美国Acoa公司开发，用于A380翼梁和翼肋，与制造超厚板材和大型锻件用的传统材料相比，7085强度更高，抗损伤性能更好，使A380的重量明显降低，因此降低了成本。该合金被各国广泛看好。



铝锂合金在A380选用成功

Alcoa公司的C460以及Pechiney公司的2196属于第3代铝锂合金，是专为挤压件开发的，两种合金与7175T73511比较，性能相当或高一些，且抗蚀性得到改善，已成功批准用作A380的地板梁。

正在考虑用作A380的下翼面的桁条，新的铝锂合金薄板考虑用作机身蒙皮。此外，在今年推出的A350上也将引入铝锂合金作为减重措施之一，铝锂合金正被用来与复合材料相竞争。



传统金属材料领域—钛合金

在A380上，钛合金的用量已经从原来占空客飞机结构重量的5%~7%增加到10%，仅发动机吊挂架和起落架的钛含量就增加了2%，这对未来飞机结构选材提出了独特的挑战。

空客首次在A380发动机吊挂架主要结构上使用全钛合金材料。采用的普通Ti-6Al-4V合金也经过了 β 退火条件处理，以使之达到最大断裂韧性和最小裂纹扩展速度。



传统金属材料领域—钛合金

空客A380首次采用与俄罗斯生产商合作开发的VST55531牌号新型钛合金，这种钛合金材料具有异乎寻常的断裂韧性和高强度的组合特性，比较适用于机翼和发动机挂架之间连接装置的制造，其进一步的应用尚在研究之中。



“组合式、低成本、先进钛合金”计划

洛克威尔、麦道、格鲁曼及波音4家大公司参加的BLATS计划，即“组合式、低成本、先进钛合金”计划，钛合金的超塑成形/扩散连接技术（SPF/DB）技术是其中的重点研究项目。

各种结构验证件在多机种上试飞,通过验证并进入了批生产，形式从单层SPF构件到SPF/DB双层板、三层板、四层板等，层数越来越多，构件尺寸越来越大，形状越来越复杂。



“组合式、低成本、先进钛合金”计划

美国**SPF**，**SPF/DB**产品有：

- **CF6-80**发动机上的导流叶片；
- **F-15**飞机上有**SPF/DB**结构件**70**余件；
- **F-18**上有**20**多件钛合金**SPF/DB**结构件；
- **JSF**飞机的后缘襟翼和副翼
- **F-22**战斗机的后机身钛合金超塑性成形/扩散连接的隔热板，
- 采用**SPF/DB**结构件，减重**10%~30%**，成本降低**25%~40%**。



传统金属材料领域—镁合金

工作温度可达200℃的含Nd的Elektron 21镁合金已取得航空材料规范（AMS4429），并已批准进入新版的MMPDS(以前的Mil-HDBK-5)设计手册，该手册2006年初将再版。

研制该合金的英国著名的Magnesium Elektron公司正在开发新的高强高温变形镁合金，叫做Elektron 675，可在100~300℃用于航空及国防产品，十分引人注目，表明镁合金仍有生命力。



传统金属材料领域—镁合金

工作温度可达200℃的含Nd的Elektron 21镁合金已取得航空材料规范（AMS4429），并已批准进入新版的MMPDS(以前的Mil-HDBK-5)设计手册，该手册2006年初将再版。

研制该合金的英国著名的Magnesium Elektron公司正在开发新的高强高温变形镁合金，叫做Elektron 675，可在100~300℃用于航空及国防产品，十分引人注目，表明镁合金仍有生命力。



3、搅拌摩擦焊

搅拌摩擦焊在短时间内就得到了产业界的认可，并被波音公司、洛克西德.马丁公司、马歇尔飞行中心等企业采用。

搅拌摩擦焊成功地解决了2xxx系铝合金、7xxx系铝合金和Al-Li合金等所谓“难焊”和“不可焊”铝合金连接问题，接头性能优异，树立了新的制造概念和标准。



3、搅拌摩擦焊

搅拌摩擦焊新技术具有低于熔点塑性连接特点，接头力学性能接近母材，将给飞机铝合金结构件(如壁板、蒙皮、梁、桁等)加工带来革命性的变化。

欧、美国家现代飞机制造中，搅拌摩擦焊焊接技术使得原来不能用或不推荐用于焊接结构的高强铝合金的焊接成为可能。

采用新型金属焊接结构制作机身，减重10%却降低成本20%，



5、特种功能材料及电子/信息材料领域

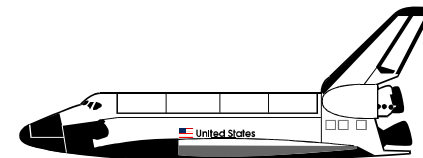
研发焦点主要放在变形飞机材料的应用方面，科研人员正在研究液晶聚合物蒙皮、形状记忆聚合物（SMP）在变形飞机上的应用前景、基于生物系统原理的形变材料、无人机用轻箔、防宇宙辐射的聚合物、氮化稼材料以及透明装甲材料等技术。



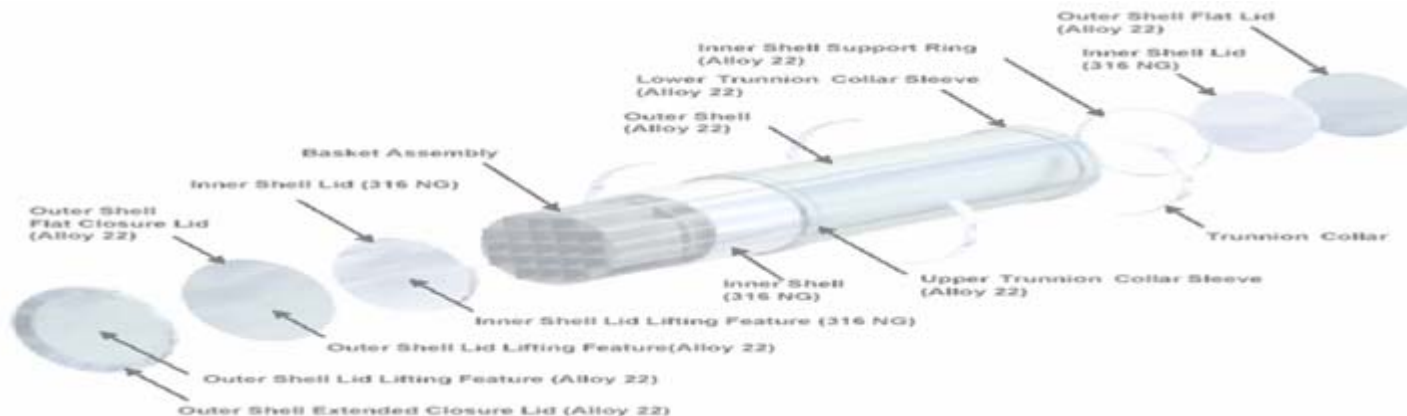
4、太阳能涂层

- 英国Qinetiq公司开发了一种太阳能反射涂层，可降低飞机表面的温度，称作低太阳负荷（LSL）漆，具有各类军民用途，可降低飞机、车船的全寿命成本。
- LSL与传统漆相比可降低表面温度达35%，在热气候条件下可望进一步降低。这一技术可以通过减少空调及隔热材料来降低重量及成本。LSL外观为黑色。





第六节 我国材料业的问题和发展战略



世界银行：《中国与知识经济：把握21世纪》 2001年

在过去两千年中的很长一段，中国是世界上最大和最先进的国家，直到18世纪末，中国的国内生产总值约占全球25%，1820年为33%。

中国的人均收入在12世纪前一直领先于西欧，在18世纪前一直领先于世界平均水平。

后来，它错过了工业革命，经济出现停滞，1949年GDP仅占世界5%。



基础材料跃居世界前列

关键点：基础材料产业的可持续发展：节能、降耗、环境友好



- 2003年全国产钢22012万吨，占全球钢产量的23%，超过美国和日本之和，全球第一个年钢产量突破2亿吨的国家，2006年钢产量达到4亿吨,11年钢产量世界第一。
- 2006年十种有色金属总产量继续保持世界第一。



2004年中国各种材料总产量及世界排名

材料产业名称	生产量（万吨）	世界排名
钢铁	27246	第一位
有色金属	1430	第一位
水泥(2003)	86208	第一位
平板玻璃（2003）	27702 (万重量箱)	第一位
陶瓷(2003)	96.2 亿件	第一位
合成树脂	1950	第二位
合成橡胶	139	第三位
合成纤维	1310	第一位



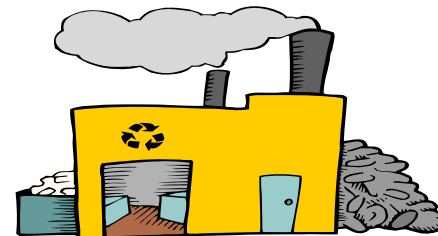
能耗高

- 2002年每吨钢铁消耗标准煤0.715吨；日本为0.655吨。
- 每吨铝锭综合能耗标准煤6.318吨，比发达国家高2倍。



环境污染严重

◦ **废气：** 每吨钢铁排放 CO_2 2430kg，远高于发达国家排放指标（芬兰：800kg）。

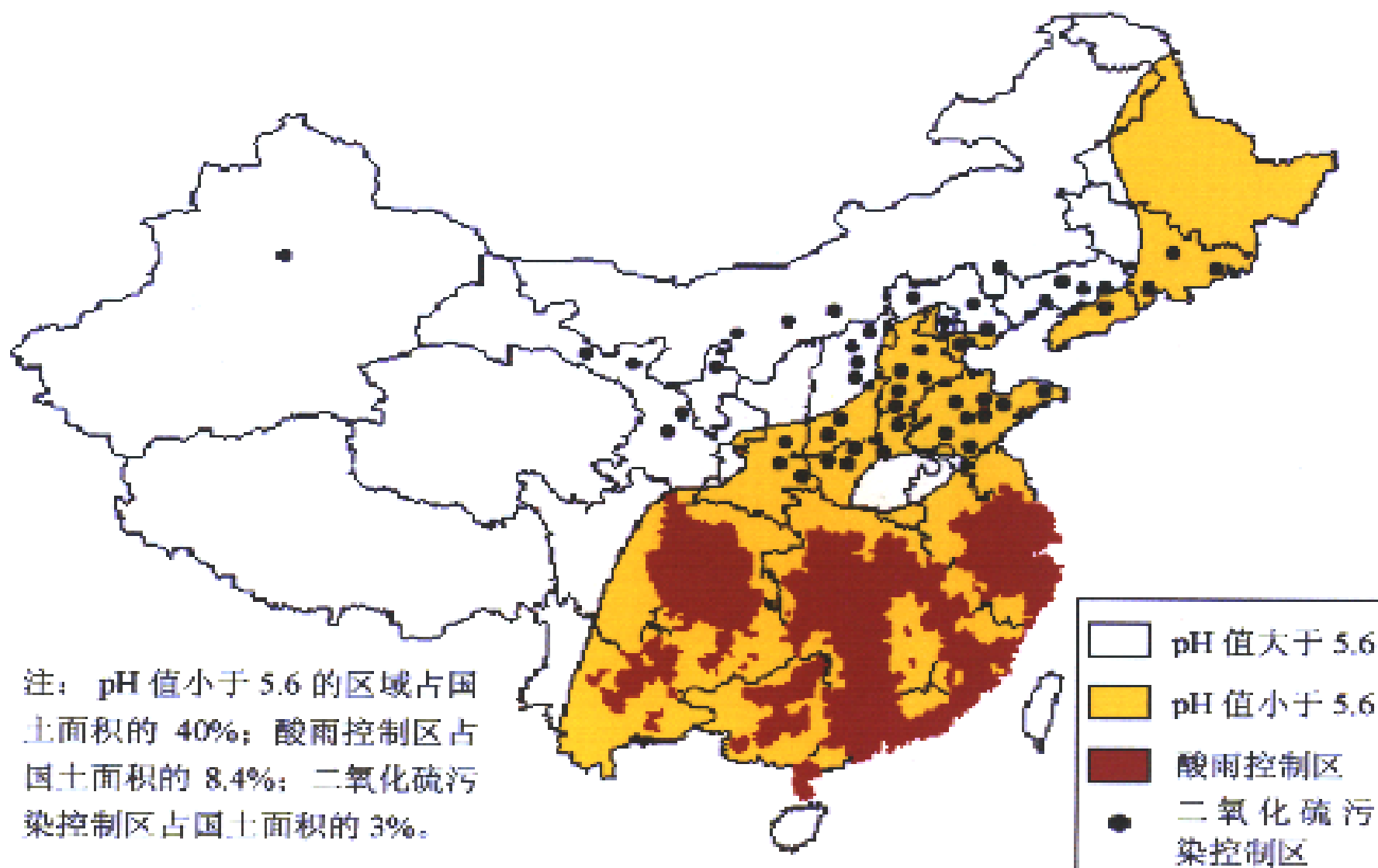


◦ **废渣：** 2002年，黑色金属冶炼业、有色金属矿采选业、黑色金属矿选业的固体废物排放量分别占工业固体废物排放总量16.7%、14.6%、8.6%。

◦ **废水：** 2002年，黑色金属冶炼业属于全国4个重点废水排放行业之一，排放量占重点统计企业废水排放量10.3%。



酸雨控制区和二氧化硫污染控制区划分图



资源消耗大，资源危机：

- 我国113个大中型有色金属矿山，资源枯竭型矿山占56.6%，资源危机型矿山占28.9%，后备资源有保证的矿山仅占19.5%。
- 长期出口粗级钨产品，我国由钨资源大国变成了钨资源缺乏的国家，20个黑钨矿仅剩2个。



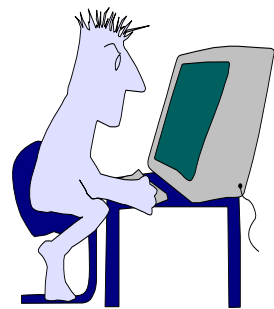
我国几种原材料
的单位GNP资源
消耗率与世界平
均水平的比较

材料	钢材	铜	铝	铅	锌
单位GNP的资源消耗率	3.6	3.7	2.4	2.7	2.2
世界平均水平	1	1	1	1	1



我国先进结构材料与先进国家的差距

- ❑ 未形成自己的体系
- ❑ 仍处于仿制阶段,创新能力不足,自主开发的新材料很少。
- ❑ 先进结构材料综合性能较低,生产技术和装备落后,通用性差,军用和民用材料两张皮。
- ❑ 缺少先进材料的研究开发平台。
- ❑ 对材料的制备技术重视不够。



我国新材料技术发展战略

- 加强基础与战略性的材料研究，促进成果转化
- 材料的复合与组装
- 材料智能化及结构—功能一体化
- 材料与环境、资源的“协调与融合”
- 材料制备和表征技术
- 经济可承受性和可持续发展
- 军民结合、寓军于民



对先进结构材料的需求

- 航空航天的需求
- 能源工业的需求
- 交通运输业的需求
- 武器系统的需求
- 建筑业的需求
- 机械设备制造业的需求
- 环境保护的需求
- 国家重大工程的需求



先进结构材料研究发展重点

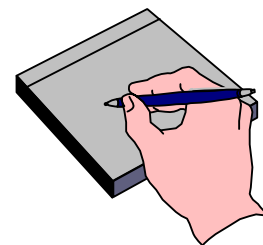
- ✧ 先进复合材料
- ✧ 高温结构材料
- ✧ 轻合金材料
- ✧ 高强、高韧、耐蚀钢铁材料
- ✧ 极端条件下使用的合金材料
- ✧ 智能材料与结构
- ✧ 前瞻性先进结构材料
- ✧ 传统结构材料的高性能化和绿色化
- ✧ 材料先进制备工艺技术
- ✧ 材料的表征、寿命预测和安全评估



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

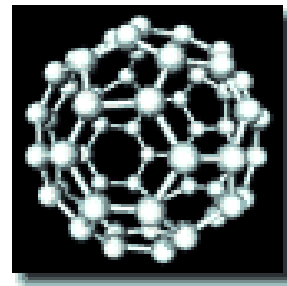
陈铮



谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !





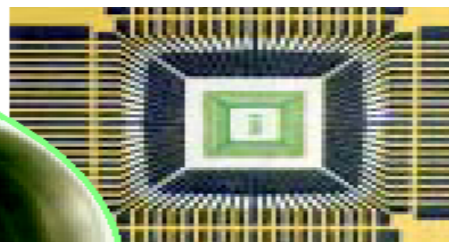
第二章 基础知识



计算机散热器
中的纯铜柱



飞机喷气发动机中
的钛合金部件



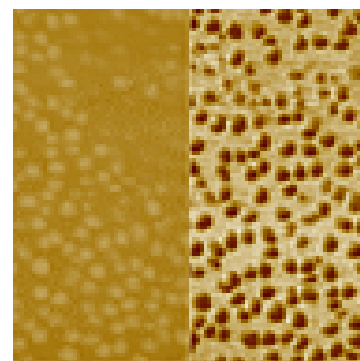
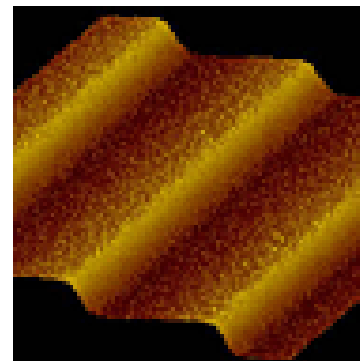
精密电子元件
中的金导线



本章框架

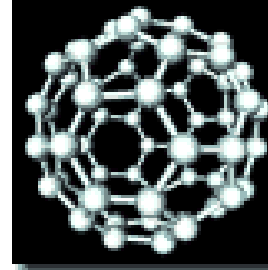
分类
↓
资源
↓
冶炼
↓
新理念
↓
新材料

学科
常识



学科
前沿





第一节 分类

周期	元素周期表																		0	电子层数	电子数																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
1	I A												II A						III A		IV A		V A		VI A		VII A		VIII A		IX A		X A		XI A		XII A		XIII A		XIV A		XV A		XVI A		XVII A		XVIII A		XIX A		XX A		XXI A		XXII A		XXIII A		XXIV A		XXV A		XXVI A		XXVII A		XXVIII A		XXIX A		XXX A		XXXI A		XXXII A		XXXIII A		XXXIV A		XXXV A		XXXVI A		XXXVII A		XXXVIII A		XXXIX A		XL A		XLI A		XLII A		XLIII A		XLIV A		XLV A		XLVI A		XLVII A		XLVIII A		XLIX A		L A		LI A		LII A		LIII A		LIV A		LV A		LVI A		LVII A		LVIII A		LIX A		LX A		LXI A		LXII A		LXIII A		LXIV A		LXV A		LXVI A		LXVII A		LXVIII A		LXIX A		LXX A		LXXI A		LXXII A		LXXIII A		LXXIV A		LXXV A		LXXVI A		LXXVII A		LXXVIII A		LXXIX A		LXXX A		LXXXI A		LXXXII A		LXXXIII A		LXXXIV A		LXXXV A		LXXXVI A		LXXXVII A		LXXXVIII A		LXXXIX A		LXXXX A		LXXXXI A		LXXXXII A		LXXXXIII A		LXXXXIV A		LXXXXV A		LXXXXVI A		LXXXXVII A		LXXXXVIII A		LXXXXIX A		LXXXXX A		LXXXXXI A		LXXXXXII A		LXXXXXIII A		LXXXXXIV A		LXXXXXV A		LXXXXXVI A		LXXXXXVII A		LXXXXXVIII A		LXXXXXIX A		LXXXXXX A		LXXXXXXI A		LXXXXXXII A		LXXXXXXIII A		LXXXXXXIV A		LXXXXXXV A		LXXXXXXVI A		LXXXXXXVII A		LXXXXXXVIII A		LXXXXXXIX A		LXXXXXXX A		LXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXXXXXII A		LXXXXXXXIII A		LXXXXXXXIV A		LXXXXXXXV A		LXXXXXXXVI A		LXXXXXXXVII A		LXXXXXXXVIII A		LXXXXXXXIX A		LXXXXXXXX A		LXXXXXXXXI A		LXXXX	

材料的分类

用途：结构材料（受力，承载）

功能材料（半导体，超导体，以及光、电、声、磁、应力转换，等）

属性：金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料

物理形态：晶体材料、非晶态材料和纳米材料

几何形态：三维材料、二维材料、一维材料和零维材料

发展：传统材料（钢铁，铜，铝，水泥，塑料，陶瓷，...）

新材料（金属间化合物，高温超导，非晶态合金，纳米材料，...）



材料的分类

材料按化学组成（或基本组成）分类

根据材料的性能分类

材料按服役的领域来分类

材料按结晶状态分类:变形（压力加工用合金）、铸造合金、轴承合金、印刷合金、硬质合金、焊料、中间合金、金属粉末等。

材料按材料的尺寸分类:板、条、带、箔、管、棒、线、型等品种。



材料的分类

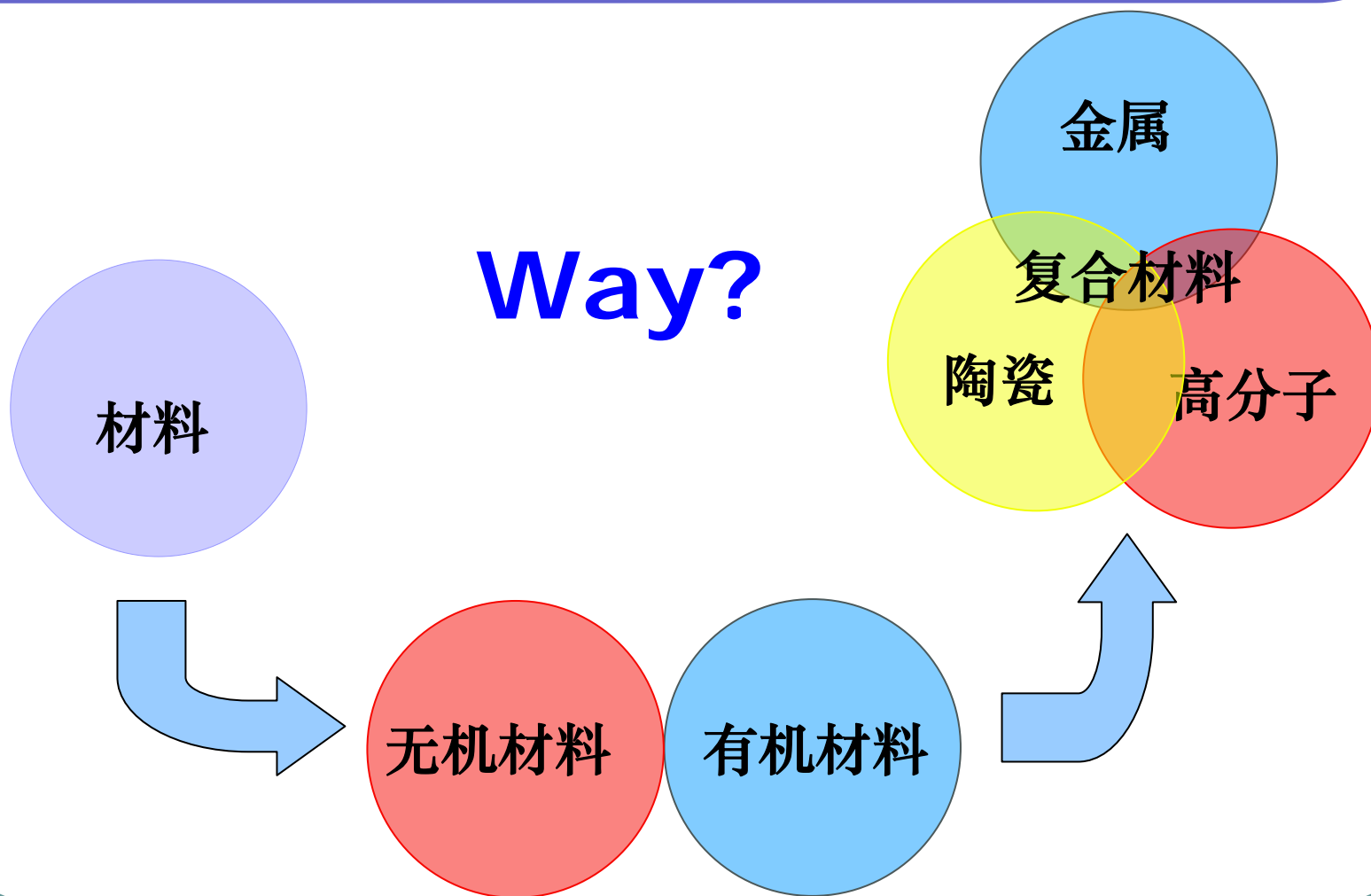
按物理性质可分为：导电材料、绝缘材料、半导体材料、磁性材料、透光材料、高强度材料、高温材料、超硬材料等。

按物理效应分为：压电材料、热电材料、铁电材料、非线性光学材料、磁光材料、电光材料、声光材料、激光材料等。

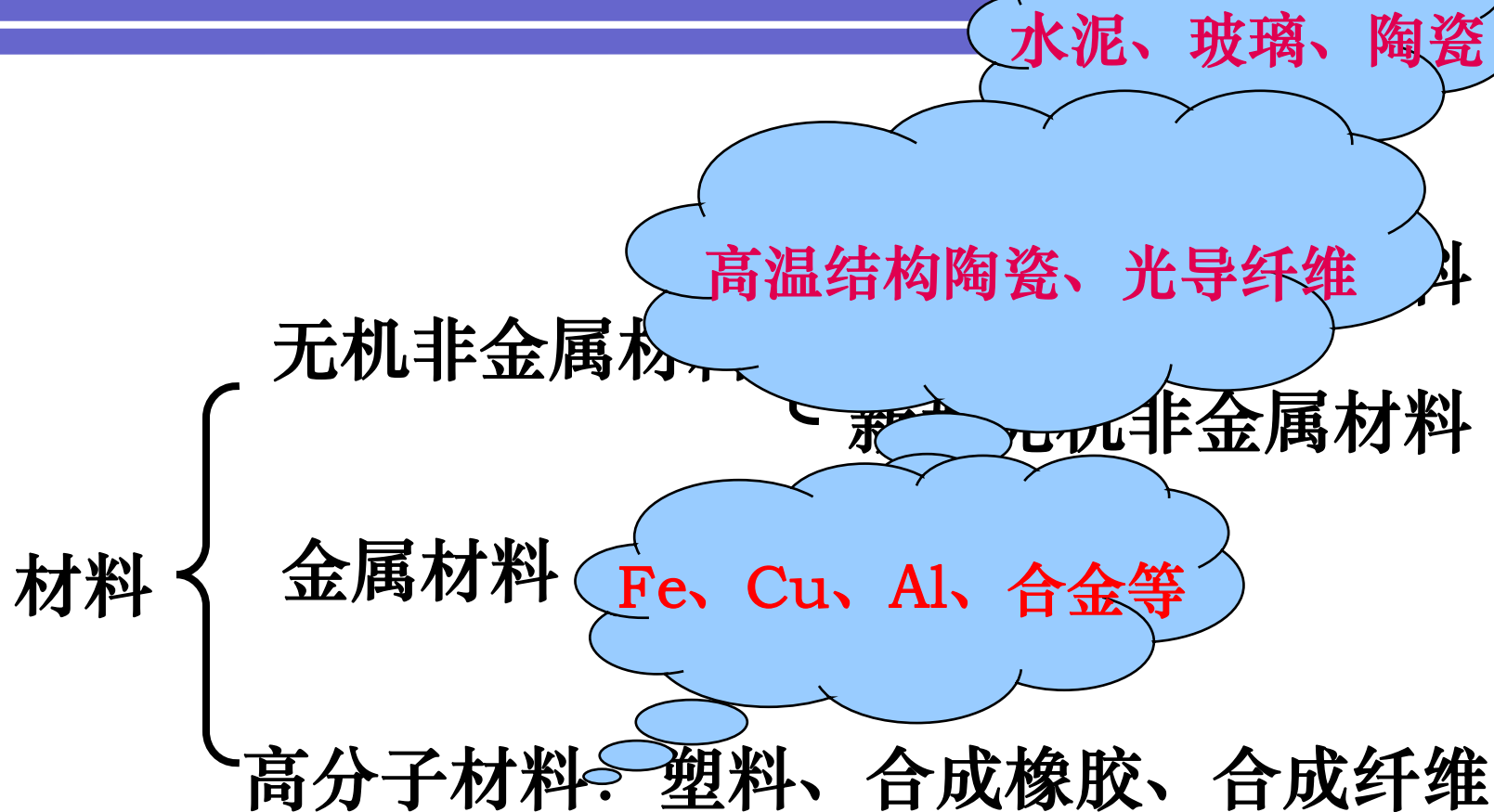
●按用途分为：电子材料、电工材料、光学材料、感光材料、耐酸材料、研磨材料、耐火材料、建筑材料、结构材料、包装材料等。



材料的分类



材料的分类和特点



分类准则

- 按化学结构特点——材料的键合方式

- **离子键** (Ion bond)

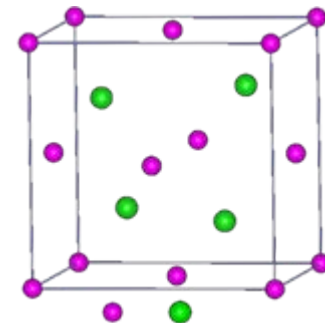
- 结合能比较高
- 没有方向性。

- **共价键** (covalent bond)

- 结合能的差别甚大
- 具有方向性

- **金属键** (Metallic bond)

- 正离子浸浴在负电子气中，金属键没有方向性。
- 在外加电压作用下，金属内的电子容易移动。
- 在外加应力作用下，金属内的原子容易移动。

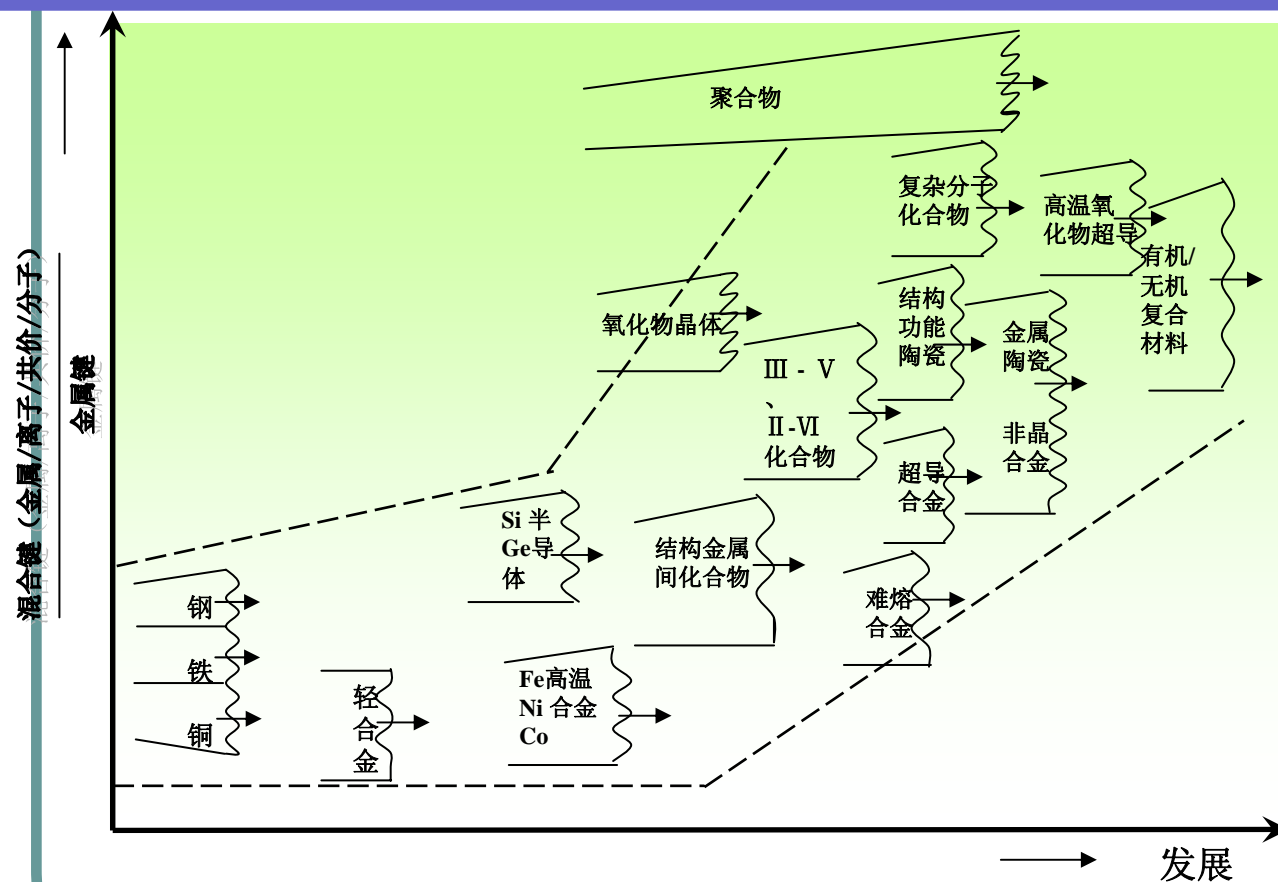


What? 各类材料的性能特点

- **金属材料——主要为金属键。**
 - 热和电的良导体
 - 具有良好的强度与延展性以及金属光泽
- **陶瓷材料——通常为离子键或共价键。**
 - 绝缘体而且比较耐热。
- **高分子材料——通常为共价键、分子键和氢键，以共价键为主。**
 - 分子结构都非常巨大
 - 通常密度较低，在高温下不稳定。
- **复合材料——由多种材料复合而成。**



材料与键合特性



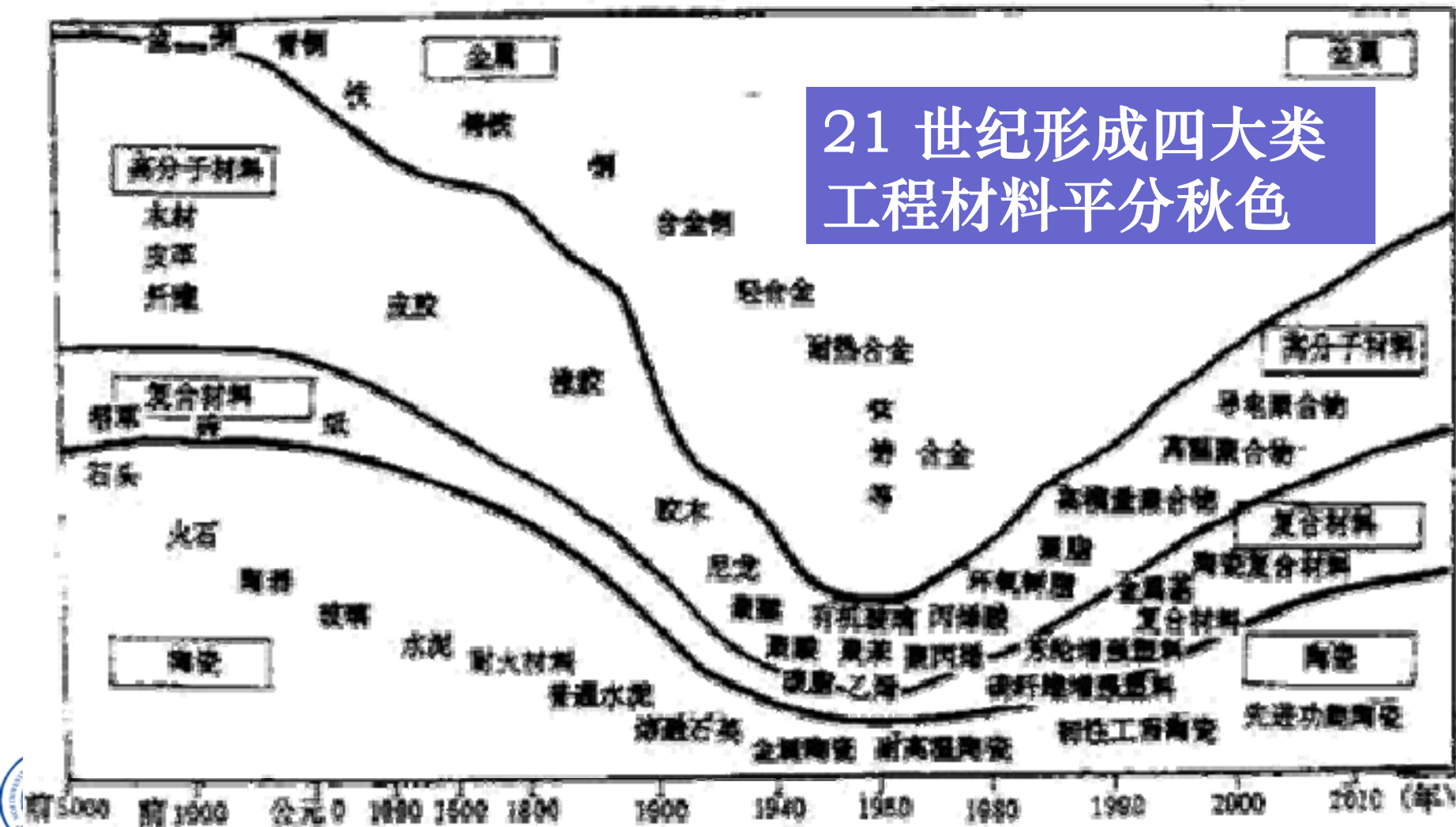
由金属键向混合键，简单立方晶体结构向复杂晶体结构及复杂分子结构演进，从而决定或影响了材料的制备/加工、组织、力学和功能性能。

说明：着色愈浅表示金属键特性愈强。

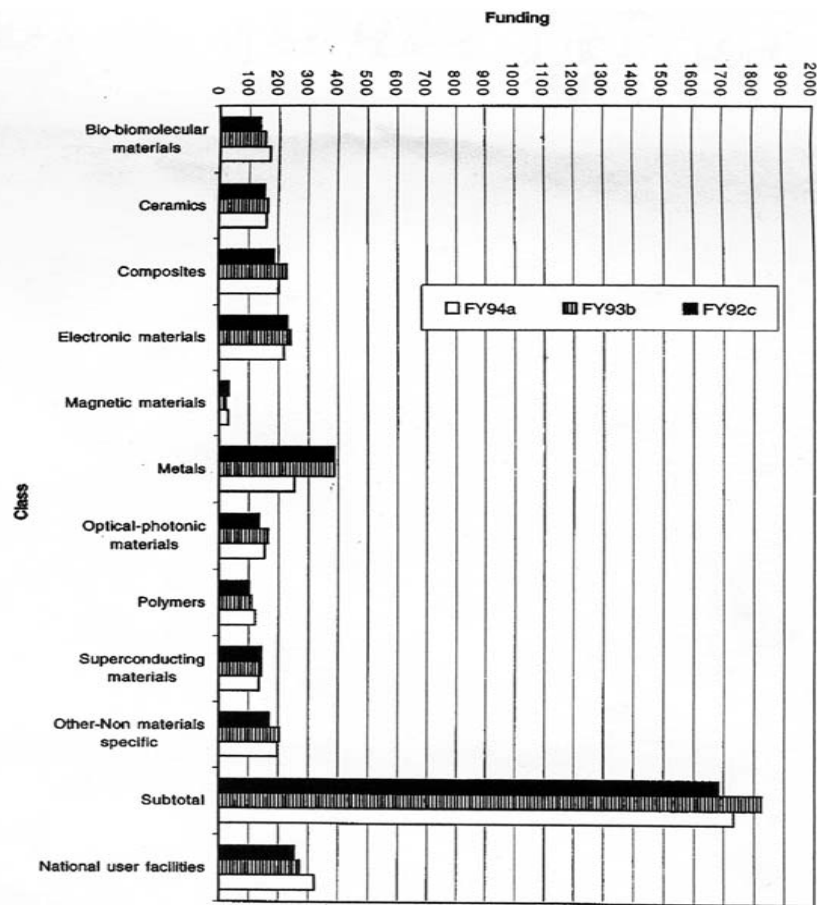


四大类工程材料

21 世纪形成四大类
工程材料平分秋色



90年代美国各类材料研究与发展(R&D)的预算



Federal R&D budget by materials class, *US \$ millions.

✦金属材料与磁性材料约为4亿

✦其他各类材料约为1至2亿

✦金属材料占预算约1/4

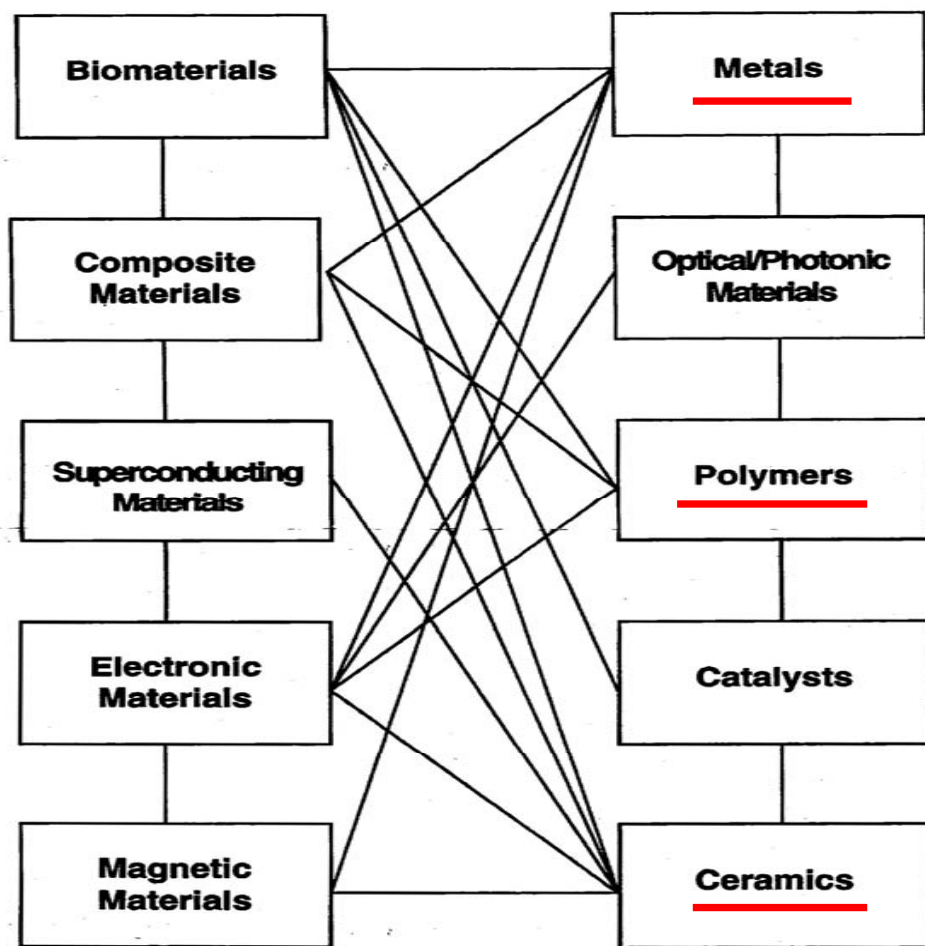
✦其他材料约占3/4

✦既要重视金属材料的研究

✦更要重视非金属材料的研究



金属、高分子、陶瓷为基础的十类材料



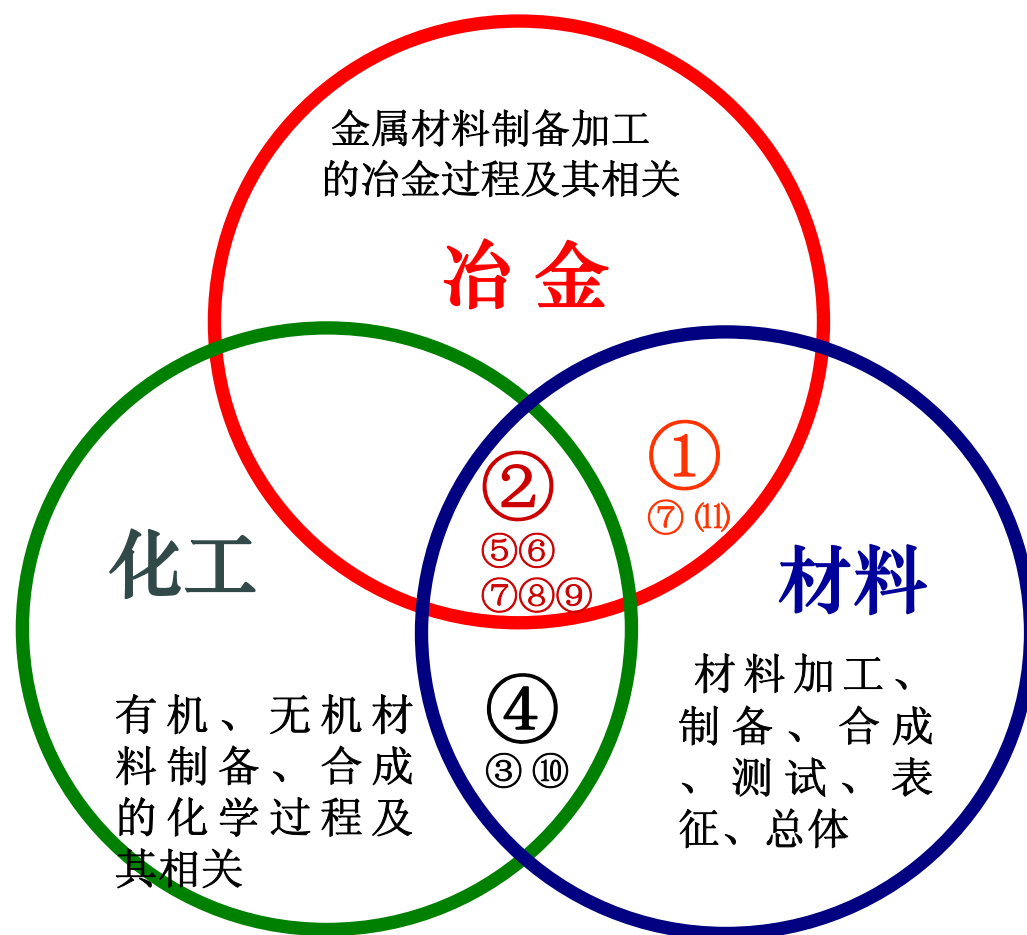
Interrelationships among materials categories (from Reference 2).

美英材料学家把材料分为十类，以金属、高分子与陶瓷为基础提供各类材料领域。

材料间有密切联系和共性基础。



材料、冶金、化工的关联



- ①金属结构材料
- ②陶瓷结构材料
- ③碳/碳结构材料
- ④高分子结构材料
- ⑤超导材料
- ⑥生物材料
- ⑦磁性材料
- ⑧光/声材料
- ⑨电子材料
- ⑩催化材料
- (11)机电材料



元素在地壳中的分布

自然界中元素114种，天然 90 多种，人工合成 20 多种。10种元素在地壳中的分布占99%

	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti
质量分数%	48.6	26.3	7.73	4.75	3.45	2.74	2.47	2.00	0.76	0.42
原子分数%	53.8	18.2	5.55	1.64	1.67	2.26	0.80	1.60	13.5	0.16

我国Zn、Sb、Li、B居世界第一；Sn、Pb、Hg、Fe、Mn、Cu、Ni、Ti、S、P等储量居世界前列。稀土元素储量占世界的40%。W(?)



金属资源还能开采多久？

	储量 (10^6t)	可用年数	再生率(%)
Fe	1×10^6	109	31.7
Al	1170	35	16.9
Cu	308	24	40.9
Zn	123	18	21.2
Mo	5.4	36	
Ag	0.2	14	41.0
Cr	775	112	
Ti	147	51	

金属资源日渐减少，如何解决这一难题呢？



金属

已知的元素109种，22种非金属，**87种为金属**。在22种非金属中，有5种准金属（B、Si、As、Se、Te），在金属中Ge、Sb、Po也是准金属，严格说，金属有84种。

长周期表的右侧，B向右下方画线延伸到砹（At）的斜线，将元素分为金属和非金属两部分，**斜线的右上方大部分是非金属，斜线左下方为金属，斜线附近为准金属**。



金属材料

- 金属材料是由化学元素周期表中的金属元素组成的材料。
- 可分为由一种金属元素构成的单质（纯金属）；由两种或两种以上的金属元素或金属与非金属元素构成的合金。
- 合金又可分为固溶体和金属间化合物。



化學元素週期表

原子序
↓
元素中文名稱
↓
說明：
↓
元素符號
↓
原子量

氣體-藍色
惰性氣體-綠色
金屬固體-黃色
非金屬固體-紫色
液體-白色
人造元素-橘色

金屬												非金屬					VIIIA				
IA												IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A
1	1 氫 H 1.008																2 氦 He 4.00				
2	3 鋰 Li 6.94		4 鈹 Be 9.01												5 硼 10.81	6 碳 C 12.01	7 氮 N 14.01	8 氧 O 16.00	9 氟 F 19.00	10 氖 Ne 20.2	
3	11 鈉 Na 22.99		12 鎂 Mg 24.31		過渡元素										13 鋁 Al 26.98	14 矽 Si 28.1	15 磷 P 31.0	16 硫 S 32.1	17 氯 Cl 35.5	18 氬 Ar 39.9	
4	19 鉀 K 39.1		20 鈣 Ca 24.31		21 鈦 Sc 45.0	22 鈦 Ti 47.9	23 鈦 Sc 50.9	24 鉻 Cr 52.0	25 錳 Mn 54.9	26 鐵 Fe 55.9	27 鈷 Co 58.9	28 鎳 Ni 58.7	29 銅 Cu 63.5	30 鋅 Zn 65.4	31 鎵 Ga 69.7	32 鍺 Ge 72.6	33 砷 As 74.9	34 硒 Se 79.0	35 溴 Br 79.9	36 氪 Kr 83.3	
5	37 鉀 Rb 85.5		38 銣 Sr 87.6		39 鈦 Y 88.9	40 鈦 Zr 91.2	41 鈦 Nb 92.9	42 鈦 Mo 95.9	43 鈦 Tc (99)	44 鈦 Ru 101.1	45 鈦 Rh 102.9	46 鈦 Pd 106.4	47 鈦 Ag 107.9	48 鈦 Cd 112.4	49 鈦 In 114.8	50 鈦 Sn 118.7	51 鈦 Sb 121.8	52 鈦 Te 127.6	53 鈦 I 126.9	54 鈦 Xe 131.3	
6	55 銣 Cs 132.9		56 銣 Ba 137.3		57-71 鈦系元素	72 鈦 Hf 178.5	73 鈦 Ta 180.9	74 鈦 W 183.9	75 鈦 Re 186.2	76 鈦 Os 190.2	77 鈦 Ir 192.2	78 鈦 Pt 195.1	79 鈦 Au 197.0	80 鈦 Hg 200.6	81 鈦 Tl 204.4	82 鈦 Pb 207.2	83 鈦 Bi 209.0	84 鈦 Po (210)	85 鈦 At (210)	86 鈦 Rn (222)	
7	87 鈦 Fr (223)		88 鈦 Ra (226)		89-103 鈦系元素	104 鈦 Unq (261)	105 鈦 Unp (262)	106 鈦 Unh (263)	107 鈦 Uns (262)	108 鈦 Uno (265)	109 鈦 Une (266)										

銣系元素

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
銣 La 138.9	銣 Ce 140.1	銣 Pr 140.9	銣 Nd 144.2	銣 Pm (147)	銣 Sm 150.4	銣 Eu 152.0	銣 Gd 157.3	銣 Tb 158.9	銣 Dy 162.5	銣 Ho 164.9	銣 Er 167.3	銣 Tm 168.9	銣 Yb 173.0	銣 Lu 175.0

銣系元素

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
銣 Ac (227)	銣 Th 232.0	銣 Pa (231)	銣 U 238.0	銣 Np (237)	銣 Pu (242)	銣 Am (243)	銣 Cm (247)	銣 Bk (247)	銣 Cf (251)	銣 Es (254)	銣 Fm (253)	銣 Md (256)	銣 No (254)	銣 Lr (257)

元素周期表

族 周期	元素周期表																0	电子层	电子数							
1	1 H 氢 1s ¹ 1.008																	2 He 氦 1s ² 4.003	K	2						
2	3 Li 锂 2s ¹ 6.941	4 Be 铍 2s ² 9.012																	5 B 硼 2s ² 2p ¹ 10.81	6 C 碳 2s ² 2p ² 12.01	7 N 氮 2s ² 2p ³ 14.01	8 O 氧 2s ² 2p ⁴ 16.00	9 F 氟 2s ² 2p ⁵ 19.00	10 Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 3s ¹ 22.99	12 Mg 镁 3s ² 24.31	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII				I B	II B	13 Al 铝 3s ² 3p ¹ 26.98	14 Si 硅 3s ² 3p ² 28.09	15 P 磷 3s ² 3p ³ 30.97	16 S 硫 3s ² 3p ⁴ 32.07	17 Cl 氯 3s ² 3p ⁵ 35.45	18 Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.95	M L K	8 8 2					
4	19 K 钾 4s ¹ 39.10	20 Ca 钙 4s ² 40.08	21 Sc 钪 3d ¹ 4s ² 44.96	22 Ti 钛 3d ² 4s ² 47.87	23 V 钒 3d ³ 4s ² 50.94	24 Cr 铬 3d ⁵ 4s ¹ 52.00	25 Mn 锰 3d ⁵ 4s ² 54.94	26 Fe 铁 3d ⁶ 4s ² 55.85	27 Co 钴 3d ⁷ 4s ² 58.93	28 Ni 镍 3d ⁸ 4s ² 58.69	29 Cu 铜 3d ¹⁰ 4s ¹ 63.55	30 Zn 锌 3d ¹⁰ 4s ² 65.39	31 Ga 镓 4s ² 4p ¹ 69.72	32 Ge 锗 4s ² 4p ² 72.61	33 As 砷 4s ² 4p ³ 74.92	34 Se 硒 4s ² 4p ⁴ 78.96	35 Br 溴 4s ² 4p ⁵ 79.90	36 Kr 氪 4s ² 4p ⁶ 83.80	N M L K	8 18 8 2						
5	37 Rb 铷 5s ¹ 85.47	38 Sr 锶 5s ² 87.62	39 Y 钇 4d ¹ 5s ² 88.91	40 Zr 锆 4d ² 5s ² 91.22	41 Nb 铌 4d ⁴ 5s ¹ 92.91	42 Mo 钼 4d ⁵ 5s ¹ 95.94	43 Tc 锝 4d ⁵ 5s ² [99]	44 Ru 钌 4d ⁷ 5s ¹ 101.1	45 Rh 铑 4d ⁸ 5s ¹ 102.9	46 Pd 钯 4d ¹⁰ 106.4	47 Ag 银 4d ¹⁰ 5s ¹ 107.9	48 Cd 镉 4d ¹⁰ 5s ² 112.4	49 In 铟 5s ² 5p ¹ 114.8	50 Sn 锡 5s ² 5p ² 118.7	51 Sb 锑 5s ² 5p ³ 121.8	52 Te 碲 5s ² 5p ⁴ 127.6	53 I 碘 5s ² 5p ⁵ 126.9	54 Xe 氙 5s ² 5p ⁶ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2						
6	55 Cs 铯 6s ¹ 132.9	56 Ba 钡 6s ² 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 5d ² 6s ² 178.5	73 Ta 钽 5d ³ 6s ² 180.9	74 W 钨 5d ⁴ 6s ² 183.8	75 Re 铼 5d ⁵ 6s ² 186.2	76 Os 锇 5d ⁶ 6s ² 190.2	77 Ir 铱 5d ⁷ 6s ² 192.2	78 Pt 铂 5d ⁹ 6s ¹ 195.1	79 Au 金 5d ¹⁰ 6s ¹ 197.0	80 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.6	81 Tl 铊 6s ² 6p ¹ 204.4	82 Pb 铅 6s ² 6p ² 207.2	83 Bi 铋 6s ² 6p ³ 209.0	84 Po 钋 6s ² 6p ⁴ [209]	85 At 砹 6s ² 6p ⁵ [210]	86 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ [222]	P O N M L K	8 18 32 18 8 2						
7	87 Fr 钫 7s ¹ [223]	88 Ra 镭 7s ² 226.0	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭇* (6d ² 7s ²) [261]	105 Ha 𨭉* (6d ³ 7s ²) [262]	106 * (6d ⁴ 7s ²) [263]	107 * (6d ⁵ 7s ²) [262]	108 * (6d ⁶ 7s ²) [265]	109 * (6d ⁷ 7s ²) [266]																	
镧系	57 La 镧 5d ¹ 6s ² 138.9	58 Ce 铈 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.1	59 Pr 镨 4f ³ 6s ² 140.9	60 Nd 钕 4f ⁴ 6s ² 144.2	61 Pm 钷 4f ⁵ 6s ² [147]	62 Sm 钐 4f ⁶ 6s ² 150.4	63 Eu 铕 4f ⁷ 6s ² 152.0	64 Gd 钆 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157.3	65 Tb 铽 4f ⁹ 6s ² 158.9	66 Dy 镝 4f ¹⁰ 6s ² 162.5	67 Ho 铈 4f ¹¹ 6s ² 164.9	68 Er 铒 4f ¹² 6s ² 167.3	69 Tm 铥 4f ¹³ 6s ² 168.9	70 Yb 镱 4f ¹⁴ 6s ² 173.0	71 Lu 镥 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 175.0											
锕系	89 Ac 锕 6d ¹ 7s ² 227.0	90 Th 钍 6d ² 7s ² 232.0	91 Pa 镤 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.0	92 U 铀 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.0	93 Np 镎 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 237.0	94 Pu 钚 5f ⁶ 7s ² [244]	95 Am 镅* 5f ⁷ 7s ² [243]	96 Cm 锔* 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² [247]	97 Bk 锫* 5f ⁹ 7s ² [247]	98 Cf 锿* 5f ¹⁰ 7s ² [251]	99 Es 镱* 5f ¹¹ 7s ² [252]	100 Fm 镆* 5f ¹² 7s ² [257]	101 Md 钔* (5f ¹³ 7s ²) [258]	102 No 镎* (5f ¹⁴ 7s ²) [259]	103 Lr 铹* (5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²) [260]											

原子序数

元素符号，红色指放射性元素

元素名称注*的是人造元素

外围电子层排布，括号指可能的电子层排布

相对原子质量

非金属

金属

过渡元素

注：

1. 相对原子质量录自1995年国际原子量表，并全部取4位有效数字。

2. 相对原子质量加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数。

注：
1. 相对原子质量
录自1995年国际原子
量表，并全部取4位
有效数字。
2. 相对原子质量
加括号的为放射性元
素的半衰期最长的同
位素的质量数。

金属通常分为两大类



具有独特的性能和功能，如半导体功能、形状记忆功能、介电功能、光，磁、热、化学和核功能等。



有色金属的分类

轻金属 $\rho < 4.5\text{g/cm}^3$ 如Al、Mg、K、Na、Ca等。

重金属 $\rho > 4.5\text{g/cm}^3$ 如Cu、Zn、Ni、Sn、Pb、Co等。

贵金属 Au、Ag、Pt、Rh（铑）、Cd（镉）等。

稀有金属 相对稀少或产量较少Ti、W、V、Nb、Mo等。

放射性金属 如镭（Ra）、铀（U）、钍（Th）等。

半金属 介于金属与非金属之间的元素，如硅、锗、硼



1 轻有色金属

指密度 $< 4.5\text{g/cm}^{-3}$ 的有色金属

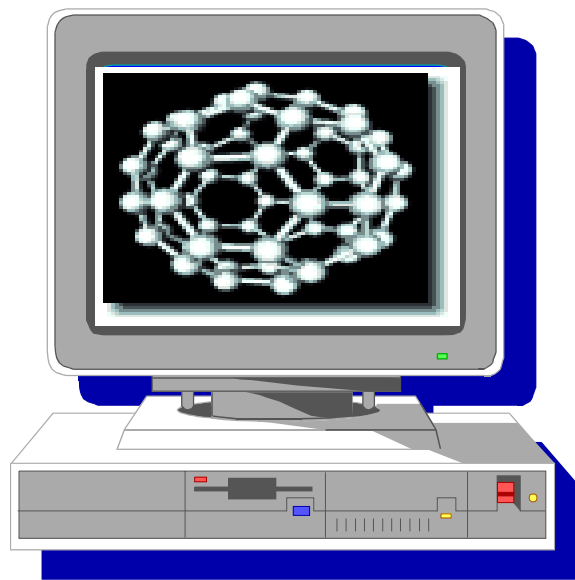
包括：K、Na、Ca、Mg、Al、Sr、Ba。

特点：密度小为0.53 — 4.5，化学性质活泼，与氧、硫、碳和卤素的化合物都相当稳定。



2 重有色金属

指密度 $> 4.5\text{g}/\text{cm}^{-3}$ 的有色金属
包括：Cu、Ni、Sn、Pb、Cd、Hg、
Co、Bi等，大多数易形成配合
物。



3 贵金属

- 包括：金、银和铂族- 钨、铼、铂、钌、铑、钯。
- 特点：
 - (1) 化学性质稳定；
 - (2) 密度大： $10.4 - 22.4 \text{ g / Cm}^{-3}$
 - (3) 熔点高： $1200 - 3300^{\circ}\text{K}$
- 由于它们在地壳中含量少，开采和提取比较困难，价格贵，称为贵金属。



4 准金属

- 指性质介于金属与非金属间的元素。
- 包括：B、Si、Se、Te(碲)、As、Ge、Sb、Po。
- 它们在周期表中B → At (砹) 这条斜线附近，常称为对角线。



5 稀有金属

- 在自然界含量少或分布稀疏、发现晚，难提取或制备应用较晚的金属。
- 包括：锂、铷、铯、铍、钨、钼；钒、铌；钛、钎；镓、铟、铊、锗和稀土元素（即周期表中第三副族中的钪、钇和镧系元素共17种）以及人造超铀元素等。

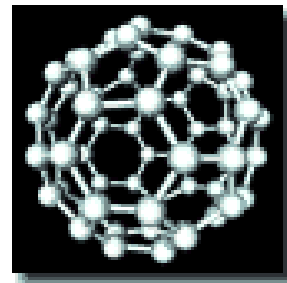


按用途、形状分类

按用途分类：变形（压力加工用合金）、铸造合金、轴承合金、印刷合金、硬质合金、焊料、中间合金、金属粉末等。

按形状分类：板、条、带、箔、管、棒、线、型等品种。



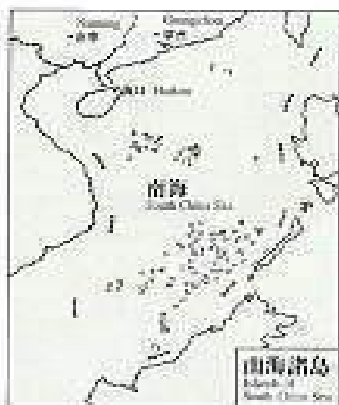


第二节 资源



铁矿资源的分布

北方



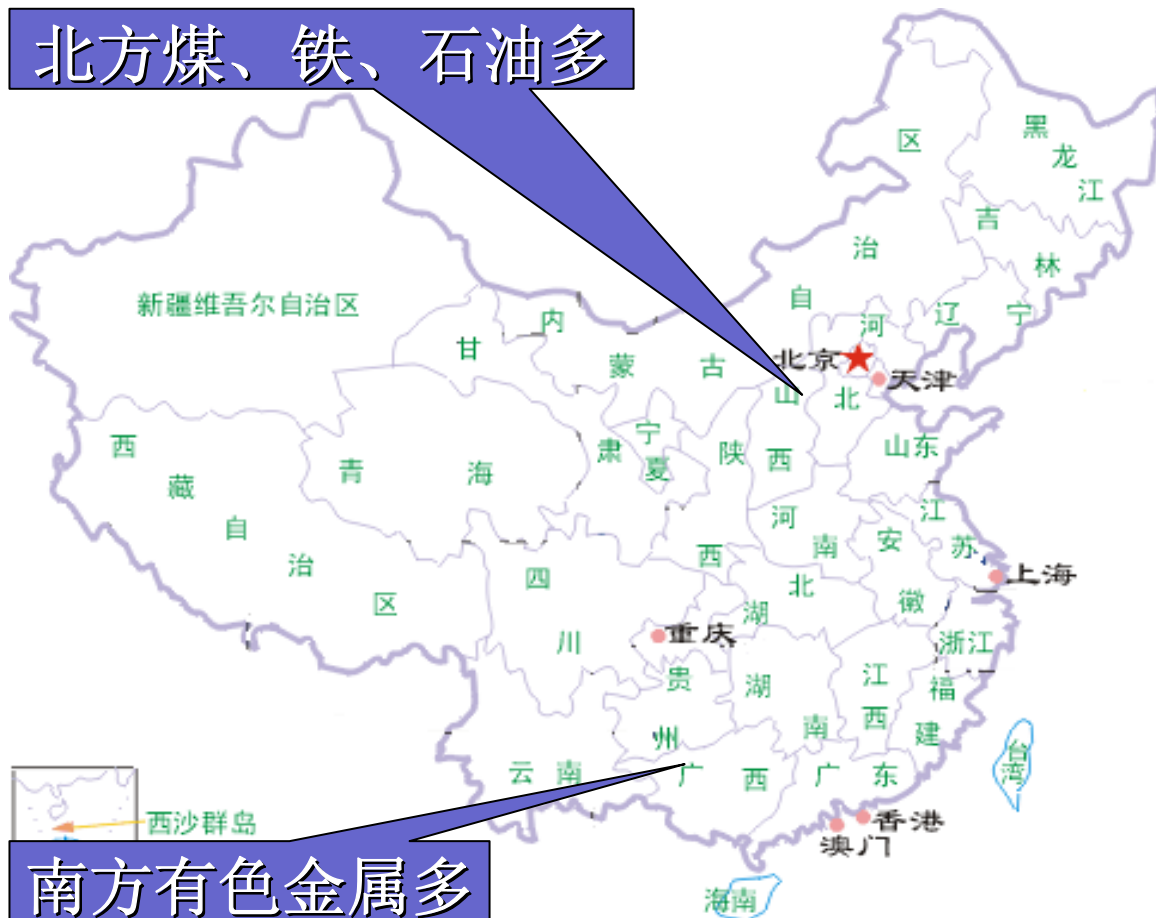
有色金属分布

南方



我国的矿产资源分布

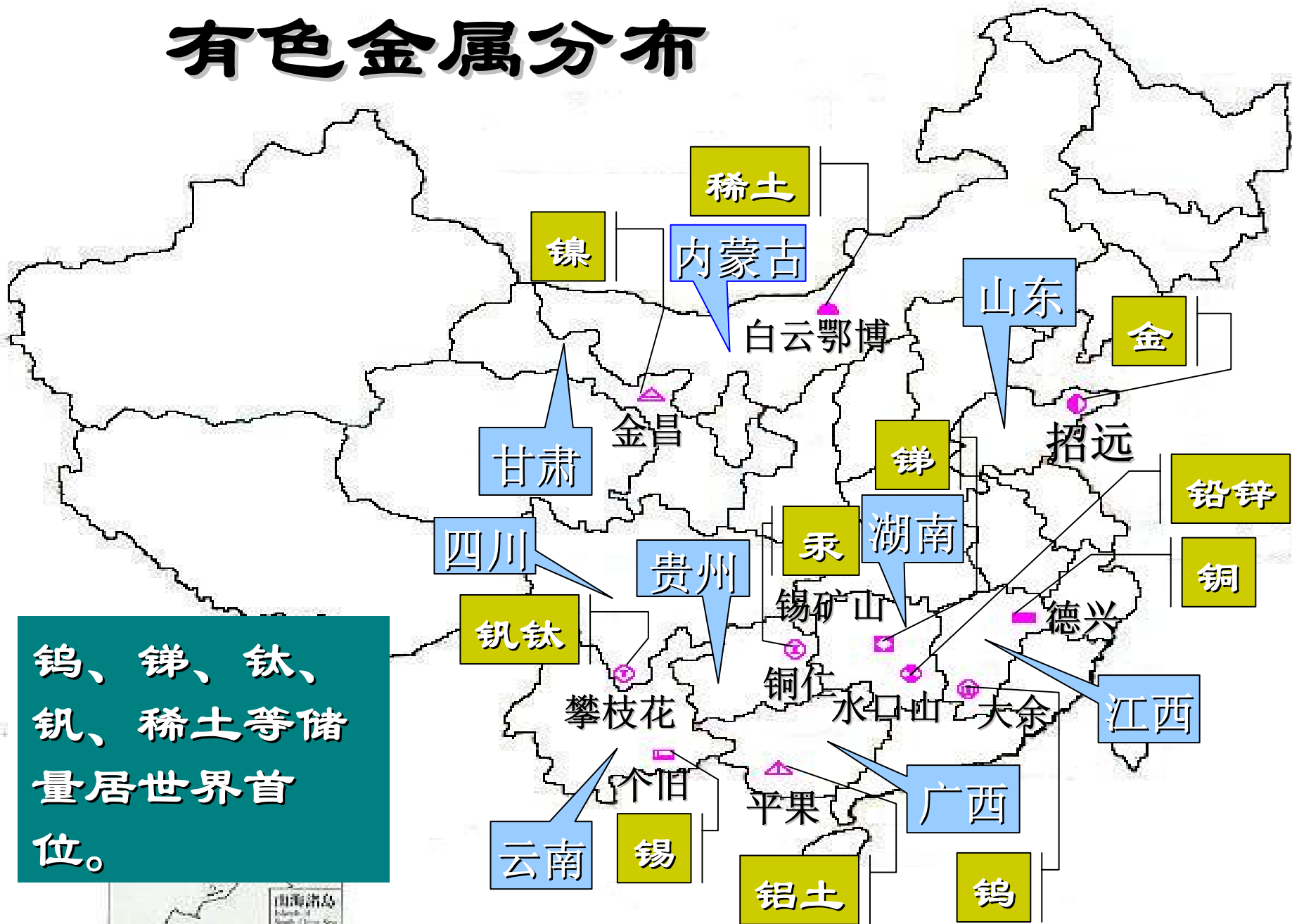
我国矿产资源相对集中，有利于规模开采，也造成资源的流通运输负担重。



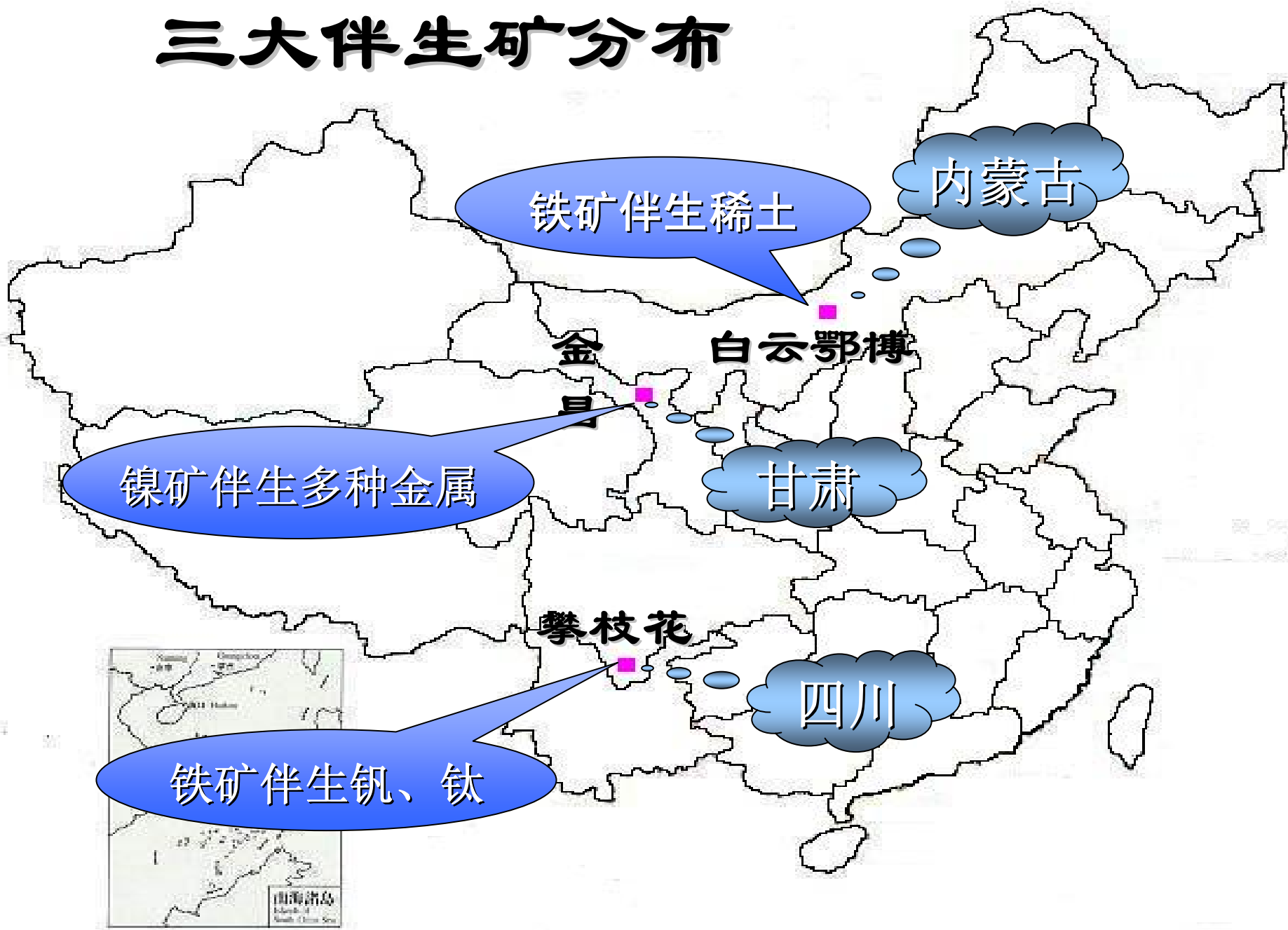
铁矿资源分布



有色金属分布



三大伴生矿分布



利用矿产资源 存在的主要问题

自然原因

贫矿多，富矿少，
加重开采运输负担
和分选冶炼困难。

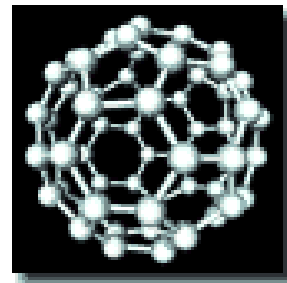
人为原因

乱采滥挖，破坏环
境，浪费严重。

合理利用矿产资
源，提高矿产资
源的经济效益。

研究、利用新材
料，代替金属矿
产材料。

对策

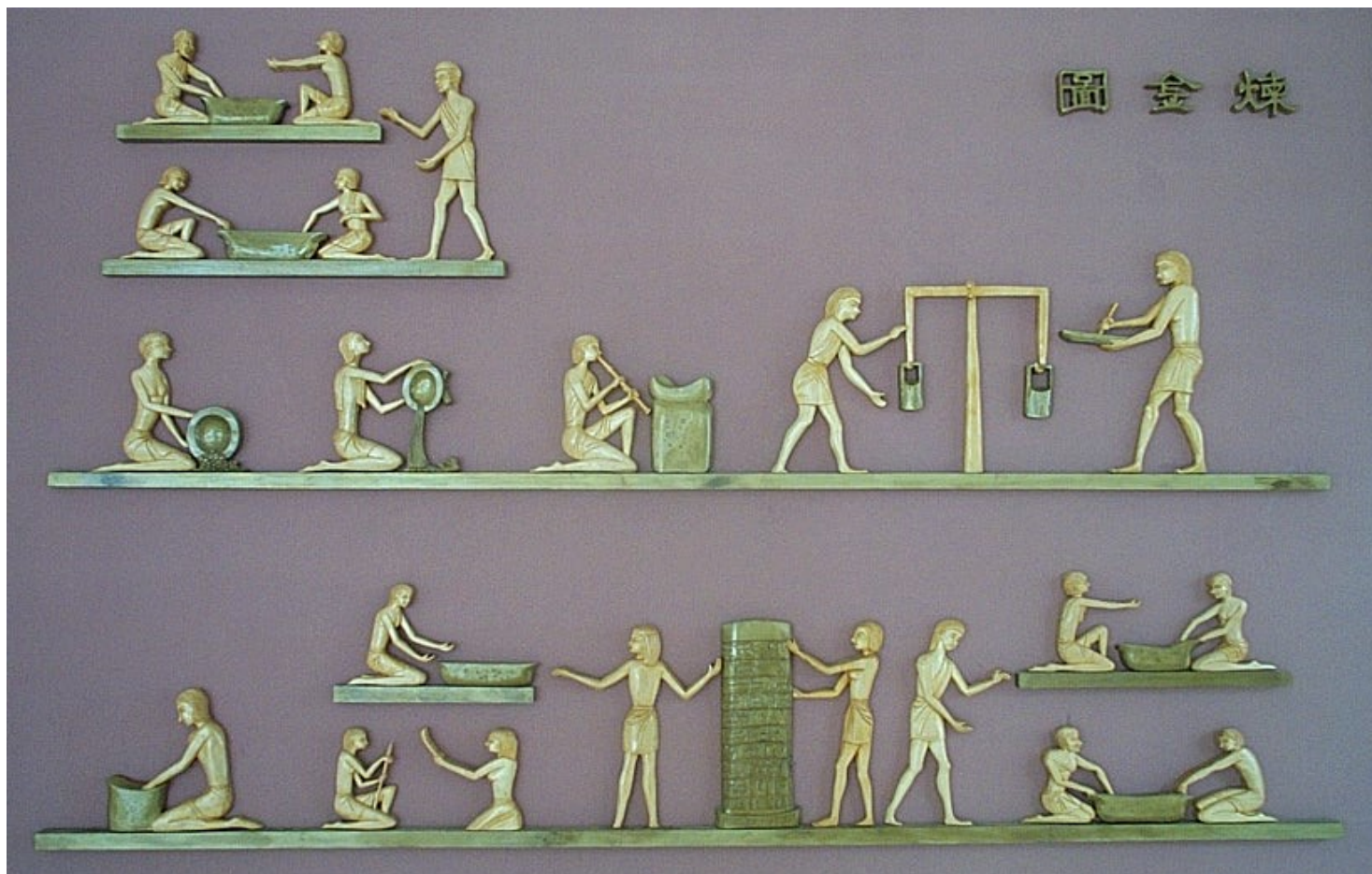


第三节、冶炼金属的方法

冶金常识的介绍



冶炼



一、金属冶炼

自然界中的金属大都以化合态存在

用化学的方法把化合态的金属变成游离态

要考虑的问题



矿石富集

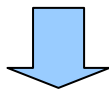
合适的冶炼方法

如何精炼

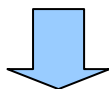


金属冶炼的一般步骤

矿石的富集——除去矿石中的杂质，提高有用成份的含量。



冶炼——利用氧化还原反应的原理，在一定条件下，把矿石中的金属阳离子还原成金属单质



精炼——采用一定方法，提纯金属。



金属冶炼的实质和方法

实质：金属阳离子 + 电子 \longrightarrow 金属原子

方法：由于金属活动性的不同，其金属阳离子的得电子能力也各不相同，采用的方法不同。



冶炼方法的选择

Na	电解法
Mg	电解法
Al	电解法
Fe	热还原法
Cu	热还原法 电解法
Hg	热分解、热还原
Au Ag	氰化法（湿法）、电解法、热分解法

电解法

热还原法

热分解法

K
 Ca
 Na
 Mg
 Al
 Zn
 Fe
 Sn
 Pb
 H
 Cu
 Hg
 Ag
 Pt
 Au₄₃



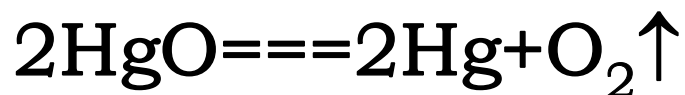
工业上冶炼金属的一般方法

	IA																		0			
1	1 H 氢	IIA										IIIA						IVA	VA	VIA	VIIA	8 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍											5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖				
3	11 Na 钠	12 Mg 镁	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩				
4	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪				
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙				
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡				
7	1. 电解法		2. 电解法或 活泼金属还原				4. 热分解法						3. 热还原法									

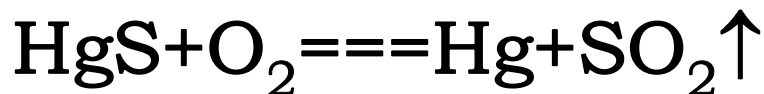


二、热分解法

有一些金属仅用加热矿石的方法就可以得到。在金属活动顺序中，在氢后面的金属其氧化物受热就容易分解，如： HgO 和 Ag_2O 加热发生下列分解反应：

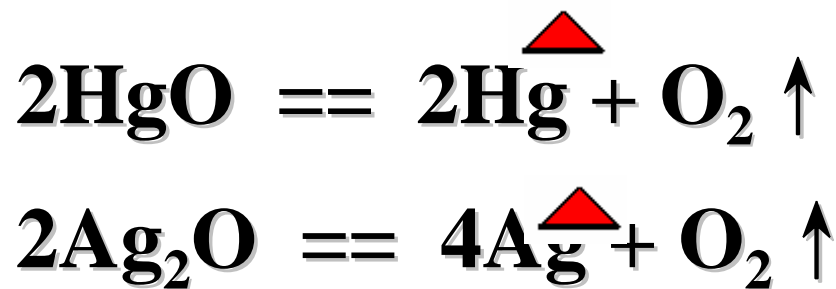


将辰砂(硫化汞)加热也可以得到汞：

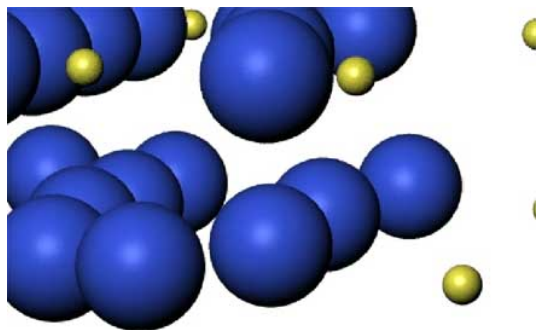


二、热分解法

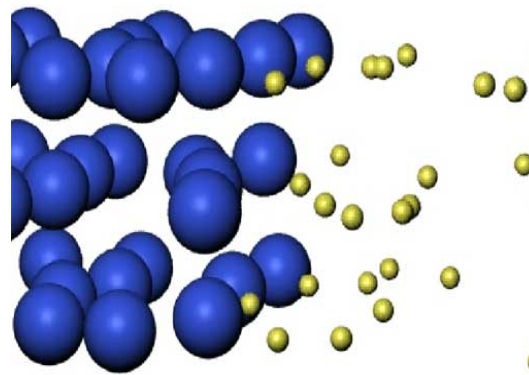
有些不活泼金属仅用热分解法就能制得。在金属活动性顺序表中，位于氢后面的某些金属的氧化物受热就能分解。



二、热分解法

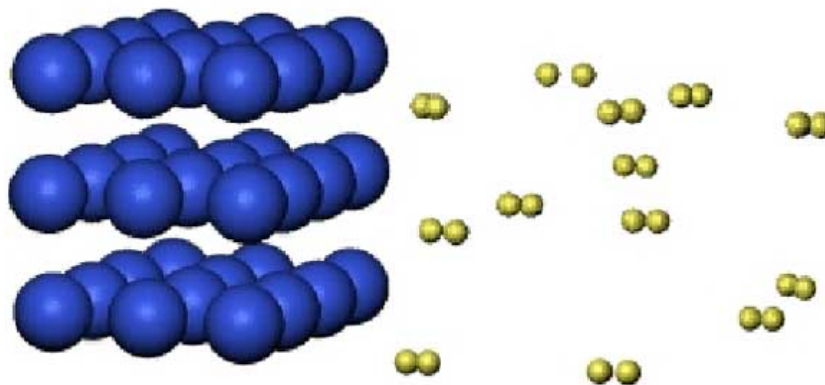


氧化汞



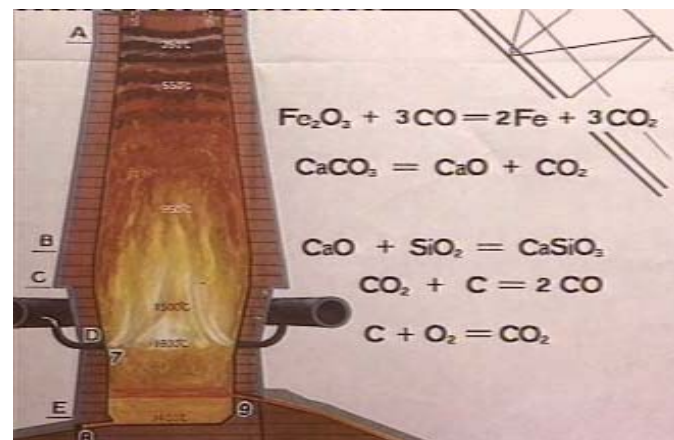
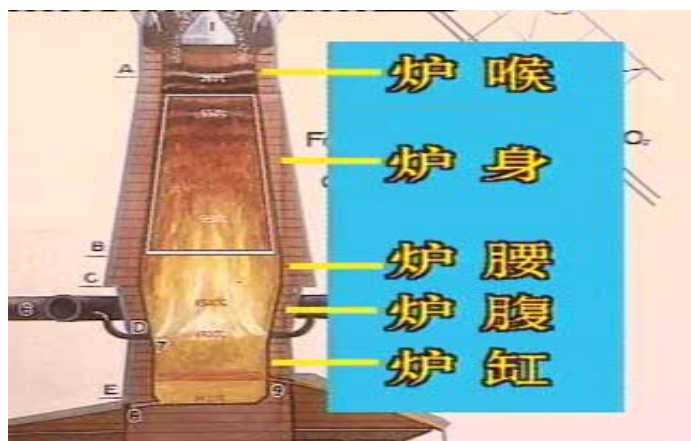
氧化汞分解成氧原子和汞原子

氧化汞成汞和氧分子



三、热还原法

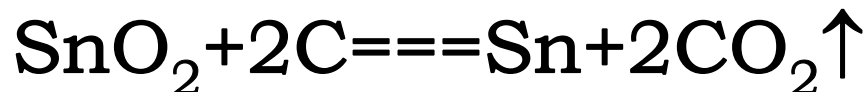
多数金属的冶炼属于热还原法，常用还原剂有焦炭、一氧化碳、氢气和活泼金属等。



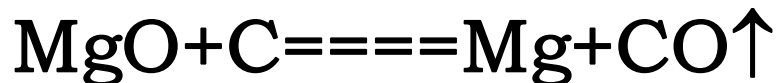
三、热还原法

大量的冶金过程属于这种方法。焦炭、一氧化碳、氢和活泼金属等都是良好的还原剂。

1. 用焦炭作还原剂



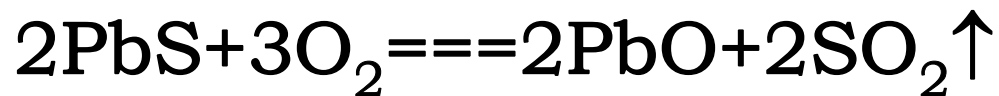
反应若需要高温，常在高炉和电炉中进行。
这种冶炼金属的方法又称为**火法冶金**，例如



三、热还原法

如果矿石主要成分是碳酸盐，也可以用这种方法冶炼。因为一般重金属的碳酸盐受热时都能分解为氧化物，再用焦炭还原。

如矿石是硫化物，那末先在空气中煅烧，使它变成氧化物，再用焦炭还原，如从方铅矿提取铅：



三、热还原法

2. 氢热还原法

工业上要制取不含炭的金属常用氢还原法。

生成热较小的氧化物。例如，氧化铜、氧化铁等，容易被氢还原成金属。

很大生成热的氧化物，例如，氧化铝、氧化镁等，基本上不能被氢还原成金属。用高纯氢和纯的金属氧化物为原料，可以制得很纯的金属。



三、热还原法

3. 金属热还原法（金属置换法）

选择哪一种金属做还原剂，除 $\Delta_r G^\ominus$ 来判断外还要注意下几方面情况；

(1)还原力强；(2)容易处理；(3)不和产品金属生成合金；(4)可以得到高纯度的金属；(5)其它产物容易和生成金属分离；(6)成本尽可能低，等等。



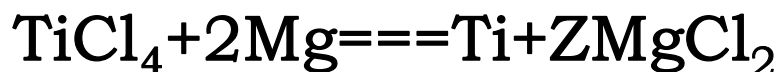
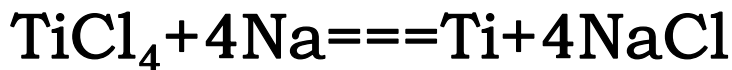
三、热还原法

通常用铝、钙、镁、钠等做还原剂，铝是最常用的还原剂即铝热法。

铝容易和许多金属生成合金。可采用调节反应物配比来尽量使铝完全反应而不残留在生成的金属中。

钙、镁一般不和各种金属生成合金，因此可用作钛、锆、铪、钒、铌、钽等氧化物的还原剂。

有些金属氧化物很稳定，金属难被还原出来，可以用活泼金属还原金属卤化物来制备，如：



四、电解法

排在铝前面的几种活泼金属，不能用一般还原剂使它们从化合物中还原出来。这些金属用电解法制取最适宜，电解是最强的氧化还原手段。

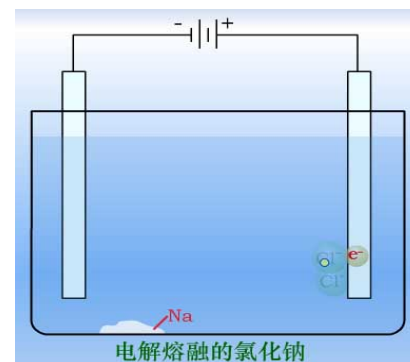
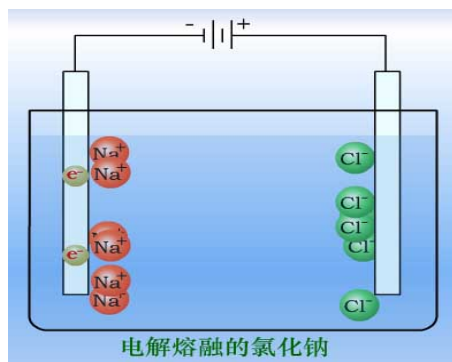
电解法有水溶液电解和熔盐电解法两种。活泼的金属如铝、镁、钙、钠等用熔融化合物电解法制备。

一种金属采用什么提炼方法与它们的化学性质、矿石的类型和经济效果等有关。金属的提炼方法与它们在周期表中的位置大致关系见表。



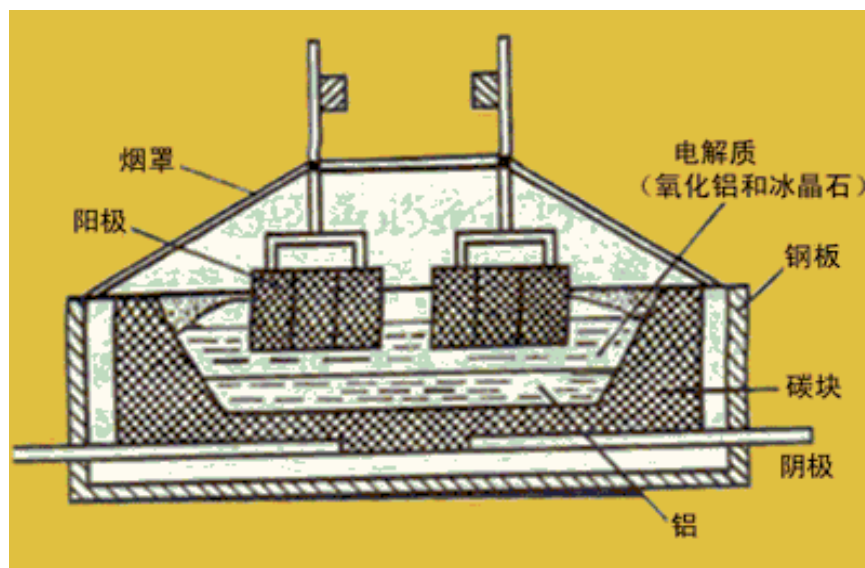
四、电解法

钾、钠、钙、铝等的还原性很强，很容易失去电子，不能用一般的方法和还原剂从化合物中还原出来，只能用**通电分解其熔融盐或氧化物的方法**来冶炼。



五、金属的精炼

1、电解精炼:常用此法精炼提纯的金属有Cu、Au、Pb、Zn、Al等。



冶炼铝的电解槽

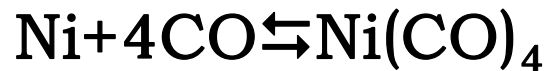


五、金属的精炼

2、气相精炼法

镁、汞、锌、锡等可用直接蒸馏法提纯。例如，粗锡中的锡和所含杂质具有不同的沸点，控制温度在锡的沸点以下，“杂质沸点”以上，可使杂质挥发除去。为了改善蒸馏条件，采用真空蒸馏是很适合的。

羰化法：是提纯金属的一种较新的方法。现以镍为例。羰化法提纯镍是基于镍能与一氧化碳生成易挥发并且也容易分解的一种化合物——四羰基合镍。



碘化物热分解法：可用于提纯少量锆、铪、铍、硼、硅、钛和钨等。



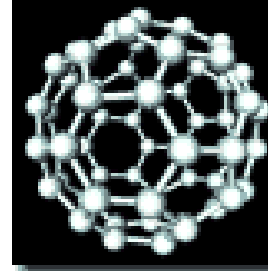
五、金属的精炼

3、区域熔炼

将要提纯的物质放进一个装有移动式加热线圈的套管内，强热熔化一个小区域的物质，形成熔融带。将线圈沿管路缓慢地移动，熔融带便随着它前进。

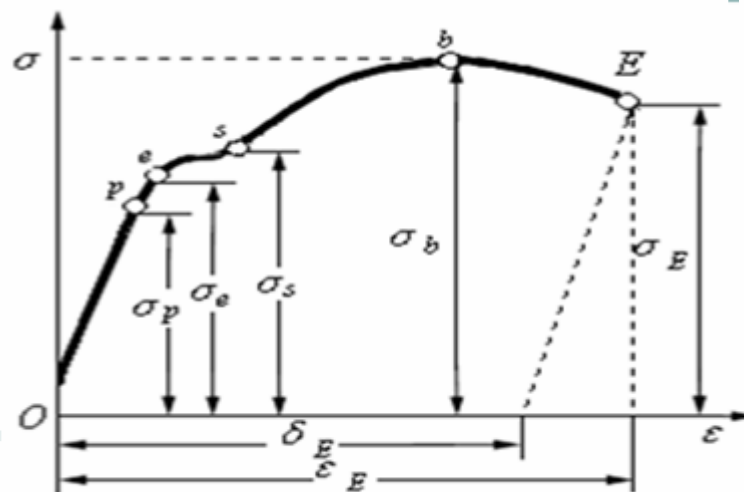
一般混合物的熔点较组成混合物的纯物质的熔点低，因此当线圈移动时，熔融带的末端即有纯物质晶体产生。不纯物则汇集在液相内，随线圈的移动而集中于管子末端，这样便能轻易地将不纯物自样品末端除去。此法常用于制备半导体材料——镓、锗、硅和高熔点金属等。产品中杂质含量可低于 $10^{-10}\%$ 。





第四节、金属的物理性质

金属基本知识的介绍



低碳钢应力—应变图

金属与非金属的比较

金属	非金属
1. 常温时, 除了汞是液体外, 其它金属都是固体	常温时, 除了溴是液体外, 有些是气体, 有些是固体
2. 一般密度比较大	一般密度比较小
3. 有金属光泽	大多没有金属光泽
4. 大多是热及电的良导体, 电阻通常随着温度的增高而增大	大多不是热和电的良导体, 电阻通常随温度的增高而减小
5. 大多具有展性和延性	大多不具有展性和延性
6. 固体金属大多属金属晶体	固体大多属分子型晶体
7. 蒸气分子大多是单原子的	蒸气 (或气体) 分子大多是双原子或多原子的



1、金属光泽

当光线投射到金属表面上时，自由电子吸收所有频率的光，然后很快放出各种频率的光(全反射)，绝大多数金属呈现钢灰色以至银白色光泽。

金显黄色，铜显赤红色，铋为淡红色，铯为淡黄色，铅是灰蓝色，因为它们较易吸收某一些频率的光。

金属光泽只有在其为晶体时才能表现出来，粉末状金属一般都呈暗灰色或黑色(漫散射)。

许多金属在光的照射下能放出电子(光电效应)。另一些在加热到高温时能放出电子(热电现象)。



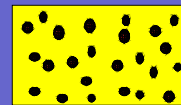
2、金属的导电性和导热性

大多数金属有良好的导电性和导热性。
常见金属的导电和导热能力由大到小的顺序排列如下：

Ag, Cu, Au, Al, Zn, Pt, Sn, Fe,
Pb, Hg



3、超导电性



金属材料的电阻通常随温度的降低而减小。

1911年*H.K. Onnes*发现汞冷到低于4.2K时，其电阻突然消失，导电性差不多是无限大，这种性质称为**超导电性**。具有超导性质的物体称为**超导体**。

超导体电阻突然消失时的温度称为**临界温度** (T_0)。超导体的电阻为零，也就是电流在超导体中通过时没有任何损失。



金属的物理性质

4、金属的延展性：可以抽成细丝。例如最细的白金丝直径为 $1/5000\text{mm}$ ，可以压成薄片，例如最薄的金箔，可达 $1/10000\text{mm}$ 厚。

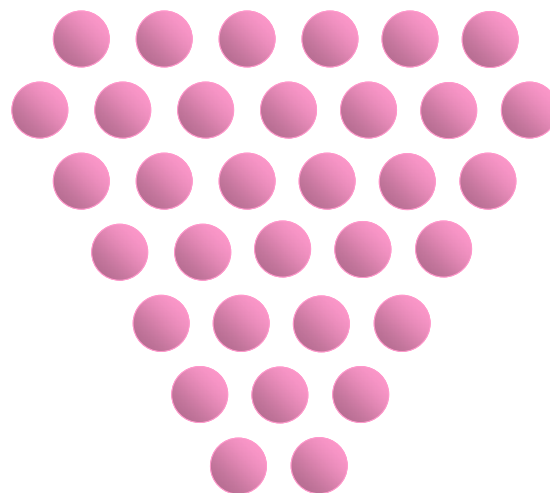
5、金属的密度：锂、钠、钾比水轻，锇、铁等比水重。

6、金属的硬度：一般较大，它们之间有很大差别。有的坚硬，如铬、钨等；有些软，可用小刀切割如钠、钾等。

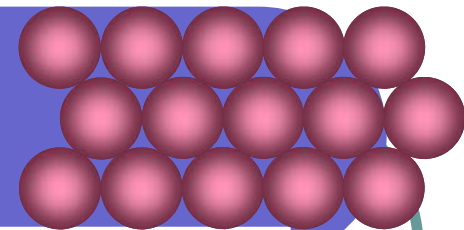


7、金属的熔点

金属的熔点一般较高，但高低差别较大。**最难熔的是钨，最易熔的是汞、铯和镓。**汞在常温下是液体，铯和镓在手上受热就能熔化。



8、金属玻璃(非晶态金属)



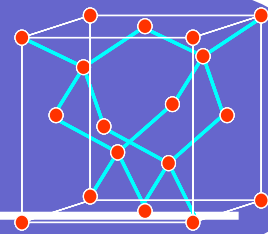
将某些金属熔融后,以极快的速度淬冷。由于冷却速度极快,高温时金属原子的无序状态被“冻结”,不能形成密堆积结构,得到与玻璃类似结构的物质,故称为金属玻璃。

金属玻璃同时具有高强度和高韧性、优良的耐腐蚀性和良好的磁学性能,因此它有许多重要的用途。

典型的金属玻璃有两大类:一类是过渡金属与某些非金属形成的合金;另一类是过渡金属间组成的合金。



9、金属的内聚力



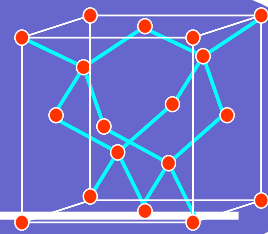
所谓内聚力就是物质内部质点间的相互作用力，也就是金属键的强度，即核和自由电子间的引力。金属的内聚力可以用它的升华热衡量。

金属键的强度（用升华热量度）主要决定于

- (1)原子的大小，随原子半径增大升华热减小；
- (2)价电子数增加，升华热随之增加。



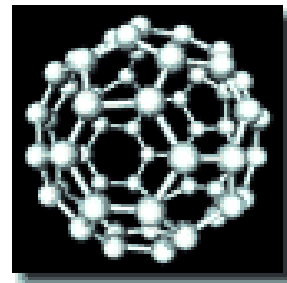
9、金属的内聚力



由于金属是含有原子、离子和电子的不能分立的原子集团，所以金属在普通溶剂中不溶解。但可溶于具有金属性的溶剂中(如汞)。此外熔融状态的锌也是许多金属的重要溶剂。

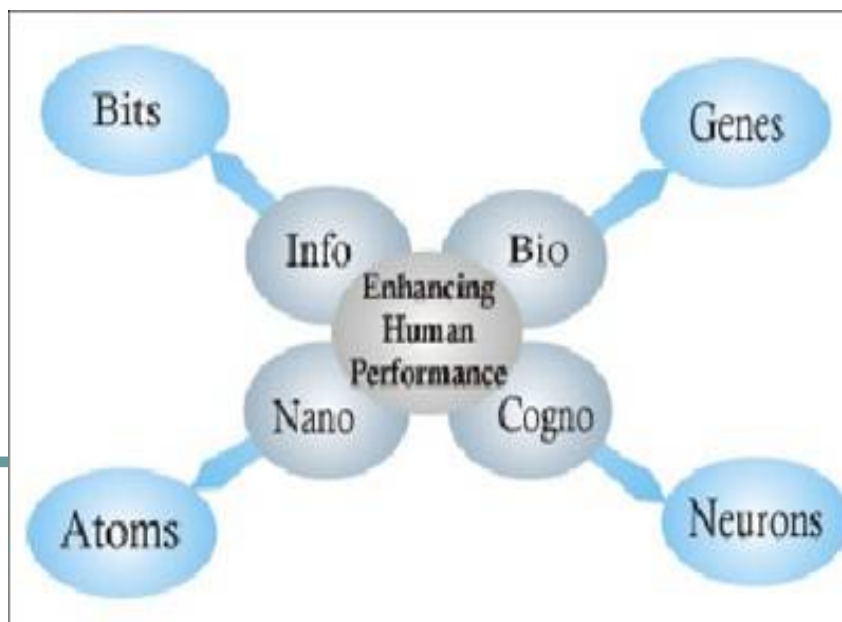
许多过渡元素具有很高的升华热，因为它们有较多可供金属原子成键的d电子。





第五节、金属的化学性质

金属基本常识的介绍



金属的化学性质

多数金属元素的原子最外层只有3个以下的电子，过渡金属还能失去部分次外层的d电子。

金属通常易失去电子，表现出较强的还原性。但各种金属原子失去电子的难易程度差别很大，因此，金属还原性的强弱也大不相同。

在气相中金属原子失去电子的难易用电离势数值大小来衡量。在水溶液中金属失去电子能力的大小就要用标准电极电势的数值来衡量。



一、金属与非金属反应

位于金属活动顺序表前面的一些金属很与氧化合形成氧化物，钠、钾的氧化很快，铷、铯会发生自燃。

位于金属活动顺序表后面的一些金属，如铜、汞等必须在加热情况下才能与氧化合，而银、金即使在炽热的情况下也很难与氧等非金属化合。

如铝、铬形成致密的氧化膜，防止金属继续被氧化，即钝化。

在空气中铁表面生成的氧化物结构疏松，因此，铁在空气中易被腐蚀。



二、金属与水、酸的反应

在常温下纯水的 $[\text{H}^+]=10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}=-0.41\text{V}$ 。因此， $\varphi^\ominus<-0.41\text{V}$ 的金属都可能与水反应。

钠、钾与水剧烈反应。钙与水的作用比较缓和，镁只能与沸水起反应，铁则须在炽热的状态下与水蒸气发生反应。如镁等与水反应生成的氢氧化物不溶于水，覆盖在金属表面，在常温时使反应难于继续进行。



二、金属与水、酸的反应

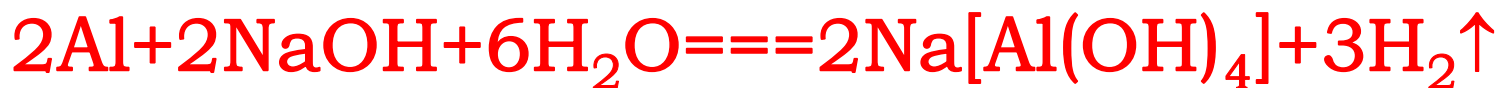
一般 $\varphi^\ominus < 0$ 的金属都可以与非氧化性酸反应放出氢气。有一些金属“钝化”。如铅与硫酸反应生成难溶物。

$\varphi^\ominus > 0$ 的金属一般不容易被酸中的氢离子氧化，只能被氧化性的酸氧化，或在氧化剂的存在下，与非氧化性酸反应。如铜不和稀盐酸反应，而能与硝酸反应。

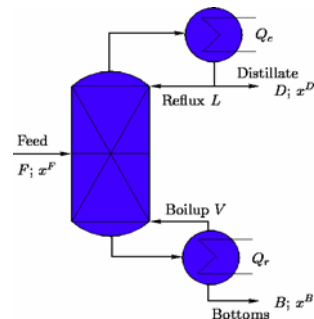


三、金属与碱反应

金属除了少数显两性以外，一般都不与碱起作用。锌、铝与强碱反应，生成氢和锌酸盐或铝酸盐，反应如下：

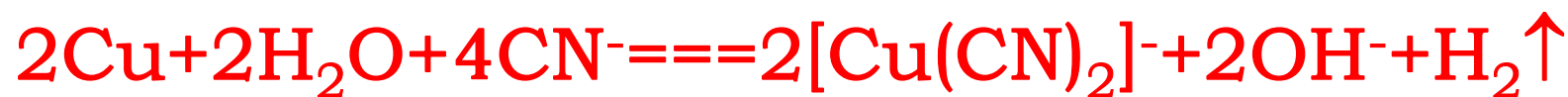


铍、镓、铟、锡等也能与强碱反应。

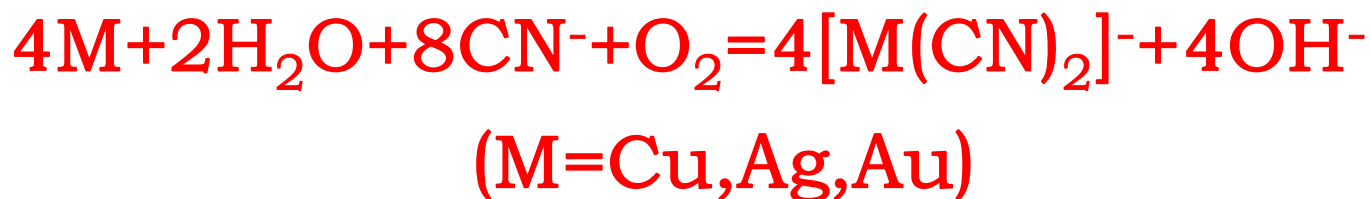


四、金属与配位剂的作用

由于配合物的形成，改变了金属的 φ^\ominus 值，从而影响元素的性质。如铜不能从水中置换出氢气，但在适当配位剂存在时，反应就能够进行：



如有氧参加，这类反应更易进行。



四、金属与配位剂的作用

这个反应是**从矿石中提炼银和金的基本反应。王水与金、铂的反应都与形成配合物有关。**

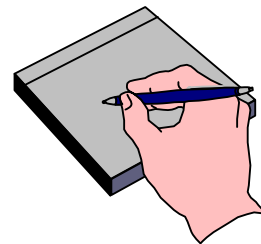
在这些反应中，金属都是还原剂，但是也有例外。例如，除了卤素以外，金的电子亲和势比任何其它元素都要高，故可以制得含 Au^- 的化合物， CsAu 是一个含 Au^- 的离子化合物。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

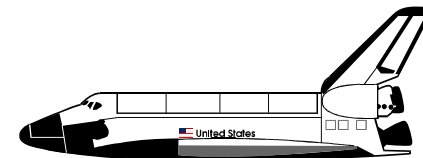
陈铮



谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !

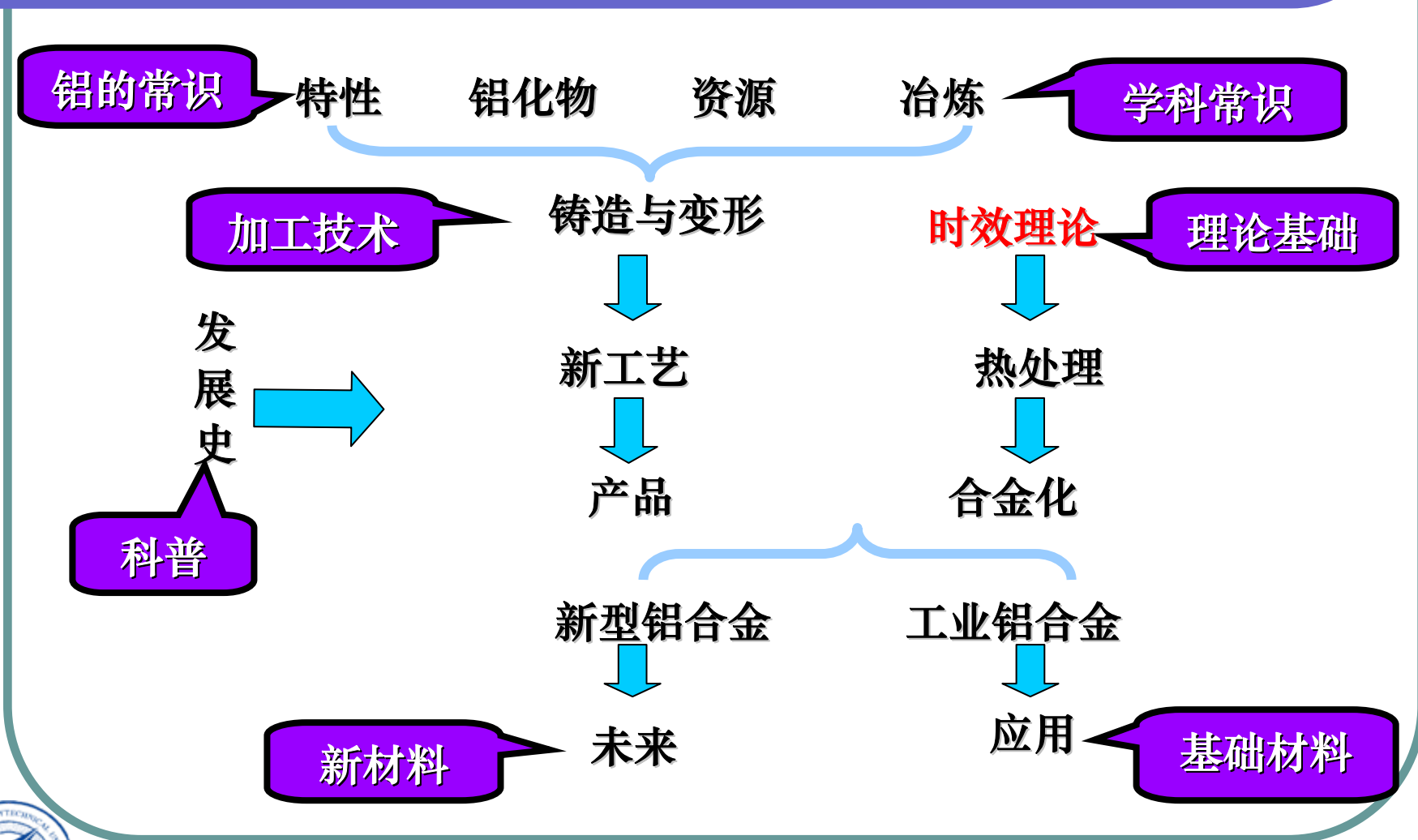


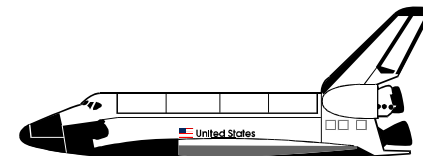


第三章 铝合金

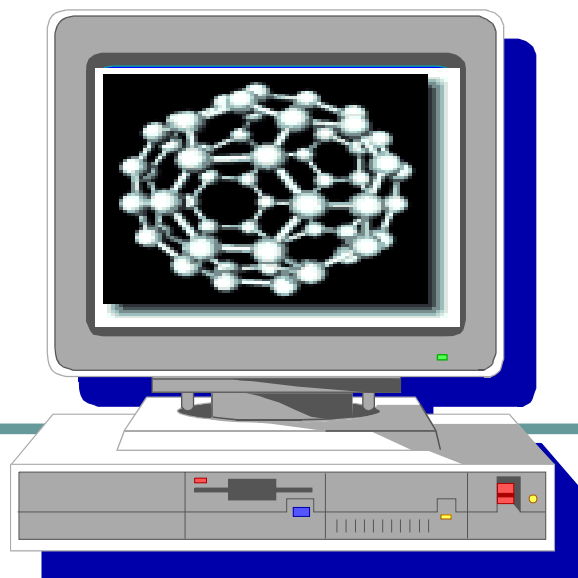


本节框架





第一节 发展



铝合金的发展史

1746年德国人J. H. Pott由胆矾制得氧化铝。1825年丹麦人H. C. Ørsted用钾汞齐还原无水氯化铝，得到几毫克金属铝。1854年法国S. C. Deville用钠还原 NaAlCl_4 络合盐，制得金属铝。

1886年美国C. M. Hall和法国P. L. Heroult同时分别用冰晶石-氧化铝熔盐电解法制取金属铝。1888年在美国匹兹堡建立第一家电解铝厂，1956年世界铝产量超过铜，居有色金属的首位。



我国的铝加工行业的发展历程

1932年

加拿大铝业公司、美国铝业公司投资100万美元，利用瑞士铝箔厂二手设备在上海创办的华铝钢精厂，300名职工，生产香烟包装铝箔和窄的铝板、带材。

1952年

东北轻合金加工厂成立，2.6万吨的生产能力。
1965年扩建。

1965年后

1965年建了西北铝加工厂和西南铝加工厂，70年代又建成了一批中小型铝加工厂。



我国的铝加工行业的发展历程

1980年

铝加工企业152家，年生产能力30万吨，实际产量24万吨。

1990年

铝加工企业392家，年生产能力114.8万吨，实际产量49.5万吨。

1995年

铝加工企业1069家，年产能约350万吨。

2001年底

铝加工厂1260余家，年总产能约570万吨，其中板带材产能220万吨，铝箔产能22万吨，型材产能280万吨。



《当前国家重点鼓励发展的产业、产品和技术目录》 与铝相关的项目：

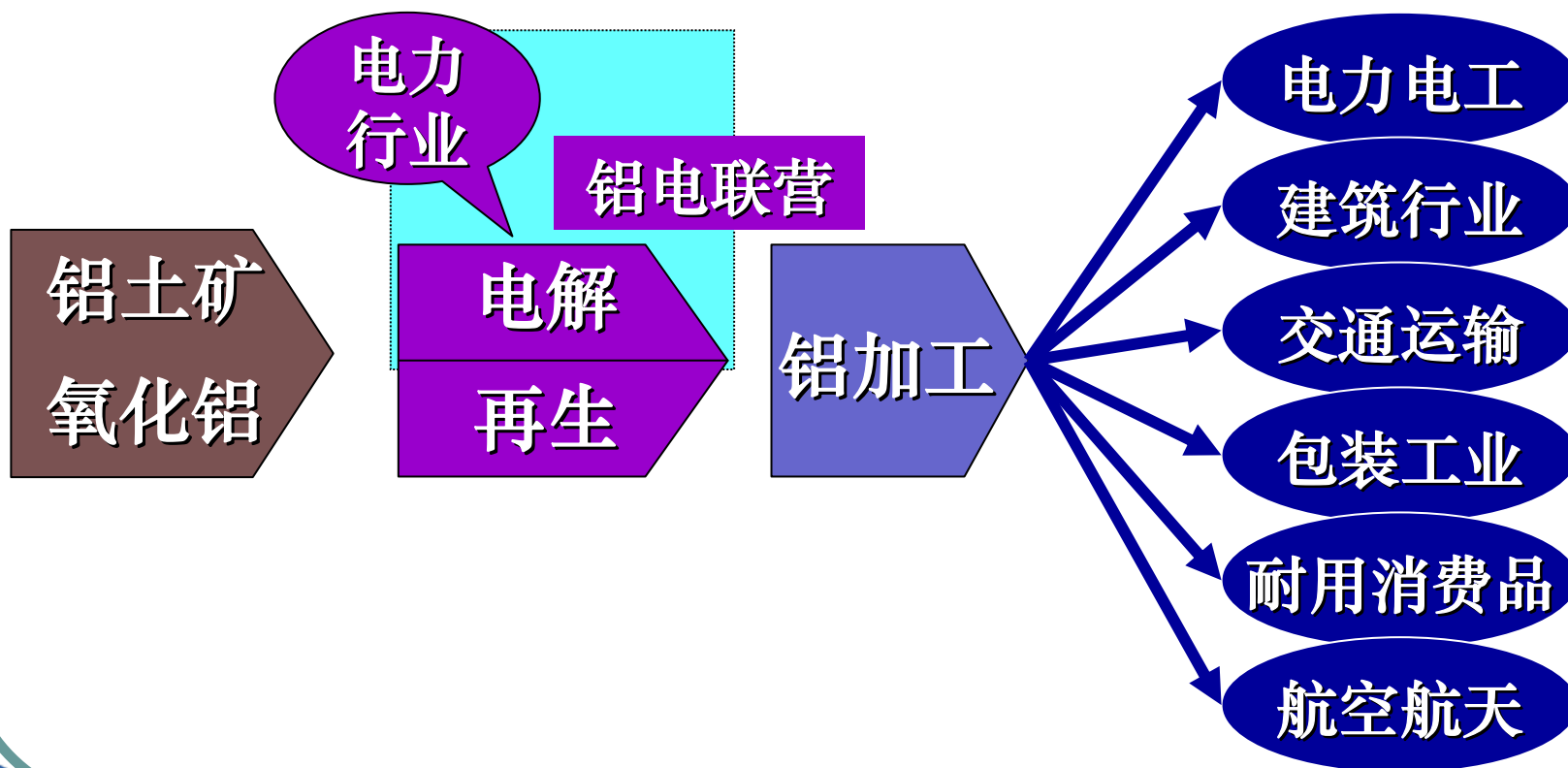
- 氧化铝生产及新工艺开发；
- 有色金属湿法冶炼；
- 280KA以上预培槽电解铝技术开发；
- 铝及铝合金快速铸轧技术开发与设备制造；
- 有色金属复合材料、新型合金材料制造；
- 新型刹车材料制造；
- 地铁用高性能金属材料制造。

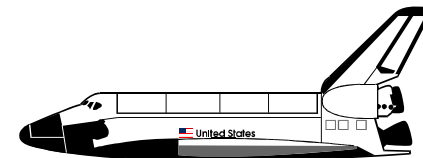


铝加工工业的关联行业

上游行业

下游行业





第二节 特性和铝化物



铝合金的特性

铝是生命必须元素，面心立方结构，化学性质活泼，代表性氧化物为两性。

多数环境显优良的抗腐蚀性，表面具有强的反射辐射能、可见光、电磁波的能力，优良的电导率和热导率，弱顺磁性，不能自燃，无毒性，加工性好，热中子俘获截面很小。




生命科学

- 人体中，每70公斤体重大约含61毫克铝。
- 多伦多大学的D. R·克拉普尔等研究发现在衰老症患者脑部神经元的细胞核中铝含量为健康人的四倍。给动物中毒剂量的铝时，动物出现衰老症。
- 痕量金属铝可能是引起衰老症的一个原因。



铝的物理性质

元素名称	元素符号	核电荷数	原子结构示意图	颜色和状态	硬度	密度 g. cm ⁻³	熔点 °C	沸点 °C
铝	Al	13		银白色固体	较软	2.70	660.4	2467



铝的物理性质和用途

物理性质	用途
银白色，有金属光泽 质地较软，延展性好 密度小	易加工成各种形状， 包装、装饰工艺， 铝箔、铝丝、银粉涂料
导热性能好	铝锅、铝壶等加热器具
导电性能较好	铝芯电线、电缆



铝的化学性质

铝与氧的亲合力很大，可作为钢的脱氧剂等。在空气中生成厚度 $0.005\text{--}0.02\ \mu\text{m}$ 的致密坚硬的氧化膜，其摩尔体积约是铝的30倍，常压下破坏后立即形成。在PH值4.0-9.0的水溶液中，此保护膜稳定，从而，铝具有良好的抗腐蚀性。

铝与大多数稀酸反应而迅速溶解。

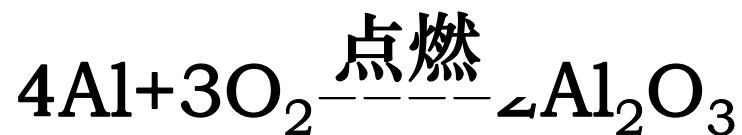
铝的标准电极电位势 (523K) -1.662V ，电化学当量 $0.3356\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$ ，与低碳钢接触时发生牺牲性腐蚀。



化学性质

1、与非金属反应的比较 (O₂、S、卤素)

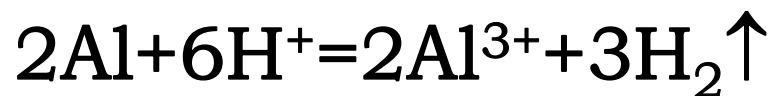
与氧气反应



2、与酸反应的比较

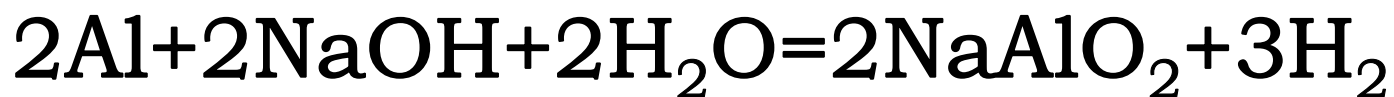
(常温下与浓硫酸浓硝酸发生钝化)

与盐酸反应



化学性质

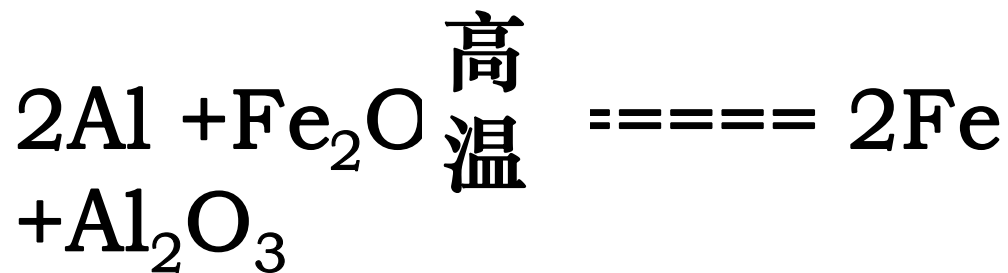
3、铝与碱反应



(还原剂)

(氧化剂)

4、与某些氧化物反应 —— 铝热反应

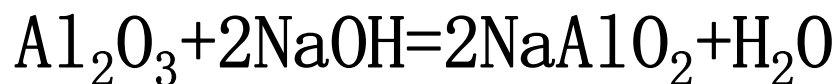
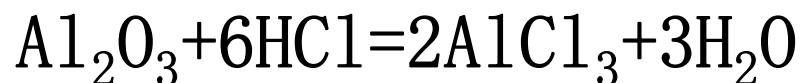




三、铝的重要化合物

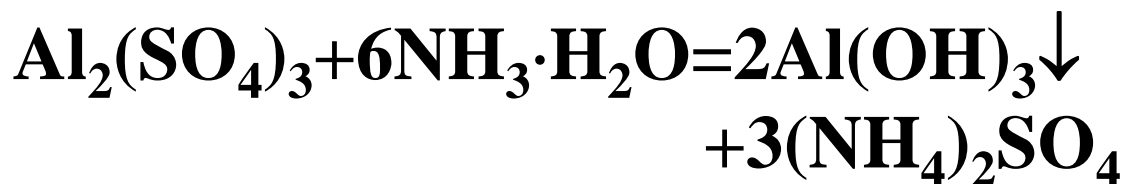
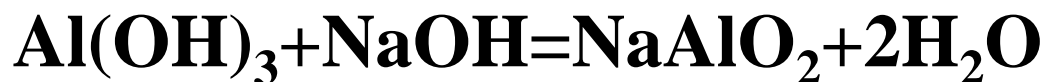
1、氧化铝 (Al_2O_3)

白色难熔的物质，两性氧化物

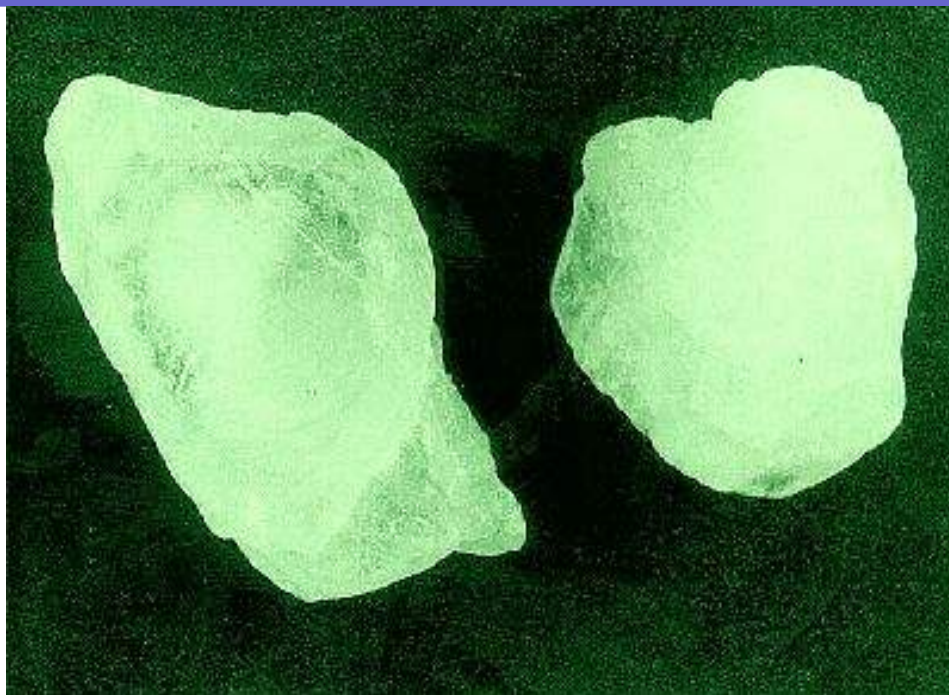


2、氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$

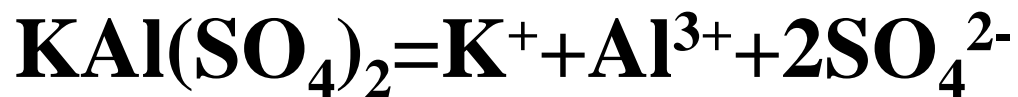
白色不溶于水的胶状物质，两性氢氧化物



3、硫酸铝钾 $[KAl(SO_4)_2]$



$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 俗名 明矾



“超級原子” Al₁₃



美國弗吉尼亞共體大學物理學教授施夫·漢納等人在《科學》報告，發現了由13個鋁原子組成的“超級原子”，命名為AL₁₃，AL是鋁的符號，13表示具有13個普通鋁原子。



“超級原子” Al_{13} 性質奇特

科學家尋找由多個單個原子組成的“超級原子”，希望“超級原子”具有單個原子不具有的化學性質，施夫·漢納等人的工作是一個新突破。

在實驗室中將金屬鋁制成蒸氣，形成一些由多個鋁原子組成的極其微小的球，發現由13個鋁原子組成的小球最穩定。然後，用質譜儀從鋁蒸氣中過濾出 Al_{13} “超級原子”，讓它們與呈鏈形的碘分子發生化學反應。

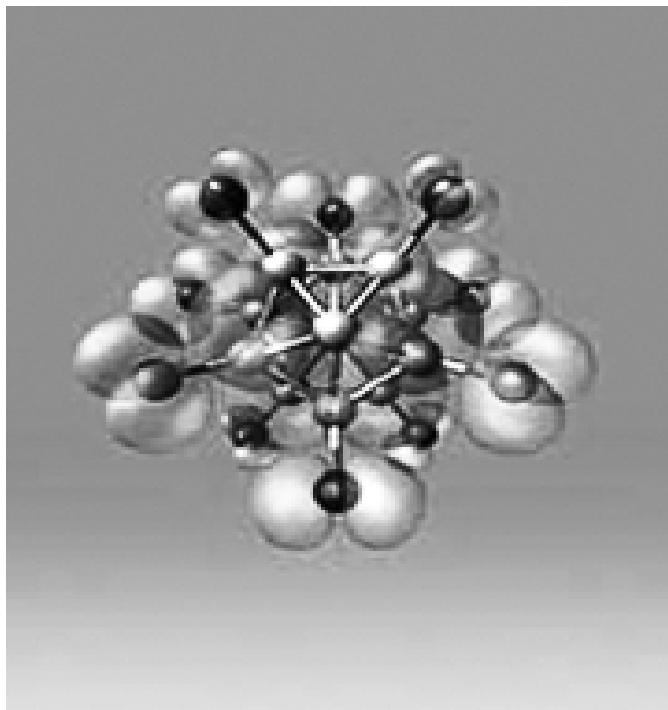


“超級原子” Al₁₃性質奇特

發現AL₁₃ “超級原子” 取代了碘分子中的一個碘原子的位置，其他碘原子也“懸挂”在AL₁₃ “超級原子” 上，產生了一種新的碘鋁化合物，在該碘鋁化合物中AL₁₃ “超級原子” 顯示了類似碘原子的性質。



“超級原子” Al₁₃性質奇特



現有的門捷列夫元素周期表沒有包含這樣的“超級原子”，AL₁₃ “超級原子”的發現勢必導致元素周期表進一步擴大。

AL₁₃ “超級原子”與碘形成的化合物，既有金屬（鋁）的性質，也有非金屬（碘）的性質。

可以根據擴大的周期表“按圖索驥”，尋找特定的新物質。

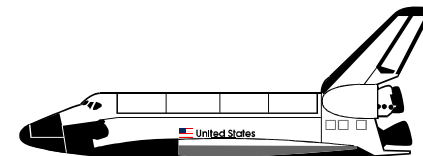


“超級原子” AL13性質奇特

施夫·漢納教授說，“使用AL13來代替碘，可以研制出導電性能更好的導體，還能產生不氧化的鋁的顆粒，用做固体火箭發動機燃料，解決現在使用鋁做燃料的固体火箭發動機因為鋁燃燒而出現的難題。”這一發現將在宇宙飛行中獲得很大應用。

德國卡爾斯魯厄大學化學家施諾克爾認為，AL13的研究結果還是純理論的，沒有現實的應用價值，AL13還不算很穩定，製成長期穩定的具有新化學性質的物質，還是“未來之事”。

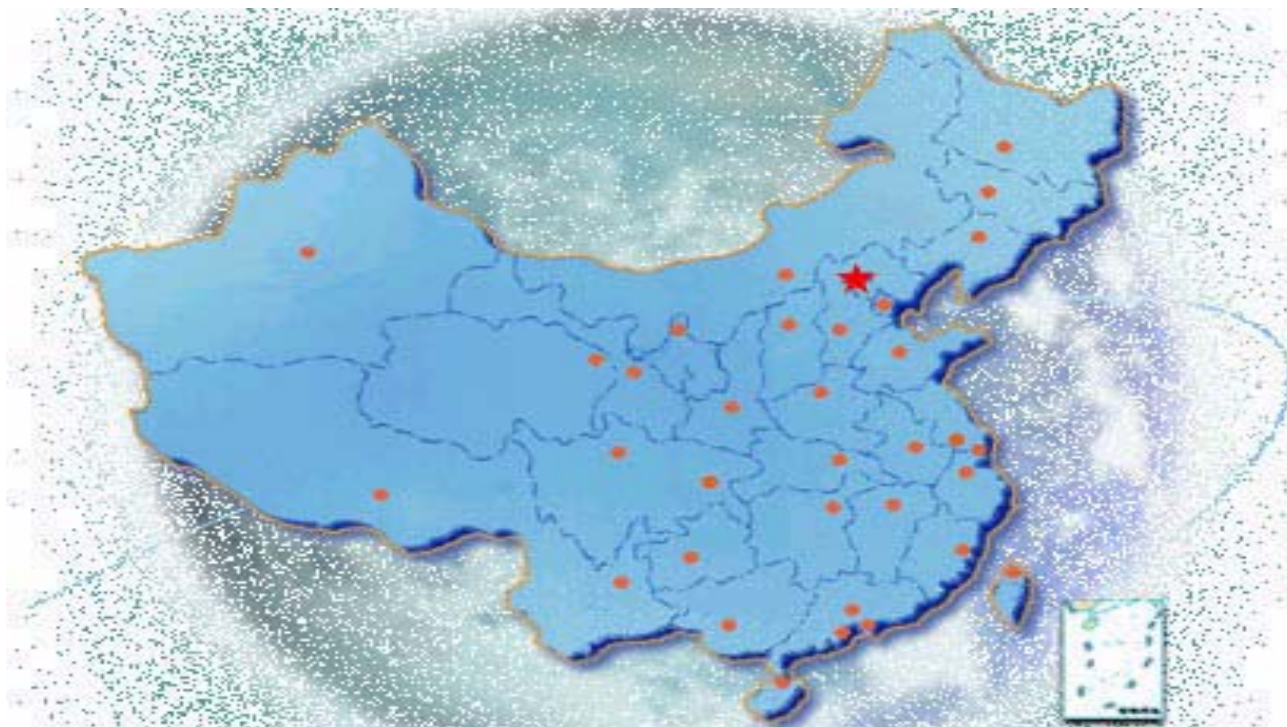




第三节 资源与冶炼

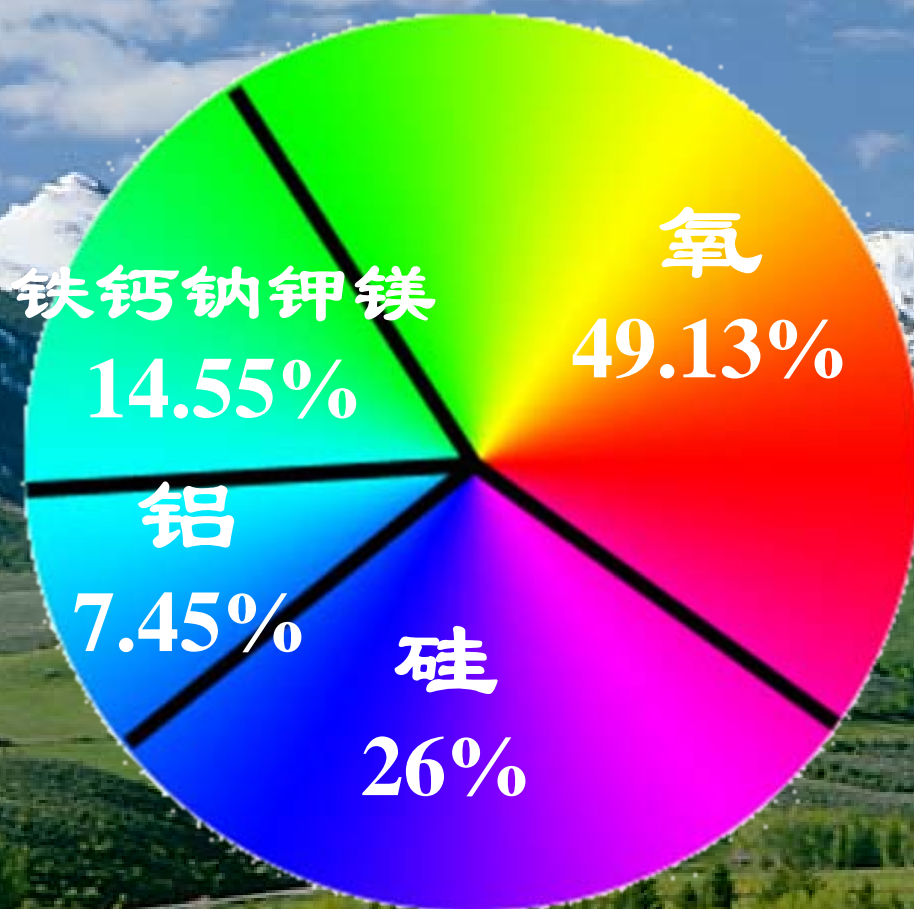


我国的铝土矿资源



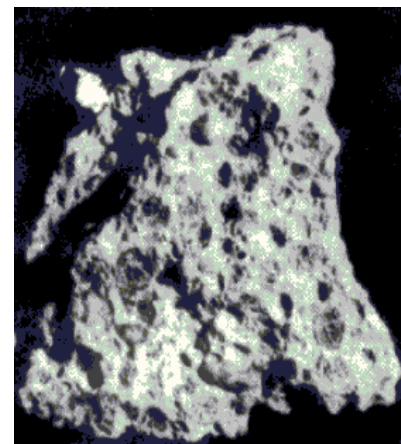
在世界上属于比较丰富的国家之一，主要集中在储量丰富的河南、贵州、山西、青海等省区。





铝的矿物资源

在地壳中铝含量仅次于氧和硅，是**储量最多的金属**，在地壳中的丰度为 8.2g/kg 。自然界中的含铝矿物约250种，以铝硅酸盐及其风化物最常见。



铝土矿

铝土矿是主要的炼铝原料，常含镓，也是提炼镓的主要来源。主要成份为氧化铝水化合物，按矿物形态分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型、混合型。全世界已探明的铝土矿的工业储量约为25Gt，远景储量35Gt。



我国的铝土矿资源的基本特点

地理分布

山西、河南、贵州和广西储量占全国储量88%，又有丰富的煤炭或水利资源。

矿床类型

沉积型储量占92%；适于坑采的占45%；完全露采的占24%；露采与坑采结合的占30%。坑采成本较高，达到1亿吨的矿床很少。

矿石类型

一水硬铝石储量占98%；铝硅值7的占33%；4-7之间的占60%；小于4的占7.42%；全国平均值为5.5。



铝的冶炼

(1) 拜耳法

拜耳法适用于铝硅比高的铝土矿，流程简单、投资省和能耗低。

原理是用苛性碱 (NaOH) 溶液溶出铝土矿中的氧化铝，得到铝酸钠溶液。溶液与赤泥分离，净化后降低温度，加入氢氧化铝作晶种，经长时间的搅拌，析出氢氧化铝，洗涤并在高温煅烧成氧化铝成品。



铝的冶炼

(2) 碱石灰烧结法

处理铝硅比低的铝土矿。铝土矿、碳酸钠和石灰石按比例混合配料，回转窑内烧结成由铝酸钠（ $\text{Na}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、铁酸钠（ $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、原硅酸钠（ $2\text{Ca}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ）、钛酸钙（ $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ）组成的熟料。

用稀碱溶液溶出熟料中的铝硅酸钠，经过专门的脱硅过程，使溶液提纯。把 CO_2 气体通入精制铝酸钠溶液，加入晶种搅拌，得到氢氧化钠沉淀物，经煅烧为氧化铝成品。



铝的冶炼

(3)拜耳—烧结联合法，以拜耳法为主，辅助烧结法，适用于较低铝硅比的铝土矿。

①**串联法**用烧结法回收拜耳法赤泥中的 Na_2O 和 Al_2O_3 ，处理拜耳法不能经济利用三水铝石型的铝土矿，用较廉价的纯碱代替烧碱， Al_2O_3 回收率较高。

②**并联法**是拜耳法与烧结法平行作业，烧结法占总生产能力的10-15%，产生的 NaOH 补充拜耳法的 NaOH 的消耗。

③**混联法**是前两种联合法的综合，烧结法除了处理拜耳法的赤泥以外，还处理部分低品位矿石。



铝电解

重点发展采用大电流预焙阳极电解槽生产技术。

原理是直流电通过以氧化铝为原料和冰晶石为溶剂的电解质，在950-970℃使电解质溶液中氧化铝分解为铝和氧。

阴极上析出的铝溶液汇集于电解槽底，阳极上析出CO₂和CO气体。

铝液从电解槽中吸出，净化除去氢气、非金属和金属杂质并澄清后，铸成铝锭。



铝电解

冰晶石——氧化铝溶液具有离子结构，其中，阳离子有 Na^+ 和少量 Al_3^+ ，阴离子有 AlF_6^{3-} 、 AlF_4^- 和 Al-O-F 络合离子以及少量 O_2^{2-} 和 F^- 。在 1000°C 下，钠的析出电位比铝大约负250mV。由于阴极上离子的放电不存在很大的过电压，所以

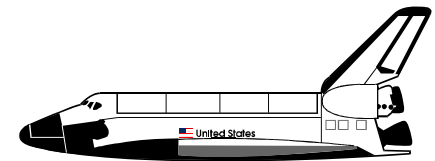
阴极反应是： Al^{3+} （络合的） $+3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

阳极反应是： 6O_2^{2-} （络合的） $+3\text{C}+12\text{e}^- \rightarrow 3\text{CO}_2$

铝电解过程的总反应是： $2\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{C} \rightarrow 4\text{Al}+3\text{CO}_2$

冰晶石——氧化铝溶液中， Al_2O_3 的含量一般保持3%-5%，





第二节 铝及铝合金的加工



铝及铝合金铸锭的生产

- (1) **块式铁模铸锭法**是小型铝加工厂的主要生产方法，多采用对开水冷模，也有采用对开厚壁铁模。
- (2) **普通立式直接水冷半连续铸锭法**广泛采用。热顶铸造技术可获得较好表面质量，分为普通热顶铸造、水平热顶铸造，气体加压热顶铸造和气滑热顶铸造。电磁铸造法的溶体不与结晶器接触，铸造表面质量高、晶粒细、成分均匀、组织致密，且铸造速度快。



铝及铝合金铸锭的生产

(3) 铝合金连续铸造法分为**静模连续铸造法**和**动模连续铸造法**，后者多与连轧机组成连轧机列。

(4) **连续铸造法**的结晶器由两个冷却的旋转铸轧辊组成，在很短的铸轧区和2-3秒的时间，液态金属在辊缝间完成凝固和热轧两个过程。



铝及铝合金型材、棒材的生产

铝及铝合金型材、棒材的品种、规格近4万种，规格、品种繁多，尺寸、表面品质要求严，批多量少，**大部分用挤压法生产。**

最广泛的方法是：正向挤压法和反向挤压法，还有连续挤压法、侧向挤压法、联合挤压法、静液挤压法，以及由正向挤压法发展起来的冷挤压法、宽展挤压法、润滑挤压法和异型挤压法等。



铝型材产品技术

- 采用模拟挤压和模具制造计算机辅助设计技术：大吨位挤压机，多根挤压以及大断面型材生产；
- 反向挤压、多位换模机构、固定挤压垫、预应力整体机架等新技术、新工 纹和氟碳涂层等技术；
- 热处理采用气垫式连续热处理技术等。



铝及铝合金管材的生产

壁厚5—35mm的厚壁管主要用热挤压法生产，大型挤压机生产的最大管壁厚可达65mm以上。壁厚0.5—5mm的薄壁管可用热挤压、冷轧制、冷拉伸及其它冷变形法制造。旋压法和焊管法可生产壁厚0.1mm的管材。

最广泛的是挤压配合其它冷加工的方法，用挤压法生产铝合金管材及管毛料，产品品质高、生产效率高和成本低。



铝板带箔产品技术

- 热轧开坯加多机架热连轧技术；
- 钢带式(或履带式)连铸连轧技术；
- 高速连铸轧技术：大宽幅、大型化、高速化、专业化和连续化的冷轧技术；
- 大宽幅、大卷重、高速度的箔轧技术。



铝板带箔产品技术

- 热轧设备采用计算机控制，带有CVC辊、DSR辊、VC辊等系统；
- 冷轧和箔轧设备采用液压压下、液压弯辊、轧辊分段冷却、X射线测厚、激光测速、EPL对中、CVC辊、DSR辊、TV辊、快速换辊、全油润滑和二氧化碳自动灭火等控制手段，实现厚度和板型闭环自动控制(AGC和AFC)。



铝合金锻件的生产



铝合金可在锻锤、机械压力机、液压机、顶锻机、扩孔机等各种锻造设备上锻造，可以自由锻、模锻、顶锻、滚锻和扩孔。

尺寸小、形状简单、偏差要求不严格的铝合金锻件，在锻锤上锻造；

变形量大、要求剧烈变形的铝合金锻件，则采用水压机；

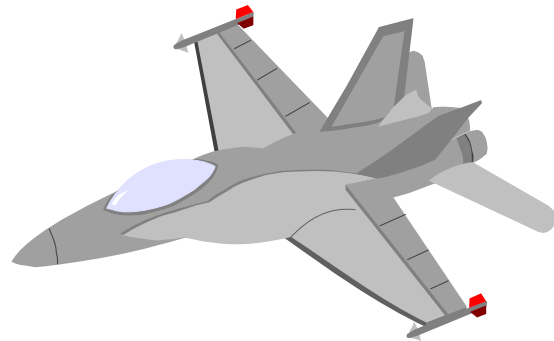
大型复杂的铝合金锻件，必须采用大型模锻水压机；

等温模锻、超塑性模锻、半固态模锻只能在液压机。



铝压铸产品技术

液压成形和金属注射成形技术：采用半热室、热室液压机取代油压机进行液压铸造生产：真空压铸工艺，生产可焊接、可热处理的零部件。



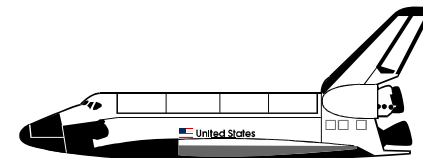
铝粉和铝镁合金粉的生产

铝粉和铝镁合金粉在国防、航天、冶金、化工、建材等部门有广泛的应用，需求不断增加。

铝粉的制取方法有雾化法、气相金属凝固法、电沉积、球磨法等，其中雾化法是各国普遍采用的方法，英、法等采用冷风（空气）喷雾，美国采用热风（空气）喷雾，俄罗斯用可燃气体（天然气）喷雾，德国用 200°C – 250°C 的过热蒸汽作雾化介质。

我国主要采取雾化法喷制铝粉、球磨法生产铝粉和铝镁合金粉。





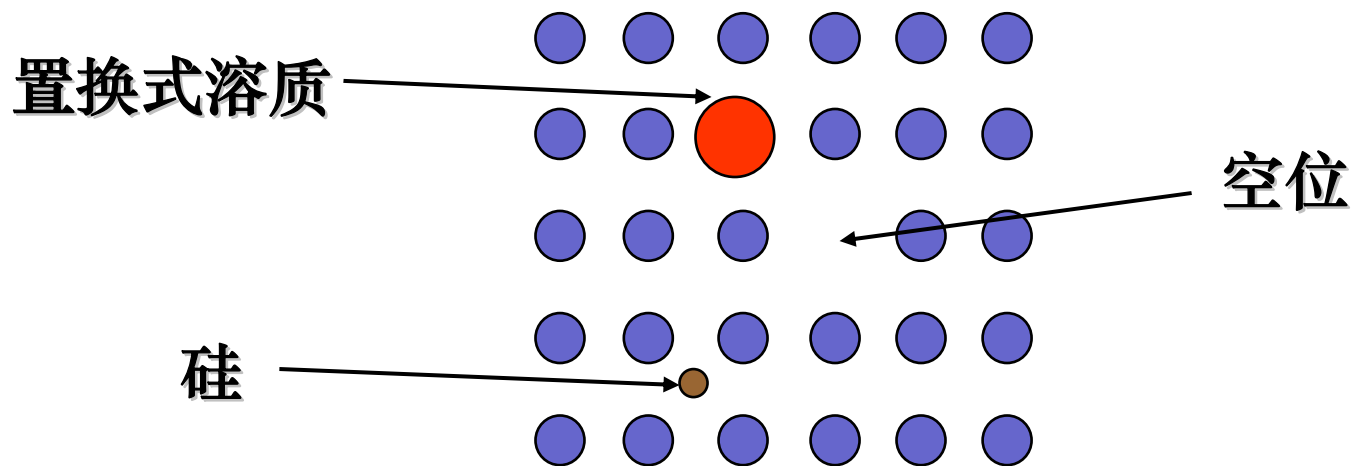
第三节

铝合金的经典固溶时效理论



(1) 铝合金过饱和固溶体的结构

除硅以外，铝合金的合金元素属于置换式溶质，对面心立方铝基体产生球对称畸变，固溶强化效果有限。



溶质和空位的双重过饱和固溶体



(1) 铝合金过饱和固溶体的结构

溶质与空位存在结合力，使空位能稳定处于固溶体中，时效时溶质可通过空位机制扩散，簇聚和形成沉淀相。

固溶温度愈高，空位浓度愈大，时效时溶质扩散愈快。

点缺陷的平衡浓度

$$c = \frac{n_e}{N} = Ae^{-\frac{\Delta E_v}{kT}}$$

N_e — 平衡空位数

N — 原子总数

ΔE_v — 每增加一个空位的能量变化

k — 玻尔兹曼常数

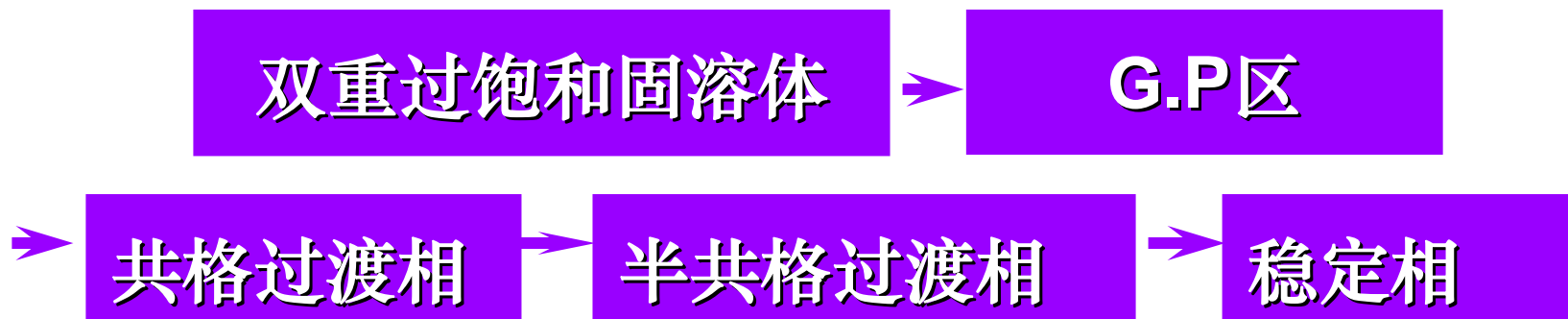
T — 绝对温度

A 由振动熵决定的系数，取1~10，通常取1。 $T \uparrow \rightarrow C \uparrow$



(2) 沉淀过程的晶体结构变化

铝合金典型的沉淀过程的晶体结构变化包括四个阶段，G.P区、共格过渡相、半共格过渡相、最终形成稳定相。

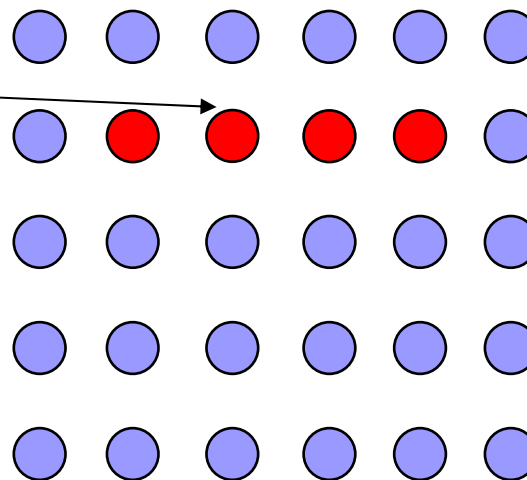


溶质簇聚 G.P区

首先，在某晶面上出现溶质簇聚，称之为G.P区。 G.P区没有独立的晶体结构，形核功小，一般在母相中均匀形核，许多铝合金可在室温生成G.P区。

G.P区可为盘状，厚度只有几层原子，直径一般不超过10nm，也可呈球状或针状，伴有强度、硬度升高。

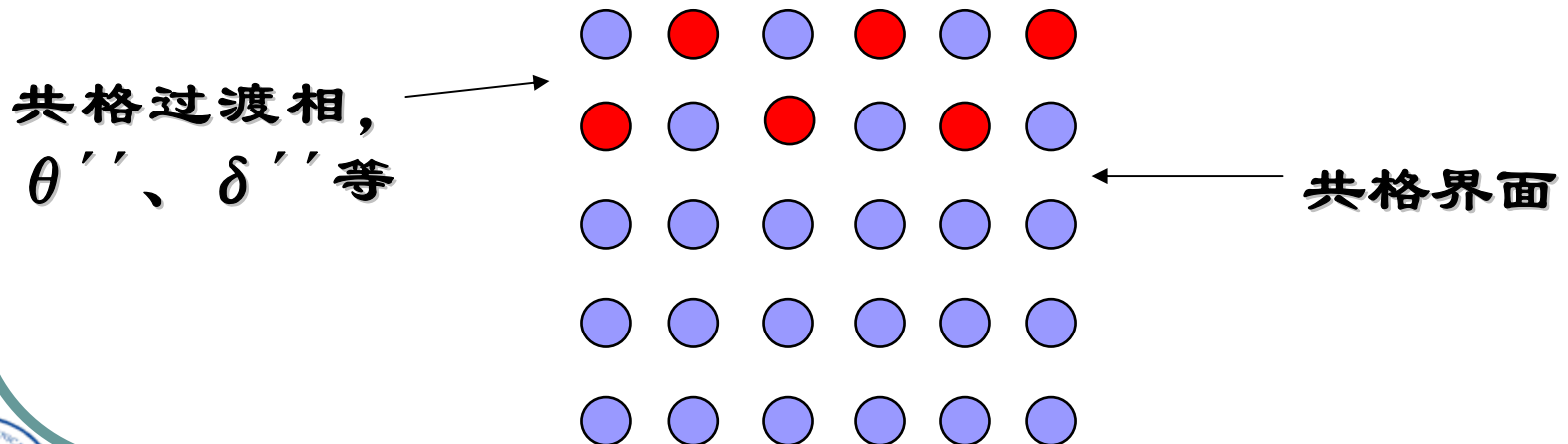
溶质簇聚 G.P区



共格过渡相

第二阶段，沉淀出与基体共格的过渡相，以平衡相符号在上方加两撇表示，如 θ'' 、 δ'' 等，有确定的结构和成分，与平衡相稍有不同，一般在位错等晶体缺陷处形核，尺寸大于G.P区，与基体的界面有高的弹性共格应变场。

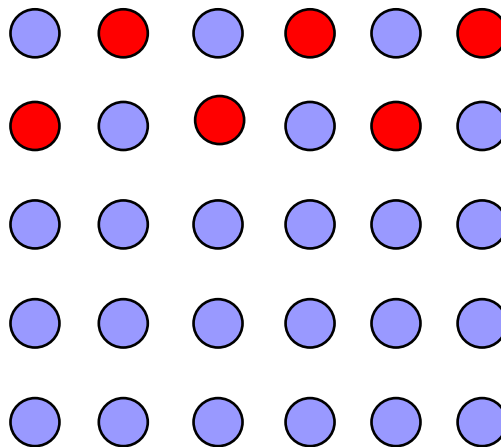
不同合金中的共格有序相的形状各异，伴有硬度、强度的较大幅度提高。



半共格过渡相

第三阶段，转变为半共格过渡相，以平衡相右上方的一撇表示，如： θ' 、 S' 、 η' 、 δ' 等。与共格过渡相相比，其晶体结构更接近平衡相，尺寸更大，加之，与基体的共格关系部分破坏，弹性应变场变弱，硬度、强度开始下降。

半共格过渡相
， θ' 、 δ' 等



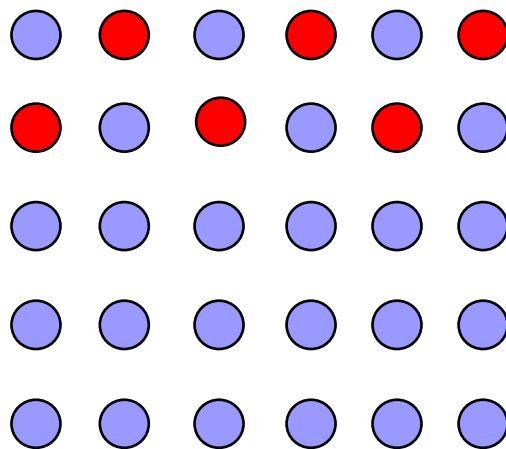
半共格界面
，弹性应变
场变弱，硬
度、强度下
降



平衡相结构

最终阶段，沉淀相与基体脱离共格关系，达到平衡相结构，强度、硬度显著下降。

平衡相， θ 、 δ 等



沉淀相与基体脱离共格，强度、硬度显著下降



铝合金的固溶时效过程

固溶过程

溶质和空位的双重过饱和固溶体

除硅以外，合金元素属于置换式溶质，球对称畸变，固溶强化效果有限。

时效过程

晶面上溶质簇聚，G.P区。没有独立的晶体结构，形核功小，均匀形核，硬度、强度提高。

共格过渡相， θ'' 、 δ'' 等，确定的结构和成分，一般在缺陷处形核，高共格应变场。硬度、强度的较大幅度提高

半共格过渡相， θ' 、 S' 等。晶体结构接近平衡相，共格关系部分破坏，弹性应变场变弱，硬度、强度开始下降。

脱离共格关系， θ 、 S 等，达到平衡相结构，强度、硬度显著下降。



(2) 沉淀过程的晶体结构变化

沉淀过程虽可分为几个阶段，但往往是相互交叠并竞争的，在一定的温度和时间有一个主要的阶段。另外，不是所有的铝合金沉淀过程都遵循以上四个阶段。

Al-Mg、Al-Zn合金在较高温度时效，不出现G.P区和共格过渡相，直接形成半共格过渡相。MgZn₂的不存在共格过渡相阶段，Mg₂Si的过渡相阶段可忽略。Al-Li合金 δ' (Al₃Li) 首先沉淀出非化学计量比有序相，随后转变为化学计量比有序相Al₃Li。



(3) 沉淀强化机制

位错通过

G.P区

共格、半共格过渡相

半共格过渡相、稳定相

内应变强化

位错切过沉淀相强化

位错绕过沉淀相强化

能量 ↑

位错运动阻力 ↑

$\sigma_b \uparrow$



①内应变强化

时效早期的G.P区与基体存在错配度，产生的应力场对位错运动有一定的阻碍作用。

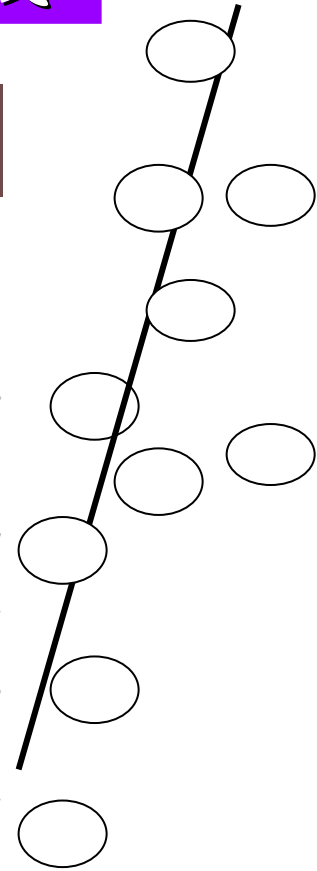
根据位错理论，位错弯曲半径 r 与切变模量 G 、柏氏矢量 b 、切应力 τ 存在关系：

$$r = Gb / 2\tau$$

此关系没有考虑到应力场的间距、尺寸和体积分数等重要参数。



①内应变强化



时效初期，**应力场高度弥散不足以使位错弯曲**。在位错运动的某一时刻，部分应力场的峰值处于位错前方，对位错有向后推力，峰值处于位错后方的应力场的作用力则反之，两者的作用有一定程度的抵消，对位错的合阻力小。



①内应变强化

随时效进行



应力场及其间距变大



位错弯曲

同时越过多个
应力场峰值



合阻力大

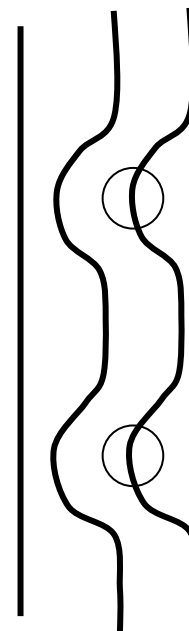


高强度

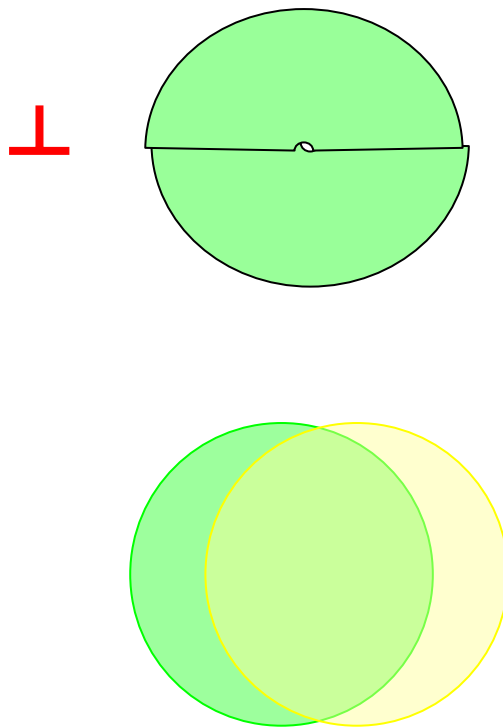
应力场——越多——强化效果越好
越粗



内应变强化阶段，强度随应力场的间距增大而提高，强度与沉淀物尺寸、间距的关系，与位错绕过机制相反。



2) 可变形微粒——位错切过机制



②位错切过沉淀相强化

位错切过

晶格结构
不同

反相畴
界面能 \uparrow

形成台阶

错配能 \uparrow

新增界
面能

能量 \uparrow

粒子周围弹
性应力场

阻碍位错运动

粒子与基体
弹性模量差

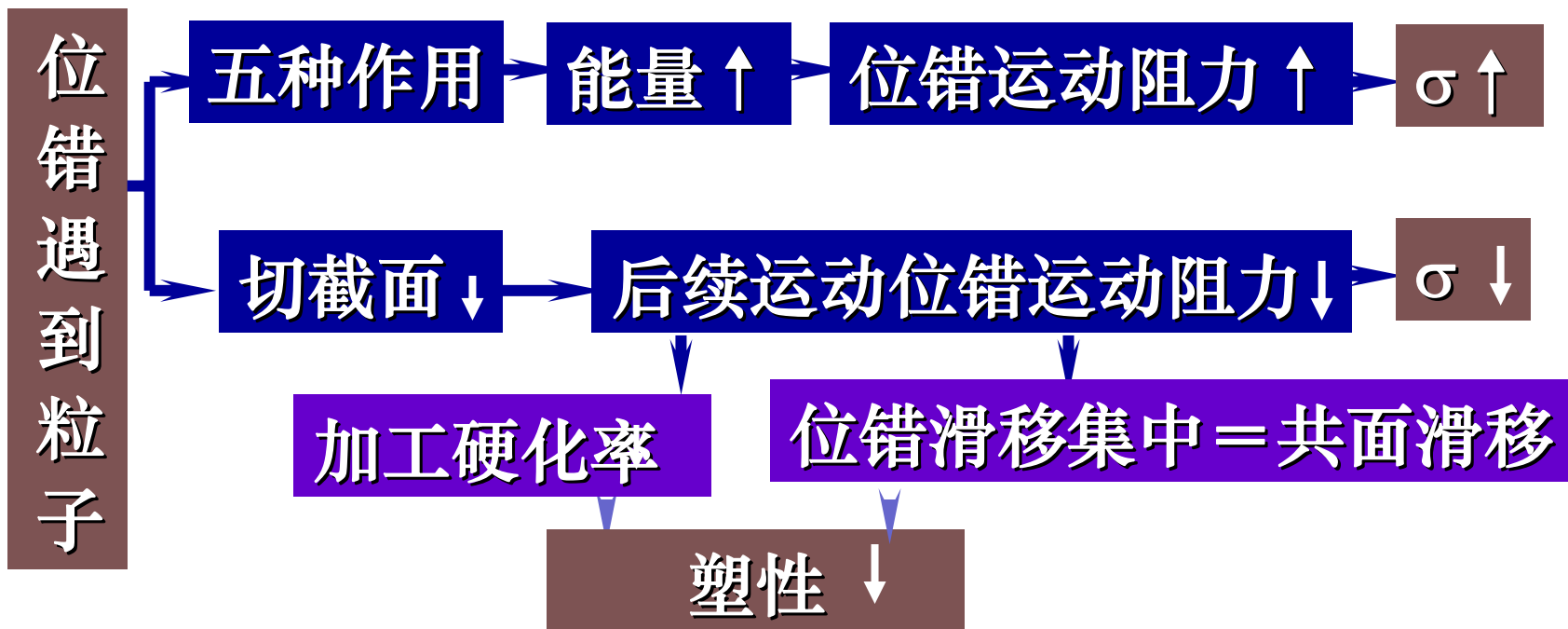
位错能量、
张力变化

位错运动阻力 \uparrow

$\sigma_b \uparrow$



②位错切过沉淀相强化



粒子 —— { 越多
越密 } —— 强化效果越好



②位错切过沉淀相强化

对应Al-Zn系合金的G.P区、Al-Cu系合金的G.P区和 θ'' 相、Al-Zn-Mg系合金的 η' 相、Al-Ag系合金的 γ 相、Al-Li系合金的 δ' 相。上述沉淀物与基体的晶体结构相似，且共格或半共格，位错可较容易地进入并切过沉淀相。

位错运动阻力来自三个方面，沉淀相与基体的错配度应力场，沉淀相被位错穿过后新增界面能以及切截面上溶质-溶剂原子关系变化引起的化学强化。



②位错切过沉淀相强化

屈服强度 σ_y 与沉淀相体积分数 f 和半径 r 的关系， c 、 m 、 p 为常数：

$$\sigma_y = c f^m r^p$$

位错切过沉淀相的某一滑移面，该面对后续位错的阻力减小，后续位错会沿相同滑移面连续切过之，出现共面滑移，对应低的加工硬化率，对疲劳、塑性、断裂韧性均有不利的影响。



②抑制共面滑移

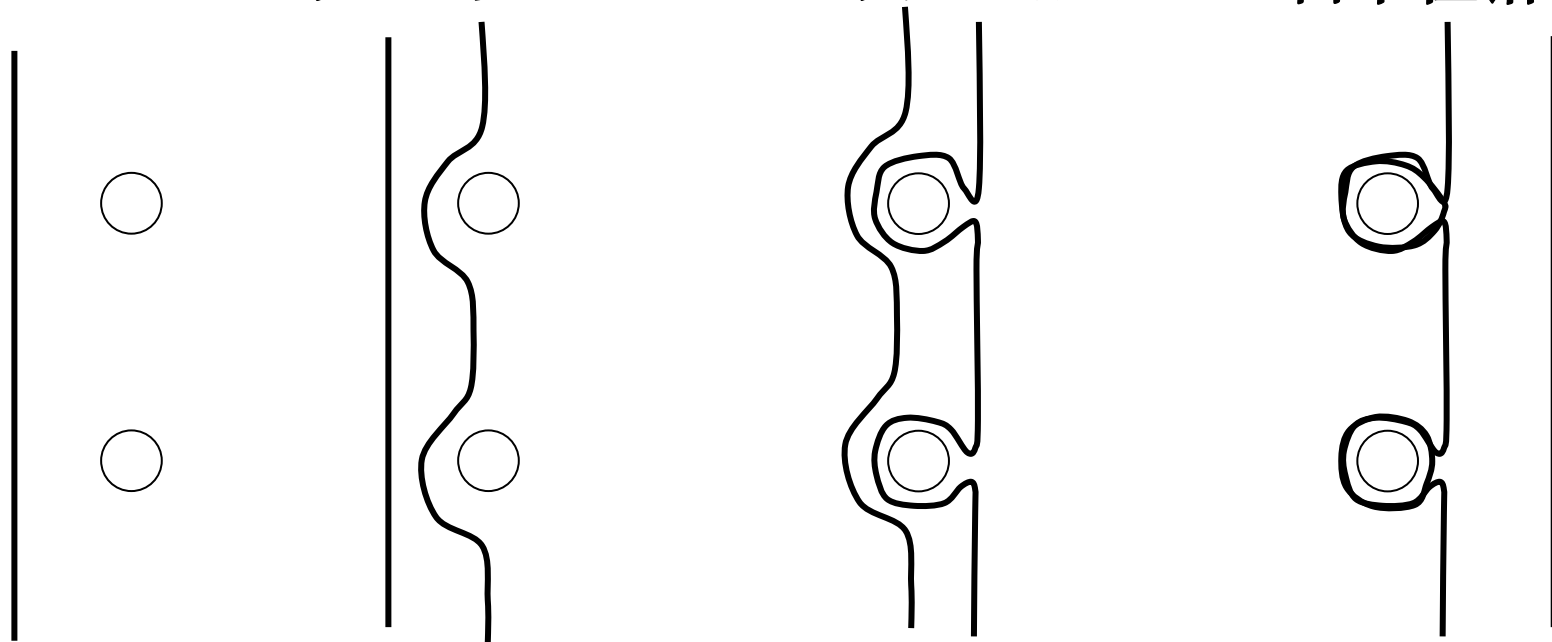
对Al-Li、Al-Zn-Mg合金等，抑制共面滑移，是改善合金性能的核心技术问题。通过增大时效程度，使沉淀相尺寸、间距增大，可由位错切过机制变为位错绕过机制，但往往以牺牲强度为代价。

靠合金化引入位错不可切截沉淀相的复合沉淀强化和改变原沉淀相的结构是主要方案。

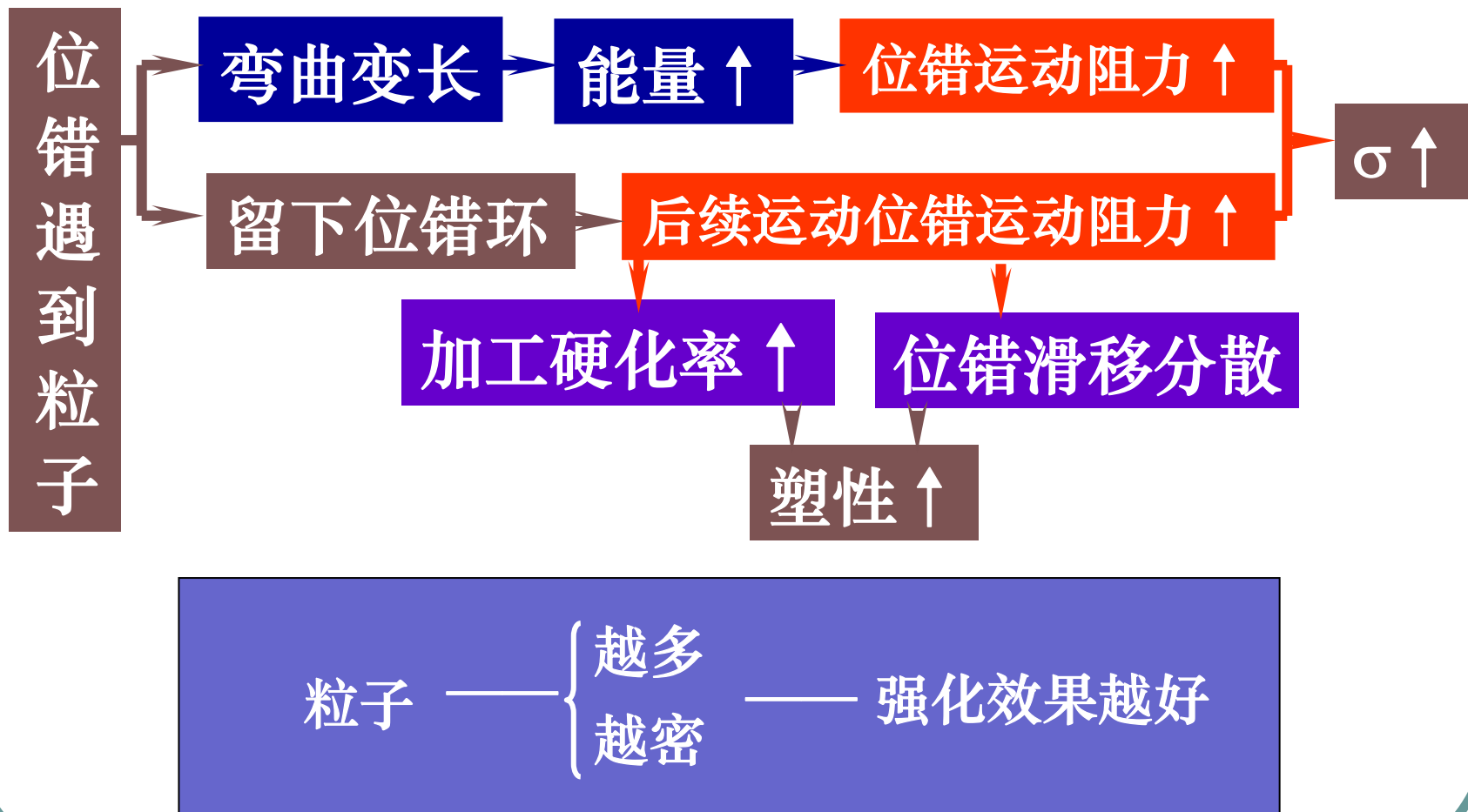


1) 不可变形微粒 —— 位错绕过机制

靠近 —— 弯曲、变长 —— 包围、连接 —— 留下位错环



③位错绕过沉淀相强化



③位错绕过沉淀相强化

当沉淀相的尺寸和间距增大，或沉淀相与基体的晶体结构差别较大，位错只能采用Orowan环形模型的方式绕过质点，留下位错环。

由于位错环对后续位错的反作用力，促进后续位错交滑移进入其它滑移面，使塑性变形均匀化，对应高的加工硬化率。



③位错绕过沉淀相强化

位错绕过沉淀相，屈服强度 σ_y 与沉淀相间距 λ 、切变模量 G 、柏氏矢量 b 的关系， σ_0 为不含沉淀相的屈服强度：

$$\sigma_y = \sigma_0 + 0.8Gb / \lambda$$

此关系式说明合金屈服强度随沉淀间距增大而减少，与过时效对应。还应考虑到沉淀相尺寸、形貌、界面类型等条件的影响。



③位错绕过沉淀相强化

工业铝合金中常有两种或多种沉淀相同时存在，且同一沉淀相的尺寸、间距亦是不均匀的，其应力场、抗位错切截能力方面存在差距和不均匀，势必出现多种强化机制共存。

上述强化机制基于沉淀相为球状的假设或简化，多数沉淀相是非球状，盘状、针状、片状沉淀相往往与基体有一定的晶体学关系。



③位错绕过沉淀相强化

不同晶面、晶向，位错与沉淀相的交互作用有所差异，在某些情况，位错不能绕过沉淀相，出现位错塞积。

合金的性能是复杂作用的综合表现，很难用一简单的关系式表达。





(4) 沉淀物的形貌

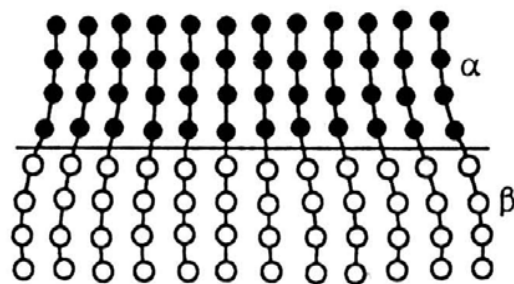
G.P区、沉淀相可呈盘状、针状、球状等，主要系因其弹性能、界面能不同，自由能变化 ΔF 为： $\Delta F = -v \Delta F_v + S \gamma + v \varepsilon$

v 为体积、 ΔF_v 为基体与沉淀物的单位体积自由能差、 S 为沉淀物的表面积、 γ 为沉淀物的单位面积表面能、 ε 为单位弹性能。
。 $-v \Delta F_v$ 为形核的动力项， $S \gamma + v \varepsilon$ 为形核阻力项。



相界面

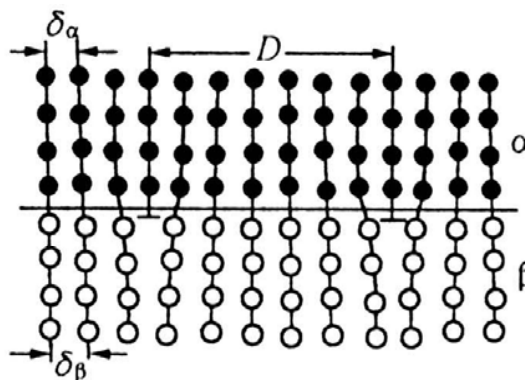
弹性应变能：大
界面能：小



(a)

(a) 共格界面

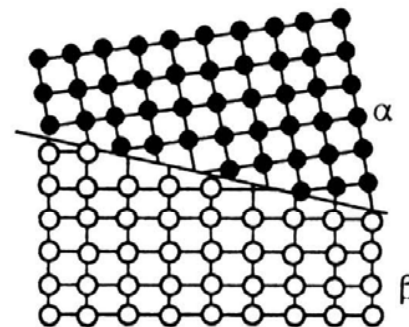
中



(b)

(b) 半共格界面

小
大



(c)

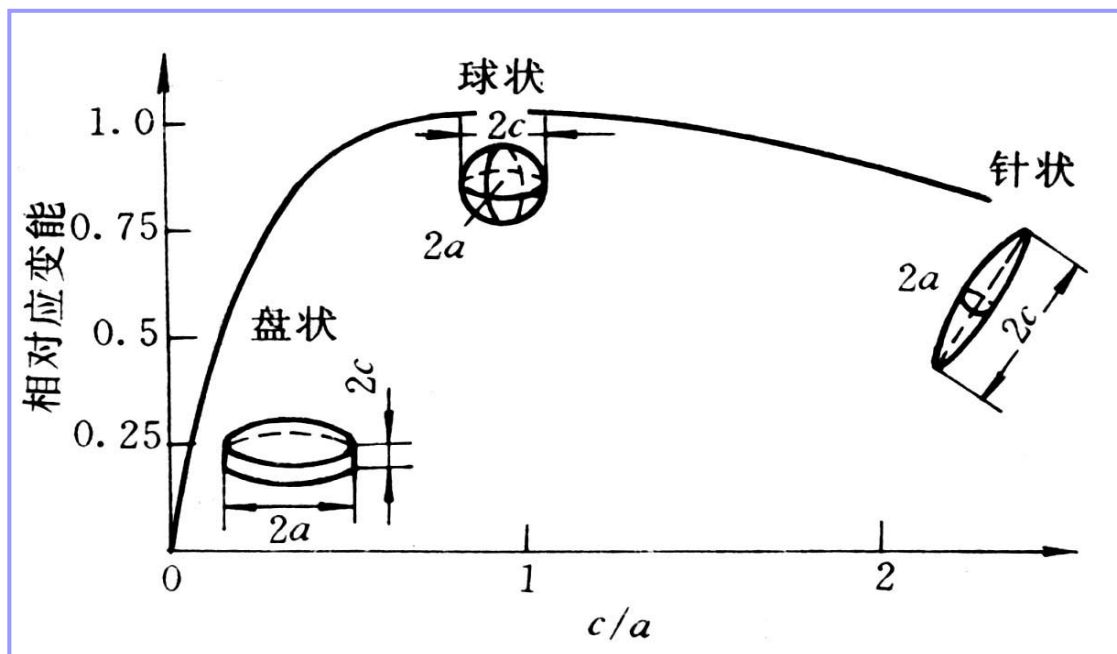
(c) 非共格界面



应变能

弹性应变能

相界面原子排列的差异引起
新相形成时的体积变化



新相的几何形状对应变能相对值的影响



(4) 沉淀物的形貌

就沉淀相形貌而言，盘状可与基体一同变形，有助于释放错配度的弹性能，球状反之，针状居中。而对相同体积，球状的表面积最小，盘状最大，针状居中。

就沉淀相与基体的界面类型而言，共格界面的弹性能最大和表面能最小，非共格界面反之，半共格界面居中。当沉淀物与基体共格且错配度大时，如Al-Cu合金的G.P区弹性能很大，形核阻力项中 γ 占主导，沉淀物呈盘状，以降低弹性能。



(4) 沉淀物的形貌

当沉淀物与基体的错配度小时，如 δ' (Al_3Li)、 β' (Al_3Zr) 等，形核阻力项中的 $\nu \varepsilon$ 值低， $S \gamma$ 占主导，沉淀物呈球状，以减少表面积。介于上述两种情况之间，沉淀物可呈针状。

按上述理论可以定性说明沉淀相的形貌，但基于明锐界面的假设。在G.P区和沉淀相形成初期，界面厚度和体积在同一数量级，人为地划分界面项和体积项有问题。准确地预测沉淀相的形貌应基于现代沉淀理论，如弥散界面、离散格点等。



(5) 影响铝合金沉淀的动力学因素

沉淀过程是扩散过程，其速度与温度有C-曲线特征，称为时效动力学曲线。微量元素对时效动力学有重要影响，少量的锰、铬、锆等过渡族元素可形成高度弥散的金属间化合物，成为沉淀相的非自发形核晶核，使C-曲线大大左移，增大固溶冷却速度敏感性。

可利用微量元素改善铝合金的沉淀动力学，细化弥散化沉淀相。如，Al-Zn-Mg系合金中加入少量银，Al-Cu-Mg-Fe-Ni系合金中加入少量硅，Al-Cu系合金中加入少量镉、锡。



铝合金的相组成

凝固过程或形成均匀

尺寸大于 $0.5\mu\text{m}$ ，受载时，界面处出现位错塞积，成为裂纹源

尺寸 $0.005-0.05\mu\text{m}$ ，细小和弥散分布时，可阻碍再结晶和晶粒长大；其尺寸和间距较大时，则促进再结晶形核

固溶+时效过程形成

尺寸小至 $0.01\mu\text{m}$ 的时效强化相

θ (CuAl_2) Al-Cu、Al-Cu+其它系合金，强化和耐热性均好，抗腐蚀性降低。

S (Al_2CuMg) Al-Cu-Mg系合金，强化效果和耐热性好，抗腐蚀性降低。

Mg_2Si Al-Mg-Si系合金，强化效果一般，停放效应

η (MgZn_2) 和 T ($\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Zn}_3$) Al-Zn-Mg系合金，强化效果很好，耐热性不佳，抗腐蚀性下降大

TMn ($\text{Al}_2\text{Mn}_2\text{Cu}$)、TNi (Al_6CuNi) Al-Cu-Mn和Al-Cu-Ni系合金，耐热性很好

δ (Al_3Li) Al-Li系合金，与基体共格，强化效果好，易被位错切截，出现共面滑移



(6) 合金的相组成

(1) **粗大金属间化合物**，尺寸大于 $0.5\ \mu\text{m}$ ，一般在凝固或均匀化过程形成，受载时，粗大金属间化合物与基体的界面处出现位错塞积，成为裂纹源，严重危害疲劳性能。

(2) **尺寸 $0.005-0.05\ \mu\text{m}$ 的金属间化合物**，主要有含Cr、Mn、Zr的 $\text{Al}_{20}\text{CuMn}_3$ 、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cr}$ 、 Al_3Zr 等，可在均匀化或过时效过程形成。其尺寸细小和弥散分布时，可阻碍再结晶和晶粒长大；其尺寸和间距较大时，则促进再结晶形核。



(6) 合金的相组成

(3) 尺寸小至 $0.01\mu\text{m}$ 的沉淀物，亦称时效强化相，在时效过程形成，铝合金相组成中最重要的，是时效强化的基本条件。

θ (CuAl_2) Al-Cu、Al-Cu+其它系合金中的主要沉淀强化相，在自然时效时形成G.P区，人工时效至 θ'' 与 θ' 的过渡阶段对应强度峰值，强化效果和耐热性均好，但使抗腐蚀性降低。

S (Al_2CuMg) Al-Cu-Mg系合金的主要沉淀强化相，自然时效形成G.P区，人工时效至过渡相为强化峰值，强化效果和耐热性好，但使抗腐蚀性降低。



(6) 合金的相组成

Mg₂Si Al-Mg-Si系合金的主要沉淀强化相，强化效果一般，有停放效应，通常采用人工时效。

η (MgZn₂) 和 T (Al₂Mg₂Zn₃) Al-Zn-Mg系合金的主要沉淀强化相，人工时效，过渡相的强化效果很好，耐热性不佳，使抗腐蚀性下降较大。

TMn (Al₂Mn₂Cu) 、 TNi (Al₆CuNi) 分别为Al-Cu-Mn和Al-Cu-Ni系合金沉淀强化相，人工时效，耐热性很好。

δ (Al₃Li) Al-Li系合金的主要时效强化相，L1₂结构，与基体共格，呈球状，强化效果好，易被位错切截，出现共面滑移。



(7) 主要元素和杂质

镁 (Mg) 最重要的合金元素之一，在铝中的最大固溶度为17.4wt%，变形铝合金的镁含量为2 -9wt%。Al-Mg+微量Mn系合金有优良的抗腐蚀性，称为防锈铝。

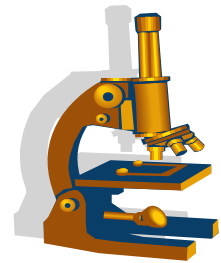
除作为Al-Mg系合金的第一位元素合金外，其它绝大多数铝合金的第二位元素都是镁，如Al-Cu-Mg+其它、Al-Zn-Mg+其它、Al-Si-Mg+其它等合金系。

镁与铝、铜、锌、硅等可形成 Mg_5Al_8 、S (Al_2CuMg)、T ($Al_2Mg_2Zn_3$)、 η ($MgZn_2$)、 Mg_2Si 等时效强化相，而这些时效强化相对合金性能的影响有很大差别。



(7) 主要元素和杂质

锌 (Zn) 最重要的元素之一，Al-Zn-Mg+其它合金系的第一位合金元素，含量在3-7.5wt%，可与铝、镁等形成 $MgZn_2$ 、 $Al_2Mg_2Zn_3$ 等沉淀强化相，有很高的沉淀强化效果，但降低抗腐蚀性，此类合金中一般加入少量铬、锰，其应用在不断增长。



(7) 主要元素和杂质

铜 (Cu) 最重要的合金元素之一，Al-Cu系合金含铜2 - 10wt %，其中含铜4 - 6wt %时强度最佳。主要合金系有Al-Cu-Mg+其它、Al-Cu-Mn+其它、Al-Cu-Ni+其它等，铜与铝、镁、锰、镍等可形成 θ' (CuAl_2)、S (Al_2CuMg)、TMn ($\text{Al}_2\text{Mn}_2\text{Cu}$)、TNi (Al_6CuNi) 等沉淀强化相，构成不同的性能特点，其共同特点是强度较高、耐热性好、抗腐蚀性中等。

硅 (Si) 电解铝的主要杂质，也是铝合金的最重要合金元素之一。Al-Si系合金铸造性最佳。硅与镁可形成 Mg_2Si 相，有中等时效强化效果，伴有停放效应。硅量5wt%左右的铝合金阳极化为黑色，用于制造装饰品。



(7) 主要元素和杂质

锂 (Li) 重要的合金元素，每加入1wt%，提高弹性模量6%，降低比重3%，Al-Li合金是铝合金中比重最低和刚度最高的。锂有损于普通铝合金的腐蚀性能、焊接性等。

镍 (Ni) 合金元素之一，一般与铁按1:1加入，可形成耐热性好的 Al_9FeNi 相，提高耐热性，降低热膨胀系数。提高纯铝的强度，降低塑性，促进点腐蚀。



(7) 主要元素和杂质

铁 (Fe) 是电解铝的第一位杂质，又是耐热铝合金的元素之一。如Al-Cu-Mg-Ni- Fe等合金，铁和镍按1: 1加入，可形成耐热性很好的 Al_9FeNi 相。一般应严格限制铁量，通常含铁的粗大针状化合物对性能有害。

银 (Ag) 在铝中的固溶度55wt %，因成本高，仅作微量元素应用，微量银可改善Al-Zn-Mg、Al-Cu、Al-Cu-Li系合金的性能。



(7) 主要元素和杂质

锰 (Mn) 常见杂质之一，降低电导率。也作为合金元素，Al-Mn+其它系合金具有良好的抗蚀性。细小弥散的含锰金属间化合物阻碍再结晶和晶粒长大，可使含铁针状化合物稍圆。铸造时形成的含锰粗大化合物有损合金性能。

钪 (Sc) 可净化熔体、改善铸造组织、抑制再结晶，提高强度、韧性、耐热性、可焊性，抗中子辐射损伤，但其价格极高。



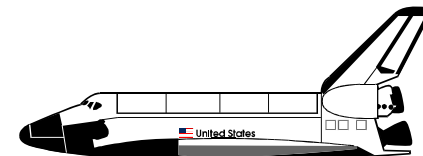
(7) 主要元素和杂质

锡 (Sn) 铝基轴承合金的主加元素，Al-Sn系合金。微量锡提高Al-Cu系合金强度、抗腐蚀性，改善Al-Cu、Al-Zn系铸造合金的切削性。降低纯铝抗蚀性，增大高镁量的铝合金的热裂倾向。

钛 (Ti) 最重要的铸造细化剂，一般与硼同用，形成 TiB_2 。降低纯铝导电率。加入焊条合金，可改善焊缝组织和防止裂纹。

锆 (Zr) 很有效的控制晶粒结构元素，与铝形成细小弥散的 Al_3Zr ，有强的阻碍再结晶和晶粒长大作用。降低钛、硼细化铸造组织的效果。





第四节 铝合金的现代沉淀理论

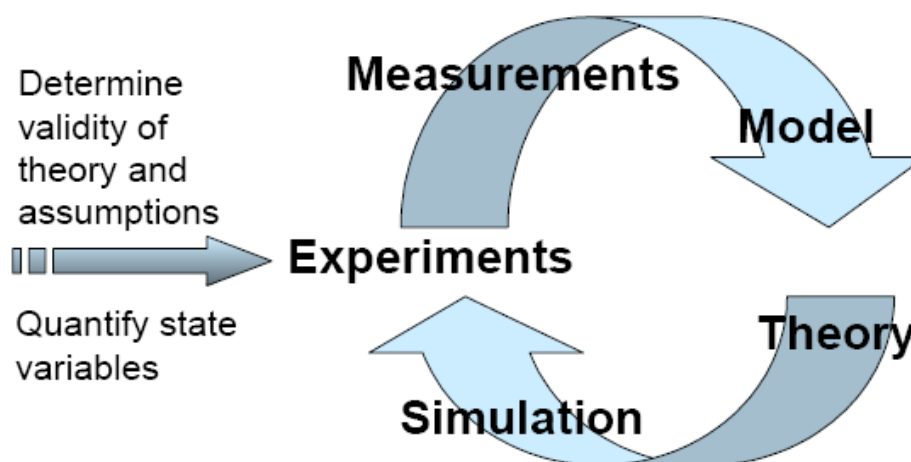


Figure 4. Illustration of the interdependence of methods and the nature of method validation and verification.

(1) 沉淀相的形核

经典形核理论假设晶核成分不变而界面明锐，将自由能划分为体自由能项和界面自由能项，实际上沉淀相界面在原子尺度上存在一个过渡区。铝合金沉淀早期，沉淀相的尺寸与厚度在同一数量级。

现代形核理论不分开处理体自由能和界面自由能，

C_0 成分的均匀系统的自由能为：
$$F_0 = \int_V f(c_0) dV$$

而非均匀系统自由能为
$$F = \int_V [f(c) + K^*(\nabla c)^2] dV$$

自由能变化为
$$\Delta F = F - F_0 = \int_V [f(c) - f(c_0) + K^*(\nabla c)^2] dV$$



(1) 沉淀相的形核

体积单元 dV 的自由能为 $f(c)dV$, $f(c)$ 是C成分的单位体积自由能, 位于 r 处的 dV 体积单元平均成分 $C(r)$ 与 C 相同。对有成分涨落的非均匀系统, 假设局域自由能包含成分梯度 (∇c) 相关的高阶项, 体积单元 dV 的总自由能可表述为 $f_{el}(c) = \eta^2 Y (c - c_0)^2$ K^* 表示梯度能系数 $f(c) + K^* (\nabla c)^2$ 。

有:
$$\Delta F = \int_V [f(c) - f(c_0) + K^* (\nabla c)^2 + \eta^2 Y (c - c_0)^2] dV$$



(1) 沉淀相的形核

该方程右侧的各项与经典形核理论类似，如忽略弹性自由能项，梯度自由能项的正贡献作为形核势垒，相当于微粒模型中的表面能项，一旦涨落区域的成分与均匀基体的差别足够大时，将被化学自由能项的负贡献所克服。

利用欧拉-拉格朗日条件，则可以求出与临界晶核 $c(\vec{r})$ 和形核能 ΔF^*



(2) 沉淀相的长大

当沉淀相很小时，扩散距离很短，原子穿越界面速率是长大速率的控制要素；沉淀相长大到某一尺寸，其周围基体的溶质匮乏和驱动力降低，原子向界面的扩散速率控制长大速率。假定界面迁移率足够高，弯曲界面处的溶质浓度 C_R 达到局域平衡值，扩散方程为：

$$D \nabla_c^2 (r, t) = \frac{\partial c(r, t)}{\partial t}$$

过饱和度很小时，式中的浓度项近似与时间无关，孤立球状沉淀相的速率长大为：

$$\frac{dR}{dt} \equiv v(R) = \frac{\bar{c}(t) - c_R D}{c_p - c_R R}$$



(2) 沉淀相的长大

R 为沉淀相半径， $\bar{c}(t)$ 、 C_R 、 C_P 分别为时刻 t 时的平均成分、相界面处基体成分和沉淀相成分， D 为成分无关的扩散常数。进一步假设沉淀相单一离散，

$$C_R \approx \bar{c}(t \rightarrow \infty) = c_\alpha^e$$

$$\bar{c}(t) \approx c_0$$



(2) 沉淀相的长大

结合吉布斯-汤姆孙公式的线性化形式，可得：

$$R(t) = \left(2 \frac{c_0 - c_{\alpha}^e}{c_p - c_{\alpha}^e} \right)^{1/2} (Dt)^{1/2}$$

$$\overline{R}^3 - \overline{R}_0^3 = \alpha_{LSW} t$$

$$N_v^{-1}(t) - N_{v_0}^{-1} = \frac{4\pi}{3} f_p^{-1} \alpha_{LSW} t$$



(3) 沉淀相的粗化

铝合金的沉淀相尺寸呈 $\lambda(R)$ 函数分布，根据吉布斯-汤姆孙方程，大于平均尺寸的沉淀相长大，小于平均尺寸的沉淀相溶解，界面能降低，通常称为Ostwald熟化，可使沉淀相密度从约 $10^{25}/\text{m}^3$ 降到 $10^{19}/\text{m}^3$ 。

LSW理论只适用于沉淀的粗化阶段，沉淀相平均半径的粗化速率正比于时间的立方根，即：

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \alpha_{LSW} t$$

密度随时间的变化为：

$$N_v^{-1}(t) - N_{v_0}^{-1} = \frac{4\pi}{3} f_p^{-1} \alpha_{LSW} t$$



(3) 沉淀相的粗化

将LSW理论推广到有限沉淀相体积分数的系统，沉淀相间的交互作用通过其周围扩散场交叠实现，粗化常数和尺寸分布函数随体积分数变化，与局域环境密切相关。

针对铝合金，计算机模拟多粒子系统的扩散问题发现，可满足不同的体积分数动力学标度，随体积分数的变化，标度结构函数的变化、特征长度符合MLS理论，平均半径与时间的三次方规律成立。



(4) 统一理论

沉淀包括形核长大和失稳分解两种机制。失稳分解的成分波周期很短，约为5-10纳米，与基体共格，直上世纪五十年代末，将浓度波和梯度能的概念引入非均匀系统，成功解释了失稳分解。



(4) 统一理论

平均场理论处理沉淀动力学，将亚稳区和失稳区分开。线性失稳分解理论和线性非经典形核理论都预言：跨越失稳线时分解动力学出现突变。没有任何证据表明随合金初始过饱和度变化，结构函数随时间演化发生突变。

统一理论（广义形核理论）包容了亚稳区形核和失稳区失稳分解机制，跨越过亚稳态区和失稳区边界时不存在分解机制和动力学的不连续性。



(5) 形核、长大、粗化当作伴随过程的数值理论

分阶段动力学理论将沉淀过程分为形核、长大、粗化三个独立的阶段，对应不同的物理模型和假设。

铝合金的实验研究证实，成核、长大、粗化是相互竞争和重叠的，形核、长大和粗化当作伴随过程的理论可应对沉淀动力学全过程。

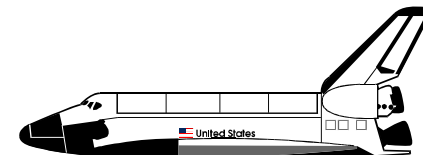


(6) 沉淀过程的计算机模拟

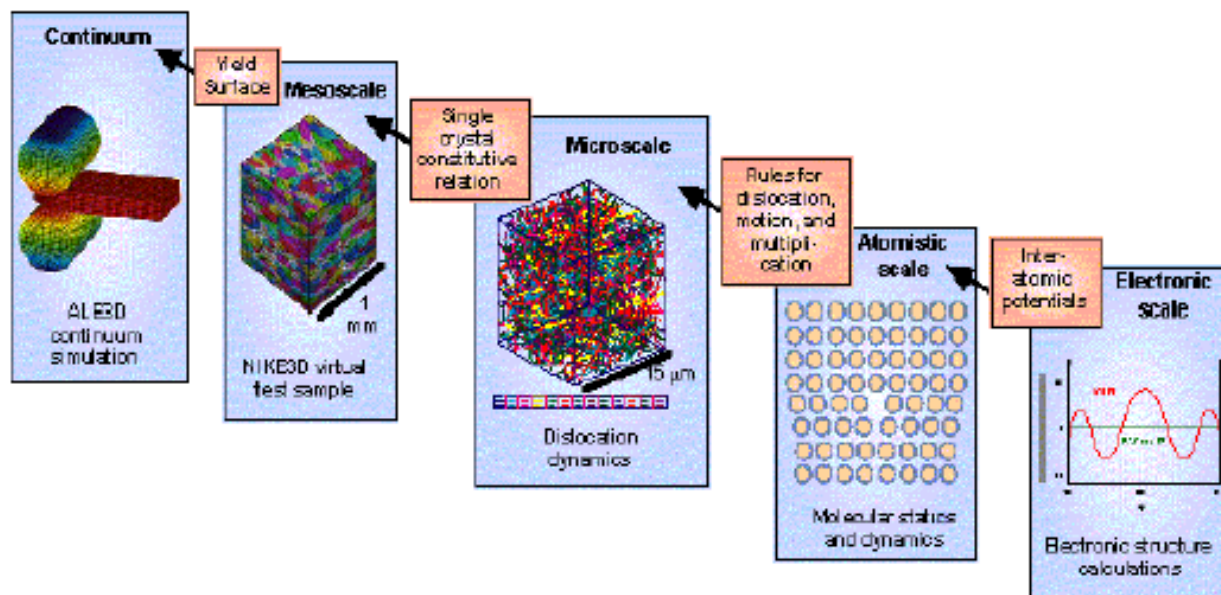
铝合金沉淀对应高度过饱和、高浓度梯度、多粒子的复杂扩散系统，计算机模拟铝合金的沉淀过程，可用接近于真实的非线性扩散方程代替近似的线性扩散方程，离散格点模型替代非均匀连续介质模型，将研究置于原子层面。

已实现同一模型包容亚稳区至失稳区的全范围以及形核、长大、粗化的全过程，得出的结构函数随时间的演化，与广义成核理论和非线性失稳理论一致，得出沉淀相晶体结构和界面结构以及沉淀相的形貌、尺寸、分布等的时间相关信息。





第三节 铝合金的热处理



铝合金的热处理工艺

退火

再结晶退火,再结晶温度上,消除加工硬化

低温退火,消除内应力,增加塑性

均匀化退火,消除铸造成分偏析及内应力

固溶+时效

普通

固溶

双重过饱和 α 固溶体

固溶线以上保温后快冷,

时效

双重过饱和 α 固溶体分解

各种时效工艺

特点

晶体缺陷密度高

高的强化效果

形变

方法

高温形变热处理,高温变形并固溶,时效

低温形变热处理,固溶,低温变形,时效

综合形变热处理,高温变形并固溶,低温变形,时效



铝合金的热处理(退火)

- (1) **再结晶退火**再结晶温度以上保温、空冷，消除加工硬化，提高塑性，以便继续成形加工。
- (2) **低温退火**消除内应力，适当增加塑性，通常在180~300℃保温后空冷。
- (3) **均匀化退火**消除铸锭或铸件的成分偏析及内应力，提高塑性，高温长时间保温后空冷。

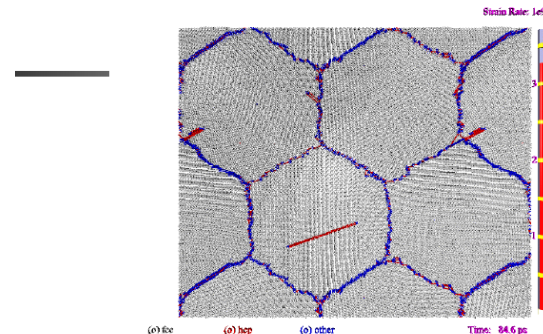


铝合金的热处理(固溶处理)

将铝合金**加热到固溶线以上**保温后快冷，使第二相来不及析出，得到过饱和、不稳定的单一 α 固溶体。淬火后铝合金的强度和硬度不高，具有很好的塑性。

MD simulation of Deformation of Al

Evolution of [110] textured polycrystalline microstructures of Al. The tensile stress of 2.3 GPa was applied in the horizontal direction.

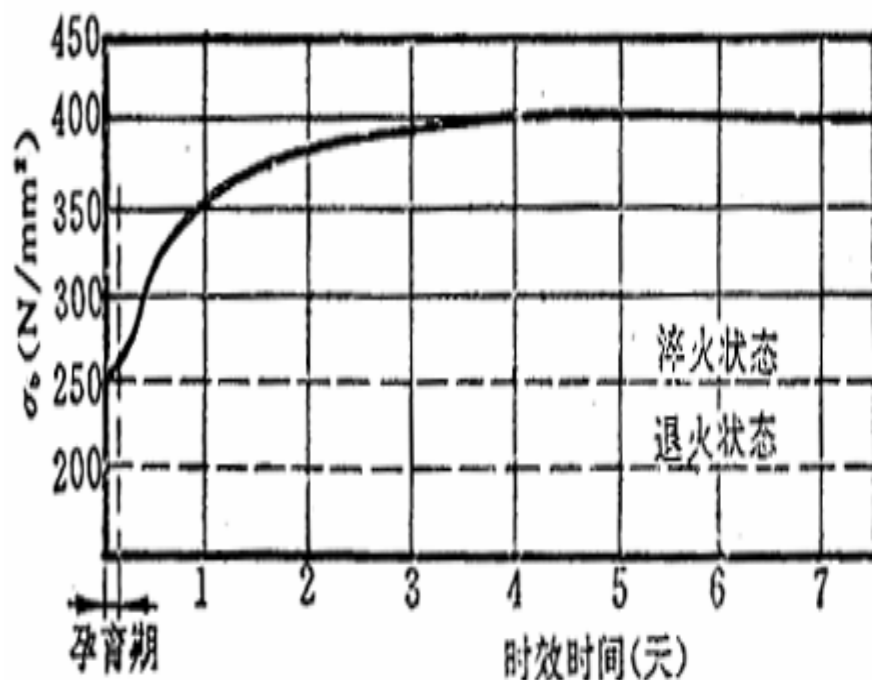


(6) 时效工艺



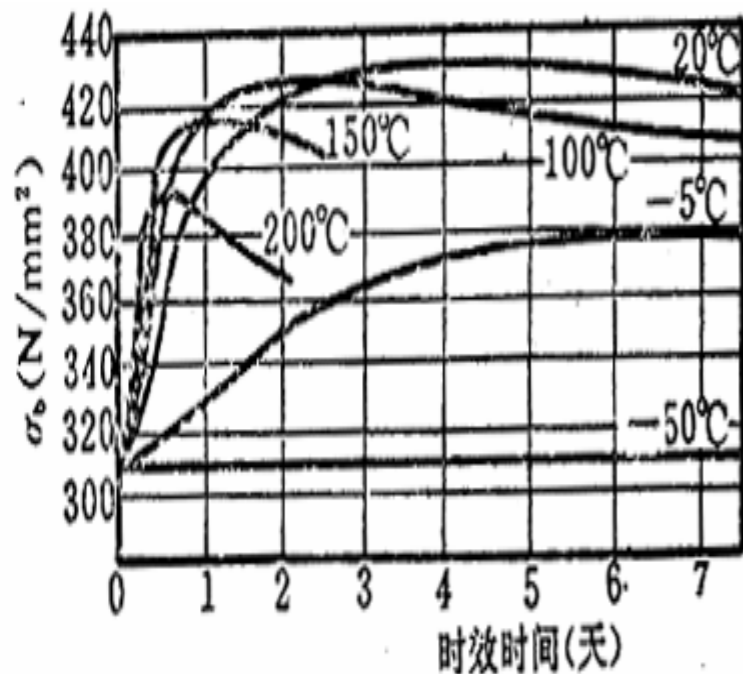
时效曲线【Al-4%Cu合金】

在室温随时间延长，强度升高而塑性降低。



自然时效

人工时效室温与强度的关系



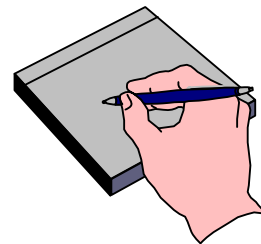
人工时效



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

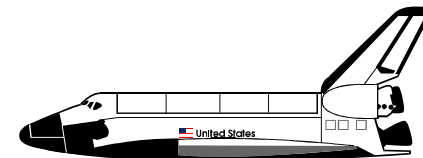
陈铮



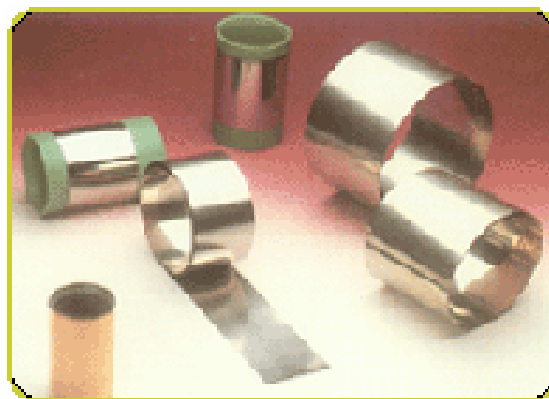
谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !

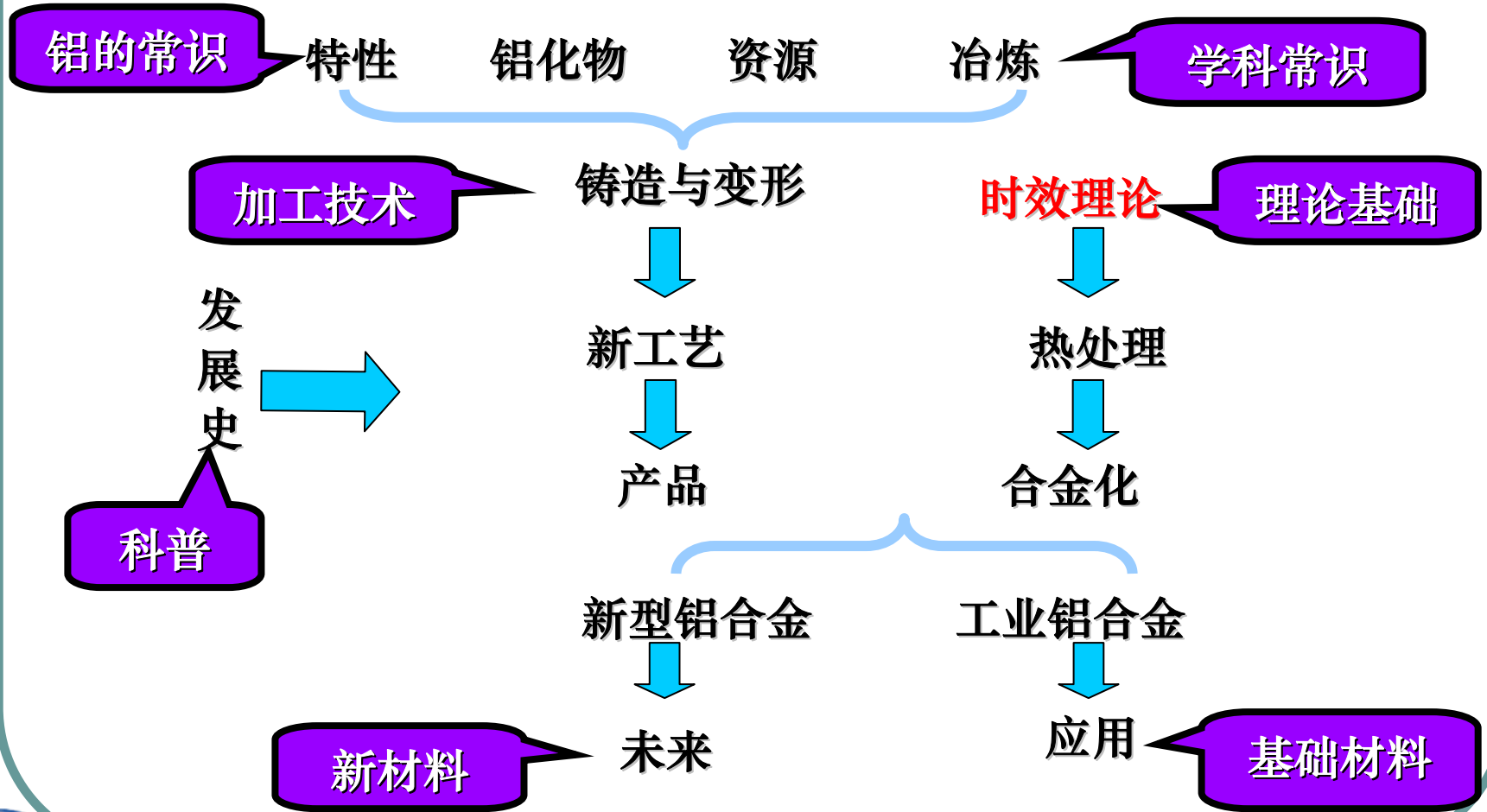


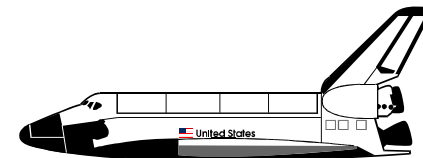


第三章 铝合金



本节框架





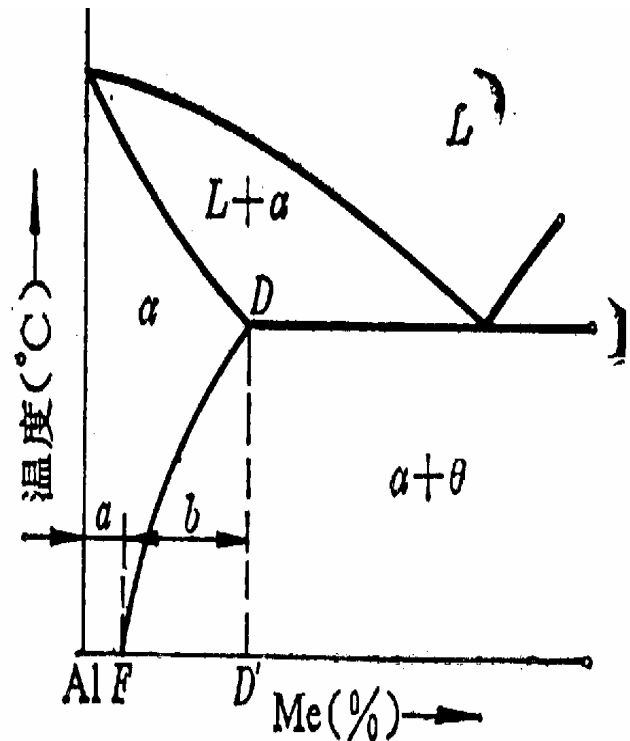
第五节 变形铝合金



形变与铸造铝合金

形变铝合金:成分在D点以左合金，加热至固溶线DF以上得到均匀的单相 α 固溶体，适于进行锻造、轧制等。

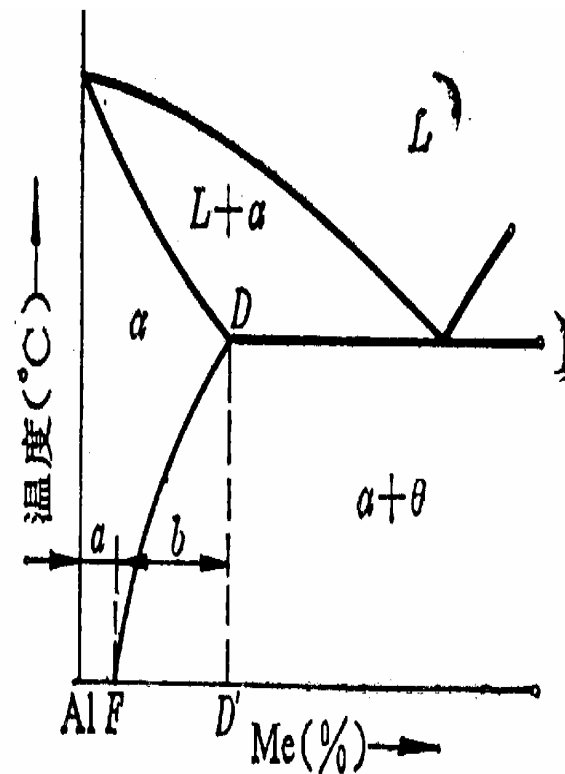
铸造铝合金:成分在D点以右，存在共晶组织，流动性好，适宜铸造。



不可热处理强化与可热处理强化的铝合金

小于F点的合金，固溶体成分不随温度而变化，不能通过热处理方法强化，称为**不可热处理强化的铝合金**；

成分在F-D之间的合金，固溶体成分随温度变化，可通过热处理方法强化，称为**可热处理强化的铝合金**。



(1)变形铝合金的分类、命名、代号

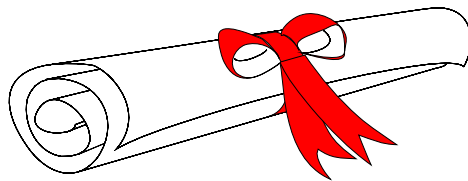
第一类是化学元素符号加含量，AlMgSi，AlMgSi₃；**第二类是四位数牌号**，2024、7075；**第三类是本国语言符号加数字**，LY12、LC4。

美国、法国、德国、日本、英国等签约了《推荐变形铝及铝合金产品的国际代号标示系统的协议公告》。签约者申请，由美国铝协会负责按ANSI H35.1标准登记，称之为**国际四位数牌号**。



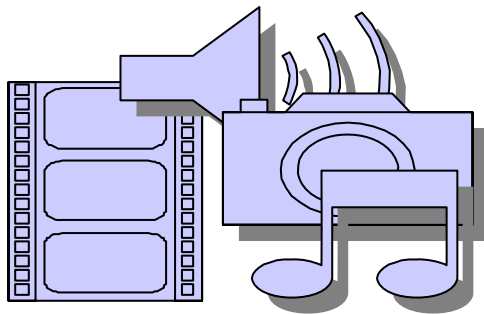
(1) 变形铝合金的分类、命名、代号

我国参照四位数牌号及其状态代号制定了
GBT16474-1996 和 16475-1996 两个国标，
1997年1月1日进入新旧牌号和状态代号同时
使用的过渡期，暂未规定过渡时间。



①变形铝合金的汉语拼音牌号

汉语拼音加数字，第一个字母L表示铝，后一位字母G、B、F、Y、D、C、T、Q分别表示高（纯）、包（覆）、防（锈）、硬、锻、超（硬）、特（殊）、钎（焊），其最后一或二位数字为序号。



①变形铝合金的汉语拼音牌号

分类	代号	合金系
工业高纯铝	LG	Al
工业纯铝	L	Al
包覆铝	LB	
防锈铝	LF	Al-Mn、Al-Mn-Mg、Al-Mg、Al-Mg-Mn
硬铝	LY	Al-Cu-Mg、Al-Cu-Mn
锻铝	LD	Al-Mg-Si、Al-Mg-Si-Cu、Al-Cu-Mg-Fe-Ni
超硬铝	LC	Al-Zn-Mg-Cu、Al-Zn-Mg
特殊铝	LT	不属上述类型的变形铝合金，
钎焊铝	LQ	心板Al-Mg合金，包覆层AlSi合金。
轴承铝合金		Al-Sn-Cu、Al-Ni、Al-Mg-Sb、Al-Cu-Si



②变形铝合金的汉语拼音状态代号

状 态 名 称	代号
热加工	R
完全退火（焖火）	M
固溶（淬火）	C
固溶（淬火）+冷轧（加工硬化）	CY
固溶（淬火）+自然时效	CZ
固溶（淬火）+人工时效	CS
硬	Y
3/4硬、1/2硬、1/3硬、1/4硬	Y1、Y2、Y3、Y4
特硬	T



②变形铝合金的汉语拼音状态代号

状 态 名 称	代号
退火、优质表面	M0
固溶（淬火）、自然时效、优质表面	CZ0
固溶（淬火）、人工时效、优质表面	CS0
固溶（淬火）+冷轧+人工时效	CYS
热加工+人工时效	RS
优质表面	0
涂漆蒙皮板	Q
加厚包铝	J
不包铝	B



②变形铝合金的汉语拼音状态代号

状 态 名 称	代号
不包铝、热轧	BR
不包铝、退火	BM
不包铝、固溶（淬火）、加工硬化	BCY
不包铝、固溶（淬火）、优质表面	BC0
不包铝、固溶（淬火）、加工硬化、优质表面	BCY0
高强度材料	G
预拉伸板	U
过时效	GS*



③四位数字牌号—基本状态代号

代号	状态	说明
F	制造状态	热处理和性能无要求产品
0	退火	获得最低强度
H	加工硬化	H后须有2—3位数字
W	固溶	仅适于自然时效合金
T	不同于F、0、H状态	T后须有1至多位数字



③四位数字牌号—TX代号及其状态

四位数字牌号	合金系	对应的汉语拼音牌号
1×××系	纯铝	LG×、L×、LT××
2×××系	Al-Cu+其它	LY××、LD××
3×××系	Al-Mn+其它	LF××
4×××系	Al-Si+其它	LQ××、LT××
5×××系	Al-Mg+其它	LF××
6×××系	Al-Mg与Si+其它	LD××
7×××系	Al-Zn+其它	LC××
8×××系	Al+其它 (如Li、Sn)	
9×××系	备用	



③四位数字牌号—TX代号及其状态

代号	状态
T0	固溶+自然时效+冷加工
T1	高温成型冷却+自然时效
T2	高温成型冷却+冷加工+自然时效
T3	固溶+冷加工+自然时效
T4	固溶+自然时效
T5	高温成型+人工时效
T6	固溶+人工时效
T7	固溶+人工时效
T8	固溶+冷加工+人工时效
T9	固溶+人工时效+冷加工
T10	高温成型冷却+冷加工+人工时效



(2) 纯铝

汉语牌号的纯铝，LGX和LX，另外，部分归为特殊铝（LT××）。对应国际四位数字牌号的1×××系合金。

纯铝的主要杂质是铁和硅，其次铜、锌、镁、锰、镍、钛等。铁、硅杂质，均有损于塑性；所有杂质均降低纯铝的导电率，以硅、钛、锰最为显著。

纯铝热处理形式为退火，再结晶温度约200℃，退火温度350℃—500℃，常用冷变形提高其强度。具有优良的抗腐蚀性、高导热性、高导电性、可加工性，典型用途包括化工设备、反射器、热交换器、导电器、电容器、食品包装、装订镶边。



(2) 纯铝

工业纯铝: 铝量99.0%~98.0%wt, L1~L7纯度依次降低。

工业高纯铝: 铝量99.9%~99.85%wt, LG5~LG1, 数字越大, 纯度越高;

高纯铝: 铝量99.996%~99.93%wt, L05~L01, 数字越大, 纯度越高。



(3) Al-Cu系变形铝合金

Al-Cu-Mg- (Mn) 系，对应硬铝 (LY××)，著名的杜拉铝属此系合金；Al-Cu-Mg-Fe-Ni系和Al-Cu-Mn系，分别对应锻铝 (LD××) 和硬铝 (LY××)，也称之为耐热铝合金；Al-Cu-Mg-Si系，对应锻铝 (LD××)。

①Al-Cu-Mg- (Mn) 系变形铝合金，

成分范围为：1.5%—6.8% Cu，0.2%—2.8% Mg，0.2%—1.2%Mn，存在晶间腐蚀倾向，薄板通常需包铝或包防锈铝，适应于某些焊接方法。断裂韧性不高，主要因含铁、硅粗大的金属间化合物，发展出一些高纯Al-Cu-Mg-Mn系合金，断裂韧性明显提高。



Al-Cu-Mg合金系 (2000)

为提高2024的断裂韧性，通过控制合金中的Fe、Si杂质质量并调整溶质元素的量，美国研制出了2124、2048和2524等合金。

新合金2524已广泛用于B777机身，在强度相当的情况下，其断裂韧性和抗疲劳能力明显优于2024。



Al-Cu-Mg合金系 (2000)

2000系合金的高温蠕变强度很高，典型合金有2618和2219。其中2219合金是一种焊接性、耐热性、韧性都很好的合金，主要用作航空油箱材料。

降低2219合金中的Fe、Si杂质量，提高Cu含量使之超过固溶极限以上，开发了韧性更高的2419、2021及2004合金，而且2004合金超塑性能良好。



Al-Cu-Mg合金系 (2000)

微量Ag($\sim 0.1\text{at.}\%$)可促进所有含Mg铝合金的时效强化。开发出的典型合金有Al-4Cu-0.3Mg-0.4Ag和Al-6.3Cu-0.4Mg-0.4Ag-0.3Mn-0.2Zr。

与其他2000系合金相比，前者具有优良的蠕变性能；后者既具有较高的室温强度，又提高了高温和蠕变性能。法国也发明了一种高蠕变强度的含Ag铝合金。



(3) Al-Cu系变形铝合金

②Al-Cu-Mg-Fe-Ni 系变形铝合金

成分特点是：Cu/Mg比值较低，铁、镍含量接近。主强化相为S (CuMgAl_2)、 FeNiAl_9 ，热处理为固溶+人工时效。 FeNiAl_9 不参与固溶与时效的溶解与沉淀，其作用是阻碍晶界迁移，提高耐热性。服役温度超过 150°C 。

③Al-Cu-Mn系变形铝合金

铜含量较高，约为6%—7%，含少量锰0.2%—0.8%，主强化相为 θ (CuAl_2)、T ($\text{CuMn}_2\text{Al}_{12}$)。强化热处理为固溶+人工时效，固溶时 θ 相溶入基体，T相弥散沉淀，T相对提高耐热性起到重要作用，合金的服役温度达 200°C — 300°C 。



(3) Al-Cu系变形铝合金

④Al-Cu-Mg-Si系变形铝合金

是在Al-Mg-Si系合金的基础上添加铜发展起来的，随铜量增加，室温强度和耐热性明显增高，停放效应减弱，但降低塑性和耐蚀性。

因铜量超过镁、硅，划归国际四位数牌号的2×××系合金，又因其热塑性好，我国将其划归为锻铝LD××。大致成分范围为：3.5%—7.0%Cu，0.20%—1.0%Mg，0.20%—1.2%Si，一般控制硅量略高于镁量。为避免停放效应，人工时效应在固溶后3小时内或48小时或96小时以后进行。



(4) Al-Mn系变形铝合金

包括Al-Mn系和Al-Mn- Mg系合金，属防锈铝LF××和四位数牌号的3×××系铝合金。大致成分范围为：0.3%—1.8%Mn，或再加0.2%—1.3%Mg，不可热处理强化。

强度约高于纯铝20%，塑性加工性能好，可在冷、热状态成型，焊接性良好，大量用于饮料罐等食品包装，广泛用于要求深冲、受力不大、抗腐蚀性好的结构，如油箱、导管、炊事用具、热交换器、贮槽、遮蓬、家具、公路标志、屋顶、覆墙板等。



(5) Al-Si系变形铝合金

四位数牌号的4×××系铝合金，对应部分钎焊铝LQ××和特殊铝LT××，主要合金元素仅仅是硅，可分为两类，一类硅量在共晶点附近，9.0—13%；另一类硅量在亚共晶范围，3.5—9.0%，个别的硅量在1%左右。

主要特点之一是低熔点，即硅大幅度降低熔点而不产生脆性，作为焊丝、钎料满足熔点低于基体的要求。另外，钎焊铝（LQ××）可由Al—Si系合金（LT××）包履于Al—Mg系合金（LF××）上组成。另一主要特点是高耐磨性和低热膨胀系数，在共晶成分，20—300℃的平均线膨胀系数较纯铝低20%，适宜于锻造的活塞和其它高温使用的部件。



(6) Al-Mg系变形铝合金

四位数牌号的5×××系合金，对应部分防锈铝（LF××），镁的大致成分范围为0.8—9.0%，其中，多数合金的镁量3.0—5.5%，同时，一般含有少量锰或铬。良好韧性、抗蚀性、焊接性。

与Al-Mn系合金相比，Al-Mg系合金的强度高、焊接性好，抗蚀性差。主要用途包括食品包装、油箱、导管、焊接压力容器、家用电器、建筑装饰、船舶和汽车构件。

高纯的5×××系合金对应部分特殊铝（LT××），抛光和表面性能好，用于制造钟表、仪表的表盘，家电、通讯装置的面板。



(7) Al-Mg-Si系变形铝合金

国际四位数牌号的6×××系铝合金，对应部分锻铝LD××，大致成分范围为：0.25—1.5%Mg，0.2—1.8%Si，部分合金含有少量Mn、Cu、Cr等。

镁和硅量大致符合形式 Mg_2Si 的比例， $\text{Mg} : \text{Si} = 1.73 : 1$ 。鉴于，当镁量超过此比值，减小 Mg_2Si 的固溶度，降低沉淀强化效果，故许多工业合金的硅量略超过此比值。

具有中等强度，良好的可焊性、机加工性、抗腐蚀性，尤其热成型性好，主要用途包括建筑型材、运输设备结构件和焊接件等。



(8) Al-Zn系变形铝合金

超硬铝 (LC××)，四位数牌号的7×××系合金，多数合金的成分范围为：1.0%-8.0%Zn，0.7%-3.7%Mg，<3.0%Cu，少量Cr、Mn、Zr、Ti和V等。

①**Al-Zn-Mg-Cu系合金**，是目前强度最高的工业规模应用铝合金，Zn、Mg、Cu的总量 $\geq 9\%$ ，主要缺点是高应力腐蚀敏感性、低耐热性和高缺口敏感性，其板材一般应包铝。

②**Al-Zn-Mg系合金**，有中等强度和良好的抗均匀腐蚀性，室温时效效果明显，对固溶冷却速度不敏感，焊接后无需热处理强度会大幅度恢复，也称为中强可焊铝合金。缺点是高温强度低，有应力腐蚀和剥落腐蚀敏感性。



Al-Zn-Mg-(Cu)合金系 (7000)

对于7000系合金，长期困扰的问题是7079-T6和7075-T6等合金抗应力腐蚀开裂性差，

为此开发了T73热处理工艺。T73热处理对防止应力腐蚀很有效，但与T6处理相比，材料强度降低了15%。



Al-Zn-Mg-(Cu)合金系 (7000)

很多研究都围绕着如何既获得T6的强度又具有T73的抗应力腐蚀性能。

通过调整成分和工艺，出现了7049、7050、7150和7033等合金；添加Zr代替Cr，开发了7010和7012合金；

在T73之前对合金进行热变形；采用T77处理工艺的合金，如7055-T7751，用于B-777客机以承受压缩载荷为主的上机翼翼面，使其重量减少了635kg；英国开发、1999年6月在美国注册的7034合金，则具有优秀的损伤容限。



(9) 变形铝合金的性能

①断裂韧性

纯铝、3xxx系、4xxx系、5xxx系、6xxx系铝合金有高的断裂韧性，除壁厚很小时，断裂韧性在设计中不必考虑。

2xxx系、7xxx系、Al-Li合金可分为二类：

第一类为可控韧性高强铝合金， K_{IC} 值可达20MPa以上；另一类为普通高强铝合金，设计时必须考虑断裂韧性最低值，不用于按断裂韧性设计的零件，造成断裂韧性低的主要原因是主强化相易被切截，宽的晶间无沉淀带PFZ，粗大的第二相。



(9) 变形铝合金的性能

② 疲劳性能

铝合金不呈现明确的疲劳极限，高强铝合金的疲劳强度仅为抗拉强度的 $1/3$ 或更低，而钢的疲劳强度是抗拉强度的 $1/2$ 左右。

主要原因是主强化相易被位错切截、宽的晶间无沉淀带PFZ、粗大的第二相，造成微观应力集中，导致疲劳裂纹的萌生。



(9) 变形铝合金的性能

③低温性能

铝合金是适合低温条件的结构材料，在零度以下性能变化很小，强度略提高和塑性略升高，冲击韧性变化甚微，断裂韧性和疲劳强度升高。

被用于制造 -270°C 条件下工作的零件，但因其塑性低于奥氏体钢，使用受到一定限制。



(9) 变形铝合金的性能

④应力腐蚀断裂

Al-Mg-Si、Al-Mn、镁含量小于3%的Al-Mg系合金对应力腐蚀断裂SCC不敏感，SCC限于Al-Zn-Mg、Al-Zn-Mg-Cu、Al-Cu-Mg、镁含量大于3%的Al-Mg合金。

其中Al-Zn-Mg-(Cu)的SCC受到广泛关注，采用T7、回归再时效处理可有效减轻SCC。就Al-Zn-Mg系合金而言，其SCC机制包括在PFZ的阴极溶解和氢脆机制。



[illegible]

铸造铝合金

以铸件形式应用的铝合金，铝合金具有低熔点、流动性好和传热快、化学性稳定、铸件表面光泽和表面缺陷少，许多铝合金没有热裂倾向，故铸造铝合金应用为广泛。

在全世界的铝消耗中，15－25%为铸造铝合金，铸件成型一般采用压模、硬模、砂模、熔模、石膏模，也易于用真空铸造、低压铸造、离心铸造等，以压模铸造最多。



(1) 分类和牌号

①汉语拼音牌号

按国家标准(GB1173-74)铸造铝合金分为四类。编号采用“铸铝”二字的汉语拼音字头ZL表示，其后三位数字：第一位代表合金系，后二位为合金顺序。

牌号	ZL-1XX	ZL-2XX	ZL-3XX	ZL-4XX
合金系	Al-Si+其它	Al-Cu+其它	Al-Mg+其它	Al-Zn+其它



(1) 分类和牌号

②四位数字牌号

采用四个数字，在第三个数字后加一个小数点，如XXX.X。第一个数字表示合金系；随后的两个数字，纯铝表示纯度，铝合金表示顺号；小数点后的数字，0表示铸件，1表示铸锭。



(1) 分类和牌号

四位数牌号	合金系	对应的汉语拼音牌号
1XX. X	Al, $\geq 99.00\%$	
2XX. X	Al-Cu+其它	ZL-2××
3XX. X	Al-Si和/或Cu+其它	ZL-1××、ZL-2××
4XX. X	Al-Si二元系	ZL-1××
5XX. X	Al-Mg+其它	ZL-3××
6XX. X	空缺	
7XX. X	Al-Zn+其它	ZL-4××
8XX. X	Al-Sn+其它	
9XX. X	空缺	



(2) 我国铸造铝合金的铸造方法及热处理状态代号

铸 造 方 法	代号	热处理方法	状态代号
金属型铸造	J	未淬火+人工时效	T1
砂型铸造	S	退火	T2
变质处理	B	淬火	T3
压力铸造	Y	固溶+自然时效	T4
砂型铸造、变质处理	SB	固溶+欠时效	T5
金属型铸造、变质处理	JB	固溶+峰值时效	T6
		固溶+稳定回火	T7
		固溶+软化回火	T8
		冷处理或冷热循环处理	T9



(3) Al-Cu系铸造铝合金

部分ZL-2XX铝合金，四位数牌号的2XX.X系铝合金，主要强化相 $\theta(\text{CuAl}_2)$ ，可热处理强化。在铸造铝合金中，其耐热性最佳、强度高，但抗蚀性低、铸造流动性较差、热裂倾向大、比重高，适于大负荷或耐热铸件。

含铜9-11%的合金，具有优良的高温强度和耐磨性，与低铜量的合金相比，铸造流动性有所改善，但塑性和韧性差，应用有限，仅用于汽缸、活塞等。

含铜3.5-5.5%的合金在此合金系中占主导地位，大约有几十个牌号，成分较接近，多数合金的锰、铬、钛含量分别小于0.5%、0.25%、0.25%。



(4) Al-Cu-Si系铸造铝合金

我国的部分ZL-1XX和部分ZL-2XX系合金，国际四位数牌号的3XX.X系合金，是最广泛应用的铸造铝合金。

国际上牌号有100多个，铜、硅含量在很宽的范围，一些合金的铜占优，一些合金的硅占优，一般都含有少量镁(0.5%)、锰(<0.5%)，个别合金的镁含量达0.7-1.3%，部分合金含有少量镍。



(4) Al-Cu-Si系铸造铝合金

当铜的含量高于3-4%，形成 θ (CuAl_2)，可热处理强化，镁提高热处理的敏感性。强度要求高的铸件，选用含铜较多的合金。

硅显著改善铸造流动性和降低热脆性，硅含量大于10%，有低的热膨胀性，适合于某些高温服役铸件，硅含量大于12-13%，有初生硅相，耐磨性极好，汽车发动机汽缸和活塞常选用。



(5) Al-Si系铸造铝合金

我国的部分ZL-1XX系合金，国际四位数牌号的4XX.X系合金。

当重点追求铸造性能和抗蚀性时，可选用不含铜的铝硅合金，主要优点有流动性好、铸造时收缩小、耐腐蚀性、易焊接、热膨胀系数低、良好的耐磨性、焊接性好。



(5) Al-Si系铸造铝合金

除少数合金外，其它合金均含有铜、镁等元素，可热处理强化合金。绝大多数铝硅合金的硅含量4.5-13%，个别合金硅含量低至2%，个别达20%。

约一半以上的合金硅含量4.5-6.0%；约1/3的合金硅含量10-13%，即，共晶点附近；少数几个合金的硅含量6.5-7.5%；最近，过共晶铝硅合金获得了较多的应用。



(5) Al-Si系铸造铝合金

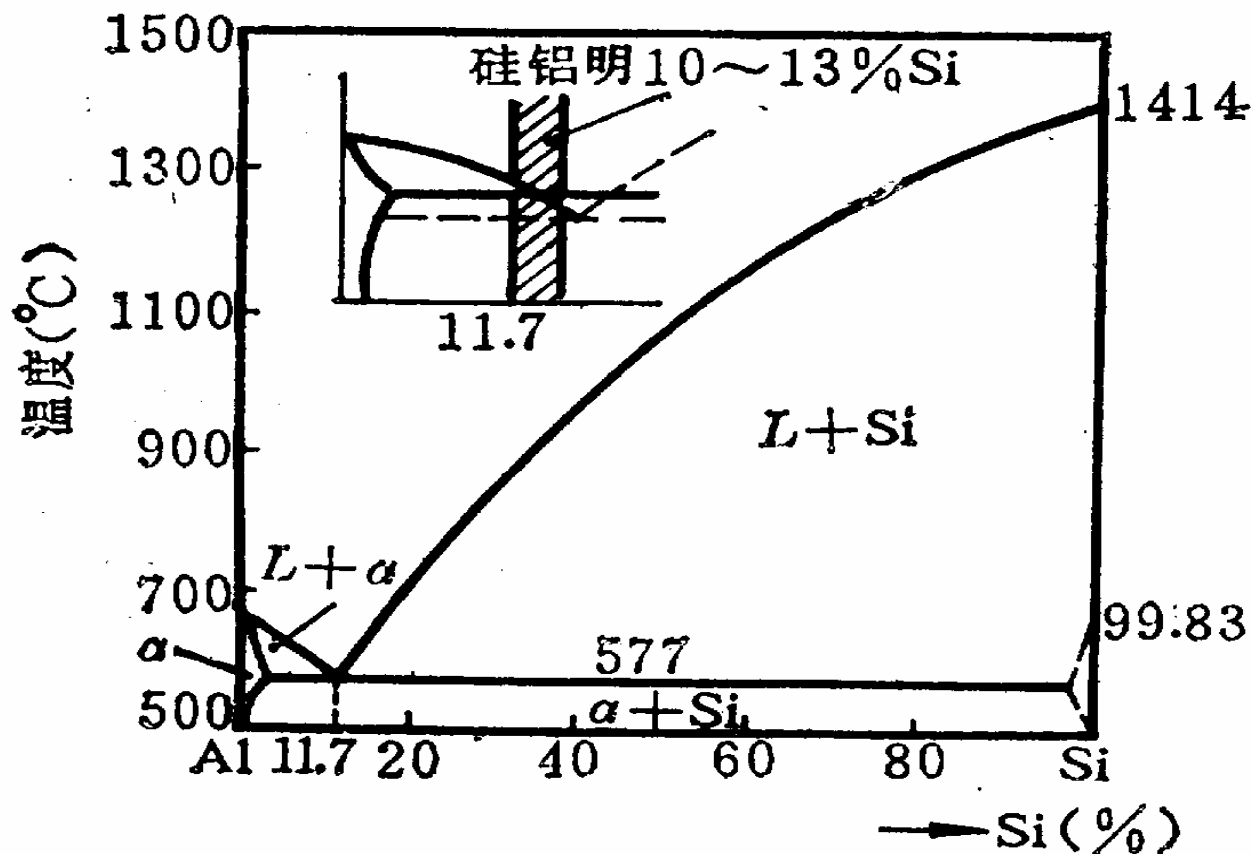


图 9-5 Al-Si合金相图



(5) Al-Si系铸造铝合金

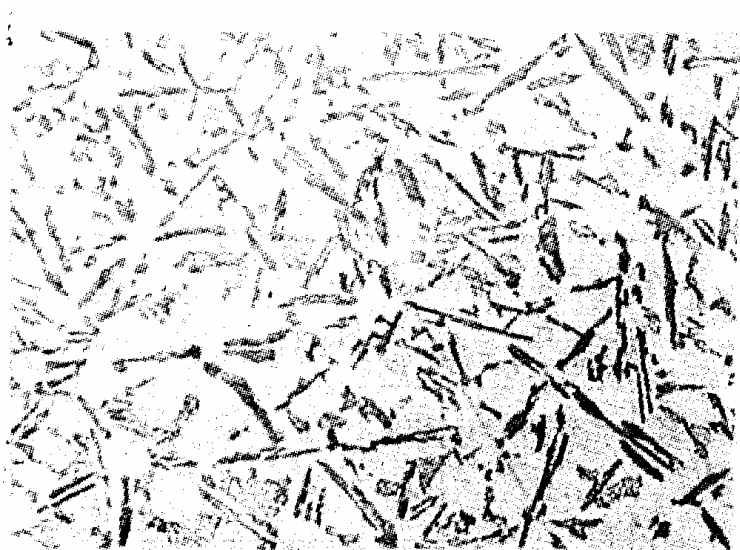


图 9-6 ZL102合金(变质前)的铸态组织

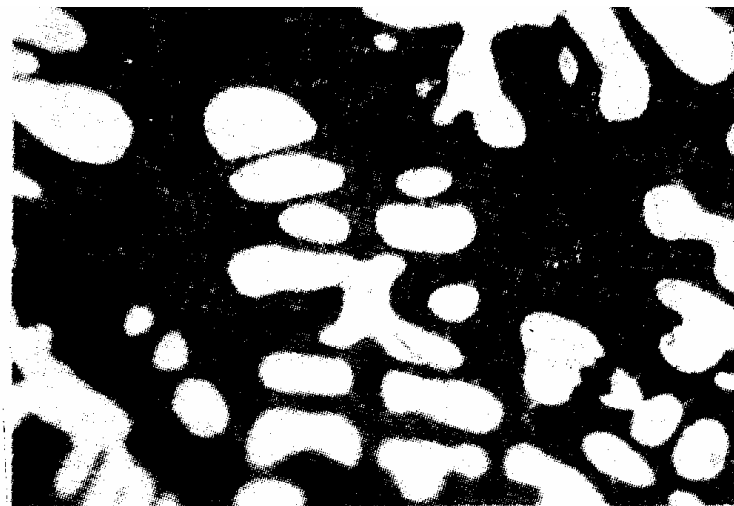


图 9-7 ZL102合金(变质后)的铸态组织

ZL102变质前: $\sigma_b = 140\text{MPa}$ $\delta = 3\%$

后: $\sigma_s = 180\text{MPa}$ $\delta = 8\%$



(6) Al-Mg系铸造铝合金

我国的ZL-3XX系合金，国际四位数牌号的5XX.X系合金。

最突出优点是抗蚀性好，尤其对海水和海上气氛的抗蚀性，比重低，具有中到高的强度和韧性，焊接、机加工和抛光性均佳，阳极化处理化的表面美观，常用于建筑、装饰和化工工业。

与铝硅合金相比，铸造性能差，镁易氧化，从而增加铸造难度与成本。



(6) Al-Mg系铸造铝合金

国际上大约有近几十个铝镁铸造合金牌号，其中，约1/2合金的镁含量占3.5-4.5%，少数更低，另一些合金镁含量在6.5-11%。

低镁合金的强度不高而抗蚀性优，生产工艺简单，多用于装饰性构件。

高镁合金有应力腐蚀倾向，应尽量减少淬火应力，避免析出网状沿晶 Mg_5Al_8 相，一般不采用人工时效



(7) Al-Zn系铸造铝合金

ZL-4XX系合金，国际四位数牌号的7XX.X系合金。多为Al-Zn-Mg、Al-Zn-Si-Mg系合金

其中Al-Zn-Mg系合金具有较高的强度、良好的加工性和焊接性以及一般抗蚀性，但对应力腐蚀敏感，高温性能较差，铸造性能不佳。

可热处理强化，选用铸造后直接人工时效或自然时效，此外，也可采用固溶时效工艺，以获得更均匀的性能。



(7) Al-Zn系铸造铝合金

国际上现有近20个牌号，锌含量2.7-8.0%，镁含量0.25-2.4%。按锌、镁含量分为二类，

第一类锌含量较低(2.7-4.5%)，镁含量稍高(1.4-2.4%)；

另一类锌含量较高(6.6-8.0%)，镁含量较低(0.25-1.0%)；个别合金含有少量铜。

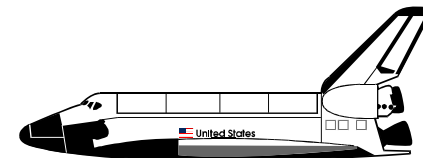


(8) Al-Sn铸造铝合金

国际四位数牌号的8XXX系合金，含锡量约5.5-7.0%，少量镍(0.7-1.5%)，同时含有铜，共派生约近10个牌号，主要用途是铸造轴承。锡有极好的润滑性，镍、铜、镁起强化作用。

一般采用硬模铸造，大型轴承也有选用砂模铸造。细小树枝状锡是获得最佳耐磨性的组织条件，须用较快冷速的铸造方法。从铸造观点，铝锡合金是很独特，凝固温度范围极宽。





第七节 铝锂合金



(9) Al-Li系合金

在铝中添加1wt% Li，可降低比重3%，提高刚度6%，形成的 Al_3Li 强化相，有良好的时效强化效果，铝锂合金最突出的优点是高比强、高比刚，受到航空、航天工业领域高度重视，已在美国、西欧、俄罗斯的多种航空器、航天器上应用。

工业铝锂合金系包括：Al-Mg-Li-Zr系、Al-Cu-Li-Zr系、Al-Li-Cu-Mg-Zr系合金。

按性能划分为：中强可焊型铝锂合金，室温强度400MPa以上，焊接性好，工作温度低；中强损伤容限型铝锂合金，室温强度400MPa以上，断裂韧性较好；高强铝锂合金，室温强度达500MPa；超高强可焊铝锂合金，室温强度600MPa以上，最高达760MPa。



1、铝锂合金的特点

- 锂是最轻的金属元素，元素周期表中处于氢、氮之后的第三位元素，密度只有 0.53g/cm^3 。
- 锂在铝中溶解度高，容易组成合金。为了达到最大程度减重的目的，铝锂合金中锂的含量为 $1.8\%-2.8\%$ ，镁的含量为 $1\%—6\%$ 。
- 这两种元素的化学活性非常高，熔炼过程中要采用真空除气和惰性气体保护。
- 其他，不需要重新设计和修改工艺标准可以进入流水线。



2、铝锂合金的发展

按时间顺序和性能特点可将铝锂合金划分为三代。

- 第一代以1957年美国Alcoa公司研究成功的2020合金为代表，但其塑韧性水平低。前苏联也开发出BAД23合金。
- 第二代为20世纪70~80年代发展起来的铝锂合金，代表性的合金有：苏联的1420，美国的2090，英国的8090和8091，法国的2091等，具有密度低、弹性模量高等优点，1420是目前最为成熟的铝锂合金。



铝锂合金的发展

20世纪90年代以后，针对第二代铝锂合金本身存在的各向异性、不可焊、塑韧性及强度水平较低等问题，开发出第三代新型铝锂合金。

高强可焊的1460和Weldalite系列合金，低各向异性的AF/C489和AF/C458合金，高韧的2097和2197合金，高抗疲劳裂纹的C-155合金，及经特殊真空的XT系列合金，超轻的8024Al-Li-Zr合金等。

对高强可焊合金和低各向异性合金的研究最多，是第三代铝锂合金的发展方向。



3、第一代铝锂合金

1924年，德国研制出含0.1%锂的铝锌锂合金。因为这时德国的杜拉冶金厂刚刚制造出杜拉铝即硬铝，迅速应用到了航空中，冷落了难熔炼的铝锌锂合金。

1957年，英国研制成含1%锂的X-2020铝锂合金，用于美国的舰载攻击机RA-5C的机翼和水平尾翼蒙皮上，比原有的合金减重6%。经过20多年飞行，证明这种铝锂合金没有产生疲劳破坏和应力腐蚀。



4、第二代铝锂合金

1965年，前苏联研制成功1420铝镁锂合金，含约2%锂，密度为 2.476g/cm^3 ，是最轻的铝合金，代替原有的铝合金刚性提高6%，重量减20%—25%。

这一发展引起世界范围的注意，英、美、法也开始大规模研究铝锂合金。1983年的巴黎航空博览会上，世界最大的三家铝合金公司(美国的阿尔考，英国的阿尔坎和法国的彼琪尼)都展出了自己的铝锂合金系列展品。



美欧的第二代铝锂合金

- **1985年的巴黎航空博览会上，法国展出了铝锂合金机身隔框和机翼接头等大型零件；**
- **美国的F15战斗机拟使用8090铝锂合金代替2124铝合金制造机翼蒙皮；**
- **波音公司拟选用2090铝锂合金制造波音747飞机的前起落架支柱接头。**



美欧的第二代铝锂合金

- 空中客车A300、A310、A320、A340上拟分别使用250—850kg铝锂合金。
- 西方已可供应20多种牌号的铝锂合金，其中用量较大的是2090和8090，主要拟用于制造机身和机翼蒙皮、控制舵面、桁条、机身框架、导弹壳体等。



美欧第二代铝锂合金的原计划

- 美国YF-22、YF-23、C-17、B-777、MD-11及欧洲的EF2000等飞机均计划大量采用铝锂合金，高达40%总结构重量，但到1999年止，均先后撤消了原计划，主要原因是技术上还不够成熟(横、高向性能差等)。
- 西方各国正期待着F16战斗机后机身隔框和中机身大梁验证试验的完成，一旦技术上成熟，21世纪的“空中霸主”JSF（即联合攻击战斗机）等仍可能较大量地选用。



美欧第二代铝锂合金的原计划

- 空客公司在A340的几个部位（机身、机翼蒙皮、桁条、框及座椅轨道）试图用第二代铝锂合金，但由于热稳定性、各向异性以及裂纹问题，8090T8511，2091T851等合金只好放弃。
- 技术上存在的问题有综合力学性能和工艺性能不够理想、各向异性等。



俄罗斯的第二代铝锂合金

- 俄罗斯苏-27战斗机上1420铝锂合金用量占总结构重量的3%，还在1420合金的基础上改进出1421和1423合金、高强度和耐腐蚀的1450和1451铝锂合金等，大量用于米格-29战斗机和图-204旅客机上。
- 在米格-29战斗机上，铝锂合金制成的驾驶舱和油箱，比普通铝合金降低重量24%，其中12%是因为铝锂合金本身的密度低，另外12%是因为用焊接代替了铆接和螺栓连接而获得减重。



航天工业使用铝锂合金

航天工业更重视使用铝锂合金，它们用于制造燃料贮箱、卫星结构件和空间站等。“发现号”航天飞机上，2195铝锂合金制成的外贮箱直径8.4m长度46.7m，减轻重量达3.6t

。



5、第三代铝锂合金

- 第3代铝锂合金由于减少锂含量、优化合金元素含量从而改善了析出相，使热稳定性、各向异性以及裂纹问题得以克服。
- 空中客车公司的A330和A340客机，其机翼前缘段就采用了铝锂合金。第3代铝锂合金A380的选用取得了成功
- Alcoa公司还正在研制一种新的铝锂合金，其抗裂韧性要比现代的铝合金提高1/3以上。



第三代铝锂合金

- 第三代铝锂合金主要有：**Weldalite**系列合金，高韧**2097**、**2197**、**C-155**合金，及经特殊真空处理的**XT**系列合金和高强可焊的**01460**等。
- 合金成分设计上，第三代铝锂合金降低了**Li**含量，增加了**Cu**含量，并且添加了**Ag**、**Mn**、**Zn**等；
- 在性能水平上，第三代铝锂合金有较大幅度的提高，尤以低各向异性铝锂合金和高强可焊铝锂合金最引人注目。



6、空客的A350新机开发方案



将采用Alcoa的一些思想，例如在机身蒙皮中就准备采用第三代铝锂合金C47A，并采用搅动摩擦焊。

通过设计、材料与工艺的结合来使铝合金适应新的要求。空客公司十分看好铝合金机身结构的抗损伤能力，认为在这方面优于787的复合材料机身。



空客A350与波音787正面交锋

2006年年初空客A350冻结设计，采用复合材料机翼，机身由铝锂合金制成。波音787全部采用复合材料。

两款客机的设计者均以效率优先，空客表示，A350在经济性和燃油效率方面优势明显；与波音同级别客机相比，空客客机的运力高12%~14%，每座运营成本低8%，航程远555千米。



空客A350的材料使用比例

复合材料39%（A380为20%）、铝锂合金23%、钢14%、铝11%、钛9%及其他材料，可使其重量比原来的设计减少17600磅（约8吨）。

该机的座舱仍将在很大程度上保持与A330的通用性，但安德列斯说其功能将增强到“至少”与787同等的水平。



空客A350的第三代铝锂合金

A350飞机有着全新的复合材料机翼和铝锂合金机身，新材料的使用比例高达60%。

第三代铝锂合金的应用，不仅减轻了机体重量，同时还可以采用与现有的铝合金零件相同的技术和方法对零部件进行修理。



“空中霸主” JSF（即联合攻击战斗机F-35）

F-22战斗机每架1.6亿美元，限制了该飞机的生产数量，美军方提出研制买得起的飞机——21世纪的“空中霸主” JSF，即联合攻击战斗机F-35，每架约3700万美元，军机的研制生产也提出了高性能和全寿命周期低成本的双重目标。



JSF联合攻击战斗机F-35的选材

美国方面称，材料在F-35项目中属于7项关键技术之首， F-35与F-22在用材比例上有重大区别，采用了大量的复合材料、钛合金及高强度铝锂合金。

其中复合材料的细节透露得最为详细。双马和环氧两种复合材料中，其应用比例与F-22正好相反。

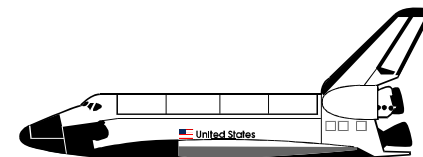


F-35的第三代铝锂合金

2197及2097-T861铝锂合金已经用在F-35上，洛·马公司一直从事将100毫米的铝锂合金厚板用于JSF隔框工作。

零件及试样的试验表明其寿命高出2124合金4倍以上，密度降低5%，采用新设计可使重量减少5%~10%，并且在某些应用当中，如翼梁及隔框，其疲劳性能可与钛相当，而成本只是它的1/4。





第八节 搅拌摩擦焊 (Friction Stir Welding)



搅拌摩擦焊简介

搅拌摩擦焊是由英国焊接研究所（TWI）于1991年发明（专利覆盖了中国市场）的一种固相连接技术。采用特型搅拌头在待焊工件件旋转、摩擦生热，并挤压以形成焊缝。属于一种崭新的固态连接方法。

用于高强铝合金、铝锂合金的焊接，大大提高了焊接接头的力学性能，并且排除了熔焊缺陷产生的可能性。在飞行器铝合金结构制造中的推广应用，显示出强劲的技术创新活力，对传统制造工艺带来革命性的改造。



搅拌摩擦焊的优点

- 温度低，变形小（即使是长焊缝也是如此）；
- 接头机械性能好（包括疲劳、拉伸、弯曲），不产生铸造组织缺陷，组织由于塑性流动而细化
- 焊接变形小，调整、返修频率低，某航空发动机采用FSW后成本降低了60%
- 焊前及焊后处理简单，焊接过程中的摩擦和搅拌可以有效去除焊件表面氧化膜及附着杂质，不需要保护气体、焊条及焊料
- 能够进行全位置的焊接
- 适应性好，效率高，操作简单



搅拌摩擦焊的研究

洛克希德马丁航空航天公司、马歇尔航天飞行中心、美国海军研究所、Dartmouth大学、德克萨斯大学、阿肯色斯大学、南卡罗里纳大学、德国的Stuttgart大学、澳大利亚的Adelaide大学、澳大利亚焊接研究所等都从不同的角度对搅拌摩擦焊进行了专门研究。

搅拌摩擦焊技术拥有诸多独特的优点，将使铝合金等有色金属的连接技术发生重大变革。



搅拌摩擦焊的进展

波音公司生产了3个2000系列铝合金航天飞机燃料箱；
美国洛克希德马丁公司、波音-麦道公司、洛克韦尔集团、
爱迪生焊接研究所等多家机构目前正在致力于搅拌摩擦焊
的研究、应用评估和开发；

Boeing公司斥资几百万美元，请ESAB公司为其设计生
产焊接大型低温容器的专用搅拌摩擦焊机，



搅拌摩擦焊的进展

瑞典**ESAB**公司已经开发出多种搅拌摩擦焊设备并提交给波音公司，能够焊接16米长的焊缝，用于挤压壁板的焊接装配。

BAE系统空客公司正在对**FSW**技术进行验证，用来生产A3××，其采用的搅拌摩擦焊机由地处哈利伐克斯的**Grawford-Swift**公司制造，据说是欧洲功率最大的焊机。



搅拌摩擦焊的进展

美国飞机公司艾克利浦斯航空公司将利用FSW用来制造一架10.86米长、翼展11.88米的中型飞机。

该焊接工艺是由TWI与美国Alcoa公司联合进行试样性能试验开发，然后应用于艾克利浦斯500型飞机机翼壁板的焊接。

公司估计，采用FSW可以将机身壁板上的加强肋、框架的装配时间减少80%，使飞机成本降低83.7万美元。



搅拌摩擦焊的应用

在挪威，已用该技术焊接快艇的长为**20米**的铝合金结构件；

美国洛克希德·马丁航空航天公司用该技术焊接了航天飞机外部储存液态氧的低温容器；

在马歇尔航天飞行中心，也已用该技术焊接了大型圆筒形容器。

在船舶制造与海洋工业和宇航工业中有广泛的应用前景，在铁路运输、公路运输、建筑工业、电器行业中也有很大的应用潜力。

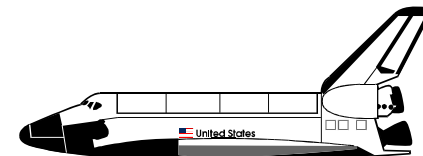


搅拌摩擦焊的应用

在船舶制造与海洋工业中适于用FSW技术焊接的结构包括：甲板、壁板、隔板等板材的拼焊、铝挤压件的焊接、船体和加强件的焊接、直升机降落平台的焊接等；

在航空航天领域适于用FSW技术焊接的结构包括：军用或民用飞机的蒙皮，航天器中的低温燃料箱，航空器油箱、军用机的副油箱，军用或科技探测火箭等；





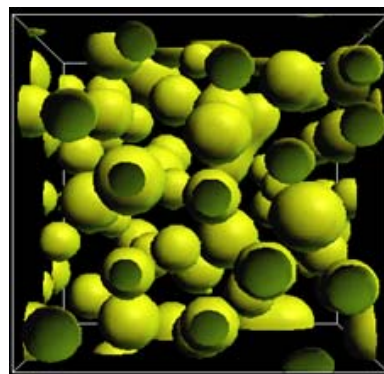
第九节 先进铝基结构材料



急冷凝固铝合金

①粉末冶金和普通铝合金

用粉末冶金法制造的2XXX系、7XXX系等铝合金，不改变合金成分，通过粉末冶金法，显著提高合金的力学性能、抗应力腐蚀性能等。



急冷凝固铝合金

②粉末冶金高温铝合金

粉末冶金法制造的高过渡元素含量铝合金主要有：

Al-Fe系，含Zr、Co、Mo、Cr、Ni、Mn，以Al-Fe-Ce、Al-Fe-V-Si较为成熟，工作温度可达370℃；

Al-Ti系，部分含Ce、V，工作温度400℃，比重低；

Al-Mn系，另含有Co、Ni；

Al-Cr系，含有Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Ce；

Al-RE (Gd、Nd) 系。



急冷凝固铝合金

③粉末冶金铝锂合金

可提高锂含量，降低比重，又可获得弥散分布过渡元素化合物，尚有技术问题有待解决，如锂的强氧化倾向，导致高氧量等。

④急冷凝固耐磨铝合金

主要有急冷凝固生产的过共晶Al-Si合金，急冷凝固消除初生硅，显著细化共晶硅，增大Cu、Mg、Fe、Ni等含量，提高耐磨性，其它性能也可保持较好的水平。



急冷凝固铝合金

⑤粉末冶金高抗蚀铝合金

Al-Mg-Cr系合金等，依靠急冷形成大量弥散含铬化合物，获得高强度、高抗蚀性、良好韧性和焊接性。

⑥喷射沉积铝合金

喷射沉积法是介于铸造与粉末冶金之间的快速凝固技术，主要用于颗粒增强铝基复合材料，基体为2XXX、7XXX、Al-Li、Al-Si系合金。



急冷凝固铝合金

⑦粉末冶金高强度铝合金

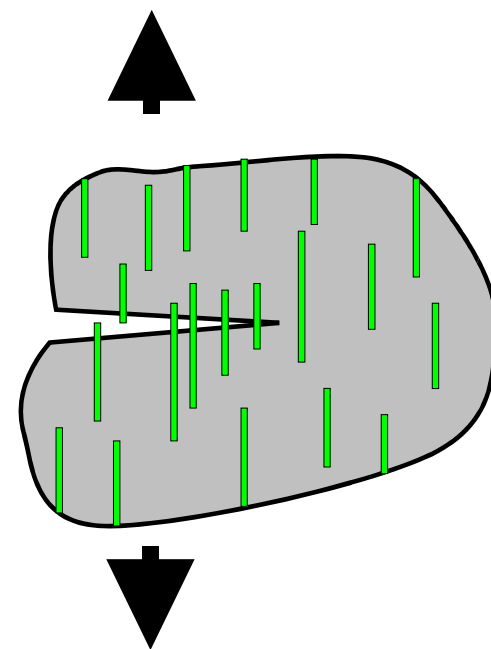
室温强度600MPa以上，个别合金的强度达到700MPa，多数以Al-Zn系合金为基础，Zn量一般大于铸锭法的Al-Zn系合金，约6-9%，如Al-Zn-Mg-Cu-Co系、Al-Zn-Fe(Mn)系合金等。抗应力腐蚀和断裂韧性优于普通超硬铝，适用于制造承受压应力的**高强度零件**。



(2) 铝基复合材料

①连续纤维增强铝基复合材料

常用的制备方法包括液态金属浸渗、扩散连接以及等离子贱射单层薄带的扩散连接、挤压铸造。增强纤维有B纤维、SiC纤维、C纤维等；基体为6XXX、2XXX、5XXX、7XXX系合金。



纤维复合材料断裂



(2) 铝基复合材料

②晶须或短纤维增强铝基复合材料

主要制备方法是挤压铸造和粉末冶金，前者的成本低，后者的基体性能好。SiC、晶须、 Al_2O_3 纤维、 SiO_2 纤维、C纤维等为增强体。

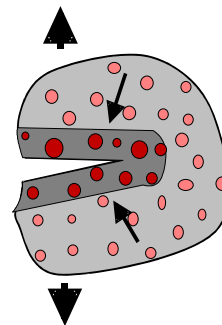
Al_2O_3 短纤维增强铝基复合材料已批量用于柴油机活塞，C短纤维增强铝基复合材料是一种有前途电磁屏蔽材料。



(2) 铝基复合材料

③ 颗粒增强铝基复合材料

制备方法可选用粉末冶金法、混合铸造法（半熔态加入增强颗粒）、压铸法、机械合金化法等，增强颗粒有 Al_2O_3 、 Al_4C_3 、 SiC 等。主要优点是工艺简单、成本低、可批量生产复杂形状件。



(2) 铝基复合材料

④ 自生纤维强化铝基复合材料

通过定向凝固法使Al-Ni、Al-Cu、Al-Si系共晶合金生成沿长度方向的细长化合物纤维，最大特点是纤维与基体的界面稳定和结合牢固。



(2) 铝基复合材料

⑤ Arall层压铝基复合材料

由铝合金薄板与充满armid纤维的环氧树脂板粘接压成，具有高的疲劳抗力、抗蚀性、防光性，已用于制造飞机蒙皮等构件。

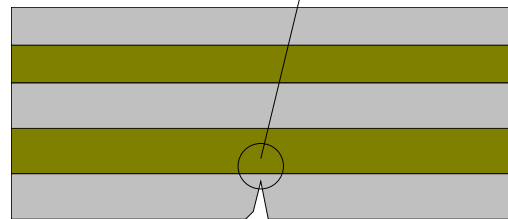
铝合金薄板



充满armid纤维
的环氧树脂板



金属层塑性变形屏蔽裂尖应力



(2) 铝基复合材料

⑥ 铝—塑复合材料

铝—塑复合板是由铝板与塑料板，经涂覆、挤压、粘接等工艺复合而成，已批量用于建筑装饰、汽车蒙皮、家具等。

铝—塑复合管是由内到外依次为聚乙烯—热塑性粘合剂—铝管—热塑性粘合剂—聚乙烯组成，具有耐压、耐腐蚀、可弯曲等优点，用于冷热水管、煤气管、化学液体输送管等。



3) 非晶铝合金和局部纳米晶铝合金

铝—前过渡族元素—后过渡族元素、铝—过渡族元素—镧系元素系合金， $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ 、 $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{17}\text{Y}_4$ 等，弹性模量较低，屈服强度可超过1000MPa，可制备成薄带、丝材。

当成分适当，通过淬火产生部分纳米晶，强度更高、弹性模量更大，屈服强度可达1500MPa。



(4) 超塑性铝合金

纯铝、Al-Ca-(Zn)、Al-Cu-(Zr)、Al-Mg-(Si)、Al-Ni、Al-Si-(Mg)、Al-Zn-Mg-(Cu)、Al-Li、Al-Cu-Li、Al-Mg-Li、Al-Cu-Mg-Li等合金都有超塑性。要求小于 $10\mu\text{m}$ 的等轴晶组织，晶粒尺寸和形状在高温变形过程保持稳定。

获得此类组织的方法，添加Zr、Ti、Cr、Fe等晶粒细化剂，以Zr的效果最好；采用形变热处理，固溶+过时效+冷变形或温变形；或者采用粉末冶金法。



(5) 其它

- **耐磨铝合金 wear-resistant aluminum alloy**

硅含量超过共晶点的铝硅合金，又称低膨胀耐磨铝硅合金，常用急冷凝固方法制备，使硅颗粒很细。

- **铝基轴瓦合金 aluminum -base bearing alloy**

用于制造铸造滑动轴瓦的Al-Sn-Cu、Al-Ni、Al-Mg-Sb、Al-Cu-Si等铸造铝合金。



(5) 其它

- 耐压铝合金 **press – resistant aluminum alloy**

具有高压压缩强度的铸造铝合金，主要用于制造承受较高压缩载荷的铸造壳体结构。

- 铝合金抑爆材料 **anti- blast aluminum alloy material**

又称防爆铝合金，用特殊铝合金组成的一种网状结构材料，按一定密度方式充填在装有易燃、易爆液体的容器中，可以有效防制容器发生爆炸。



(5) 其它

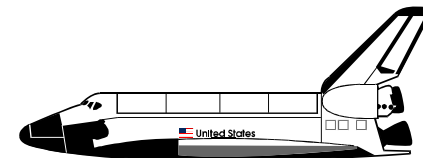
喷射沉积铝合金 spray deposition aluminum alloy

由熔融金属的气体雾化、雾化熔滴的沉积等连续过程制备出的铝合金或铝基复合材料。

耐热铝合金 heat resistant aluminum alloy

特指含有较多过渡族、稀土元素的粉末冶金铝合金、快凝铝合金，广义上还包括Al-Cu-Mg-Fe-Ni 系、Al-Cu-Mn系变形铝合金，Al-Cu系铸造铝合金等。





第十节 功能铝合金

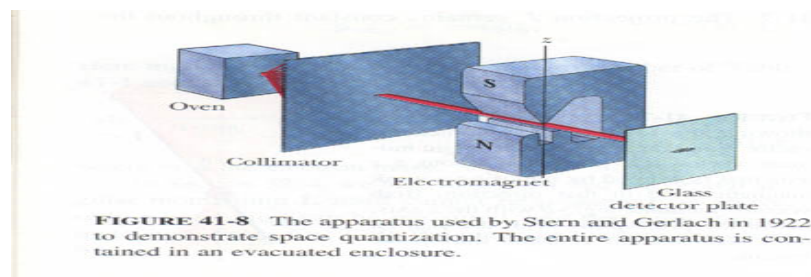


(1) 磁性铝合金

粉末冶金法制得的铝粉与强磁粉的复合磁性材料，磁性、弹性模量、热导率、线膨胀系数等均符合复合原则。

调节铝粉与强磁体粉的体积率，可在很大范围改变性能。

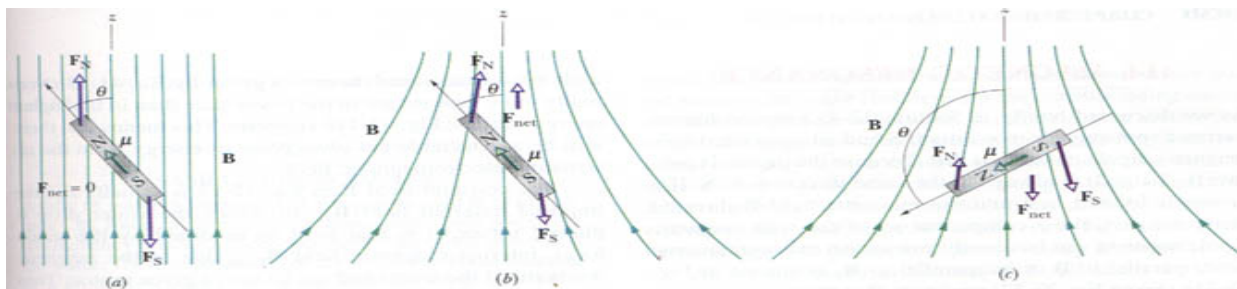
具有良好各向异性磁性、比重低、导电性好，可用于制造电机零件、计算机和复印机零件、电磁屏蔽结构等。



(2) 磁盘基片铝合金

磁盘基片采用Al-Mg合金，要求高强度、高尺寸稳定、良好耐蚀性等基本性能，杂质量应极低，金属间化合物少而细，否则精加工时出现凹坑，引起打磁头和信号丢失。

o



(3) 大规模集成电路引线铝合金

初期使用高纯铝。随集成度增大，电子迁移大，采用改进的Al-Si、Al-Cu、Al-Si-Cu系合金。Si、Cu偏聚晶界，阻止铝离子移动，避免由扩散引起的Pn结破坏。



(4) 高电阻铝合金

添加锂等元素，如Al-Mg-Li合金，可大幅度提高铝的电阻，成为有实用价值的高电阻铝合金，也可作为热核反应材料。



(5) 铝—铅合金

Al-Pb、Al-Pb-Cu、Al-Pb-Si系合金，组织为在较硬的铝基体上分布着软的铅质点，可制造吸振零件、放射线屏蔽结构件、轴承、超导线、电子与电机零件、电池等。

铝与铅的比重悬殊，普通铸造法难得到均的合金，需采特殊的工艺方法。



(6) 高孔隙率泡沫铝

以软质聚氨酯泡沫作消失模型，注入石膏制成铸型再行铸造，可制得孔隙率90%以上的泡沫铝，孔间贯通、透气性良好，压力损失极小、热导率高。

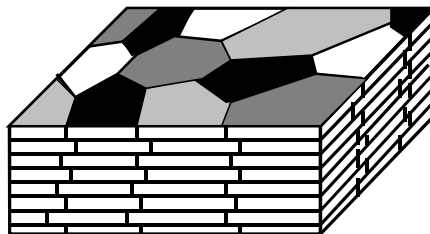
可用作催化剂载体，建筑工业的绝热、隔音、防震材料，以及结构件和电子器材材料。



(7) 热中子控制铝合金

三层复合材料，中间层组织为 B_4C 分布在铝基体，外层为纯铝。

B_4C 含量30-40%时是有效的热中子控制材料，但强度低，弯曲和焊接困难，需要开发新合金。



(8) 热核反应低放射材料

铝的感应放射能低，生成的放射性核种的衰减速度快，用于制造热核反应装置，D(氘)-T(氚)反应停止短时间后，即可维修。

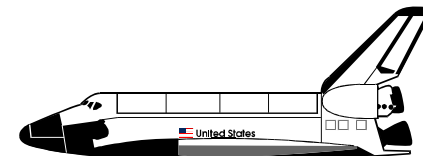
还开发Al-Mg-Si、Al-Mg、Al-Si、Al-V、Al-Mg-Li系合金。



(9) 高弹性模量铝合金

Al-10Si-3Ni合金等，弹性模量达80GPa，线性膨胀系数低，用于制造仪器仪表中要求低比重和高刚度的零件。





第十一节 铝及铝合金的应用



战机



舰船



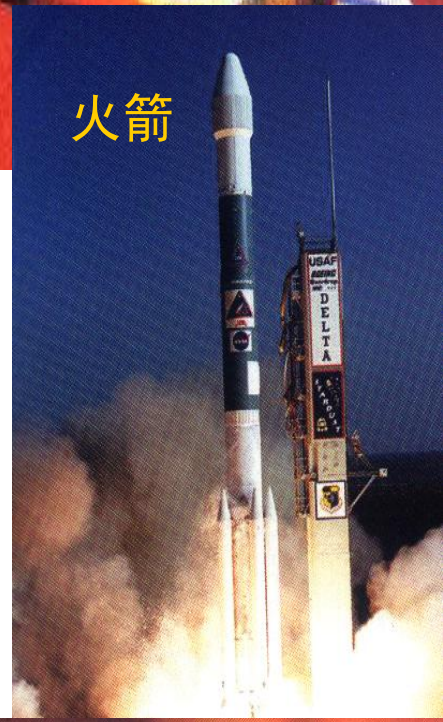
导弹



高层建筑



火箭



铝合金的主要应用领域



人造卫星



汽车



高速列车

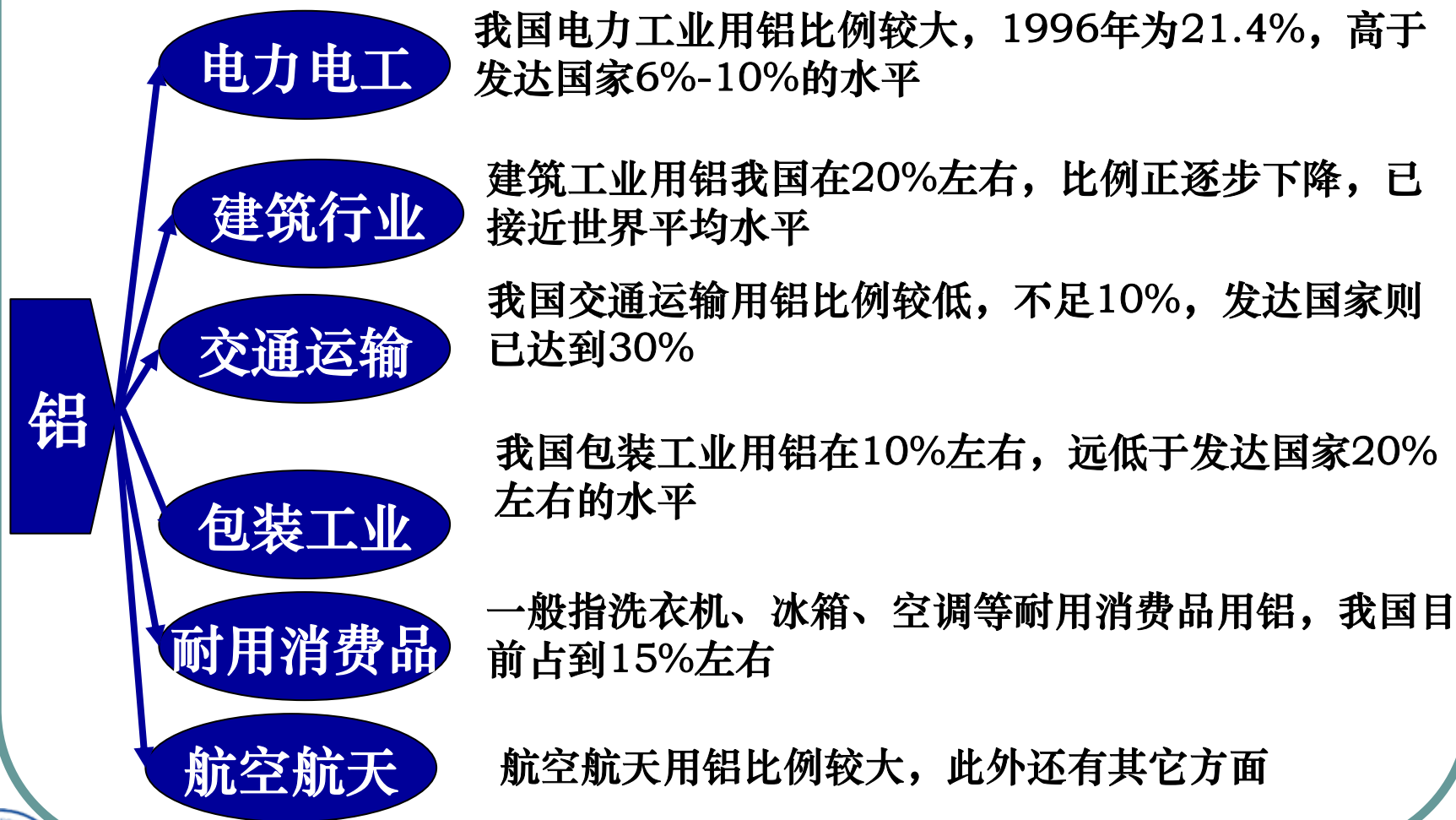


用量、应用范围

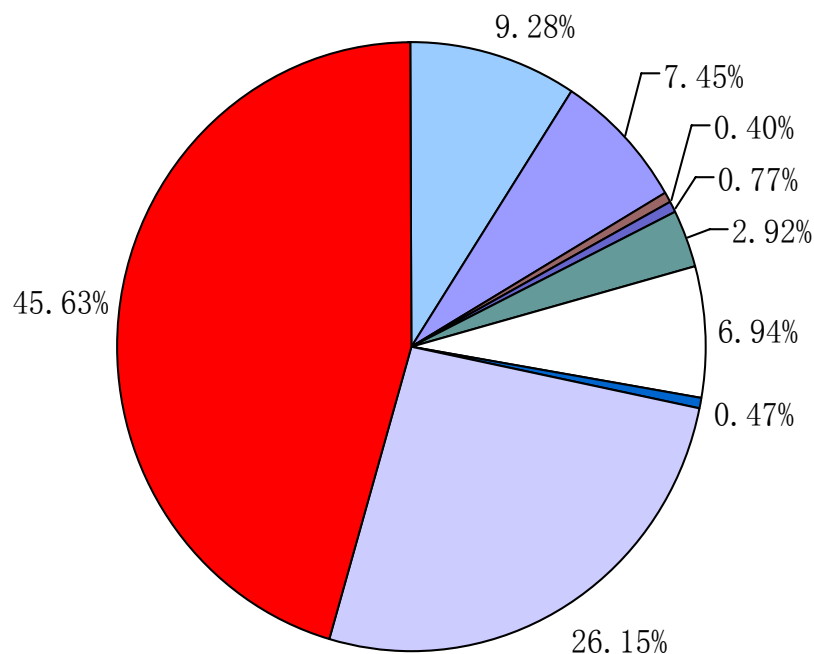
- 铝和铝合金是仅次于钢铁的第二大金属材料，也是产业关联度较高的产业，现有 1 2 4 个产业中，1 1 3 个部门使用铝产品。
- 美国铝材人均消耗量为 2 5 . 6 7 公斤；日本为 2 0 . 0 9 公斤；德国为 1 4 . 1 8 公斤，世界平均量 3 公斤，我国仅为 1 . 5 1 公斤。



与铝关联的行业



我国铝加工材中各部分比例



■ 板材 ■ 带材 ■ 排材 ■ 管材 ■ 棒材 ■ 箔材 ■ 线材 ■ 型材 ■ 其他材

说明

- 世界水平的铝板带箔产量占全部铝加工材产量的63.58%，铝棒型材产量占28.42%。
- 美国的铝板带箔产量占总产量的74.62%，铝棒型材产量占21.51%。
- 中国的产品结构同其相比还有一定的差距。



(1) 食品包装和轻工业

铝及铝合金有优良的工艺塑性，可加工成箔材和薄板，用冲压、拉伸、粘结和螺线圈绕等方法制造各种容器。

加之，其在水蒸气 and 气体中渗透性低、无毒、无味、防光、不燃烧、折叠性好，在水、油及有机溶剂中耐腐蚀等性能，因此，是食品软包装、饮料罐、密封瓶盖、软管等的适合材料。



(1) 食品包装和轻工业

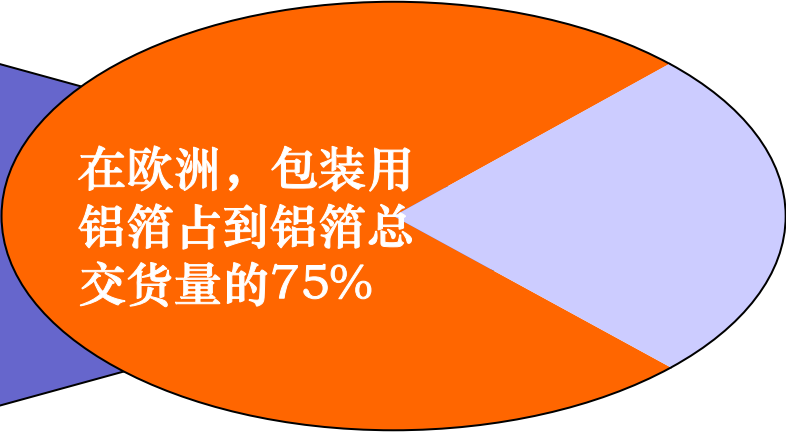
主要采用纯铝、Al-Mn、Al-Mg系合金。饮料罐采用Al-Mn合金，而罐盖和拉环采用两种不同的Al-Mg合金，给旧罐回收利用带来麻烦。

国外已经开发了可制造罐体、罐盖和拉环的Al-Mg系通用合金，方便了旧罐回收利用。



包装用铝箔

- 较厚的罐盖和瓶盖用铝箔
- 软包装复合铝箔
- 药用箔
- 铝箔容器

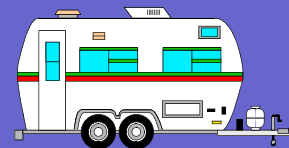


在欧洲，包装用
铝箔占到铝箔总
交货量的75%

- 6.35微米厚的铝箔复合材料可以保证食品不受光、水、
气味和脱水的影响
- 薄，热传导性能好，易消毒，烹调时间短
- 可以回收



(2) 汽车



汽车用铝合金中，铸件约占70%，变形铝合金约占30%，以发动机用铝合金最多。

汽车零件采用铝合金，不仅有助于轻量化、高性能化、美观化，因铝合金型材等多品种少量生产，方便汽车的差别化。

目前，汽车用铝合金约占总量的4-5%，未来专门车用铝合金将占12%，高性能车用铝合金将占24%。



(2) 汽车

Al-Cu-Mg、Al-Mg、Al-Mg-Si系合金已用于车身的部件，目标部件有发动机罩、行李舱门、挡板等。

由于铝合金弹性模量仅钢的 $1/3$ ，以铝合金代钢设计上需要大的改动，另外还有可涂漆性等问题。



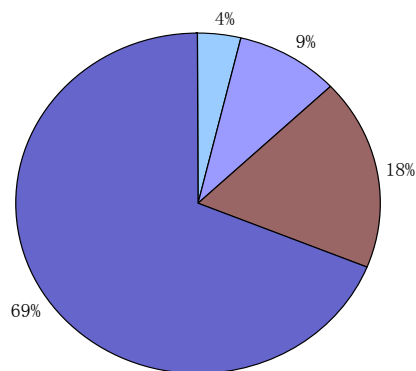
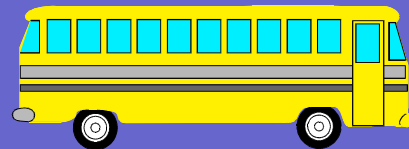
(2) 汽车

散热器的铝合金化率在欧洲达90%以上，美国约60%，日本10%，逐步采用钎焊结构和追求薄壁化。铝合金的铸造汽缸体在价格上可与灰口铸铁件竞争，除重量轻外，铝合金的高导热率可大大减少冷却剂用量。

铝合金轮毂有良好的功能和外观，得到普遍应用，大部分用低压铸造法，少部分用铝合金板冲压、旋压加工及半固态模锻。

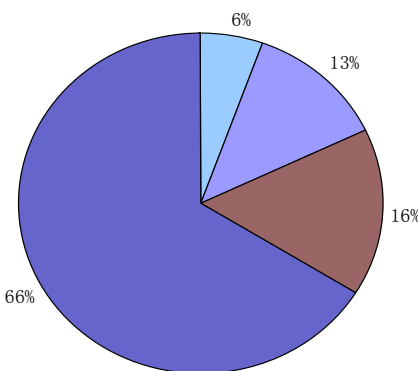


汽车铝化是大势所趋



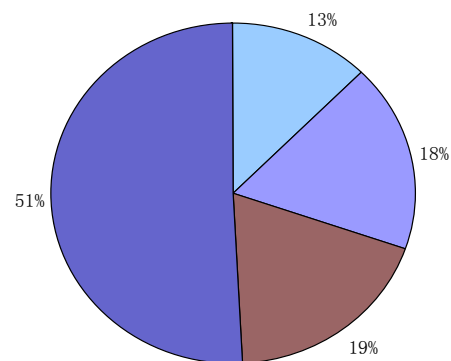
1980年 (1520公斤)

铝及其合金 塑料 辅件 钢铁



1990年 (1475公斤)

铝及其合金 塑料 辅件 钢铁



2000年 (1225公斤)

铝及其合金 塑料 辅件 钢铁

世界汽车工业历年汽车用材的组成比例图

说明

- 2005年以前，每辆汽车用铝量将达到270公斤（32%）
- 德国已研制成功全铝汽车；日本设计的一种车型用铝量可达到450公斤，重量减少35%，节省燃料30%以上



在工业发达国家，交通运输业用铝占到铝总消费量的27.5%左右，汽车用铝又占其中的87%。。

交通运输业的范围

- 飞机客货运输
- 高速铁道和双层客运、重载货车
- 地下铁路运输
- 汽车客、货运输
- 摩托车和自行车运输
- 船舶客货运输等

铝在交通运输业的用途

- 各种车辆
 - 车体结构件、车门窗和货架
 - 发动机零件、汽缸体及汽缸盖
 - 空调器、散热器
 - 车身板、蒙皮
 - 轮毂等
- 各种船舶
 - 上部结构、装板、隔板
 - 蒙皮板
 - 发动机部件等



(3) 铁路车辆

欧洲、日本已在高速列车上广泛采用铝合金，俄罗斯也开始将铝合金用于铁路车辆，美国主要在货车上采用铝合金。

高强度、良好焊接性、自然时效强化的Al-Zr-Mg系合金的应用较多，制造火车车厢支撑梁等。良好焊接性、易挤压、耐腐蚀的Al-Mg-Si系合金的用量不断增多，可挤压出与车厢同长的大型薄壁宽幅带筋板以及大型薄壁空心型材，用于地板构件等。



大型铝合金型材在轨道交通中运用

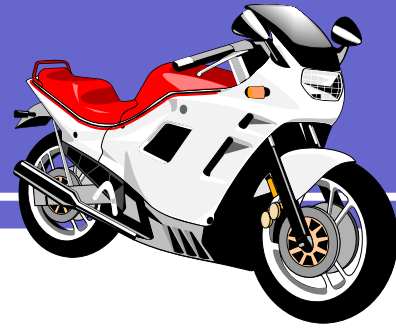
1.30%	2.10%	3.40%	7.10%	9.40%	50.0%
1970年	1975年	1980年	1985年	1988年	2010年

日本铝制车辆占客车总数百分比的变化

说明 随高速铁路、双层铁道车辆以及地铁运输。
将建造5000余辆铝质车厢，需要大型铝合金型材在5万吨以上。



摩托车、自行车



铝合金已大量用于摩托车的车架、前叉、托架、轮圈、热交换器等，用量约占总重33%，变形件占40%，多属Al-Cu-Mg系和Al-Zn-Mg-(Cu)系合金。

高档自行车的轮圈可用Al-Mg-Si系合金，齿轮用Al-Cu-Mg系合金，车架也可用铝合金。



交通运输（轮船）

在船壳体
上的应用

横骨架式

纵骨架式

混合骨架式



船壳上应用板材、型材和宽幅整体挤压壁板

在船舶上层
结构的应用

大型宽幅挤压壁板。



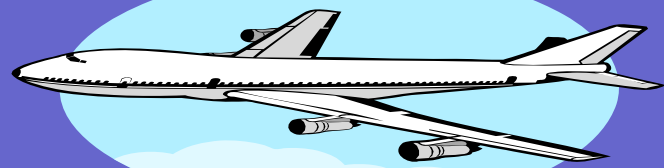
航空、航天工业



民用飞机的铝合金构件约占总重的70-80%，军用飞机的铝合金比例低于民用飞机，但铝合金与钛合金、复合材料构成军用飞机的三大结构材料。

飞机的骨架、蒙皮、内部装饰及装置、轮毂等均大量采用铝合金，以Al-Cu-Mg系和Al-Zn-Mg-(Cu)系合金为主。





由于飞机结构安全性方面的特殊要求，力求提高合金的断裂韧性、疲劳性能、抗应力腐蚀性能，研究出了一系列高纯Al-Cu-Mg系和Al-Zn-Mg-(Cu)系合金。

Al-Li合金，更高强度的7×××系合金也开始在飞机上应用。



航空、航天工业



导弹、运载火箭、空间站也大量应用铝合金，尤其是焊接性能好的Al-Cu-Mg系合金，强度在600MPa以上的Al-Cu-Li系合金已用于制造焊接燃料箱等。



3-D model: (c) Simon Zajc



建筑业

铝合金易于成型、精度高，经过阳极化处理后外观美观、耐腐蚀，深受建筑行业欢迎，是集装饰性和结构性为一体的建筑材料。

优良的挤压性能的Al-Mg-Si系合金型材用于制造门窗框架，纯铝和Al-Mg系合金薄板用于护墙等，栅栏等选用铝合金铸件。



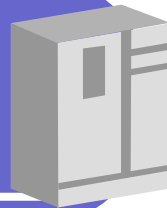
电力和电子工业应用

通常采用纯度99.6%的铝作为普通导线，电导率相当于标准退火铜的62%。

室外电缆除要求高电导率外，还要求高强度、抗疲劳和易连接，采用含少量硅、镁的Al-Mg-Si系可热处理强化合金和含少量镁的Al-Mg系不可热处理强化合金。



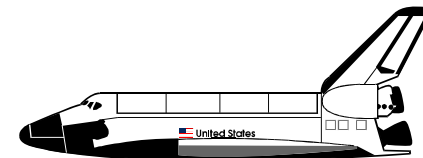
电力和电子工业应用



添加少量铈等稀土元素不仅可提高铝的电导率，且可提高强度，原因是减轻了铁杂质对导电率的有害影响。

电容器铝箔的用量仅次于食品包装，采用高纯铝或纯铝，也有一些阴极箔采用Al-Mn系合金。为增大电容量，需腐蚀处理使表面粗糙化。





第十二节 铝及铝合金的产品

铝型材

- **新型建筑用挤压铝型材**：耐光、耐蚀、美观、环保的静电喷涂、电泳涂装、仿生木纹和氟碳涂层等铝型材。
- **交通领域工业铝型材**：包括汽车铝材、船舶铝材、航天航空器铝材，以及地铁、高速列车车厢、集装箱用大断面铝型材等；
- **电力领域工业铝型材**：包括铝导线、铝杆棒、电机外壳等；国防领域工业铝型材主要是兵工铝型材等。



板、带、条、箔新材料与新产品

- 高性能大规模预拉伸厚板
- 大规模中厚板和变断面板材；
- 高性能特薄铝板，如PS版基、易拉罐板、铝箔毛料板、镜面板、高级装饰板及其他具有特殊性能或功能的宽幅薄板等；



板、带、条、箔新材料与新产品

- 低、中、高压点容器铝箔、亲水箔、憎水箔、复合箔以及 $<0.004\text{mm}$ 的超薄铝箔等；
- 特种花纹板、压型板、波纹板以及特种功能的泡沫铝板和复合铝板及塑复铝板等；
- 高冲压性、可焊性、可自时效性的中强汽车车身板等；
- 超高强、高韧、高抗疲劳和抗腐蚀的航天航空用结构铝合金板和蒙皮板等。



管、棒、型、线材料新产品

- 无粗晶环的细密均匀组织的挤压型、棒材；
- 变断面管材和型材；
- 无缝异形空心型材；
- 异形、多孔、多层空心型材；
- 大规格特种型材料和壁板；
- 铝塑复合管材和型材；
- 隔热、隔音门窗型材和泡沫铝合金型材及管材；
- 高表面、高密度、特薄、超宽铝合金装饰型材；



管、棒、型、线材料新产品

- 大径薄壁、高表面、高精度管材；
- 超大型高强度新型建筑型材；
- 大悬臂半空心型材和大型散热器型材
- 具有特殊性能和功能的型材及管材；
- 大型管母线；钻探管；超细毛细管；内外罗纹管；
- 超高强、高韧、高抗疲劳、抗腐蚀的大型军用材料；
- 抗辐射、抗爆破、抗振动等特殊性能的型材和管材；
- 超细线材等。



铝型材

- **彩色节能铝门窗**主要特点是型材表面采用丙烯酸漆、氟碳漆喷漆或聚胺脂粉沫喷涂，不仅颜色靓丽，而且具有抗尘、防粉化、抵御紫外线、不褪色的优点。表面厚60—70 μ 的涂膜可以减缓热量的传导.隔声达30Db左右。
- 通风、采光、保温、御寒、隔声、防盗等功能，造型精美，色彩典雅的装饰效果。趋势由单色转为多种颜色，绿色、黄色、红色、蓝色等。
- 追求表面光洁度：普通铝合金市场处于萎缩状态，但新型铝合金型材已成为欧美建筑门窗市场主流，将会出现一个极大的市场空间。



家电、电子用涂层铝箔

(1)亲水铝箔

亲水铝箔是家用空调换热片的主要原材料，对空调器的效率有着极大影响。亲水铝箔作换热器的材料，能使制冷效率提高5%，还具有防腐蚀和防霉菌，无异味的功能，不会造成水珠的积聚堵塞影响换热。

(2)电子铝箔

在电解电容器家族中，铝电解电容器因性能上乘，价格低廉，用途广泛，近20年来在世界范围内得到很大发展。



新型高档装饰板材

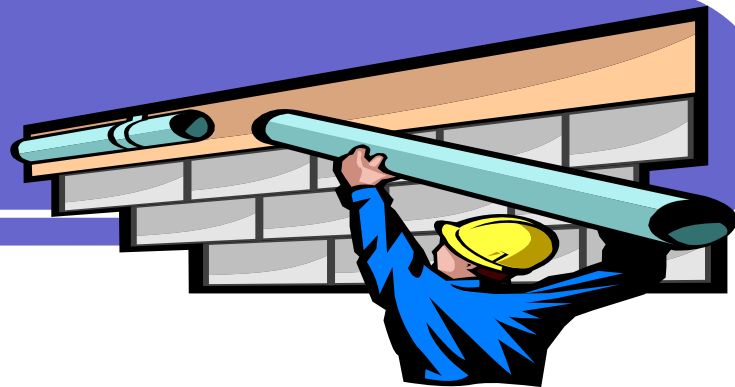
(1)铝塑复合板

铝塑复合板是一种新型高档装饰材料，用于室内外装修，是目前世界上颇受欢迎的装饰材料之一。

该产品是由经过处理的铝薄卷板与聚乙烯复合而成，具有良好的防火、防水、隔音、隔热功能和质轻、耐气候、耐酸腐蚀、耐粉化、耐衰变、耐紫外线照射、不变色等优点，而且加工安装简便快捷，预制和安装可同时进行；施工简易，工期短，效果好。



新型高档装饰板材



(2) 彩色涂层板

彩色涂层板是由厚度为0.12-1.50mm的铝薄板经过脱脂处理、铬酸盐钝化后，进行涂漆烘烤制造。

产品可作为铝塑复合板生产的上游原材料，也可直接用于建筑室内外装饰，电器、日用品、家具面板的制作等。



PS版

- PS版是一种新型感光材料，被广泛应用于彩色印刷、书刊、报纸、测绘、包装、装潢、印钞和轻工印刷(办公)等行业，属化工行业的高科技产品。
- 发达国家铝基PS版用量已占整个印刷板的70~75%，我国PS版应用起步虽晚，但近几年得到了飞速发展，对PS版的需求将迅速上升，国际市场容量大，前景良好。



铝合金铸锻新产品

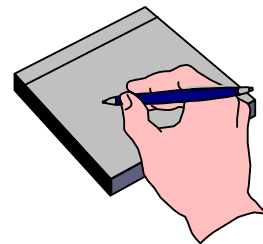
- 高性能高精密度超薄铸件和压铸件；
- 半固态和液态金属成形产品；
- 复合材料铸件和锻件；
- 粉末冶金和喷射成型的高强度耐热合金锻件；
- 超高强度、高韧性航天航空结构锻件；
- 超大型高性能模锻件；
- 高强、超薄精密模锻件；
- 高精度多向模锻件；
- 具有特种性能或功能的大型模锻件。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

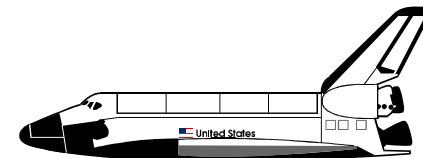
陈铮



谢 谢 大 家 ！

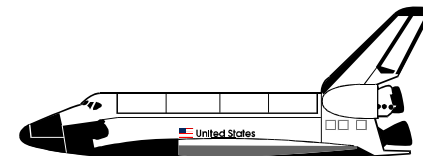
Thanks for your attention !





第四章 镁合金





第一节 发展



镁合金的发展史

1808年英国化学家H. Davy用电解汞和氧化镁的混合物制得镁汞齐，获得金属镁，按取得氧化镁的地方——希腊Magnesia城命名。

1828年法国科学家A. A. B. Bussy用钾还原熔融氯化镁制备出金属镁。

1833年，英国科学家M. Faraday用电解熔融氯化镁法制得金属镁。

1886年德国用后一种方法进行镁的工业生产。

20世纪50年代，中国以熔盐电解法工业规模生产镁。



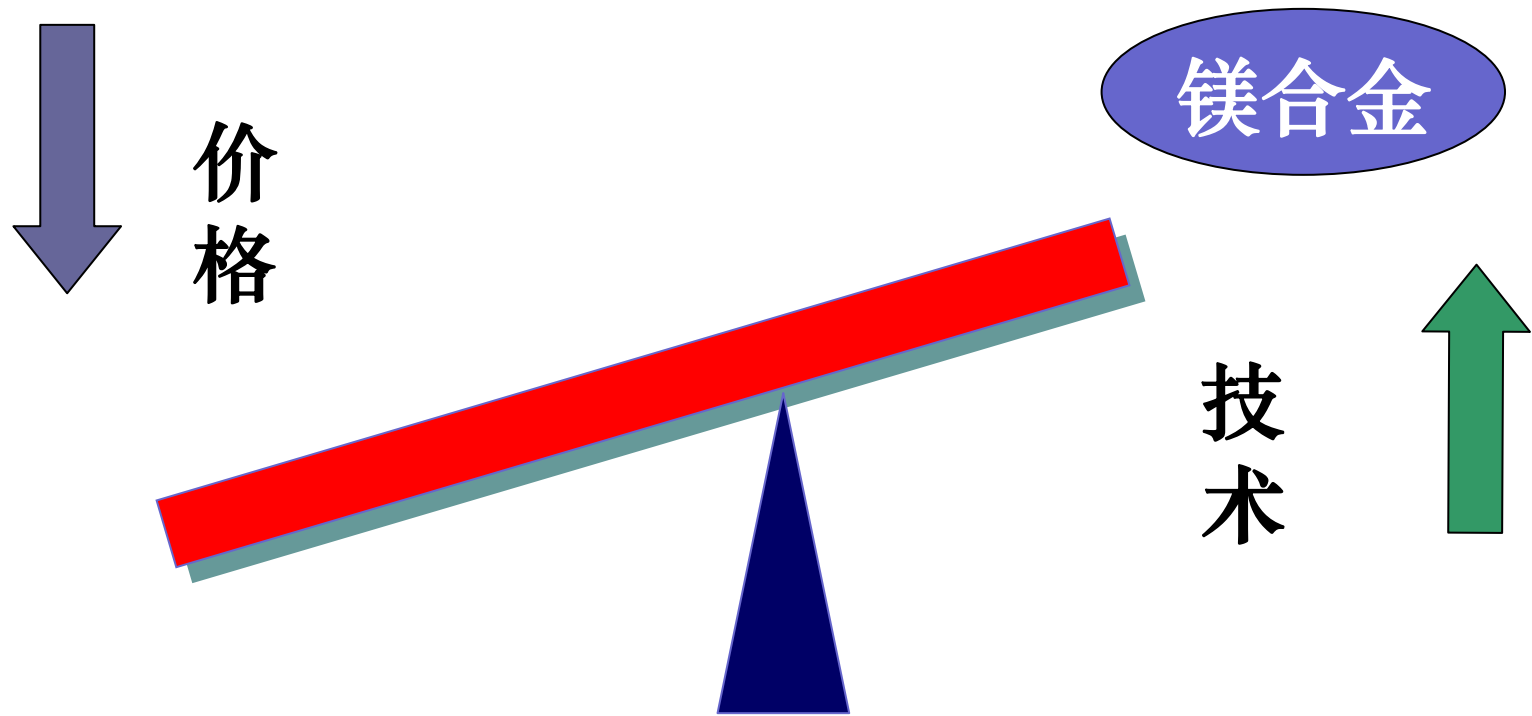
镁合金的发展

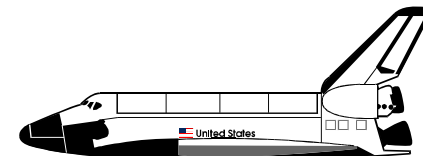
镁合金是实际应用中最轻的金属结构材料，研究和发 展还很不充分，应用也还很有限。

目前，镁合金的产量只有铝合金的1%。镁合金作为结构应用的最大用途是铸件，其中90%以上是压铸件。



价格和技术瓶颈已初步突破



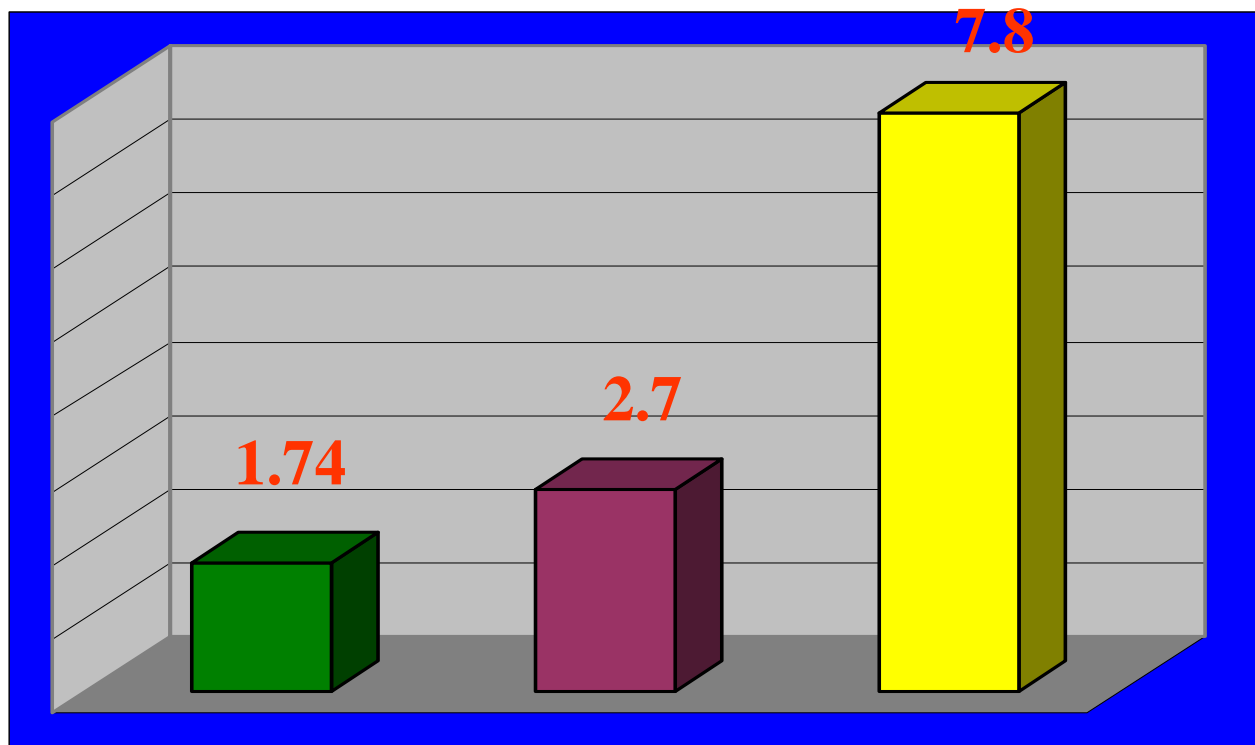


第二节 特性



三大工程材料密度比较

单位 (g/mm^3)



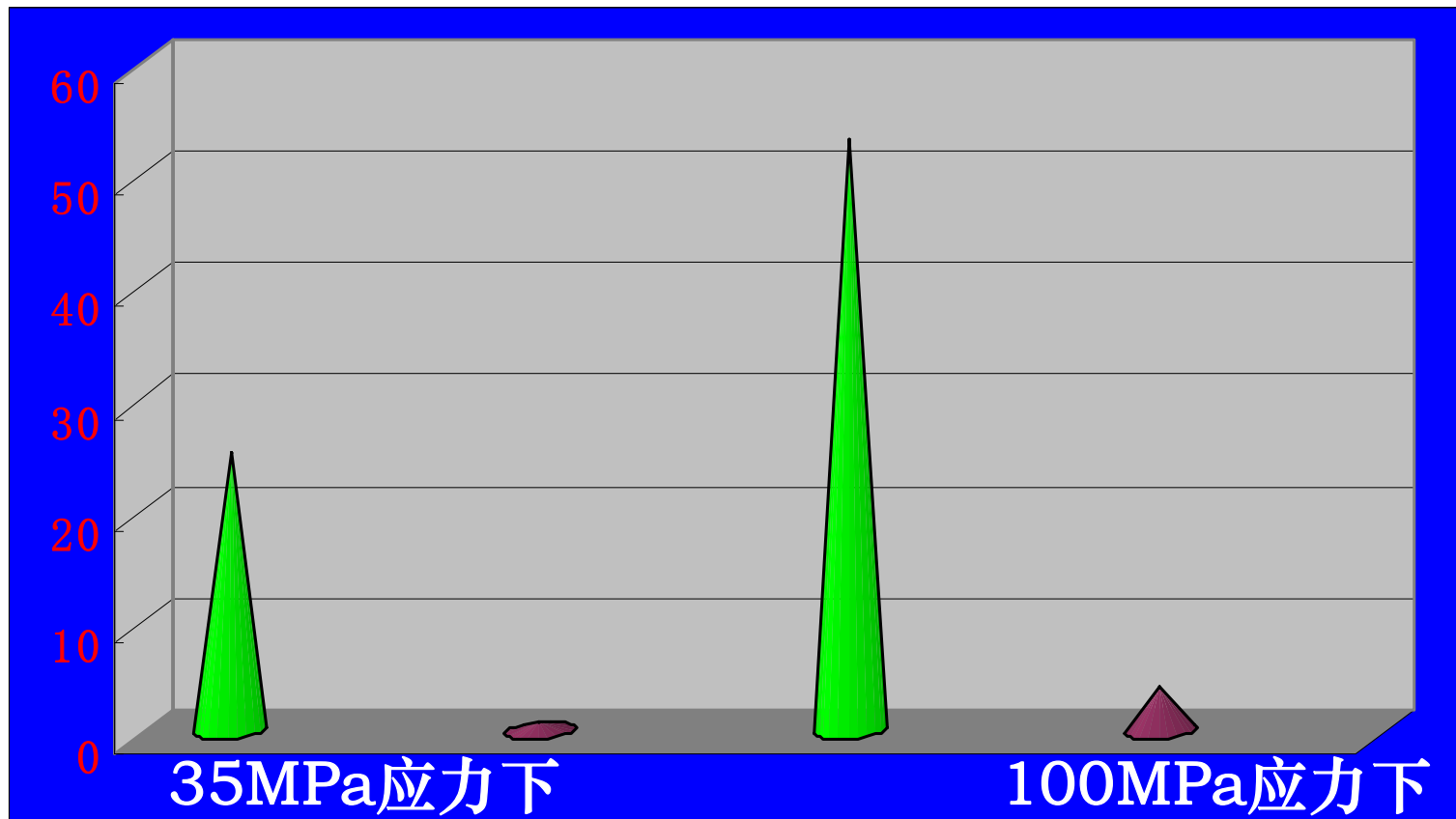
镁

铝

铁



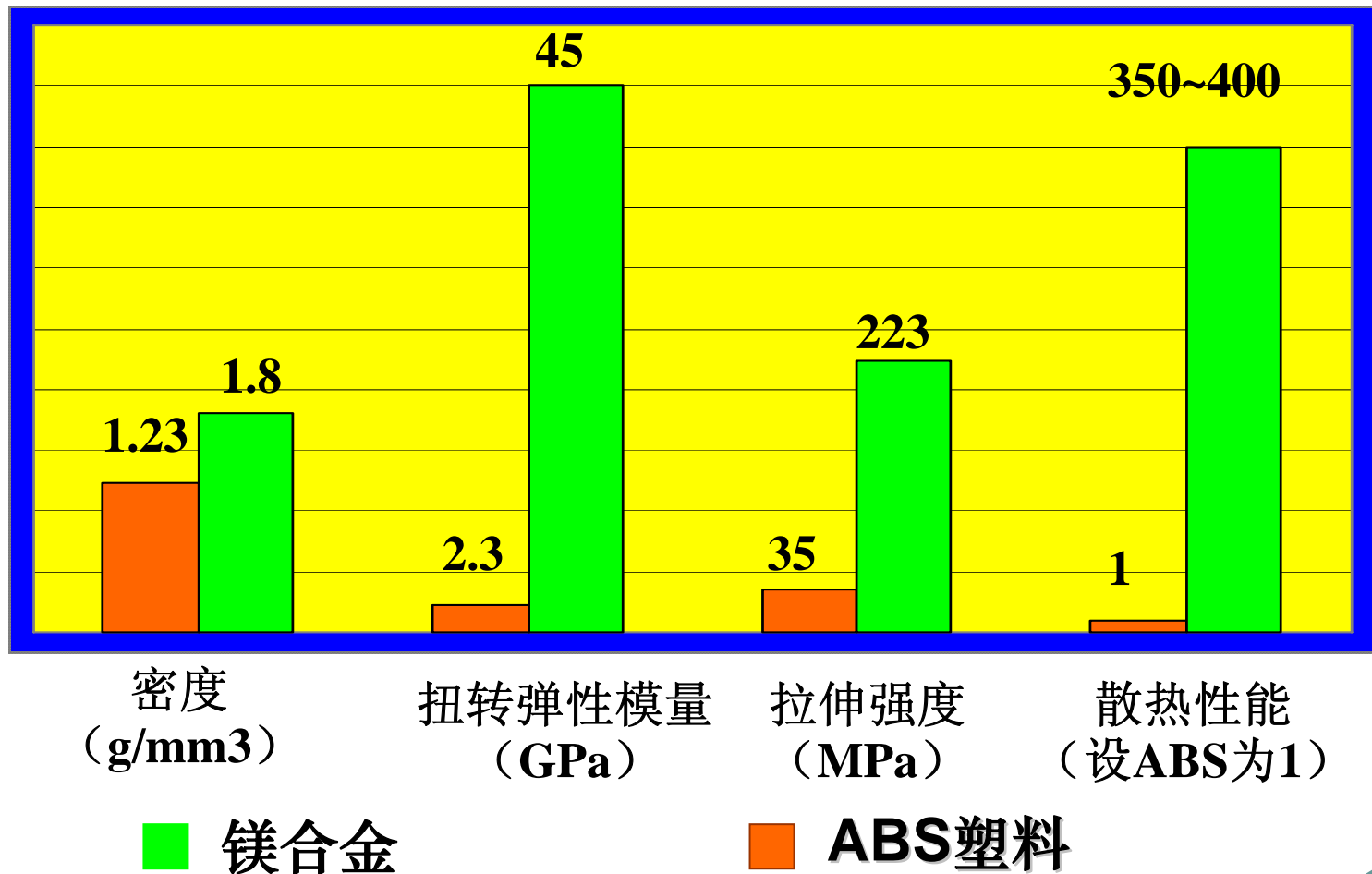
镁合金与铝合金阻尼性能的对比



■ 镁合金 (AZ91D) ■ 铝合金 (A380)

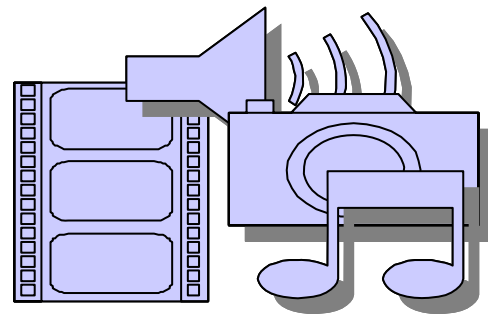


镁合金与ABS塑料的性能比较



镁合金的特性

- ❖ 密度为 $1.3-1.9\text{g/cm}^3$ ，比强度和比刚度高，是目前工业应用的最轻金属结构材料，
- ❖ 导热导电性好
- ❖ 良好的阻尼减震性能
- ❖ 良好的电磁屏蔽性能
- ❖ 优良的铸造性能和机械加工性能。
- ❖ 容易回收



镁的化学性质



镁在空气中能与氧作用形成氧化膜，但由于这种**膜多孔疏松，不能起保护基体的作用**，因而，镁在潮湿大气、淡水、海水及绝大多数酸和盐的溶液中均易被腐蚀。

镁对煤油、汽油及矿物油具有化学稳定性，可用作输油管道，不与苛性碱相互作用。

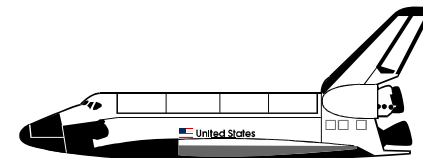
工业气氛中，镁的耐腐蚀性与中碳钢相近。



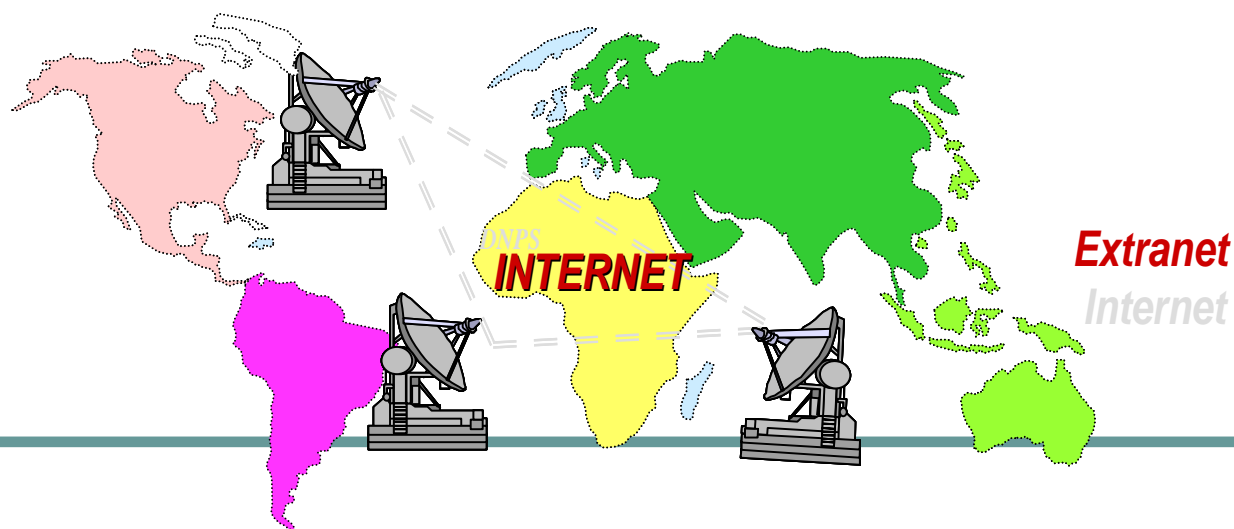
限制镁合金应用的主要问题

- 镁元素极为活泼，熔炼和加工过程中极易氧化燃烧；
- 镁合金的生产技术，尤其成形技术有待进一步发展；
- 镁合金的耐蚀性较差；
- 现有工业镁合金的高温强度、蠕变性能较低；
- 镁合金的强度和塑韧性有待进一步提高；
- 镁合金的合金系列相对很少，不能适应不同的要求。





第三节 资源与冶炼



镁的矿物资源

镁在地壳中的丰度 2.1g/kg ，金属中居第三位。

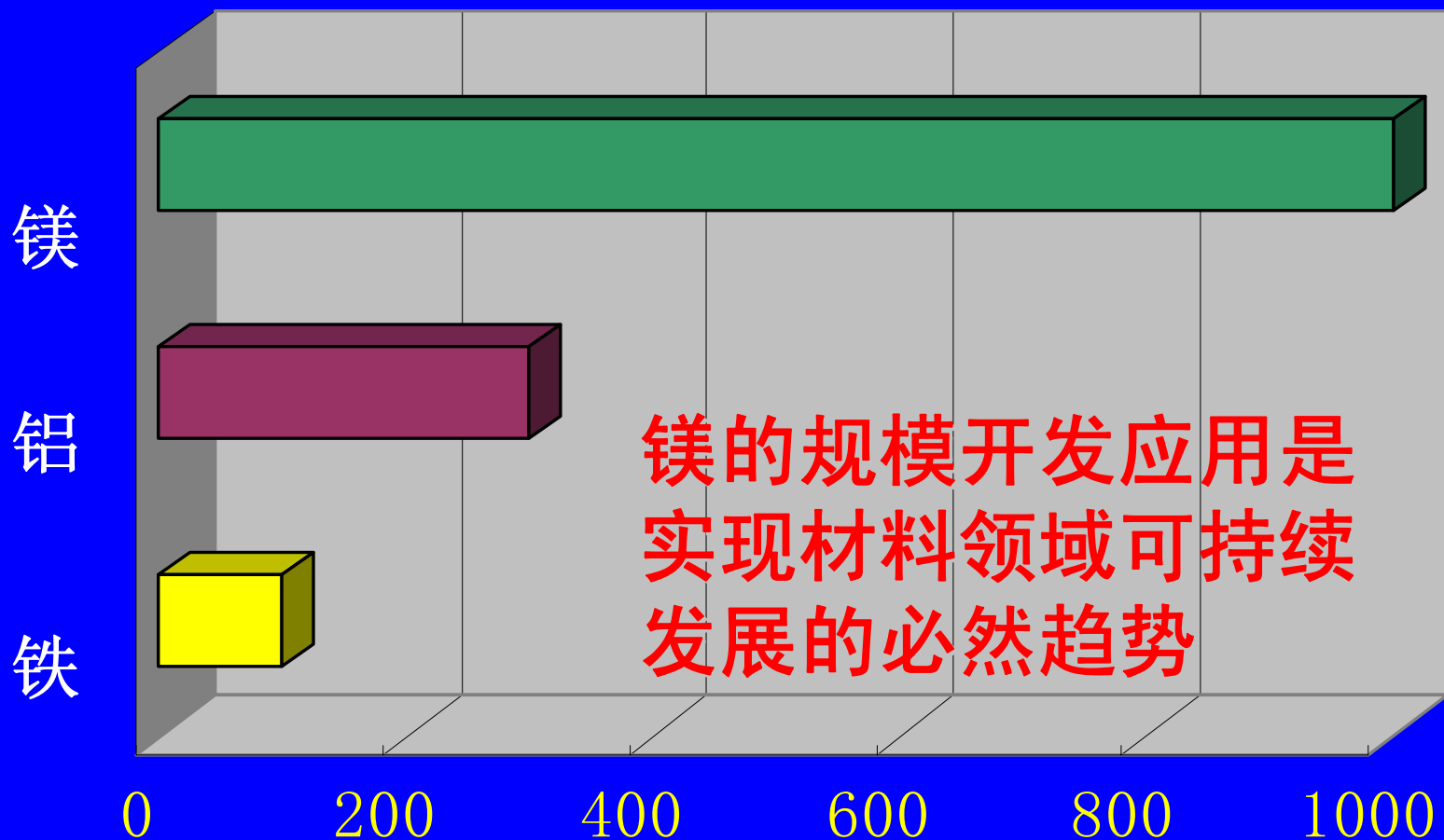
在自然界中镁以化合物形态存在，已知的含镁矿物有60多种，具有工业价值的有：菱镁矿 (MgCO_3)，含镁28.8%；白云石 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)，含镁13.2%；光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，含镁8.8%。

世界各地有很多含镁的盐湖、地下卤水和盐矿床。

海水所含的 MgCl_2 经过富集、除去杂质后，可作为生产金属镁原料， 1m^3 海水中大约含有 1.1kg 镁。



三大工程材料的可开采年限



可开采年限

各国政府高度重视



MADICA计划



家电回收法
镁合金应用计划



PNGV计划
(新一代交通工具)

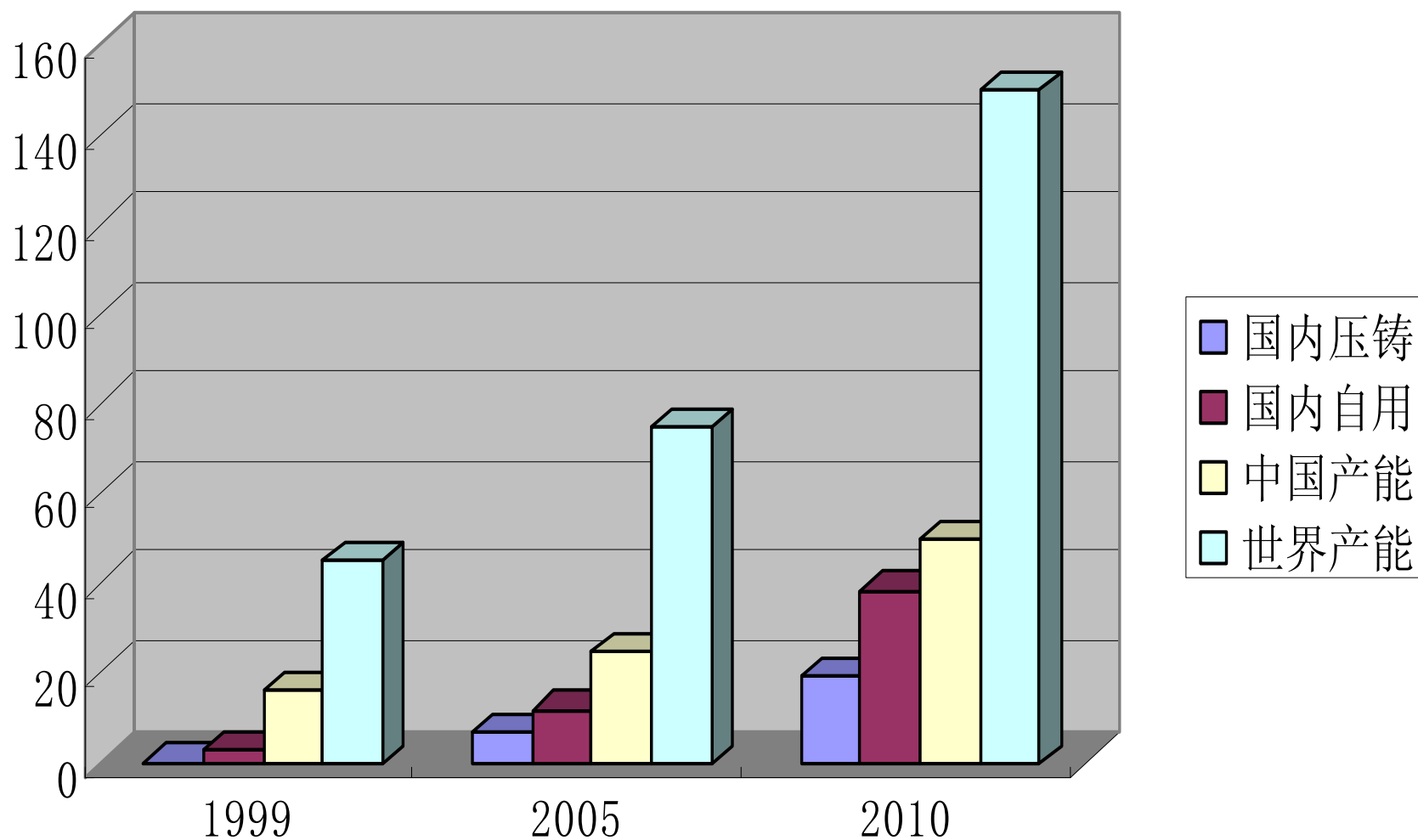


国际厂商争相控制镁资源

- ❖ 美国福特（Ford）与Normandy 矿产公司、澳大利亚联邦科学及工业研究院合作组成澳大利亚镁业公司，在澳大利亚昆士兰合股建设全球最大的镁生产基地。
- ❖ 德国大众汽车公司与以色列镁生产厂家合作，在死海地区合资兴建镁加工厂。
- ❖ 美国通用公司与世界最大的镁供应商NORSK HYDRO 公司合作，在加拿大、挪威和俄国的Solikamsk建立镁生产基地。
- ❖ 多家跨国公司与国内原材料厂合作。



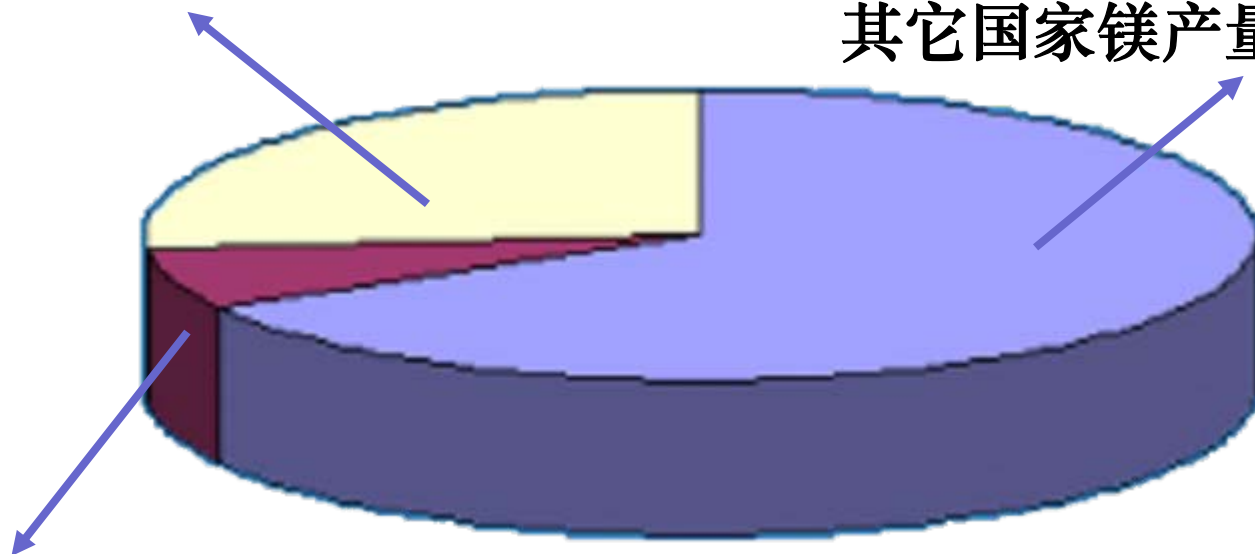
世界镁合金产量快速增长



世界镁产量状况

我国出口镁量 (26.67%)

其它国家镁产量 (66.7%)



我国消耗镁量 (6.67%)



中国镁工业现状

数量多

小而分散

技术落后

污染环境

无序竞争



中国镁工业生产现状

1965年洛阳建成镁板生产线。

上海乾通汽车附件制造有限公司生产压铸镁合金铸件

深圳嘉瑞金属制品有限公司等几个港资企业生产压铸镁合金铸件

香港力劲（深圳）机械厂有限公司已试制出630吨冷室压铸机和160吨热室压铸机

台湾镁合金压铸已有20多个企业、200多台压铸机，90年代以来累计投入500亿新台币



中国镁工业生产现状

我国具有丰富的镁资源，原镁产能、产量和出口均居世界首位。

在镁和镁合金的研究和应用领域，与欧美等发达国家的差距大，原镁、镁合金锭的质量差，出口缺乏竞争力。

作为结构材料在国内的消耗量少，只能作为初级原料低价出口，国内的镁冶金企业大都处于亏损或面临倒闭。



镁的冶炼

1 氯化镁熔盐电解法

电解法是以 MgCl_2 与 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 等混合盐为电解质，以铸钢为阴极，石墨为阳极，在直流电作用下，阴极析出金属镁，阳极析出氯气的生产方法。



镁的冶炼

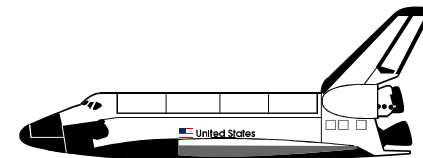
2 热还原法

热还原法炼镁是以硅、铝、碳及碳化钙等作还原剂，从氧化镁中还原金属镁的一种方法。

在热还原法炼镁中，硅热还原法占有重要的地位，它是以煅烧白云石为原料，以硅铁作还原剂，在高温和真空条件下通过还原制得金属镁。

该法有两种工艺流程：横罐硅热还原法（皮江法）和半连续法工艺流程。





第四节 镁及镁合金的加工



铸锭的生产

铸锭的生产

铁模铸造

半连续铸造

水冷模铸造

普通立式直接水冷半连续铸锭法

热顶铸造

电磁铸造法

普通热顶

水平热顶

气滑热顶

压气
热顶加

溶体不接触结晶器，表面质量高、晶粒细、成分均匀、组织致密，速度快。



铸件的生产

镁合金熔液易氧化燃烧，铸造时热裂倾向大，熔化、浇注及压铸液温度控制等复杂。

压铸工艺技术的发展

铸造镁合金占整个镁合金产品用量的70%

挤压铸造: 镁基复合材料

新的压铸方法

传统的热式和冷室压铸

真空压铸

充氧压铸

半固态压铸



(1) 真空压铸技术

在压铸过程中抽除型内的气体，以消除或减少在铸件内的气孔和溶解气体，提高压铸件的力学性能和表面质量。已成功生产出AM60B镁合金汽车轮毂和方向盘，



(2) 充氧压铸技术

充氧压铸是在金属液充型前，将氧气或其它活性气体充入型腔，置换型腔内的空气。

开始用于生产汽车上的镁合金零件。



(3)半固态触变压铸技术

- 锭胚不需完全熔化，节省能源；充型时不易产生飞边；金属浆料温度低，铸型寿命长；
- 不需要保护气体，环境污染少；充型平稳，无金属喷溅，金属液氧化损失少，减少孔洞类缺陷；生产过程更加清洁、安全和节能。
- 已研制出半固态触变铸造用压铸机，约有40种标准镁合金半固态产品用于汽车、电子和其他消费品。
- 半固态铸造镁合金材料目前只有AZ91D合金。



(4) 镁合金铸件的其它生产方法

金属压缩成形技术

压力下凝固，改善微观组织，减小晶粒尺寸和孔隙率，铸件致密均匀，性能接近锻造，用于生产性能要求高，形状复杂的铸件。

快速凝固

利用气体或液体雾化法、模冷薄片法、旋铸法等快速凝固技术，可使晶粒充分细化，使合金性能大幅度改善倍。



(4) 镁合金铸件的其它生产方法

镁合金消失模铸造

挤压铸造—低压铸造结合法

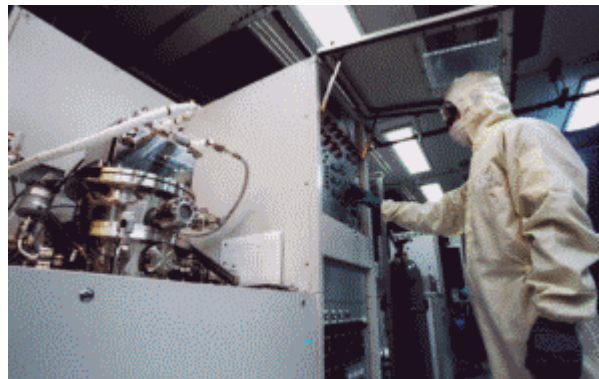
挤压铸造-流变铸造结合法

真空倾转法差压铸造



镁材及锻材的加工

变形镁合金的塑性很低，在冷态下进行塑性加工是很困难的，通常热加工（350—450℃）生产变形镁合金产品。



镁合金的热处理

T1, 铸造或铸锭变形加工后, 直接人工时效。对Mg-Zn系合金, 重新加热淬火会造成粗晶粒组织, 时效后的综合性能反而不如T1状态。

T2, 退火处理, 消除铸件及变形的残余应力, 对某些热处理强化效果不显著合金, 如ZM3, 为最终热处理。

T4, 淬火处理。 ZM5合金常用此规范。

T6, 淬火+人工时效。 主要应用于Mg-Al-Zn系及Mg-RE-Zr系合金。

T61, 热水中淬火+人工时效。 可提高时效强化效果, 特别是对冷却速度敏感性较高的Mg-RE-Zr系合金。



合金元素的分类

元素

固溶强化

Al、Li

$Mg_{17}Al_{12}$

高强镁合金

时效强化

Al、Zn、Th

$MgZn$

高强镁合金

细化晶粒

Zr、Si、Ca

Mg_5Th

耐热镁合金



镁的合金化

铝 (Al) 在镁中有较大的固溶强化作用， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相弥散析出，有一定的强化作用，铝量控制在9%左右。Mg-Al-Zn系是发展高强镁合金的基础之一。

锌 (Zn) 强化相MgZn强化效果大，锌含量超过6%时，强度和塑性明显降低，含量一般控制在5%以下。Mg-Zn-Zr系是发展高强镁合金的基础之一。



镁的合金化

锆 (Zr) 少量锆可细化晶粒，减小热裂倾向和提高力学性能。熔炼过程中，锆有净化杂质作用，可改善合金的抗蚀性。还提高镁合金的熔点，改善高温性能。

锰 (Mn) 对力学性能影响不大，降低塑性，提高耐腐蚀性能和焊接性能。Mg - Mn二元合金不进行热处理强化，略提高合金的熔点，提高耐热性。



镁的合金化

稀土元素 (RE) 可改善耐热性，降低氧化速率。
钕的综合作用最佳；铈或铈混合稀土，改善耐热性效果较好，但常温强化效果低；镧的作用不如钕和铈。

钍 (Th) 可进行热处理强化， Mg_5Th 相是高温的稳定相， $300^{\circ}C$ 时仍具有很高的硬度。



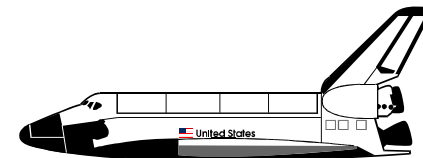
镁的合金化

锂(Li) 在镁中的溶解度较大，Mg-Li系合金是发展高强和超轻合金的一个重要合金系。

硅(Si) 降低铸造性能，弱晶粒细化剂，对腐蚀行为有害。Mg-Si系合金具有高比强度及高比刚度。

钙(Ca) 有效地细化晶粒，可改善合金的蠕变性能，对腐蚀行为不利。





第五节 镁合金材料

按合金组元分类

Mg-Al-Zn-Mn系 (AZ)

Mg-Al -Mn系 (AM)

Mg-Al-Si-Mn系 (AS)

Mg-Al-RE系 (A E)

Mg-Zn-Zr 系 (ZK)

Mg-Zn-RE系 (Z E)



镁合金的分类

镁合金

铸造镁合金

Mg-Al-Zn 系流动性

Mg-RE-Zn-Zr 力学性能

Mg-Zn-Zr 高强度

变形镁合金

Mg-Mn 系耐蚀和焊接

Mg-Al-Zn 系锻造性
Mg-Zn-Zr 系高强度

Mg-RE-Zr 系耐热
Mg-RE-Mn 系耐热

其他

Mg-Li 最轻

镁基复合材料

贮氢合金



变形镁合金

Mg-Mn系合金 包括MB8、MB1等，具有良好的耐腐蚀性和焊接，可制成各种规格形状板、棒、型、管和锻件，用于制造外形复杂、要求耐腐蚀性的零件。

Mg-Al-Zn系合金 包括MB2、MB3，MB5、MB6、MB7等，MB2、MB3是不经热处理强化的合金，MB2为高锻造性镁合金，MB3为中等强度板材合金。



变形镁合金

Mg-Zn-Zr系合金 MB15属高强度镁合金，工艺塑性较差且不易焊接，主要生产挤压制品和锻件。MB22为厚板合金，具有中等室温力学性能和良好的高温瞬时拉伸性能，用于制造300℃以下短时受热的零件。MB25有良好的力学性能和塑性，室温拉伸性能高于MB15合金，用于生产型材和模锻件。

Mg-RE-Zr和Mg-RE-Mn系属于耐热镁合金，具有较好的耐热性，可在150-250℃范围内工作。



(2) 铸造镁合金

Mg-Al-Zn系合金 主要有ZM5合金，强度较高。具有高的流动性、热裂倾向小等特点，适用于砂型、金属型、压铸等多种铸造方法。

Mg-RE-Zn-Zr系合金 ZM3和ZM4是含锌量不同，而性能相近，在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下都具有良好的力学性能，适用于制造有温度要求但承载不大的零件。ZM6兼有良好的室温、高温性能，以及铸造性能，用来制造常温和 250°C 下承受较高载荷的零件。ZM9在 300°C 下具有优良的抗蠕变和持久强度，适用于该温度下长期工作零件



(2) 铸造镁合金

Mg-Zn-Zr系合金 属高强度合金系统。

ZM1合金有高的室温力学性能，有显微疏松和热裂倾向，不易焊接，用于铸造形状较简单的零件。

ZM2是在ZM1合金的基础上，添加稀土金属，铸造性及可焊性明显改进，室温性能略有降低，提高高温蠕变、瞬时强度和疲劳性能，用于制造在170-200℃长期工作的零件。

ZM7合金含银，力学性能得到提高；充型性良好，有较大显微疏松倾向且难以焊接，用于制造承受较大载荷的零件。

ZM8是含稀土高强度铸镁合金，铸造和焊接性能优良；经过氢化处理后能获得高的力学性能，适用于制造承受高应力、高气密性零件，特别是薄壁零件。



(3) Mg-Li合金

Mg-Li合金是最轻的结构合金，密度为一般工业镁合金的 $3/4$ ，铝合金的 $1/2$ ，比强度比常用镁合金高，具有极优的冷、热变形能力和超塑性。

分为三类：

含5.5%锂以下的合金，其组织为锂在密排六方晶格镁中的 α 固溶体；

含5.5—10.2%锂的合金，其组织为 α 固溶体及不规则的片状 β 相；

含10.2%以上锂的合金，全部由 β 固溶体晶粒组成。 β 固溶体为体心立方晶格，有比密排六方晶格的 α 相更高的冷、热变形能力。



(4) 耐热镁合金

- 已开发的耐热镁合金中所采用的合金元素主要有稀土元素 (RE) 和硅 (Si)。含稀土的镁合金QE22和WE54具有与铝合金相当的高温强度，但是稀土合金的成本高。
- Mg-Al-Si (AS) 系合金是德国大众汽车公司开发的压铸镁合金。175℃时，AS41合金的蠕变强度明显高于AZ91和AM60合金。
- AS系镁合金凝固过程中会形成粗大的汉字状Mg₂Si相。微量Ca的添加能够改善、细化汉字状Mg₂Si相的形态。



(4) 耐热镁合金

- 20世纪80年代以来，国外致力于利用Ca来提高镁合金的高温抗拉强度和蠕变性能。
- 美国开发的ZAC8506 (Mg-8Zn-5Al-0.6Ca)，以及加拿大研究的Mg-5Al-0.8Ca等镁合金，抗拉强度和蠕变性能都较好。
- 日本采用快速凝固法制成100~200nm晶粒尺寸的高强镁合金Mg-2at% Y-1at% Zn，强度为超级铝合金的3倍，具有超塑性、高耐热性和高耐蚀性。



(5) 耐蚀镁合金

镁合金的耐蚀性问题可通过两个方面来解决：

①严格限制镁合金中的Fe、Cu、Ni等杂质元素。高纯AZ91HP镁合金在盐雾试验中的耐蚀性大约是AZ91C的100倍，超过了压铸铝合金A380、低碳钢。

②对镁合金进行表面处理。可选择化学表面处理、阳极氧化处理、有机物涂覆、电镀、化学镀、热喷涂等方法处理。例如，经化学镀的镁合金，其耐蚀性超过了不锈钢。



(6) 阻燃镁合金

镁合金在熔炼浇铸过程中容易发生剧烈的氧化燃烧。

熔剂保护法和 SF_6 、 SO_2 、 CO_2 、Ar等气体保护法可有效阻燃，但产生严重的环境污染，并使合金性能降低，设备投资增大。

加钙能够大大提高镁液的抗氧化燃烧能力，大量钙会严重恶化镁合金的机械性能，无法应用于生产实践。

铍可以阻止镁合金进一步氧化，但是铍含量过高时，会引起晶粒粗化和增大热裂倾向。



(7) 高强高韧镁合金

Mg-Zn和Mg-Y合金中加入Ca、Zr可显著细化晶粒，提高其抗拉强度和屈服强度；

Ag和Th提高Mg-RE-Zr合金的力学性能，如含Ag的QE22A合金具有高室温拉伸性能和抗蠕变性能，已广泛用作飞机、导弹的优质铸件；

通过快速凝固粉末冶金、高挤压比及等通道角挤（ECAE）等方法，可使镁合金的晶粒很细，获得高强度、高塑性甚至超塑性。



(8) 变形镁合金

美国成功研制了各种系列的变形镁合金产品，
挤压+热处理后的ZK60高强变形镁合金，强度及断裂韧性可相当于时效状态的Al7075或Al7475合金，
采用快速凝固（RS）+粉末冶金（PM）+热挤压工艺开发的Mg-Al-Zn系EA55RS变形镁合金，迄今性能最佳的镁合金，比强度超过7075铝合金，具有超塑性，腐蚀速率与2024-T6铝合金相当，还可同时加入SiCp等增强相，成为先进镁合金材料的典范。



(8) 变形镁合金

日本1999年开发出超高强度的IM Mg-Y系变形镁合金材料，以及可以冷压加工的镁合金板材。

英国开发出Mg-Al-B挤压镁合金，用于Magnox核反应堆燃料罐。

以色列研制出用于航天飞行器上的兼具优良力学性能和耐腐蚀性能的变形镁合金，

法国和俄罗斯开发了鱼雷动力源变形镁合金阳极薄板。



(9) 镁基复合材料

镁金属基复合材料的增强剂主要有石墨纤维、SiC颗粒及Al₂O₃纤维和颗粒，这些碳化物能与镁很好结合，可用熔体搅拌法生产镁基复合材料。

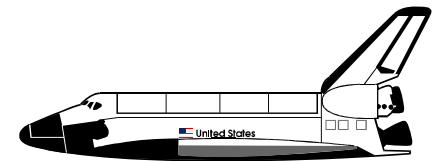
小规模试生产制得的B₄C和SiC颗粒增强复合材料，其模量及高温强度提高50%。含12Vol%SiC的ZC71合金，在150℃时的蠕变强度提高了100%。



(10) 贮氢合金 (hydrogen storage alloy)

- ❖ 某些过渡金属、合金和金属间化合物，使氢原子容易进入其晶格的间隙中并形成金属氢化物，氢与这些金属的结合力很弱，可以贮存比其本身体积大1000 ~1300倍的氢，加热时氢又能释放出来。
- ❖ 1968年美国布鲁海文国家实验室发现**镁-镍合金具有吸氢特性，已经开发了镁系,稀土系,钛系,锆系贮氢合金。**
- ❖ 贮氢合金贮运氢气，既轻便又安全，作为一种新型贮能材料具有极为广泛的应用前景。





第六节 镁及镁合金的应用



(1) 航空航天工业



MB8用于制造飞机蒙皮、壁板及外形复杂的模锻件和汽油、滑油系统中要求耐腐蚀性高的零件。

MB2用于制造形状复杂的锻件。

MB3用于制造导弹蒙皮、壁板及飞机内部壁板和零件。

MB15用于制造承受一定载荷的翼肋、座舱滑轨、机身长桁等。

MB22用于制造300℃以下短时受热的零件。

MB25制造飞机内部构件。



(1) 航空航天工业

ZM5用于制造隔框、轮毂、机匣等零件。

ZM1用于铸造形状较简单的零件；

ZM2可用于制造在170-200℃下长期工作的零件；

ZM7用于承受较大载荷的零件如直升机轮毂等；

ZM8用于承受高应力、高气密性零件，特别是薄壁零件。

ZM3和ZM4适用于压气机机匣等；



(1) 航空航天工业

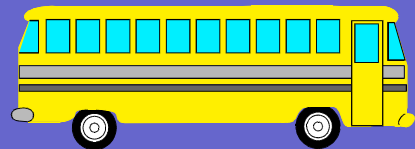
ZM6制造常温和 250°C 下承受较高载荷的翼肋、轮毂、各种机匣等；

ZM9用于 300°C 下长期工作的发动机零件。

用变形镁合金制造战术航空导弹舱段、副翼蒙皮、壁板、加强框、舱面、隔框等零件，诱耳鱼雷壳体，以及雷达、卫星上用的井字架、相机架和外壳等。



(2) 汽车工业



用镁合金制做汽车零件，是汽车实现轻量化、节能化、减少污染的途径。用镁合金汽车零部件代替钢件可减量40%以上，代替铝件可减重25%左右。

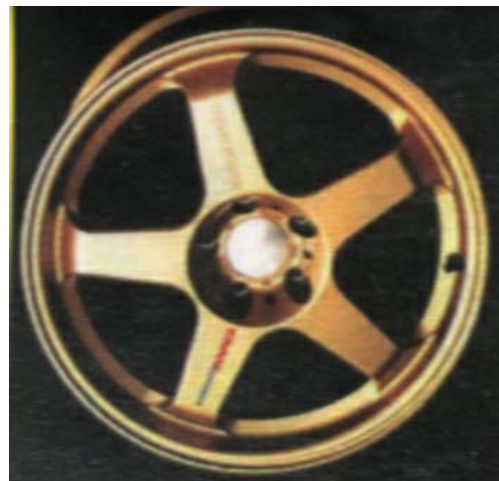
镁合金产品用于汽车制造始于20世纪90年代，主要是北美、欧洲、日本和韩国，年增长率达20%。镁合金零部件，如驾驶盘、仪表盘框架、变速箱、发动机零件、座椅架、离合器外壳等。气缸体、发动机罩、车顶板、门框和轮毂等零件，也将用镁合金大批量生产。



(2) 汽车工业

最新开发应用是车身上的一些大的压铸件，如门框架等。镁底盘、缓冲装置及车轮，镁基车身减重效果将更佳，可使镁合金零件的总重量从70kg（小客车）到120kg（大客车）。

镁合金零件在汽车上容易实现12—16%的使用比例，相当于17—20%的减重潜力。



(3) 电子工业和其他工业



镁合金密度小，比刚度大，导热性好，电磁屏蔽性能好等特点，可用于便携式电脑、移动电话、小型摄录相机等领域。镁合金的移动电话外壳，使电磁波只通过无线接收和发送，减少了电磁波散失，提高通讯质量。

办公、室用和体育用品方面，由于镁合金的高强度和刚度，以及轻巧、美观、可回收性等优点。

镁合金在仪表、光学仪器、采矿工具、纺织机械、摩托车、自行车等领域均有较广泛的应用。



电子产品

电子元器件越来越高度集成化和小型化，便携式电脑、数码摄录象机、数码照相机、手机等日新月异。



镁合金具有比强度高、导热导电性好、电磁屏蔽性能好以及环境兼容性能，可代替塑料壳体满足3C（计算机、通讯、消费类电子）产品轻、薄、小型化、高集成以及严格的环保要求。



镁的未来



资源和环境已成为人类可持续发展的首要问题。随着金属材料消耗量的急剧上升，地球表壳的资源日趋贫化。

镁作为一种轻质工程材料，潜力尚未充分挖掘，开发利用技术远不如钢铁、铜、铝等成熟。

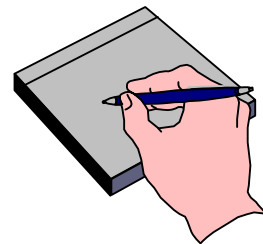
许多传统金属矿产资源趋于枯竭，加速开发镁合金，对可持续发展具有重要的战略意义。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

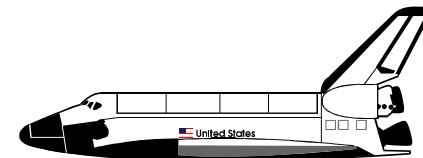
陈铮



谢 谢 大 家 ！

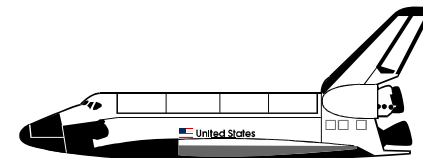
Thanks for your attention !





第五章 钛合金





第一节 发展史



钛的发现与工业化

1791年英国W. Gregor在黑磁铁矿中发现了一种新的金属元素；1795年德国化学家M. H. Klaproth在研究金红石时发现了该元素，以希腊神Titans命名。1910年美国科学家M. Hunter使用钠还原 TiCl_4 制取了纯钛。

1940年科学家W. J. Kroll用镁还原 TiCl_4 制得了纯钛，镁还原法和钠还原法成为生产海绵钛的工业方法。美国在1948年用镁还原法制出了2t海绵钛。我国从1958年开始金属钛的生产，目前产量约占世界总产量的4%。



第一个实用的钛合金

1954年美国研制成功的Ti-6Al-4V合金，由于耐热性、强度、塑性、韧性、成形性、可焊性、耐腐蚀性和生物相容性均较好，成为钛合金工业中的王牌合金。

该合金使用量已占全部钛合金的75%~85%。其他许多钛合金可看做是Ti-6Al-4V合金的改型。



钛合金的发展过程

20世纪50~60年代，发展航空发动机用的高温钛合金和机体用的结构钛合金。

70年代开发出一批耐蚀钛合金，80年代以来，耐蚀钛合金和高强钛合金进一步发展。

50年代到90年代，耐热钛合金的使用温度由400℃提高到600~650℃。

A2(Ti3Al)和 α (TiAl) 基合金，使钛在发动机的使用由冷端向热端推进。

结构钛合金向高强、高塑、高强高韧、高模量和高损伤容限方向发展。

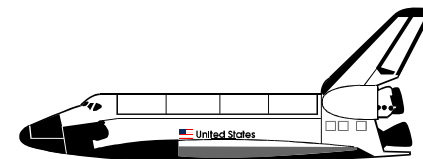


钛合金的发展过程

20世纪70年代以来，出现了Ti-Ni、Ti-Ni-Fe、Ti-Ni-Nb等形状记忆合金，并在工程上获得日益广泛的应用。

世界上已研制出的钛合金数百种，最著名的有20~30种，如Ti-6Al-4V、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-2Al-2.5Zr、Ti-32Mo、Ti-Mo-Ni、Ti-Pd、SP-700、Ti-6242、Ti-1023、Ti-10-5-3、Ti-1023、BT9、BT20、IMI829、IMI834等。





第二节 特性



钛及钛合金的特性

物理性质

密度4.5克/立方厘米
导热性和导电性较差
超导性
顺磁性



化学性质

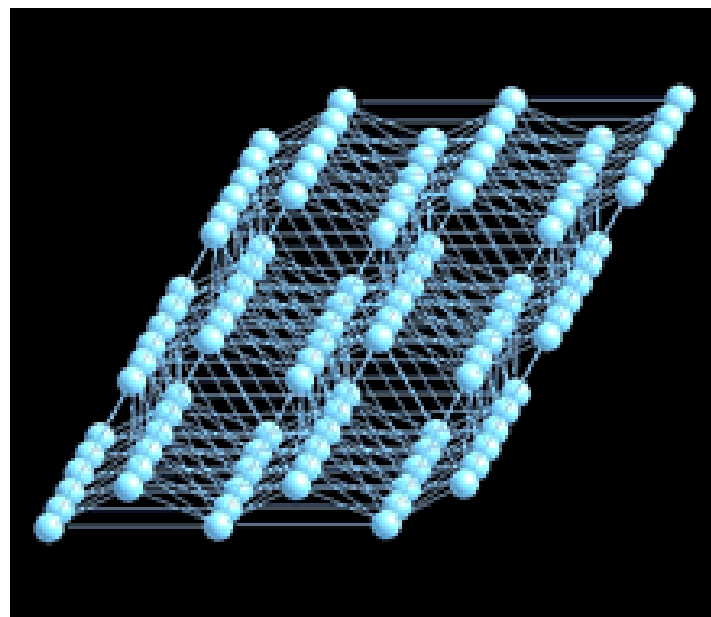
电极电位低，耐蚀性优,很好生物相容性
高温下强烈反应,燃烧,钛粉氧化可能爆炸
熔化态与绝大多数坩埚及造型材料反应
钝化膜在大气及许多侵蚀性介质中非常稳定

力学性质

钛合金的比强度高于其他金属材料
良好低温性能，液氢或液氮温度有足够塑性
高温钛合金长期使用温度已达600℃
有物理疲劳极限

钛的原子结构

位于元素周期表ⅣB族，
原子序数22，原子核由22
个质子和20-32个中子组
成，核外电子结构排列为
 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3D^2 4S^2$ 。
原子核半径 5×10^{-13} 厘米。



物理性质

密度4.506-4.516克/立方厘米 (20℃) ,

熔点 $1668 \pm 4^{\circ}\text{C}$, 熔化潜热3.7-5.0千卡/克原子,

沸点 $3260 \pm 20^{\circ}\text{C}$, 汽化潜热102.5-112.5千卡/克原子,

临界温度 4350°C , 临界压力1130大气压。

导热性和导电性较差, 近似或略低于不锈钢, 有超导性, 纯钛的超导临界温度0.38-0.4K。

25℃时, 热容0.126卡/克原子·度, 热焓1149卡/克原子, 熵7.33卡/克原子·度, 顺磁性, 导磁率1.00004。



室温和低温性能

高纯钛具有优良的成型性，延伸率可达50-60%，断面收缩率70-80%，强度低，不宜作结构材料。屈服在0.70 -0.95之间，多数钛合金趋于上限，弹性模量只及钢的一半，加工变形的抗力大，回弹严重，不易冷校形。

合金化结合热处理，拉伸强度可达1200 -1400MPa，钛合金的比强度高于其他金属材料。

纯钛及某些钛合金具有良好的低温性能，液氢或液氮温度能保持足够的塑性。



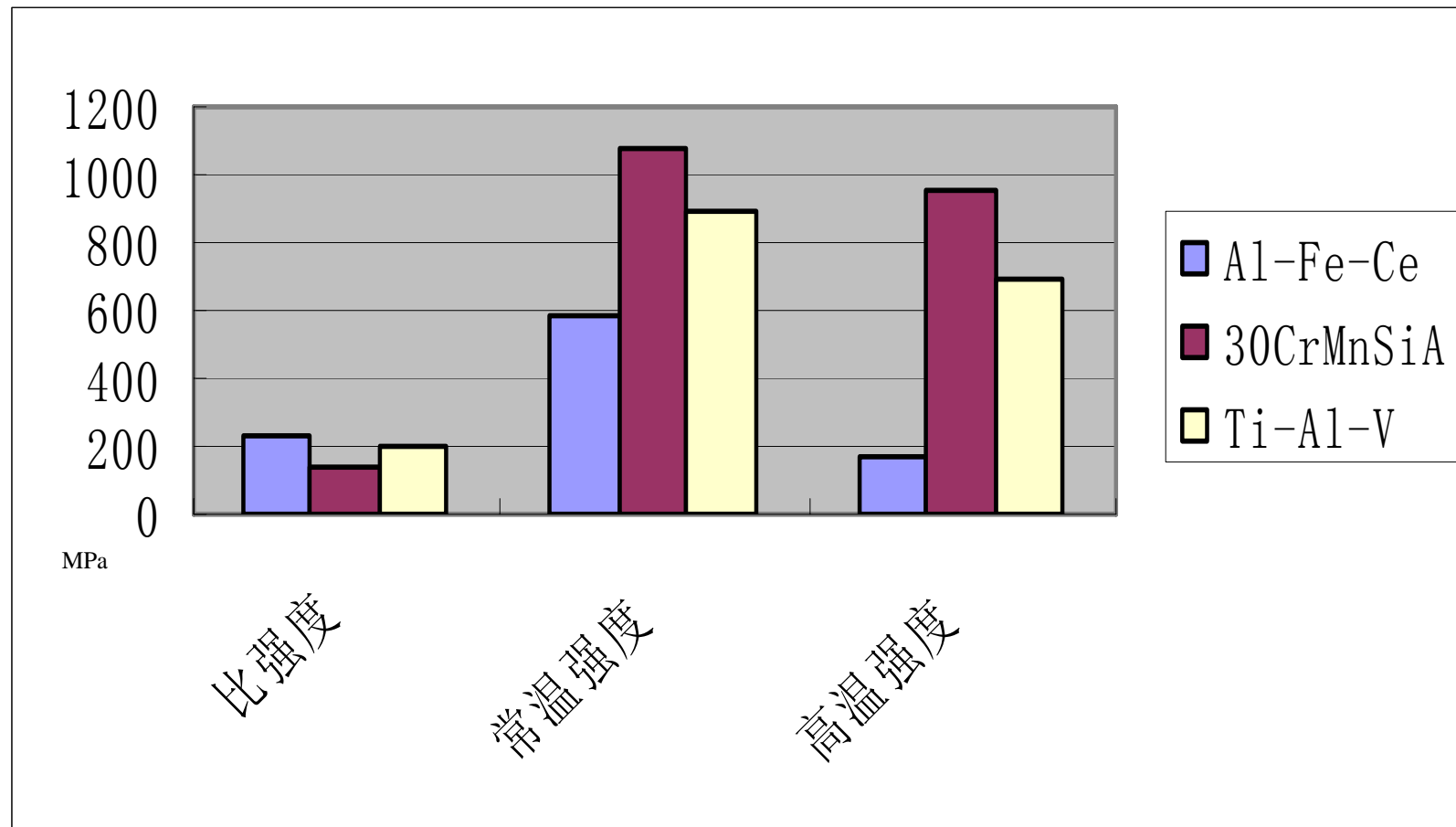
高温和疲劳性能

在高温下，纯钛迅速软化，从20至250℃强度下降三分之二，纯钛不宜制作高温承力构件。适当合金化后，耐热性显著提高，高温钛合金长期使用温度已达600℃，用于航空发动机的高压压气机部件，蒸汽透平机的转子及其他高温工作的部件。

钛的疲劳性能特点与钢类似，有比较明显的物理疲劳极限。纯钛的对称旋转弯曲疲劳极限约为0.4—0.6 σ_b ，反复弯曲疲劳极限为0.6-0.8 σ_b



钛合金、铝合金和钢的强度对比



钛的化学性质

致密的金属钛在自然界相当稳定，标准电极电位很低，常温化学活性很小，仅与氢氟酸等少数种物质发生反应。

温度增加钛的活性迅速增加，高温下与卤素、氧、硫、碳、氮等元素发生强烈反应，氮气中能发生燃烧，钛粉尘在空气中因急剧氧化可能发生爆炸。

钛熔化状态能与绝大多数坩埚及造型材料发生反应，熔炼、铸造、焊接应在真空或惰性气体中。

钛在某些介质中不稳定的，如还原性酸(硫酸、盐酸)、氢氟酸、干氯气、热浓碱及甲醇等。



钛的耐蚀性

钛在常温下金属表面极易形成由氧化物和氮化物组成的钝化膜，在大气及许多侵蚀性介质中非常稳定，具有很好的耐蚀性。

在海水中的耐蚀性优于不锈钢,与人体有很好的生物相容性，可作为一种高耐蚀性材料在石油化工、造船、食品及医疗等部门得到应用。

钛中杂质显著的影响钛的物理、化学、机械和耐腐蚀性能，特别是间隙杂质。



高温下钛与元素和化合物的反应

钛在较高的温度下，与许多元素和化合物发生反应，按反应分为四类：

第一类：与卤素和氧族元素生成共价键与离子键化合物；

第二类：与过渡元素、氢、铍、硼族、碳族和氮族元素生成金属间化合物和有限固溶体；

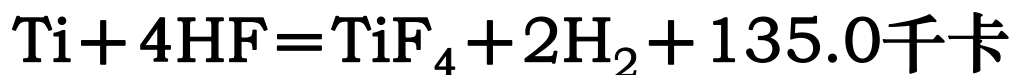
第三类：与锆、铪、钒族、铬族、钨元素生成无限固溶体；

第四类：与惰性气体、碱金属、碱土金属、稀土元素（除钨外），与铜、钴等不发生反应或基本上不发生反应。

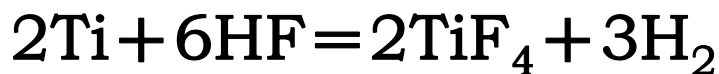


与HF和氟化物的反应

氟化氢气体在加热时与钛发生反应生成 TiF_4 ,



不含水的氟化氢液体在钛表面上生成致密四氟化钛膜,防止HF浸入钛的内部。氢氟酸是钛的最强熔剂。浓度为1%的氢氟酸,也能与钛发生激烈反应,

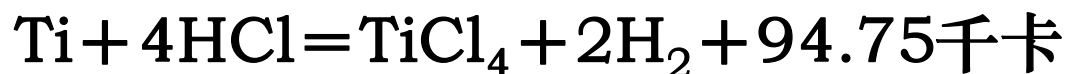


无水的氟化物及其水溶液在低温不与钛发生反应,高温下熔融的氟化物与钛发生显著反应。

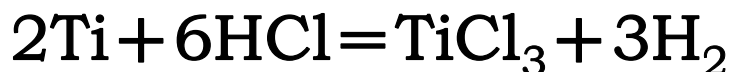


与HCl和氯化物 的反应

氯化氢气体能腐蚀钛，干燥的氯化氢在 $>300^{\circ}\text{C}$ 时与钛反应生成 TiCl_4 ，



浓度 $<5\%$ 的盐酸室温不与钛反应， 20% 的盐酸常温与钛生成紫色的 TiCl_3 ，

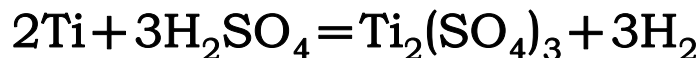
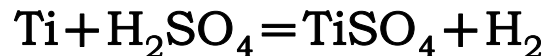


温度高时，稀盐酸也会腐蚀钛。各种无水的氯化物，如镁、锰、铁、镍、铜、锌、汞、锡、钙、钠、钡和 NH_4 离子及其水溶液，都不与钛发生反应。

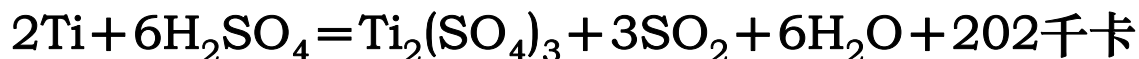


与硫酸和硫化氢的反应

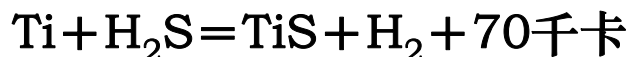
钛与<5%的稀硫酸反应，表面生成保护性氧化膜，不继续腐蚀。>5%的硫酸与钛有明显反应，在常温下，40%的硫酸对钛的腐蚀速度最快，60%时腐蚀变慢，80%又快。加热稀酸或50%浓硫酸与钛反应生成硫酸钛，



加热浓硫酸可被钛还原，生成 SO_2 ，



常温下钛与硫化氢反应，表面生成保护膜，阻止进一步反应。高温下，硫化氢与钛反应析出氢，



粉末钛 600°C 与硫化氢反应生成钛的硫化物， 900°C 反应产物为 TiS ， 1200°C 为 Ti_2S_3 。



与硝酸和王水的反应

表面光滑的钛对硝酸有很好的稳定性，硝酸能快速在钛表面生成牢固的氧化膜，但表面粗糙，特别是海绵钛或粉末钛可与次、热稀硝酸发生反应，



70℃的浓硝酸与钛发生反应，



常温下，钛不与王水反应。温度高时，钛可与王水反应生成 TiCl_2 。



钛的重要化合物

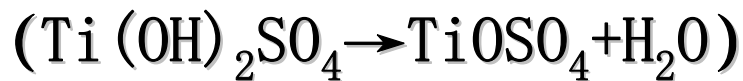
Ti的价层电子构型： $3d^24s^2$ ，氧化数+4，还有+3和+2，最重要的是+4化合物。

1、Ti (IV) 的化合物

(1) TiO_2 ：金红石、钛白，白色粉末，不溶于水及稀酸，可溶于HF和浓硫酸中。



由于 Ti^{4+} 电荷多，半径小，极易水解，所以Ti(IV)溶液中不存在 Ti^{4+} 、 TiO^{2+} ，可看成是 Ti^{4+} 二级水解产物脱水而形成的。



TiO_2 与碱共熔得偏钛酸盐。



钛的重要化合物

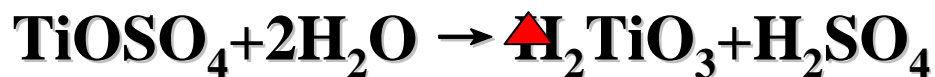
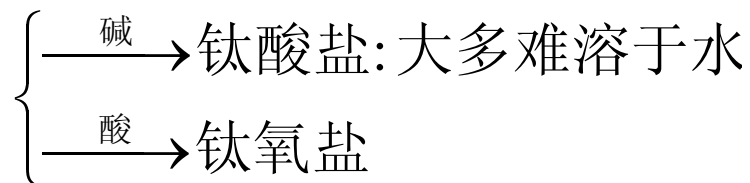
TiO_2 还可溶于氢氟酸中：



TiO_2 是一种优良颜料、催化剂、纳米材料。

(2) 钛酸盐和钛氧盐：

由于 TiO_2 为两性偏碱性氧化物
最重要的压电陶瓷材料



钛的重要化合物

BaTiO₃主要通过“混合—预烧—球磨”流程大规模生产：



TiOSO₄为白色粉末，可溶于冷水，在溶液或晶体中实际上不存在简单的钛酰离子**TiO_{2n+2}²⁺**，而是以**TiO²⁺**聚合形成的金属齿状长链 **(TiO)₄²⁻** 形式存在。在晶体中，这种长键彼此间由**SO** 连接起来。

两类盐都水解（因**TiO₂**酸碱性均很弱），形成白色偏钛酸（**H₂TiO₃**）沉淀：

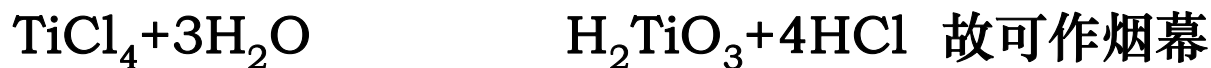


钛的重要化合物

(3) TiCl_4 最重要的Ti卤化物，通常同 TiO_2 、氨气和焦炭高温反应而得。

结构： TiCl_4 中Ti取 sp^3 杂化，形成正四面体构型，为共价化合物。

性质：常温下为无色液体（熔点- 23.2℃，沸点136.4℃）；易挥发，有刺激气味；易溶于有机溶剂；极易水解，在潮湿空气中冒烟：



利用氮等离子体，由 TiCl_4 可制得仿金镀层TiN：

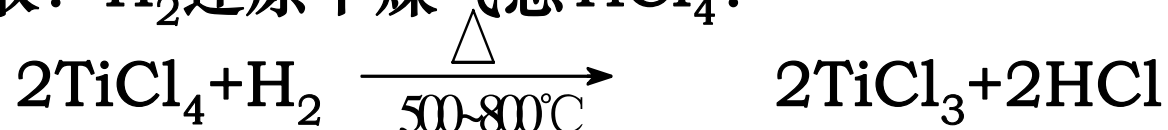


钛的重要化合物

2、Ti(III)的化合物

+3价化合物中，最重要的是紫色的 TiCl_3 (粉末)。

制取： H_2 还原干燥气态 TiCl_4 ：

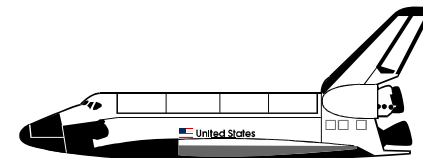


Ti^{3+} 有强还原性

TiCl_3 和 TiCl_4 一样，可作某些有机合成反应的催化剂。

在 Ti(IV) 盐的酸性溶液中加入 H_2O_2 ，则生成稳定的橙色配合物 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$





第三节 资源与冶炼



钛的矿物资源

钛在地壳中的丰度 8.6g/kg ，按元素丰度排列居第九位，按金属仅次于铝、铁、镁，第四位，比常见的铜、铅、锌金属储量的总和还多。

自然界没有钛的单质，总和氧结合在一起。 TiO_2 含量大于1%的钛矿物有140多种，工业利用价值主要是金红石和钛铁矿，其次是白钛石、锐钛矿和红钛铁矿等。



钛的矿物资源

已探明的经济性钛储量近20亿吨,78%属钛铁矿类型,22%为 TiO_2 类型。钛矿石90%用于生产钛白粉,5%用于生产金属钛,其余用于生产电焊条、陶瓷和化学制品等。

中国已探明的钛储量为8.7亿吨,约占世界总储量48%,主要为钛铁矿(占98.9%),金红石仅占1%。在钛铁矿中岩矿占据93%,提取冶金困难,综合利用难度大。



钛的冶炼-制取海绵钛的方法

镁还原—真空蒸馏工艺产品质量好、镁和 MgCl_2 的回收利用率高等特点,成为镁还原法的典型工艺。

又可分为三个分支:

非联合法, 还原、蒸馏分开进行, 还原后冷却至室温, 再在冷凝器中升温蒸馏;

半联合法, 还原后不经冷却或冷却至 600°C , 在氮气保护下串接蒸馏设备, 继续升温蒸馏;

联合法, 还原、蒸馏设备一次组装好, 还原后不经冷却直接转入蒸馏。



钛的冶炼-制取海绵钛的方法

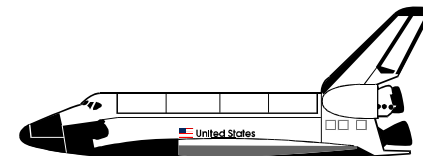
钠还原法是一种设备较简单、投资较低的海绵钛生产方法，有一段法和二段法之分。

一段法工艺简单，操作方便，产品比较集中，呈坨状，为间歇作业；

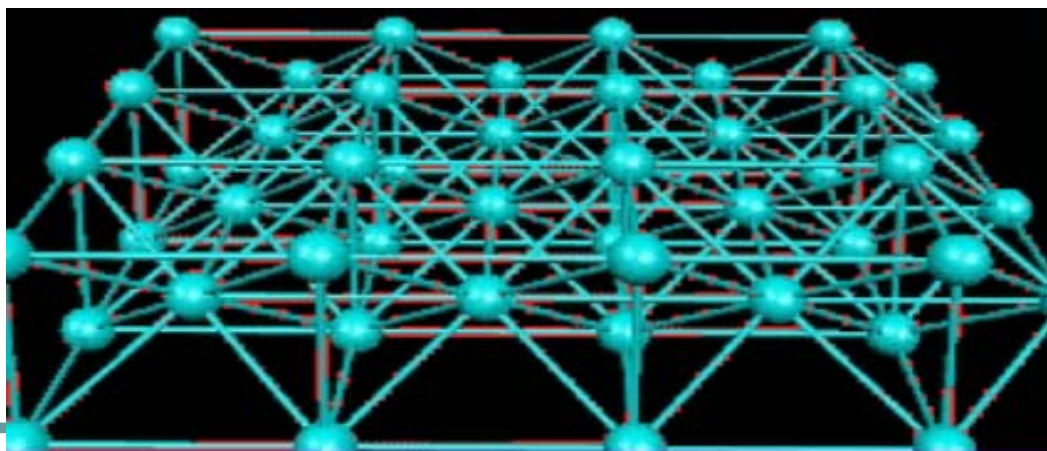
二段法具有半连续作业的优点，第一段连续作业，生产效率高，结晶钛多，产品质量高，工艺较复杂。

从世界范围绝大部分海绵钛是用镁还原法生产的。还没有找到经济地生产金属钛的方法,发展钛工业的第一大障碍。





第二节 钛及钛合金的加工



Tantalum Surface

钛及钛合金的加工

铸锭生产

- 真空自耗电弧熔炼
- 冷床熔炼技术
- 凝壳—自耗电极熔炼
- 冷坩埚感应熔炼
- 真空自耗凝壳炉



钛材、钛件生产

压力加工

钛材生产

钛件生产

挤压

轧制

钣金加工

锻造

焊接

电弧焊(氩弧焊)、等离子焊

真空电子束焊、钎焊、真空扩散焊

其它

粉末冶金

热等静压工艺

粉末注射成型

激光成型

热还原法、熔电解法、离心雾化法

气体雾化法、机械研磨法和元素福法



钛及钛合金铸锭的生产

真空自耗电弧熔炼时，先将海绵钛、合金添加剂等压制成电极，通过氩弧焊或等离子焊焊接电极为自耗电极，然后进行熔炼。

一般采用二次重熔工艺，在特别条件下（如生产航空级钛材）甚至采用三次重熔工艺。



钛及钛合金铸锭的生产

冷床熔炼技术，包括电子束冷床熔炼和等离子冷床熔炼。

优点是：较好地消除高密度和低密度夹杂；大量使用回收残料；可生产扁锭、空心锭，减少板材、管材的后续加工过程，主要用于高质量航空级钛材的制备。



钛及钛合金铸锭的生产

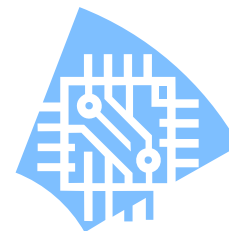
凝壳—自耗电极熔炼技术的优点是：能有效去除夹杂，可大量使用回收残料，难熔金属组元可以以纯金属形式加入，还可制备异型铸锭。

与冷床炉相比，炉子造价低，耗电量小。俄罗斯所有重要用途的热强钛合金叶片和盘用坯料，一次熔炼用该技术，然后再采用真空自耗电弧熔炼技术。



钛及钛合金铸锭的生产

冷坩埚感应熔炼兼有真空自耗电弧熔炼和常规感应熔炼的优点，无需制作电极即可获得一次成分均匀而无坩埚成分污染的高质量铸锭，已用于钛精密铸件的工业生产、钛铸锭的生产。



钛及钛合金铸锭的生产

钛的铸造需在真空自耗凝壳炉内进行，即先使钛液本身在水冷铜坩埚壁上冷凝出一层薄壳，将钛液与铜坩埚隔开，以防坩埚材料对钛的污染，然后注入铸型。钛铸件用的铸型主要是石墨型，也有氧化钙型、金属型和难熔金属陶瓷型等。

钛在铸造技术方面的主要进展是发展出了诸如冷坩埚感应熔炼+离心浇铸、真空吸铸和真空压铸等新的工艺技术。



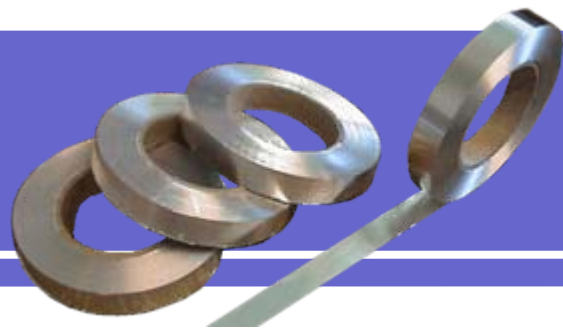
钛的压力加工

钛合金的热加工变形抗力大，变形温度范围狭窄，采用 $\alpha + \beta$ 加工，大多数钛合金的成品加工温度范围限制在800-950℃之间。铸锭开坯温度可以扩大到 β 区，随后火次的加工过程中，再逐次降低温度。

挤压是加工钛的长形制品（棒、管）的主要加工手段之一。 $\alpha + \beta$ 型钛合金在低于合金 $\alpha + \beta / \beta$ 相变点以下挤压， β 型钛合金通常在 β 相区加热挤压。常用的钛及其合金的挤压比在3.5 -30之间，采用中等速度(50 -120mm / s)进行挤压。



钛的压力加工



轧制是钛材生产的另一种基本加工手段，冷轧工艺主要用来加工钛合金管材、薄板、型材、带材和箔材；而热轧工艺主要用来加工棒材、板材和型材。

用棒材斜轧技术将铸锭斜轧成大棒或将大棒斜轧成小棒，取代锻造、孔型轧制、精锻等技术；

用步进式轧制和辊模拉拔技术取代传统的棒丝材加工技术；

用管坯斜轧穿孔技术取代包套挤压技术；冷轧钛带卷生产薄壁焊接钛管技术等。



钛的成型加工

钣金加工限于强度低、塑性较好的工业纯钛和低合金化钛合金。强度较高的钛合金一般需要加热成型。强度较高的 α 钛合金在固溶态也可以冷成型，如冷冲压成球形气瓶。

等温锻造是利用高温进行低应变速率变形，锻造载荷下降80% -85%，材料利用率高，锻件的表面质量和内部组织均匀性大幅度改善。模具材料一般采用镍基合金或TZM钼合金，锻造温度一般900 - 950℃。



钛的成型加工

钛及其合金具有超塑性，有优良的扩散焊接性能，并其超塑性成形与扩散连接温度相一致，因此可采用超塑成型 / 扩散连接组合工艺生产大规格钛的组合制品。

不仅有利于降低制造成本，而且也有可能减轻构件质量。



钛的焊接

必采用惰性气体保护的电弧焊（氩弧焊）、等离子焊、真空电子束焊、钎焊、真空扩散焊等特殊焊接方法。

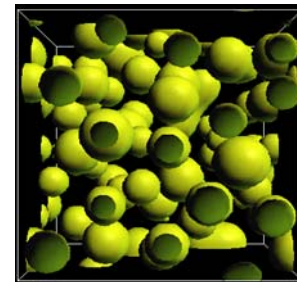
钛的焊接接头一般都有很高的强度，焊接强度系数在0.9以上。



钛的粉末冶金技术

钛的粉末冶金技术，如金属热还原法、熔电解法、离心雾化法、气体雾化法、机械研磨法和元素福法。

钠热还原法和氢化—脱氢法工艺质优价廉，雾化法主要应钛粉制品粉末冶金钛材料的制取优质球形钛粉末。



钛的粉末冶金技术

烧结前的成型工艺主要有两种：模压成型和等静压成型。烧结通常在高于0.13Pa的真空中，烧结温度为1000 -1400℃。

烧结后的坯料可经过一些辅助加工制成钛的粉末冶金制品，也可以再经过挤压、轧制和热模锻制成钛粉末冶金板材、型材和其他制品。



钛的粉末冶金技术

热等静压工艺的钛制品的密度可达100%，组织均匀、晶粒细，性能各向同性，产品性能与熔铸件相当。

在制取形状复杂的近成型产品，可进一步减少机械加工量。

热等静压前的毛坯可以预先冷等静压，也可以是粉末体。

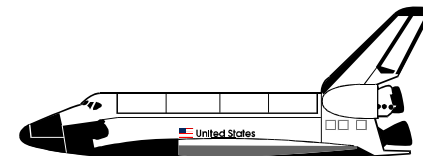


钛的粉末冶金技术

金属粉末注射成型技术 (MIM) 作为一种近净成型技术，可制造高质量、高精度的复杂零件，主要障碍有：球形钛粉末的高价格；黏结剂的选择和去除；间隙元素的去除。

激光成型技术 是采用计算机模型直接由金属粉末生产零件的一种工艺，性能介于铸造和锻造状态之间。





第四节 钛和钛合金的相变



钛及钛合金的相变

纯钛

882.5°C 以下 α -Ti，
密排六方， 882.5°C
以上 β -Ti，体心立方



钛合金

连续冷却

β 相区快速冷却形成：马氏体 α' 和 α'' 、亚稳 β 相、 ω 相过渡相

时效

分为4种类型： β 相的分解、 ω 相分解、马氏体 α' 和 α'' 的分解和过饱 α 相分解。

同素异晶转变

882.5℃以下 α -Ti，密排六方， $c/a=1.587$ ，比一般密排六方晶格轴比1.633略小；882.5℃以上 β -Ti，体心立方，体积效应不大。

α 稳定元素能提高同素异晶转变温度； β 稳定元素降低同素异晶转变温度，钛合金不能利用重结晶细化晶粒。

除硅以外，钛合金的合金元素属于置换式溶质，对面心立方钛基体产生球对称畸变，固溶强化效果有限。



连续冷却中的相变

β 相区快速冷却形成各种亚稳相：马氏体相变、 ω 相变、保留高温 β 相和形成过饱和 α 相。马氏体 α' 和 α'' 、亚稳 β 相是软相，强度和硬度与 α 相差无几。

ω 相是过渡相，结构复杂，硬度极高，使合金变脆。在高钼当量的合金中会出现 ω 相。添加少量铝，有利于抑制 ω 相，回火处理也可消除 ω 相，获得平衡的 $\alpha + \beta$ 或 $\alpha + \text{Ti}_x\text{My}$ 组织。



时效的相变

亚稳定相在时效时可产生时效强化,可分为4种类型: β 相的分解、 ω 相分解、马氏体 α' 和 α'' 的分解和过饱 α 相分解。钛合金的时效温度一般为 $450 - 600^{\circ}\text{C}$, $4 - 12\text{h}$ 。含快共析 β 稳定元素的钛合金时效时间较短。

亚稳定 β 相的分解要经历三个阶段: 含金元素偏聚分为贫化 β' 和富化 β , β' 中析出 α'' 或 ω 相; α'' 或 ω 相分解为 $\alpha + \beta$ 相。

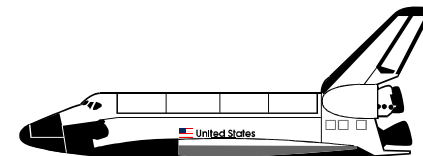


时效的相变

含 β 同晶型元素的合金中， α'' 通过生核和长大过程直接分解为 $\alpha + \beta$ 相；在含 β 共析型元素的合金中， α' 通过合金元素偏聚后再分解为 $\alpha + \text{Ti}_x\text{M}_y$ 混合物。

在Ti-Cu、Ti-Si、Ti-Al、Ti-Sn、Ti-Ga等中，会发生过饱和固溶体分解，时效时产生的 Ti_xM_y 或 Ti_3Al 有序相 (α_2) 会使合金变脆





第五节 钛和钛合金的热处理



钛及钛合金的热处理工艺

退火

消除应力退火，一般比再结晶温度低 $150-250^{\circ}\text{C}$
再结晶退火，介于再结晶温度和 $\alpha+\beta/\beta$ 转变温度
等温退火，两级加热和中间炉冷
双重退火，两级加热和中间空冷
 β 退火，要求高温抗蠕变性能

淬火+时效

普通

淬火

得到马氏体 α' 、 α'' 、 ω 及亚稳 β 相
 $\alpha+\beta$ 合金的淬火温度一般低于 T_{β}

时效

α' 、 α'' 、 ω 及亚稳 β 相分解
常用一次时效

特点

晶体缺陷密度高时发生相转变
比普通的热处理高的强化效果

形变

方法

高温形变热处理, 高温变形并淬火, 时效
低温形变热处理, 高温淬火, 低度变形, 时效
综合形变热处理, 高温变形并淬火, 低温变形, 时效



退火

消除应力退火，一般比再结晶温度低150 -250℃的温度下进行，部分或全部消除压力内应力，回复和多边形化，温度为500 -650℃，压力加工和机械加工件退火时间可定为0.5 -2h，焊接件为2—12h。

再结晶退火，消除加工硬化和稳定组织，介于再结晶温度和 $\alpha + \beta / \beta$ 转变温度(T_β)之间， α 型合金及低浓度的 $\alpha + \beta$ 型合金退火后空气中冷却。



退火

等温退火， $\alpha + \beta$ / β 转变温度以下 30-100℃ 加热，随后进行炉冷或转移到温度较低的炉中，保持一定时间后空冷；第二阶段一般选择再结晶开始温度以下加热，确保组织高度稳定。



退火

双重退火，由两级加热和中间空冷组成，一级在 $\alpha + \beta / \beta$ 转变温度以下20-160℃保温并空冷；二级在 $\alpha + \beta / \beta$ 转变温度以下300 -450℃ (高于使用温度) 保温并空冷。

亚稳定相在第一级退火后空冷时部分保留，第二级退火保温过程中发生分解。几乎所有在高温下工作的钛合金，都采用双重退火，甚至三重退火。

。



退火

β 退火，要求高温抗蠕变性能的近 α 型钛合金，为获得针片状组织， β 相区变形的同时也经常选用 β 退火，在不降低其他力学性能的情况下，获得最大的抗蠕变能、断裂韧性。

真空退火，利用真空退火方法降低钛中的氢浓度，炉中的真空度应在 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以上，温度选择在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 。对于钛薄壁件、带材和箔材，为防止氧化，需采用真空退火或惰性气体保护退火。



淬火 也称固溶

淬火组织中的马氏体 α' 、 α'' 、 ω 及亚稳 β 相在时效过程中发生分解，造成时效硬化，硬化程度与亚稳相的数量有直接关系。提高淬火温度，增加亚稳相的体积分数和相应的时效强化效果。

但当淬火温度超过 β 转变温度 T_β ， β 晶粒尺寸急剧长大，导致塑性显著下降。



淬火 也称固溶

$\alpha + \beta$ 钛合金的淬火温度一般应低于 T_{β} ，超过临界淬火温度 T_k ，否则因淬火组织中亚稳相数量过少而导致时效硬化不足。

淬火温度范围低于 T_{β} 点40 -80℃，具体数值可根据时效后强度和塑性、韧性的综合要求选定



淬火 也称固溶

β 型合金的合金化程度高， T_{β} 低，稍高于 T_{β} 的 β 相区加热不导致严重的脆性，为获得单一亚稳 β 相组织，改善合金的工艺塑性，保证时效后达到更高强度，加热温度高于 T_{β} 。

亚稳 β 钛合金均采用高于 T_{β} 的 β 处理；而近 β 钛合金为提高时效后的综合性能，则一般选用略低于 T_{β} 的亚 β 处理。



淬火 也称固溶

$\alpha + \beta$ 型合金通常采用水淬，常用 $\alpha + \beta$ 型合金不易淬透。

β 型合金的淬透性较高，一般尺寸的工件在空冷条件下也可获得单相 β 组织，厚截面大型重载承力构件需要用 β 钛合金。



时效

时效过程中的强化效果是由亚稳定 β 和 α'' 相的分解决定的， α' 相的分解产生的强化效果较小，马氏体 α'' 相分解时产生与亚稳定 β 相分解时相同的强化效果。



时效

ω 相析出的强化一般会导致合金脆化，时效温度一般选择在不产生 ω 相的 $450 - 550^{\circ}\text{C}$ ，强化由弥散析出的 α 相提供。

β 相分解时不产生 ω 相，或者 ω 相的体积分数不大，可以在更低温度下进行时效，低温时效时 α 相的析出更为弥散，得到更大的强化。



时效

钛合金常用一次时效，选用两次时效时，第二次时效温度比第一次要高，保证更好的综合机械性能。低温时效的目的是为了产生大量的新相核心，使第二相以更均匀更弥散的形式析出。



时效

550℃ 附近时效时，亚稳定 β 和 α' 、 (α'') 相的弥散析出过程进行得非常快。马氏体型 $\alpha + \beta$ 钛合金的弥散强化在几分钟内可完成；

临界成分以后的合金，随 β 相条件稳定系数提高，时效分解过程进行得非常慢，需要几个、几十个小时。在工业生产条件下，钛合金的时效时间一般 2 - 20h。



形变热处理

在晶体缺陷密度高时发生相转变过程，在变形过程中产生稳定的晶格畸变，热处理过程中加以利用，获得比普通的热处理高的强化效果。

高温形变热处理将合金加热到接近或高于 $\alpha + \beta$ / β 转变温度，保温和变形，从变形温度淬火，随后时效。



形变热处理

低温形变热处理先进行高温淬火，然后在低于再结晶开始温度的温度变形（冷变形或温变形），随后时效。

综合形变热处理将高温形变热处理和低温形变热处理综合，即在高温下变形并淬火，然后再在低温下变形，随后时效。



$\alpha + \beta$ 两相钛合金的显微组织

魏氏组织，原始 β 晶界完整清晰，晶界明显，晶内呈粗片状规则排列，加热和变形都在 β 相区。

网篮状组织，原始 β 晶界不同程度破碎，晶界不明显，晶内片短而粗，排列呈网篮编织物状，加热或开始变形在 β 相区，在 $\alpha + \beta$ 相区有变形。



$\alpha + \beta$ 两相钛合金的显微组织

双态组织，原始 β 晶界完全消失，转变 β 成为基体，等轴状的初生 α 小于50%，无序地分布在 β 转上， β 转次生 α 和保留 β 相的混合体，又称为“混合组织，加热和变形均在 $\alpha + \beta$ 相区的上部。

等轴组织，原始 β 晶界完全消失，等轴状的 α 初为基体，大于50%， β 转无序分布在 α 初基体上，加热和变形在 $\alpha + \beta$ 相区的中部，低于相变点约50。

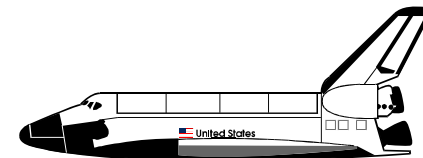


$\alpha + \beta$ 两相钛合金的显微组织

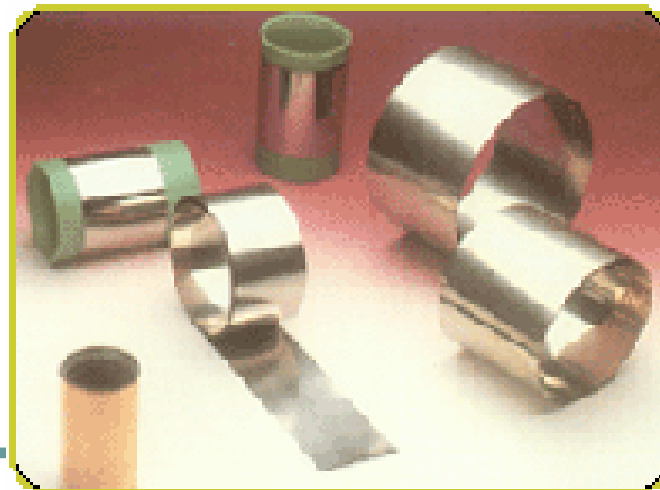
$\alpha + \beta$ 钛合金性能与组织类型的关系

性 能	魏氏组织	网篮组织	双态组织	等轴组织
拉伸强度	高	较高	较高	稍低
拉伸塑性	低	良	好	优
冲击韧性	低	优	好	较好
疲劳强度)	低	较好	好	优
断裂韧性	高	较好	较好	低
蠕变抗力	高	较好	较好	低

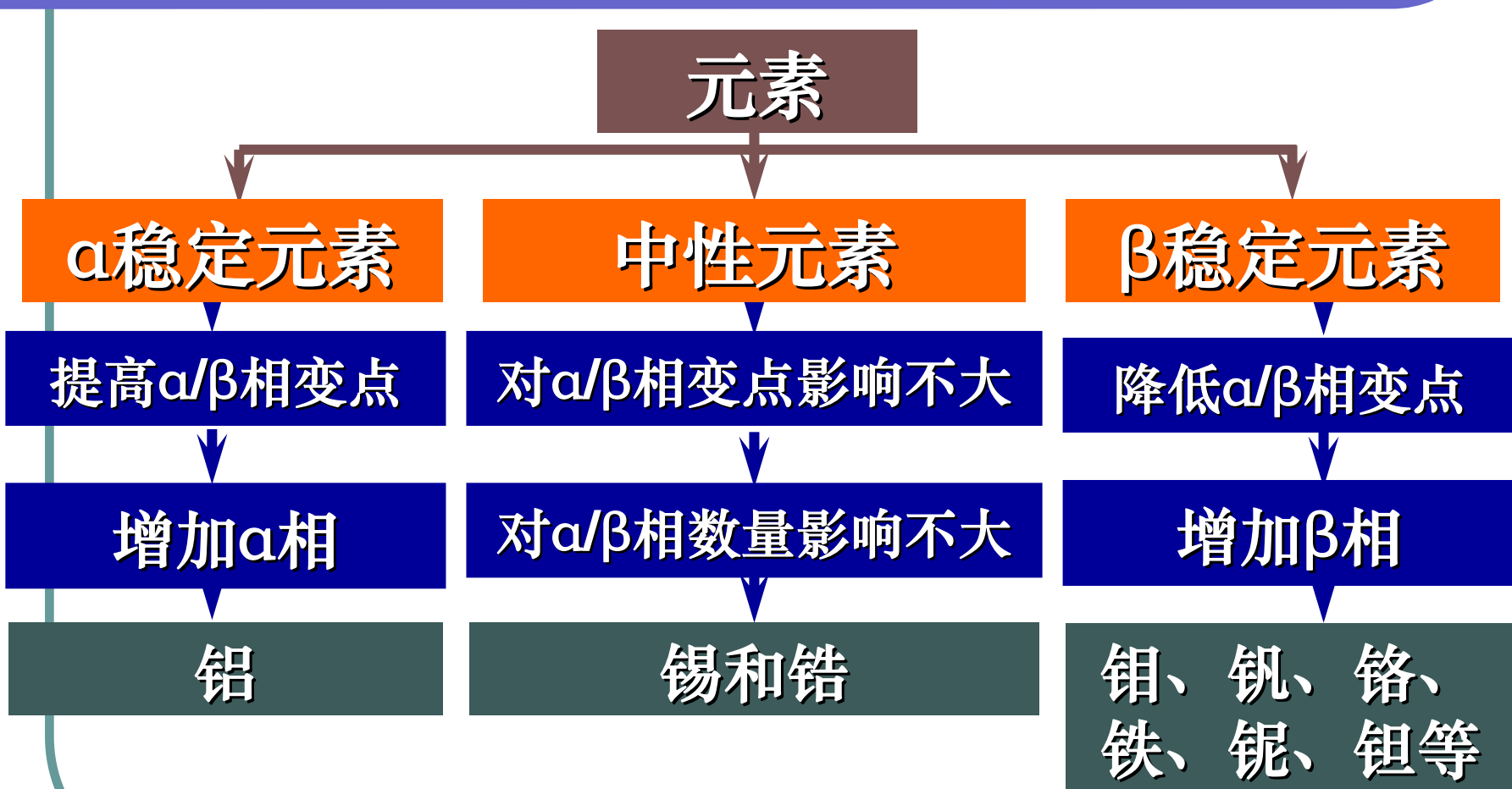




第六节 钛及钛合金



合金元素的分类



(1) 钛中合金元素和杂质

钛合金中最常使用的合金元素约十余种， α 稳定元素铝，中性元素锡和锆， β 稳定元素钼、钒、铬、铁、铌、钽等。影响最大的杂质元素是氧、氮、碳、氢和硅。

铝是钛中最重要的固溶强化元素，提高室温和高温强度、 α / β 相变点、再结晶温度、弹性模量和比电阻等，降低塑性和韧性。超过溶解度极限，导致 $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ 相析出，引起脆化，降低热稳定性能，一般铝的添加量小于7.5%。



(1) 钛中合金元素和杂质

锡主要起固溶强化作用，提高耐热性，锡含量过高增加钛合金的密度，超过一定浓度形成有序相 Ti_3Sn ，降低塑性及热稳定性。

锆与钛无限固溶，起固溶强化作用，提高强度、耐热性、耐蚀性，细化晶粒，改善可焊性，对室温和低温塑性的不利影响小，是高强钛合金、耐蚀钛合金、高温钛合金和低温钛合金的一种常用元素，高温的强化效果不如铝、锡。资源有限，价格高，增加吸氢性，控制使用。



(1) 钛中合金元素和杂质

钼提高强度、耐热性和耐蚀性，含量越高，淬透性越好，含量超过24%时，空冷能获得全 β 组织。一些著名的高强钛合金、高温钛合金、耐蚀钛合金都含有大量的钼。钼密度高、熔点高，易形成钼夹杂或钼偏析。大量钼的添加对钛合金的塑性、抗氧化性能和可焊性不利。



(1) 钛中合金元素和杂质

钒与 β -Ti 形成无限固溶体， α -Ti 中有限固溶，固溶度随着温度下降而略增加，没有过饱和 α 相分解问题。提高室温强度和淬透性，不降低其塑性，是中强和高强钛合金、阻燃钛合金最常用的元素之一。冷成形性优良，降低钛合金的耐热性和耐蚀性，有毒性，价格较贵。

铬在 β -Ti 中无限固溶，在 670°C 发生共析转变 $\beta + \alpha + \text{TiCr}$ ，主要起固溶强化作用，高铬合金有较好的塑性、韧性和高的淬透性。铬也成为阻燃钛合金、 γ' -TiAl 基合金的常用合金元素。



(1) 钛中合金元素和杂质

铁在1085℃发生共析转变， $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$ 。TiFe导致塑韧性大幅度降低，一般作为有害杂质。铁是最强的 β 稳定元素，添加1%Fe， α/β 相变点下降约18℃，显著提高钛合金的淬透性，主要用于高强高韧高淬透性的 β 钛合金。

在合金铸锭中易形成偏析，在钛材中形成“ β 斑”型冶金缺陷，降低耐蚀性。铁便宜，在发展低成本钛合金时是一个重要元素



(1) 钛中合金元素和杂质

铌在Ti-中无限固溶，是较弱的 β 稳定元素，提高耐热性、抗氧化性和耐蚀性，降低氢脆敏感性，日益受到重视，铌熔点高，价格较高，应用受到限制。

钽对钛合金的耐蚀性和耐热性有益，熔点高，密度大，合金化困难，降低钛合金的比强度，只在耐硝酸的钛合金和某些实验型高温钛合金中使用



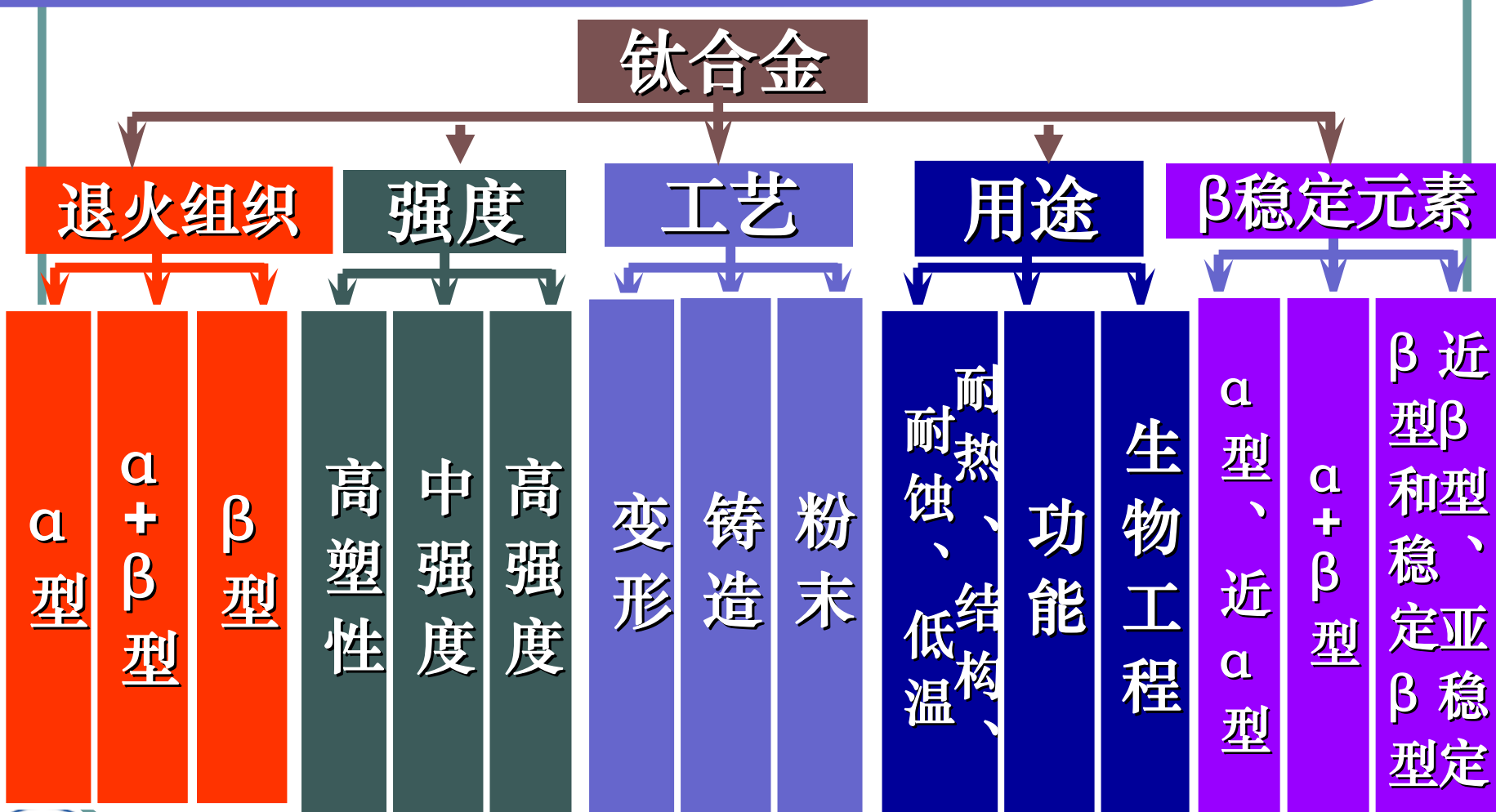
(1) 钛中合金元素和杂质

硅一般看做是降低钛塑性和韧性的有害杂质，在高温钛合金中，微量硅能起固溶强化作用，通过硅化物起弥散强化作用，提高蠕变性能。

锡主要起固溶强化作用，提高耐热性，含量过高增加钛合金的密度，超过一定浓度时形成有序相 Ti_3Sn ，降低塑性及热稳定性。



钛合金的分类



(2) 钛合金的分类

按退火的相组成为： α 型钛合金、 $\alpha + \beta$ 型钛合金和 β 型钛合金，中国分别以TA、TC和TB表示；

按强度可分为：低强度高塑性钛合金、中强度钛合金和高强度钛合金；

按用途可分为：耐热钛合金（高温钛合金）、结构钛合金、耐蚀钛合金、低温钛合金、功能钛合金（TiNi形状记忆合金、储氢钛合金等）和生物工程用钛合金；



(2) 钛合金的分类

按合金的生产工艺分为：变形钛合金、铸造钛合金和粉末钛合金；

按合金中 β 稳定元素的含量和亚稳定状态下的相组成可分为： α 型、近 α 型、 $\alpha + \beta$ 型、近 β 型（近亚稳定 β 型）、亚稳定 β 型和稳定 β 型。



(2) 各类钛合金的特点

α 合金， 6%以下的Al， 中性元素Sn和Zr等， 退火后是 α 单相组织。

良好的耐热性和组织稳定性， 没有冷脆性， 非常好的可焊性和低温性能， 变形抗力大， 强度不高， 不能热处理强化， 当Al含量超过5%时塑性不好。TA1 -TA7



(2) 各类钛合金的特点

近 α 型合金，在 α 合金中加入少量 β 稳定元素，退火后主要是 α 相和数量很少的 β 相。

具有与 α 合金同样塑性，强度提高10-20%，更好的工艺塑性，高的热稳定性，良好的可焊性，可热处理强化，氢脆的倾向较大。
IM1829合金。



(2) 各类钛合金的特点

α + 化合物合金，在 α 合金中添加少量共析型 β 稳定元素，退火后主要是 α 相和少量化合物。

有弥散强化效应，可热处理强化，良好的耐热性及热稳定性，有些合金具有优良的耐蚀性能。 Ti-2.5Cu, Ti-0.2Pd



(2) 各类钛合金的特点

$\alpha + \beta$ 型合金，含Al、 β 稳定元素和中性元素，退火后组织由 α 相和 β 相组成。可热处理强化，强化效果随 β 稳定化组元浓度的增加而提高，一般为25%—50%。

热加工工艺性能良好，变形抗力小，性能对热加工参数十分敏感，焊接性能不如 α 钛合金。 TC11合金，Ti-6246，TC4



(2) 各类钛合金的特点

近 β 合金， β 稳定元素含量略高于临界浓度，一定量的Al和中性元素，钼当量10% -13%，从 β 相区快速冷却，可将高温 β 相全部保留至室温。

最高的热处理强化效应，固溶状态有非常好的工艺塑性和成形性，良好的淬透性、抗热盐应力腐蚀能力，高的强度的断裂韧性。

Ti-1023



(2) 各类钛合金的特点

亚稳定 β 型合金， β 稳定元素含量较高，钼当量13%—28%，一定量Al和中性元素。从 β 相区空冷即可将全部 β 相保留至室温， β 相具有更高的稳定性。

非常好的热处理强化效应，固溶状态有非常好的工艺塑性，冷成型好，可焊性好，高的断裂韧性和淬透性，350℃以上的热稳定性差，密度较大，弹性模量低。TB3



(2) 各类钛合金的特点

稳定 β 合金， β 稳定元素含量高，钼当量在28%以上，合金组织为稳定 β 相，非常高的耐蚀性能、工艺塑性，焊接性能良好，密度高，弹性模量低，抗氧化性能差，不能热处理强化。Ti-32Mo



(3) 钛基金属间化合物 — Ti_3Al

Ti_3Al 具有 DO_{19} 结构，是 α -Ti结构的有序结构，亦称 α_2 相， Ti_3Al 基合金含有较多的 β 稳定元素，如Nb、Mo、V、Ta、Cr等，降低 α/β 转变温度，扩大 β 相区，产生塑性 β 相，细化晶粒和激活非基面的滑移，改善室温塑性。

Ti_3Al 基合金密度低，弹性模量高且蠕变性能、抗氧化性能等高温性能比普通钛合金好，使用温度在600-750℃之间，相比镍基高温合金，减重40%左右。



(3) 钛基金属间化合物—TiAl

TiAl基合金更轻，高温性能更好，抗氧化、抗腐蚀性能更强，使用温度更高(750 -900℃)，美国已将TiAl基合金铸造叶片装机应用试验。

主要优势：较之航空发动机其他结构材料的比刚度高约50%；600 -750℃良好抗蠕变性能，替换某些镍基高温合金部件质量减轻一半；良好的阻燃能力，可替换一些昂贵的阻燃钛合金。缺点是其较低的抗损伤能力、室温塑性、断裂韧性和高裂纹扩展速率。



(3) 钛基金属间化合物—TiNi

TiNi形状记忆合金有优异的形状记忆和超弹性性能，良好的力学性能、耐蚀性和生物相容性及高阻尼特性，是应用最广泛的形状记忆材料，已涉及航天、航空、机械、电子、交通、建筑、能源、生物医学及日常生活领域。

主要有 Ti-Ni-Nb宽滞后记忆合金、Ti-Ni-Cu窄滞后记忆合金和 Ti-Ni-Pd(Pt)高温形状记忆合金等。典型产品有记忆合金管接头、眼镜架用丝、移动电话天线用丝、医用内支架、医用接骨板、牙齿矫形丝、温控弹簧等。

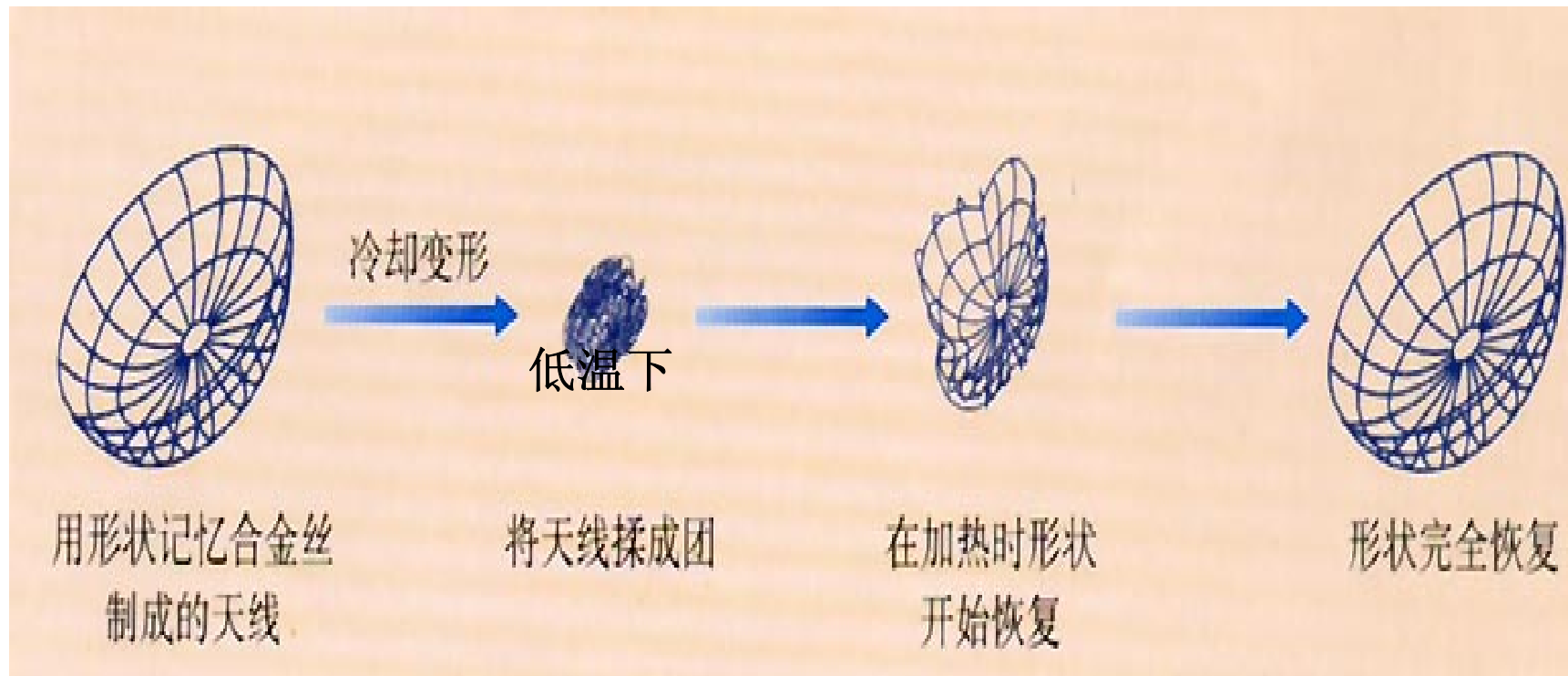


(4)形状记忆合金 (shape memory alloy)

- 形状记忆效应指合金在一定条件下,变形后仍能恢复到变形前形状的能力. 在某一相变温度,存在一对可逆转变的晶体结构, In-Tl、Ni-Ti、Ti-Ni-Cu、Ti-Ni-Nb合金等存在形状记忆效应.
- 具有传感和驱动双重功能,是一种智能材料,广泛应用于宇航,自控,医疗和生活等领域.

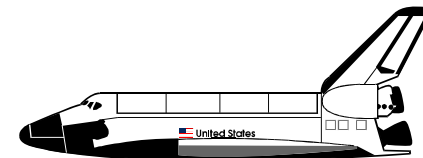


形状记忆合金 (shape memory alloy)



用钛-镍形状记忆合金制成的人造卫星天线





第七节 钛合金的发展

(下)通用電機F404渦輪扇發動機是我國爭取的對象。



第一个实用的钛合金

1954年美国研制成功的Ti-6Al-4V合金，由于耐热性、强度、塑性、韧性、成形性、可焊性、耐蚀性和生物相容性均较好，成为钛合金工业中的王牌合金。

其他许多钛合金都可以看做是Ti-6Al-4V合金的改型。



主要发展

20世纪50~60年代，主要是发展航空发动机用的高温钛合金和机体用的结构钛合金，

70年代开发出一批耐蚀钛合金，80年代耐蚀钛合金和高强钛合金得到进一步发展。

耐热钛合金的使用温度从50年代的400℃提高到90年代的600~650℃。

结构钛合金向高强、高塑、高强高韧、高模量和高损伤容限方向发展。



主要发展

世界上已研制出的钛合金有数百种，最著名的合金有20~30种，如Ti-6Al-4V、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-2Al-2.5Zr、Ti-32Mo、Ti-Mo-Ni、Ti-Pd、SP-700、Ti-6242、Ti-1023、Ti-10-5-3、Ti-1023、BT9、BT20、IMI829、IMI834等



(1) 高温钛合金

Ti-6Al-4V使用温度为300-350℃，IMI550、BT3-1等合金使用温度达400℃，IMI679、IMI685、Ti-6246、Ti-6242等合金使用温度为450~500℃。

目前已成功地应用在军用和民用飞机发动机中的新型高温钛合金有：英国的IMI 829、IMI 834合金；美国的Ti-1100合金；俄罗斯的BT18Y、BT36合金等。



(1) 高温钛合金

快速凝固／粉末冶金技术、纤维或颗粒增强复合材料研制钛合金作为高温钛合金的发展方向，使钛合金的使用温度可提高到650℃以上。

美国麦道公司采用快速凝固／粉末冶金技术成功地研制出一种高纯度、高致密性钛合金，在760℃下其强度相当于目前室温下使用的钛合金强度。



(2) 钛铝化合物为基的钛合金。

钛铝化合物为基的 Ti_3Al (α_2) 和 TiAl (γ) 金属间化合物的最大优点是高温性能好（最高使用温度分别为816和982℃）、抗氧化能力强、抗蠕变性能好和重量轻（密度仅为镍基高温合金的1/2），成为未来航空发动机及飞机结构件具有竞争力的材料。



(2) 钛铝化合物为基的钛合金。

Ti₃Al为基的钛合金**Ti-21Nb-14Al**和**Ti-24Al-14Nb-#v-0.5Mo**在美国开始批量生产。其他有**Ti-24Al-11Nb**、**Ti₂₅Al-17Nb-1Mo**和**Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo**等。

TiAl (γ)为基的钛合金受关注的成分范围为**Ti- (46-52) Al- (1-10) M (at.%)**，此处M为 ν 、Cr、Mn、Nb、Mn、Mo和W中的至少一种元素。

TiAl₃为基的钛合金开始引起注意，如**Ti-65Al-10Ni**合金。



(3) 高强高韧 β 型钛合金

β 型钛合金最早是20世纪50年代中期由美国Crucible公司研制出的B120VCA合金 (Ti-13V-11Cr-3Al)，具有良好的冷热加工性能，易锻造，可轧制、焊接，可通过固溶-时效处理获得较高的机械性能、良好的环境抗力及强度与断裂韧性的很好配合。



(3) 高强高韧 β 型钛合金

Ti1023 (Ti-10V-2Fe-#Al)，该合金与飞机构件中常用的**30CrMnSiA**高强度结构钢性能相当，具有优异的锻造性能；

Ti153 (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn)，该合金冷加工性能比工业纯钛还好，时效后的室温抗拉强度可达**1000MPa**以上；



(3) 高强高韧 β 型钛合金

β 21S (Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.2Si)是由美国钛金属公司Timet分部研制的一种新型抗氧化、超高强钛合金，具有良好的抗氧化性能，冷热加工性能优良，可制成厚度为0.064mm的箔材；



(3) 高强高韧 β 型钛合金

日本钢管公司 (NKK) 研制的SP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe) 钛合金, 强度高, 超塑性延伸率高达2000%, 超塑成形温度比Ti-6Al-4V低140℃, 可取代Ti-6Al-4V合金用超塑成型-扩散连接 (SPF/DB) 技术制造各种航空航天构件;

俄罗斯研制出的BT-22 (Ti-5V-5Mo-1Cr-5Al), 其抗拉强度可达1105MPa以上



(4) 阻燃钛合金。

常规钛合金在特定的条件下有燃烧的倾向，限制了应用。

美国研制出的Alloy c（也称为Ti-1720），名义成分为50Ti-35V-15Cr（质量分数），是一种对持续燃烧不敏感的阻燃钛合金，已用于F119发动机。

BTT-1和BTT-3为俄罗斯研制的阻燃钛合金，均为Ti-Cu-Al系合金，具有相当好的热变形工艺性能，可用其制成复杂的零件。



(4) 阻燃钛合金。

常规钛合金在特定的条件下有燃烧的倾向，限制了应用。

美国研制出的Alloy c（也称为Ti-1720），名义成分为50Ti-35V-15Cr（质量分数），是一种对持续燃烧不敏感的阻燃钛合金，已用于F119发动机。

BTT-1和BTT-3为俄罗斯研制的阻燃钛合金，均为Ti-Cu-Al系合金，具有相当好的热变形工艺性能，可用其制成复杂的零件。



阻燃原理

- 1、转子零件与静子零件相对摩擦而升温时，低熔点（ 675°C ）的 V_2O_5 的首先熔化起到了吸热、润滑和降低氧化膜内应力的作用；
- 2、导热系数远高于普通钛合金；
- 3、CALPHAD技术计算得到的结果表明，该合金成分设计符合"绝热燃烧温度"尽可能低的要求。



(5) 医用钛合金

钛无毒、质轻、强度高且具有优良的生物相容性，是非常理想的医用金属材料，可用作植入人体的植入物等。目前，在医学领域中广泛使用的仍是Ti-6Al-4V ELI合金。

后者会析出极微量的钒和铝离子，降低了其细胞适应性且有可能对人体造成危害，这一问题早已引起医学界的广泛关注。

美国早在20世纪80年代中期便开始研制无铝、无钒、具有生物相容性的钛合金，将其用于矫形术。



(5) 医用钛合金

在美国，已有5种 β 钛合金被推荐至医学领域，即TMZF_{TM} (Ti-12Mo-[^]Zr-2Fe)、Ti-13Nb-13Zr、Timetal 21SR_x (Ti-15Mo-2.5Nb-0.2Si)、Tiadyne 1610 (Ti-16Nb-9.5Hf) 和Ti-15Mo。

估计在不久，此类具有高强度、低弹性模量以及优异成形性和抗腐蚀性能的钛合金很有可能取代目前医学领域中广泛使用的Ti-6Al-4V ELI合金]。



(5) 医用钛合金

日本已开发出一系列具有优良生物相容性的 $\alpha+\beta$ 钛合金，包括Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd、Ti-15Zr-4Nb-aTa-0.2Pd-0.20~0.05N、Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd和Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd-0.20，这些合金的腐蚀强度、疲劳强度和抗腐蚀性能均优于Ti-6Al-4V ELI。

与 $\alpha+\beta$ 钛合金相比， β 钛合金具有更高的强度水平，以及更好的切口性能和韧性，更适于作为植入物植入人体。



(6) 钛基复合材料 (TMC)

在 F 1 1 9 发动机上获得了应用, S i C 纤维/T i - 6 2 4 2 S 复合材料制成矢量喷管驱动器活塞。

荷兰飞机起落架开发公司 S P 航宇公司又宣称, 荷兰皇家空军试飞了装有钛基复合材料主起落架下部后撑杆的 F - 1 6 。与 3 0 0 M 钢相比, 可减重 4 0 % , 成本也已接近战斗机设计认可的指标,

F - 3 5 联合攻击机上, 采用这种 T M C 材料制造起落架零件, 取代 T i - 6 A l - 4 V 合金制造的空心宽弦风扇叶片, 其成本更低。



(7) 纤维/钛层板

层间混合材料的比强度和疲劳寿命远高于单金属材料，成本远低于纤维增强的复合材料，已引起人们的广泛兴趣。

20世纪80年代以来，该材料已经历了第一代A R A L L（芳纶纤维铝合金层板）、第二代G L A R E（玻璃纤维铝合金层板）、第三代C A R E（碳纤维铝合金层板）到第四代T i G r（石墨纤维钛合金层板）的发展过程。



(7) 纤维/钛层板

G L A R E 已大面积地用于 A 3 8 0 机身壁板和尾翼上，而 T i G r 则用于制造 B 7 E 7 的机翼和机身蒙皮。T i G r 还可用于蜂窝夹层的面板。实践表明，自动铺放的 T i G r 层板的性能优于手工铺叠的 T i G r 层板。

C A R E 因很难解决碳纤维与铝合金之间的接触腐蚀问题，T i G r 既无电化学腐蚀问题，又可进一步提高综合性能，特别是比强度和高温性能。



(8) 超塑性钛合金

超塑性成形、等温锻造、近等温锻造等先进工艺技术所具有的优越性促进了自身的发展。

锻造成形温度过高带来的模具制造、加热费用昂贵问题，影响了产品成本的进一步降低和工艺技术进一步的扩大应用。



(8) 超塑性钛合金

日本推出了SP700 (Ti-4.5Al-3V-2Fe-1Mo) 合金。这是第一个以SP (超塑的英文缩写) 为牌号的钛合金。

与Ti-6Al-4V相比, 其等温锻造或超塑成形的温度从900℃降至780℃, 最佳超塑条件下的延伸率从1000%增至2000%。



(8) 超塑性钛合金

SP700还具有优于Ti-6Al-4V的综合力学性能、热处理淬透性和冷加工性。重要原因之一是在同样工艺条件下SP700能获得更细于Ti-6Al-4V的晶粒尺寸（分别为 $2\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ ）。

SP700已引起各国航空界的密切关注，正在考虑应用于飞机及发动机零件的可能性。



(9) 特大整体结构件锻造工艺

结构整体化是先进飞机的重要发展方向。F/A-22 的机身隔框就采用了整体结构，需要提供特大规格的钛合金模锻件。

F/A-22 的中机身有 4 个很大的 Ti-6Al-4V 整体式隔框，其中最大的"583"隔框锻件重 2770 kg，投影面积 5.53 m²，是迄今为止最大的航空用钛合金锻件。



(9) 特大整体结构件锻造工艺

F/A-22后机身的一个发动机舱的隔框也很大。魏曼戈登公司在45000 t水压机上生产了该隔框模锻件，锻件长3.8 m，宽1.7 m，投影面积5.2 m²，重1590 kg。

按通常的Ti-6Al-4V合金的模锻变形抗力来计算，这么大投影面积的锻件是不可能模锻出来的。



(9) 特大整体结构件锻造工艺

三大关键技术：

- 1、采用优良的润滑剂以降低变形抗力；
- 2、采用计算机有限元方法模拟模锻时金属流变、充填情况以确定可保证最终形状尺寸的工艺（包括模具和预制坯的设计方案）；
- 3、搞好全过程（从开坯至最终模锻）的工艺设计以确保最终锻件的组织性能。



(10) 金属型精铸工艺

普·惠公司实践表明，金属型适用于钛合金铸造，与陶瓷型（熔模）相比，降低40%成本，减少污染，获得拉伸强度、疲劳强度更好的精铸件，甚至可以和钛合金锻件的性能相媲美。

已制造了F119发动机的第4、5级高压压气机阻燃钛合金导流叶片，还打算探索金属型精铸工艺用于制造转子叶片和风扇叶片的可能性。



(10) 大型整体结构件精铸工艺

航空用钛合金领域近期工程化发展中最耀眼的“亮点”

用该工艺制造了整体机匣，Ti-6Al-4V合金制造的F/A-22垂尾方向舵作动筒支座等6个大型整体结构件和V-22倾转旋翼飞机的转接座都采用了该新型精铸工艺。



(11) 大型整体结构件精铸工艺

V-22 转接座原来由 43 个零件和 536 个紧固件装配而成。改为整体精铸件后则由 3 个零件和 32 个紧固件装配而成，加工和安装时间减少 62%，减轻了结构重量，又降低成本 30%。

F/A-22 上最大的两个整体精铸件是机翼与机身侧边连接的两个 Ti-6Al-4V 接头（加工后成品重量分别为 87 kg 和 58 kg）。



(11) 大型整体结构件精铸工艺

三大关键技术：

- 1、高水平 and 准确的计算机模拟技术，
- 2、热等静压技术（包括大型装备），
- 3、新型的 β 热处理技术。

显著的效果是往往能一次成功地研制出形状尺寸、组织性能、冶金质量均获得精确控制的大型复杂精铸件，其许用应力和安全可靠性能可等同于锻件。



(12) 摩擦焊工艺

美国在 C F M 5 6 等航空发动机中通常采用钛合金盘与盘之间的惯性摩擦焊。

普·惠公司已成功地采用线性摩擦焊工艺将转子叶片与盘连接成整体叶盘 (B l i s k) , 应用于 F 1 1 9 发动机多级钛合金风扇和压气机转子。未来摩擦焊将会应用到今后发展的整体叶环 (B l i n g) 中。



(13) β 热处理工艺

突破传统的 $\alpha + \beta$ 热处理工艺而采用 β 热处理工艺的是高温钛合金领域，初衷是为了提高蠕变抗力（相应地提高使用温度“。

β 热处理工艺被广泛应用于高损伤容限钛合金，主要目的是大幅度地提高断裂韧性（ K_{IC} ）和降低疲劳裂纹扩展速率（ da/dN ）。



(13) β 热处理工艺

F/A-22 飞机上占结构重量 41% 的钛合金，主要是 Ti-6Al-4V 和 Ti-62222 (Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Cr-2Mo) 这两种牌号，均大量采用了 β 热处理工艺（包括 5 个特大的 Ti-6Al-4V 钛合金隔框锻件），以适应损伤容限设计的要求。

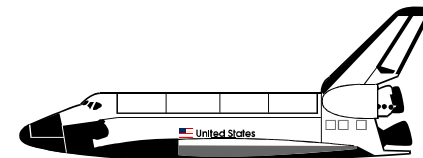


(13) β 热处理工艺

β 热处理工艺显著提高铸件的疲劳强度，以保证钛合金铸件的使用可靠性。

这是设计师们敢于在一些关键部位选用钛合金铸件的重要原因之一。





第八节 钛及钛合金的应用

(下)通用電機F404渦輪扇發動機是我國爭取的對象。



(1) 轻型耐蚀结构材料、功能材料和生物医学材料

钛的密度低，比强度高，耐蚀性好，耐温区宽，膨胀系数低，热导率低，无磁无毒，生理相容性好，表面可装饰性强，具有储氢、超导、形状记忆、超弹和高阻尼等特殊功能。

钛与碳纤维增强的复合材料在强度、刚度、线膨胀系数和电位上匹配良好，可作为碳纤维增强结构的骨架或衬底，有利于减重，不产生电偶腐蚀。



植入材料

- Ti-6Al-4V合金存在耐磨性差和有毒元素扩散的缺陷。
- 生物适应性优良的Zr、Nb、Ta、Pd、Sn等元素，取代有生物毒性的Al、V等。如，Ti-15Zr-4Nb-2Ta和Ti-12Mo-6Zr-2Fe等合金的生物亲和性显著提高，耐蚀及机械性能也有较大改善；
- Ti-Ni和CuZnAl等合金具有形状记忆和超弹性双重功能，在脊椎校正、断骨固定等方面有特殊的应用。



人体骨头



人体关节



(2) 航天工业

比强度高， -250°C 仍具有较高的冲击强度，耐高压抗震动。

用于导弹、运载火箭和卫星中的高压气瓶、高强螺栓、通讯卫星的承力筒锥和姿控发动机喷注器，气象卫星的支撑架，火箭发动机的燃料导管等，以及低温液态燃料箱等。



(2) 航空工业



由于耐高温和高比强，在航空发动机的高压压气机上应用，大幅度提高推重比。美国战斗机的用钛量由50年代的2%上升到90年代的41%(F-22)。重型轰炸机B1—B的单机用钛量约90t。

实 例	材料	强度范围 MPa	比强度 MPa
压气机叶片	铝合金	150-450	55—160
压气机机匣	钛合金	350-1100	80—245
飞机尾翼	碳纤维 复合材料	1000— 1200 纤维方向	625— 750



(2) 航空工业

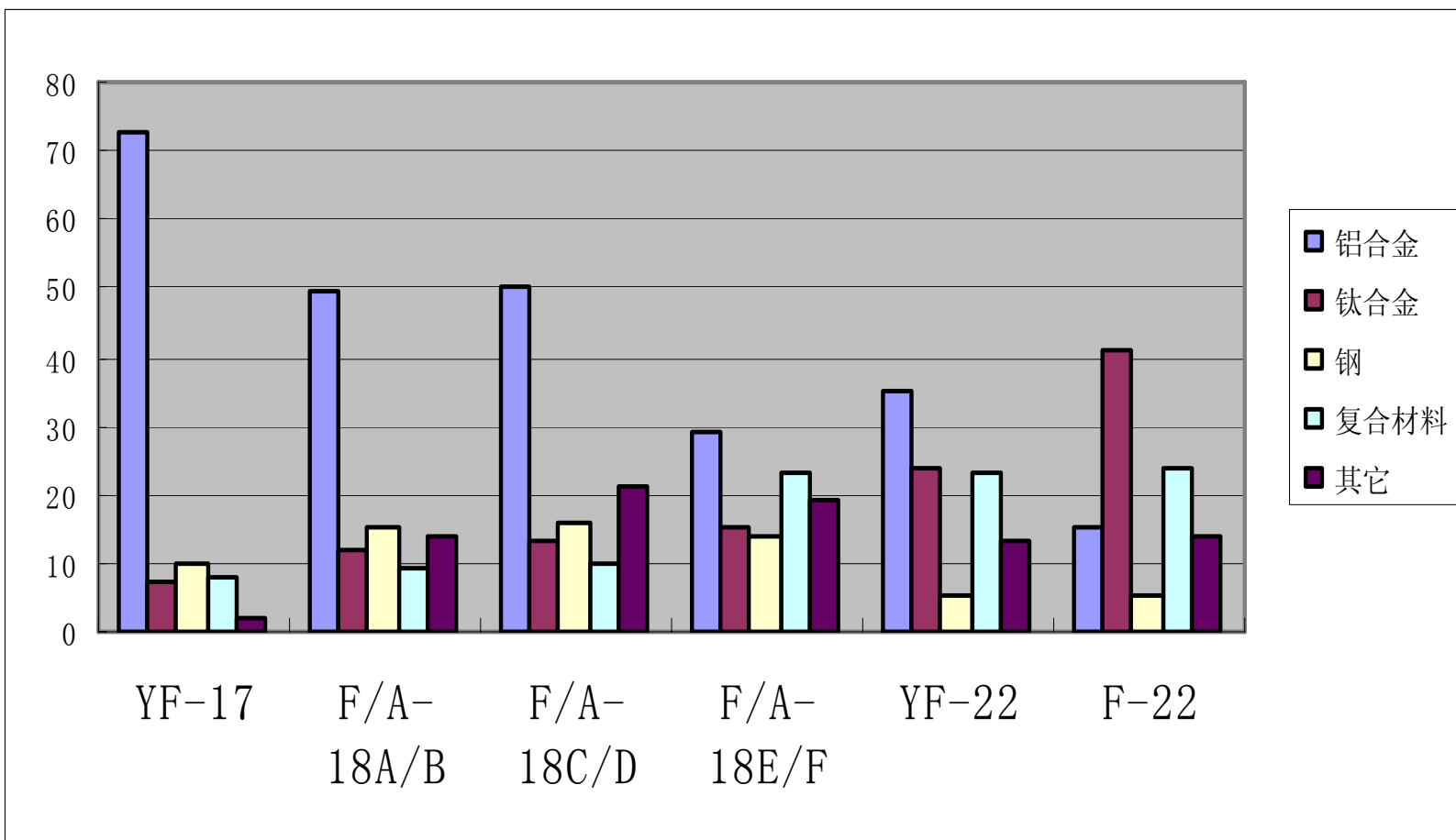


国外先进军机用材量比较 / %

机 种	设计年代	钛合金	结构钢	铝合金	复合材料
CY—27	1969	17	10	60	
F-14	1969	24	17	39	1
F—15	1972	27	6	36	2
F-16	1976	3	3	64	3.4
F-18	1978	13	8	44	12
F417	1983	25	5	20	10
F-22	1989	41	5	11	25



美国战斗机各种材料结构重量比



钛合金是航空材料中不可缺少的重要材料

也受新材料竞争，估计在飞机增长速度达10%，波音787及A380，F-22及F-35等飞机仍是钛的大用户。

钛合金的高比强度及高断裂韧性使其广泛用于军机如F-22、F-35、欧洲战斗机及“幻影”，钛合金用量达到结构重量的40%。

新的高强钛合金如Timetal555已选用作飞机框架、紧固件及起落架。



钛合金扩大应用的关键是降低成本

工艺上的改进是主要出路，美国材料学会制订了新规范**AMS6945**，批准**Ti-6Al-4V**合金只经一次熔炼，即采用电子束熔炼，已生产**225**万千克产品作军用。

新近美空军对此工艺进行资助，为将来在航空上的应用打开了门路。。



钛合金扩大应用的关键是降低成本

趋势是降低钛的冶炼工艺成本，如采用钛矿直接还原以及粉末冶金等。

等离子弧熔炼也是一种制造钛合金航空发动机转动件的优质工艺。

还有近无余量的激光逐层制造法也有发展前途，目前已在F-15及C-17上进行了飞行验证。



(3) 舰艇

利用钛合金比强度高、无磁和耐海水腐蚀等特点，减轻舰艇质量、增加下潜深度、提高安全性和延长寿命。

前苏联的“阿尔发”级潜艇和带24枚战略导弹的“台风”级潜艇用钛量每艘分别为3000t和9000t，全部用钛量达7.8—9万吨。

具有优良的水声透声性能，舰艇的声纳导流罩中使用钛，可以提高搜索、发现、跟踪能力。



(3) 兵器

用82mm全钛空降迫击炮取代82mm钢制炮，减重16.6ks。

用于喷火器、防弹衣、反坦克导弹等，轻型战车、轻型坦克、轻型火炮。



(4) 化工、电力、冶金

用钛用于化工、电力、冶金等行业，可收到增产、降耗、节能、保安、促进环保等综合效益，每用1t钛材，每年可获10万元以上纯效益。

在某些环境中(氯离子腐蚀严重)，1t 钛可替代40t铜镍合金(B30)和200t钢材。

冶金工业中的各种加热器、冷凝器、反应器、萃取器、阴极辊筒、电解槽、风机、泵、阀、管道等，海滨电厂和核电站最理想的凝汽器材料之一。



化学工业

在各种酸、碱、盐介质中，除四种无机酸和氯化铝外，都具有很好的稳定性，是化学工业中优良的抗腐蚀材料。

氯碱工业用钛阳极和钛制湿氯气冷却器，被誉为一大革命。



5000台电解槽上钛阳极代替石墨，寿命提高40倍，节电4亿kW.h，价值4000多万元，节省石墨10000多吨，价值6000多万元。



石油工业

钛在有机化合物中，除温度较高下的五种有机酸（甲酸、乙酸、草酸、三氯乙酸和三氟乙酸）外，都有非常好的稳定性，是石油炼制和化工中优良的结构材料。

制作各种热交换器、反应器、高压容器和蒸馏塔等。



冶金工业

钛属活性金属，有良好的吸气性能，是炼钢中优良的脱气剂，能化合钢冷却时析出的氧和氮。钢中加入少量的钛（ $<0.1\%$ ）可使钢坚韧而富有弹性。

也是炼钢、炼铝等中重要的添加剂。

具有超导性，是一种常见的超导材料。

钛在含有金属离子的酸性溶液中具有很好的稳定性，钛在湿法冶金中，如铜、镍、钴、锰等有色金属的电解生产中，有着十分广泛的应用。



电力、造纸、纺织、化肥

钛在含有氯化物、硫化物等腐蚀性热水中有较好的稳定性，火力发电厂中用作为热交换器的冷却管，取代铜镍合金管，提高使用寿命。

钛对二氧化氯、亚氯酸、亚氯酸盐等漂白剂有特殊的抗腐蚀性，制造纺织印染、造纸的亚漂机，合成纤维等工业中的喷丝头。

尿素生产过程中尿素、氨、氨基甲酸铵及其混合液，在高温高压的条件下腐蚀性很强，用钛取代不锈钢，设备寿命增加，尿素的主要设备都使用钛材。



首饰

钛有一个其他金属不具备的特性，表面颜色变化，表面氧化膜厚薄决定颜色变化(由光的折射原理造成)，不需要外加元素，致色氧化膜坚硬，不退色，硬度高和结合力强。钛理论上可致色光谱



钛首饰有极大的色彩变化空间，以首饰为画布，多变色彩为调色板，可设计出个性时尚首饰。



日用品

钛在生活日用品和玩具等领域应用，不在于材料本身的价格，取决于材料特性和新型性。



钛自行车



钛球棒



钛手表

质轻、强度高、易氧化着色等特点，绚丽多彩的钛制品博得广大消费者喜爱。



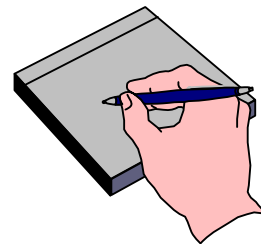
国家大剧院



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

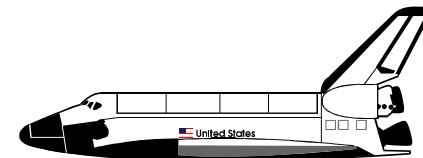
陈铮



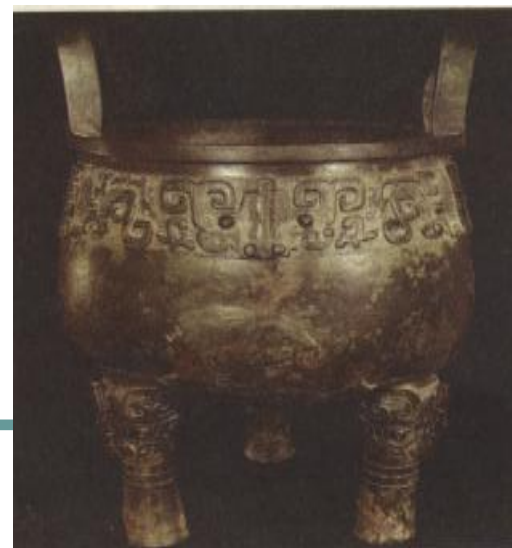
谢 谢 大 家 ！

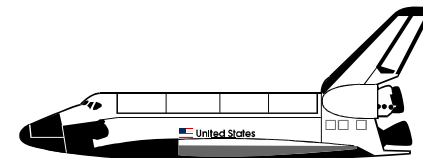
Thanks for your attention !





第六章 铜合金





第一节 发展与特性



越王勾践铜剑

铜的发展史

铜是人类最早发现和使用的金属之一。约在公元前7世纪或更早，人类就利用自然铜锤打制小钉等简单物品。今伊朗境内在公元前4世纪，已掌握了炼铜技术。美索不达米亚、埃及和印度等地区，约于公元前3世纪中期，先后出现了较高技术水平的炼铜业。

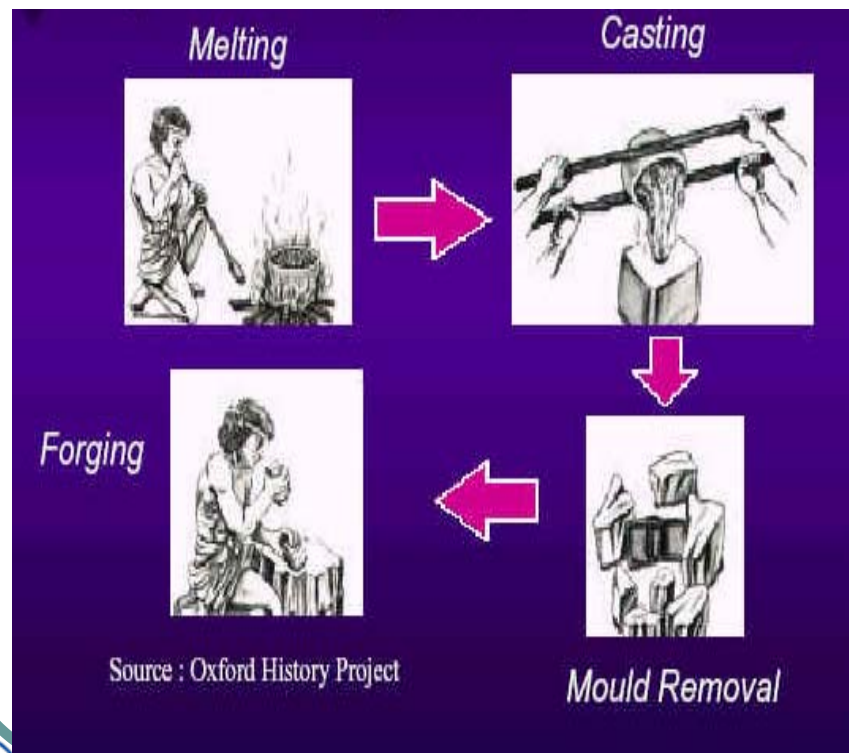
中国在新石器时代晚期开始使用铜。夏代(公元前21世纪—前16世纪)进入青铜时代。

19世纪典型的火法炼铜工艺形成，20世纪末世界的铜产量约为1450万吨。



4,500 BC——1,000 BC 青铜时代 (Bronze Age)

● 从矿石中提炼铜——冶金业的黎明



埃及古墓壁画是人类冶金业的最早纪录之一



铜及铜合金的特性

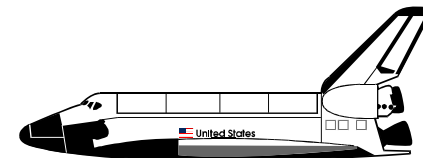
- (1) **优异的物理化学性能**：导电性、导热性好；抗蚀能力高；紫铜抗磁性； 導電度58。電阻係數0.01724。熱與電的良導體，質地軟而堅韌，強度小，熔點高。
- (2) **良好的加工性能**：塑性好，延展性僅次於金和銀，可製成管、薄板及細線。铸造性能好；
- (3) **特殊机械性能**：減摩性耐磨性好，高弹性极限和疲劳极限；
- (4) **色泽美观**。



铜的化学性质

- **铜属于活性小的金属**，常温干燥的空气中稳定，加热时生成黑色氧化铜(CuO)。在含 CO_2 潮湿空气中，表面生成有毒的铜绿 $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3]$ 。
- 高温下不与氢、氨或碳作用，常温下与卤素作用，与含 H_2S 的空气接触时，表面能生成硫化铜的黑色薄膜。
- 在电位顺序中，位于氢后，盐酸和稀硫酸与铜不起作用，有氧存在时，可缓慢溶解，生成相应的盐





第二节 资源与冶炼



铜的矿物资源

- 铜在地壳的丰度为 5.8g/t ，陆地储量为 1627Mt ，探明储量 494Mt ，潜在储量 1133Mt 。智利和美国铜储量分别占世界储量的 23.5% 和 15.3% 。
- 已知的含铜矿物240种，工业开采的铜矿仅有十多种。



铜的矿物资源

- 铜矿分自然铜、硫化铜矿和氧化铜矿三类。世界上90%的铜来自硫化铜矿，最常见是黄铜矿(CuFeS_2)，其次是斑铜矿(Cu_5FeS_2)、辉铜矿(Cu_2S)和铜蓝(CuS)。
- 氧化铜矿也常出现，以孔雀石[铜绿 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]分布最广，其次是蓝铜矿[石青 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]。



我国铜矿产量

- 我国铜资源较少，主要分布在江西、山西、甘肃、新疆、云南和长江中下游地区。铜矿山共计747个，大中型矿山7座，大多为坑内开采，适合露天开采的铜矿较少。
- 经过几十年的强化开采，资源大幅度减少，铜矿产量很难突破55万吨，铜精矿产量随时间下降。

- 我国铜矿自给率不足40%，贫矿多、品位低，已探明铜矿资源中含铜品位在0.7%以下的占56%。



蓝铜矿



铜冶炼工艺

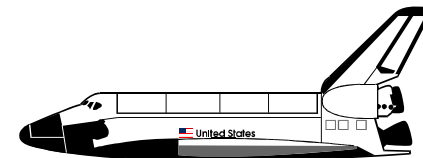
- **火法炼铜和湿法炼铜**。火法炼铜占全球精铜产量的70%。湿法炼铜在近些年获得广泛的应用，产量1980年不到5%，2005年达到30%。
- 火法炼铜包括造硫熔炼和铜硫吹炼两个过程。
- 传统的造硫熔炼有鼓风炉、反射炉和电炉熔炼。
- 新熔炼工艺是富氧强化熔炼，分为两类：**闪速熔炼（年产30万t的工厂）和熔池熔炼（年产20万t以下的工厂）**。



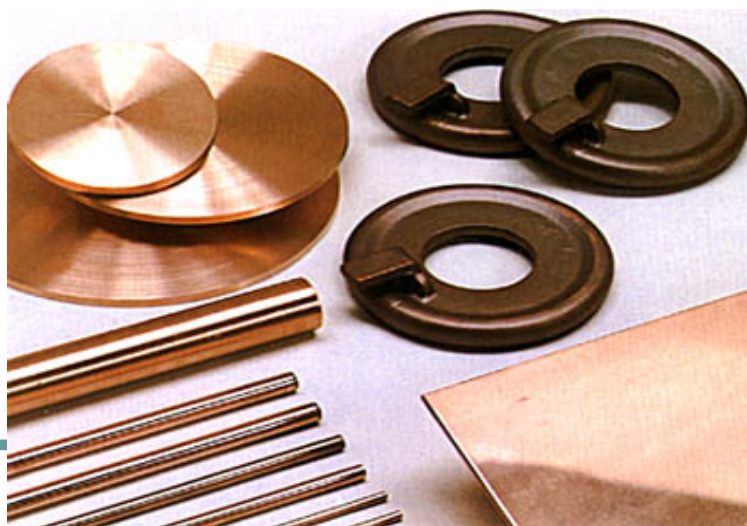
铜冶炼工艺

- 铜硫吹炼目前仍以P-S转炉为主，间断操作，在发展连续吹炼。关于铜的火法精炼阳极炉，除一些小厂还用反射炉外，普遍采用回转式阳极炉。
- 电解工艺没有大的变化。
- 湿法炼铜可以处理低品位废杂铜矿，工艺简单、生产成本也低，湿法炼铜堆浸向大型化和机械化发展，生物浸出技术也得到了广泛的应用。
- 将来有可能将熔炼和吹炼合并为一台炉子，生产白冰铜，然后用湿法处理以生产电铜。





第三节 铜及铜合金的加工



铜加工行业特征

- 铜工业包括采矿、选矿、粗铜冶炼、精铜冶炼、铜加工材和铜制品的生产。
- 铜加工业和铜深加工业没有明确的界限。例如，精铜制成铜锭，再制成挤压管坯，可以称之为铜加工；但如果制成的铜管坯生产精度高、工艺复杂，附加价值高，又可以称之为铜深加工。
- 资金密集和技术密集是两个典型特征。



铜加工技术

- 加工技术向高效率、低成本、低能耗、短流程、环保型发展。
- 在技术上突出的趋势之一是尽量减少固态下的加工量，由熔铸或粉末直接得到制品或近似制品，减少挤压、拉拔或者轧制等工序。
- 提高生产过程的稳定性，制品的性能、质量及可靠性，提高成品率、降低成本，特别是工艺过程在线控制、计算机控制及工艺参数的智能控制。



铸锭成型方式

- **普通铸锭法**使用的生铁模和水冷模铸锭法，分为水平模铸造、立模铸造以及倾斜模铸造等,适用于小型铜加工厂。
- **连续或半连续铸锭法**允许使用较低的铸造温度，减少液流冲击作用，减少夹杂、气孔和缩孔等，提高成材率和生产效率。因结晶器和二次冷却水的强烈冷却作用，可获得微细晶组织。
- **连续铸轧法**将熔铸与轧制工序结合，液态金属一次成坯或成材，减少设备投资和能源消耗，提高组织致密性，清除缩孔、疏松，减少偏析，省去切尾，提高成材率。



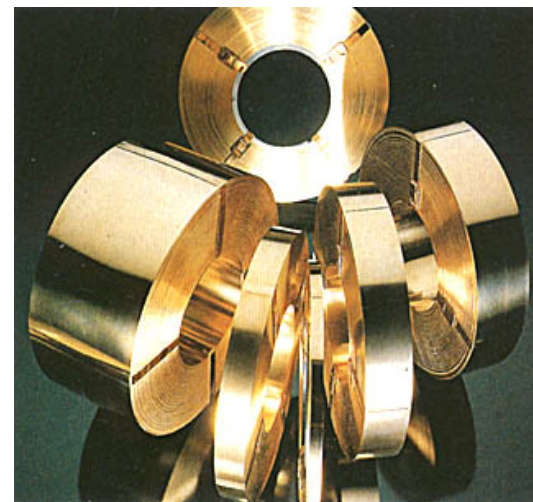
铜加工技术

- 日本、德国等采用多辊轧机轧制控制晶面取向，用精确张力退火炉完全退火生产高强、高导、高精度的铜合金框架材料；
- 开发出高速锻，利用锻打宽展技术，生产高精度异型带材，满足大功率塑封晶体管的需要。
- 为降低生产成本和稳定产品质量，向大型化、专业化、规模化发展，国外新建的铜铝板带加工企业规模都在20~50万t。



铜及铜合金板材与箔材加工

- 铜板材与铜箔材为轧制产品，厚度5.0mm以上的铜板称为厚板，0.3~4.0mm的铜板称为薄板，厚度0.15~0.2mm以下的称为箔材。
- 热轧温度大于铜及铜合金的再结晶温度。
- 冷轧在再结晶温度以下，是生产铜薄板和铜薄带的主要方法，表面质量和尺寸精度比热轧件的高，除紫铜外，铜合金冷轧时要中间退火。



铜及铜合金的挤压

铜及铜合金**挤压加工**是生产铜及铜合金棒材、管材和线材的重要方法，有正挤压法与反挤压法。

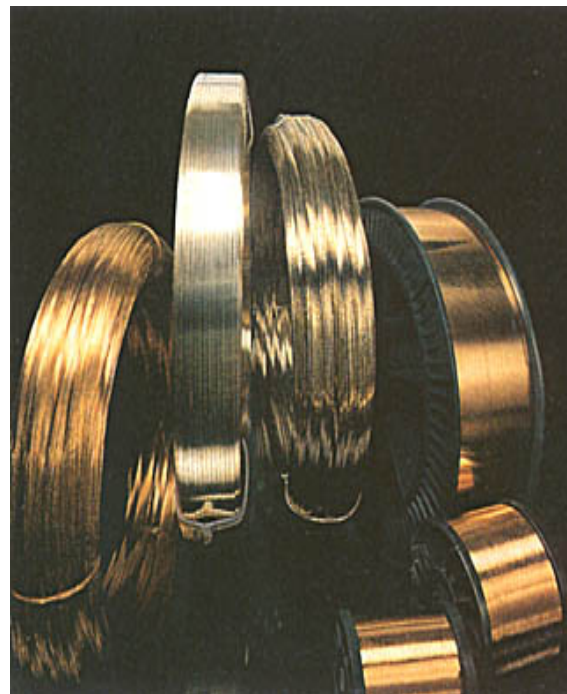
不仅可生产断面形状比较简单的管、型、线材等，也可生产断面形状复杂的管材和型材、空心型材及变断面管材等。

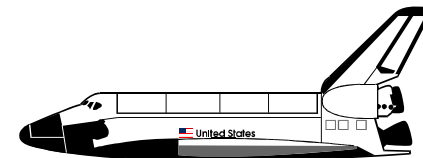


铜及铜合金的拉拔

外加拉力作用下，迫使金属坯料通过模孔，获得相应形状与尺寸的塑性加工方法称为**拉拔**，按制品截面可分为实心材拉拔和空心材拉拔。

空心材拉拔又可分为空拉、长芯杆拉拔、固定芯头拉拔、游动芯头拉拔等。

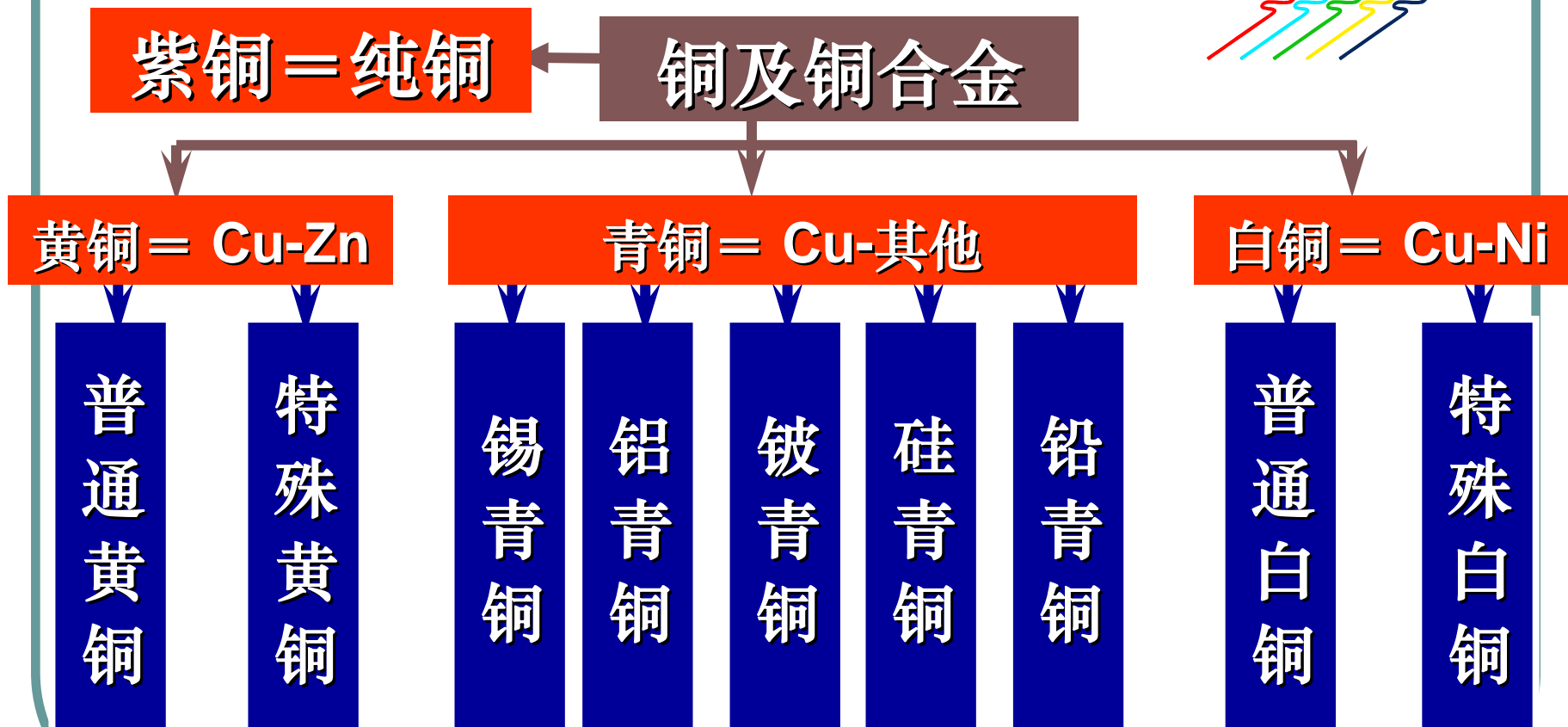
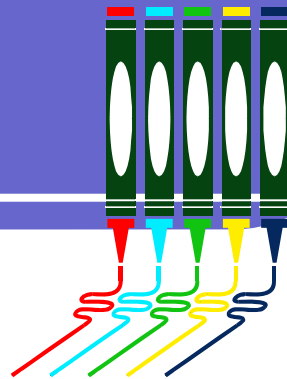




第三节 铜及铜合金



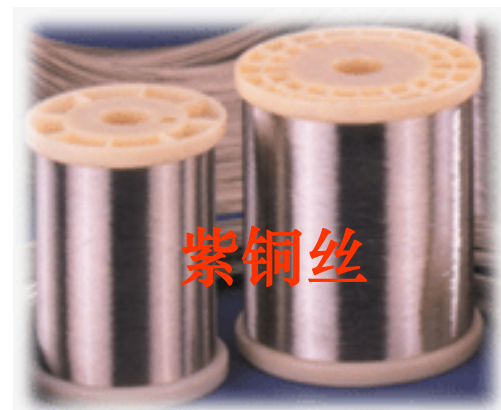
铜及铜合金的分类



纯铜

纯铜又称紫铜，密度为 $8.96\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 1083.4°C ，有优良的导电性和导热性，导电性仅次于银。

大气、淡水中具有良好的耐蚀性，在海水中较差。具有面心立方结构，无同素异构转变，无磁性。



纯铜

冷变形后强度可达400~500MPa，硬度提高到100~200HBS，但伸长率下降到5%以下；

退火处理可消除铜的加工硬化；纯铜还具有优良的焊接性能；工业纯铜代号为T1($w_{\text{Cu}} > 99.95\%$)、T2($w_{\text{Cu}} > 99.9\%$)、T3($w_{\text{Cu}} > 99.7\%$)，主要用于配制铜合金，制作导电、导热材料及耐蚀器件等。



黄铜

銅和鋅的合金，表面為黃色或金黃色，含鋅量在30至40%之間，顏色和性能隨含鋅量改變。

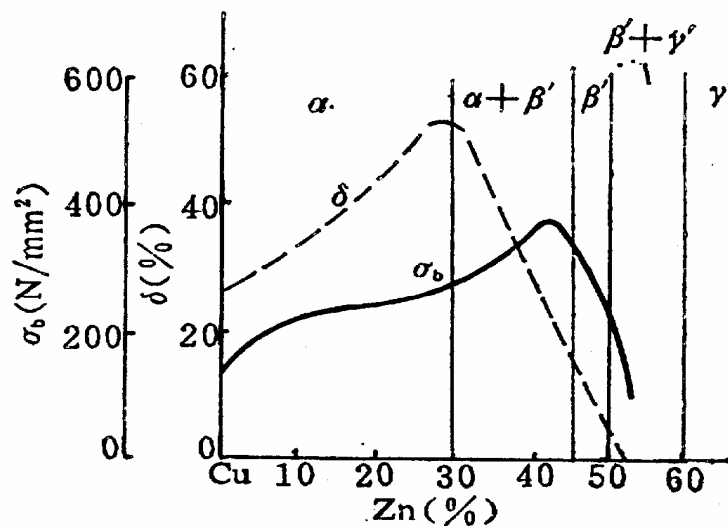
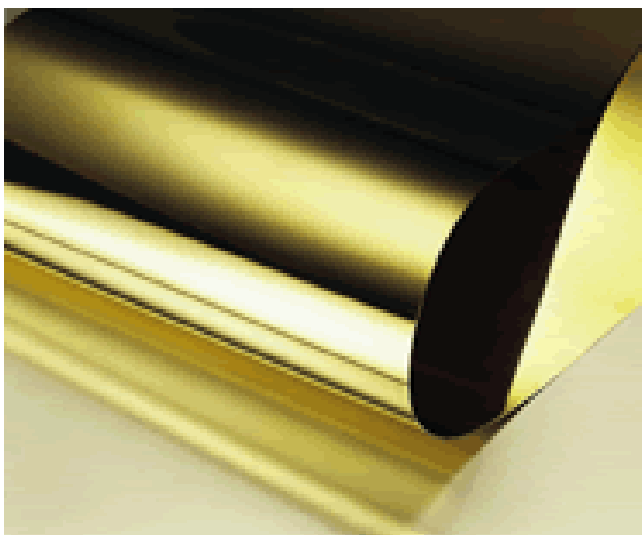
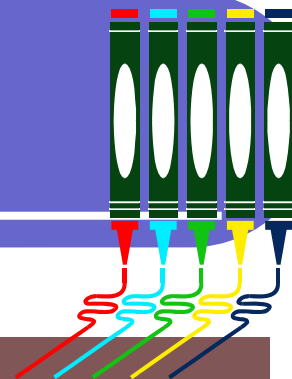


图 9-8 黄铜含锌量与机械性能的关系



黄铜的分类



黄铜 = Cu-Zn

普通黄铜

单相黄铜

两相黄铜

特殊黄铜

鐵黃銅

鉛黃銅

錫黃銅

鋁黃銅

錳黃銅

鎳黃銅

矽鋅黃銅



普通黄铜的分类和用途

普通黄铜： Cu-Zn二元合金，代号H+Cu%，如H68表示含Cu68%的铜锌合金。有良好耐蚀性，冷加工后在海水、湿气、氨的环境中易产生应力腐蚀开裂，应进行去应力退火。

单相黄铜： $w_{Zn} < 39\%$ ，强度低、塑性好，冷塑性加工成板材、线材、管材等，常用H68、H70、H80，用作弹壳和精密仪器；

两相黄铜： $w_{Zn} 39 \sim 45\%$ ，热塑性好，一般热轧成棒材、板材，常用H59、H62等，用作水管、油管、散热器、螺钉。



典型普通黄铜

1. **七三黄铜**：含銅量為70%，製造彈殼，又名彈殼黃銅。
2. **二一黃銅**：含銅量約65%，可抽拉或冷壓製造銅桿、銅線、銅片、銅管、木螺釘及彈簧等，黃色，又名黃黃銅。
3. **六四黃銅**：銅含量為60主要用製造冷暖氣管、銅片、線、桿等。含鋅40%黃銅又稱為孟慈合金，能耐海水侵蝕，可作船舶外皮。



特殊黄铜

特殊黄铜：普通黄铜中加入Al、Si、Pb、Sn、Mn、Fe、Ni等，称为**铝黄铜、硅黄铜、铅黄铜**等。

Al、Sn、Mn、Ni提高耐蚀性和耐磨性，Mn提高耐热性，Si改善铸造性能，Pb改善切削性能。

表示方法：H+主加元素符号+铜及各合金元素的平均质量分数（ $w \times 100$ ），如HPb59-1表示含 w_{Cu} 59%、 w_{Pb} 1%铅黄铜。常用代号有HPb59-1、HSn90-1等，用于制造冷凝管、齿轮、螺旋桨、钟表零件等。



錫黃銅(tin brass)

錫可提高黃銅的耐蝕性，含量少時增加熔液流動性，強度增高，但超過1%延性降低，超過2%有害。

孟慈合金(六四黃銅)中Zn被1~1.5% Sn取代，稱為「**海軍黃銅**」，適用為冷凝器板、船舶用品、推進器軸、活塞桿、活門桿等，機械性能佳，海水中有脫鋅現象。

七三黃銅中1%Zn被Sn取代,如含Sn1%、Cu70%、若添加0.02~0.05%As，對防止脫鋅更佳；常用冷凝器管、蒸發器管、預熱器管、蒸餾器管等。



錳黃銅(高強度黃銅)

黃銅中加錳者稱為「**錳青銅**」，成份除Cu、Zn、Mn，有Al、Sn、Ni等。常用57~60%Cu、36~41%Zn、0.8~2%Fe、0.5~1.5%Sn、0.5%(最大)Mn；強度與鋼匹敵，又叫「**高強度黃銅**」，抗拉強度50kgf/mm以上，延伸率20%以上，韌性極佳。

易於熱加工，常用於嚙合盤、汽渦機翼、唧筒桿、軸、活門桿等，又因對海水及礦水的耐蝕性優良，不脫鋅，故廣用於船舶或礦場的耐蝕材，如水壓機之汽缸、船舶推進器、水雷發射管、海水唧筒等。



铸造黄铜

牌号： Z+铜元素符号+主加元素符号及平均质量分数 ($w \times 100$) + 其它元素符号及平均质量分数 ($w \times 100$)，如ZCuZn38表示 w_{Zn} 38%、余量为铜的铸造普通黄铜。



三、青铜

青铜 = Cu-其它：代号：Q+主加元素符号及平均质量分数($w \times 100$) + 其它元素平均质量分数($w \times 100$)，如QSn4-3表示含 $w_{\text{Sn}} 4\%$ 、 $w_{\text{Zn}} 3\%$

代号：Q+主加元素符号及平均质量分数($w \times 100$) + 其它元素平均质量分数($w \times 100$)，如QSn4-3表示含 $w_{\text{Sn}} 4\%$ 、 $w_{\text{Zn}} 3\%$ 的锡青铜。



青铜发展史：第一种合金

青铜，古称金或吉金，铜与其它化学元素（锡、镍、铅、磷等）的合金。

史学上的“青铜时代”从夏商周直至秦汉，时间跨度约为两千年左右。



夏钺

春秋戰國時期，齊國工匠成的《**考工記**》一書，提出「金有六齊」，是世界科技史上最早的冶銅經驗總結。



戈



三星堆

立人像铸于商代晚期，人像高172厘米，底座高90厘米，通高262厘米，世界上最大的青铜立人像，被尊称为“世界铜像之王”。

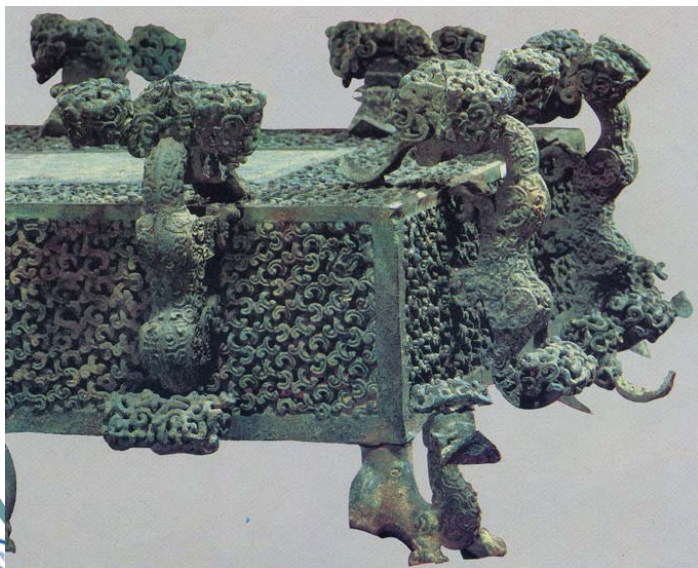


突目面具铸于商代晚期，原件高64.5厘米，宽138厘米，眼球柱状外突长达13.5厘米，造型在世界上首见。



司母戊鼎

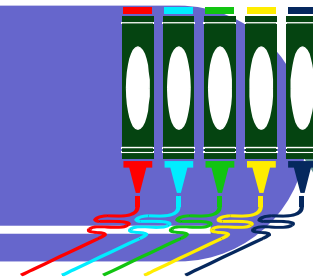
司母戊鼎，商代大鼎，1939年出土，鼎高133厘米，重875公斤，已知的中國古代體量最大的青銅器



銅禁，中國已知最早應用**失蠟法**鑄造的作品，春秋時代的楚國王子午墓出土，年代為公元前6世紀。



青铜的分类



青铜 = Cu-其它

铝青铜

强度、硬度、耐磨性、耐热性、耐蚀性高

磷青铜

强度、韧性及耐蚀性高

铍青铜

固溶强化，高强度、弹性、耐磨、耐蚀及耐低温，受冲击无火花

锡青铜

机械用青铜

轴承用青铜

硬币用青铜

钟用青铜

青铜器

镜铜



锡青铜的特点

$w_{\text{Sn}} < 5\%$ 塑性好，适于冷变形； $w_{\text{Sn}} = 5 \sim 7\%$ 热塑性好，适于热加工； $w_{\text{Sn}} = 10 \sim 14\%$ 塑性较低，适于作铸造合金。

锡青铜的铸造流动性差，易形成分散缩孔，铸件致密度低，体积收缩率小，适于铸造外形及尺寸要求精确的铸件。



锡青铜的性能

良好的耐蚀性、减磨性、抗磁性和低温韧性，大气、海水、蒸气、淡水及无机盐溶液中的耐蚀性比纯铜和黄铜好，亚硫酸钠、酸和氨水中的耐蚀性较差。

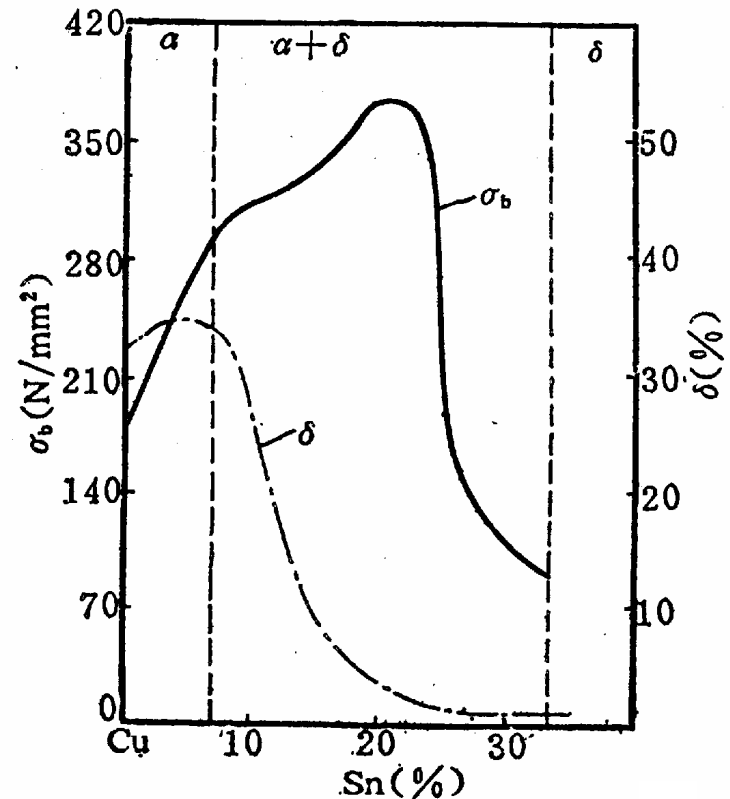


图 9-11 铸造铜锡合金的含锡量与力学性能的关系



锡青铜的用途

常用锡青铜：QSn4-3、
QSn6.5-0.4、
ZCuSn10Pb1等，主要
用于制造弹性元件、耐
磨零件、抗磁及耐蚀零
件，如弹簧、轴承、齿
轮、蜗轮、垫圈等。



锡青铜的分类

1. 机械用青铜

俗稱砲銅，昔日曾以含Sn10%左右的青銅鑄造砲身，用途製造齒輪、閥、螺旋槳及其他抗蝕耐磨機件等。

2. 軸承用青銅

含Sn量12~15%，鐵路車軸等低速度重負荷軸承

3. 硬幣用青銅

含Sn量4~10%，延展性良好，鑄造性優異。



锡青铜的分类

4. 鐘用青銅

鑄鐘用組織內雜質越少則聲音越清脆悅耳，500度以上時使其急冷反較柔韌，含Sn量約20~32%。

5. 青銅器

銅像極家飾用青銅，Cu80~90%，Sn2~8%，Zn1~12%，Pb1~3%，含Zn提高熔液流動性，鑄件表面文路清晰

6. 鏡銅

成分Cu2/3, Sn1/3, 古代用以製鏡, 加入少量的Ni及As
可以製造科學儀器



铝青铜(aluminum bronze)的特点

10%左右Al；强度、硬度、耐磨性、耐热性、耐蚀性都高于黄铜和锡青铜，无锡青铜中应用最广的一种。导电度随铝含量降低，铸造收缩率约1.8%，疲劳限强度与钢比美，900° C不生锈(表面生Al₂O保护膜)，300° C时有可观强度。

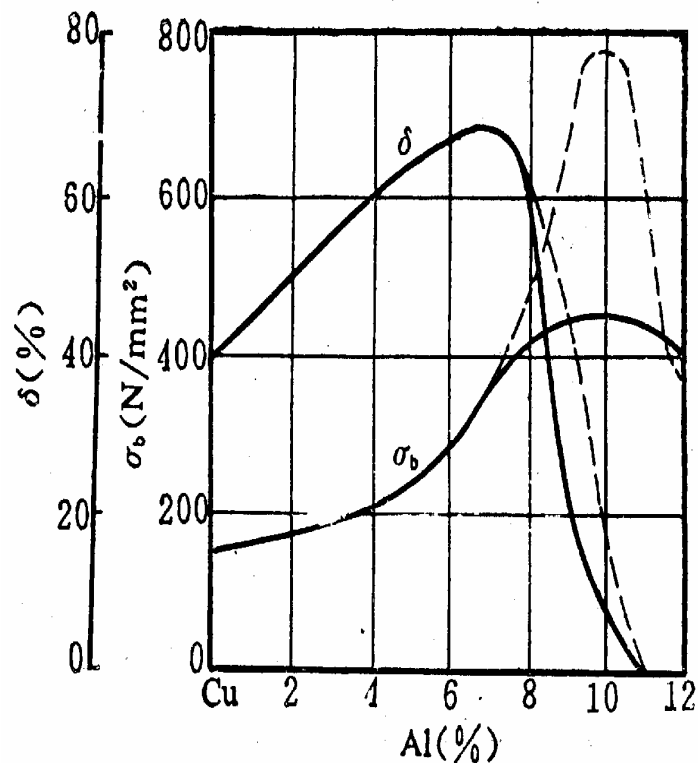


图 9-12 含铝量对铝青铜力学性能的影响



鋁青銅的用途

耐蝕零件：如船舶的唧筒、軸、推進機、活門、化學工業用具、造紙工業用具、冷凝器管等。

耐熱零件：如內燃機零件、電氣熔接用之夾具、探照燈零件等須耐高溫而又耐蝕者。

用於需韌性、耐磨、低磨擦係數、高制震能、高疲勞強度之零件，如軸承、軸套、齒輪、齒桿、蝸輪、凸滾子、不銹鋼抽線模等。

無火花工具：礦山油井、煉油廠、火藥廠等的工具。



常用铝青铜

低铝青铜如QA15、QA17等，具有一定的强度，较高的塑性和耐蚀性，一般在压力加工状态使用，主要用于制造高耐蚀弹性元件；

高铝青铜如QA19-4、QA110-4-4等，具有较高的强度、耐磨性、耐蚀性，主要用于制造齿轮、轴承、摩擦片、蜗轮、螺旋桨等。



磷青銅(phosphor bronze)

磷可作為青銅強力脫氧劑，使強度、韌性及對海水、礦水、硫酸水、硫酸等的耐蝕性增大。工業用磷青銅有三種：

(a)普通青銅內加磷脫氧，合金內幾乎不含磷。

(b)Sn含量10%以下，含微量磷增加鑄造流動性。

(c)含Sn量10%以上，加入0.3~1.5%之磷，作用軸承，特別是大荷重軸承、活塞環等。

鍛造用磷青銅含Sn2~10%， $P < 0.6\%$ ；有高耐蝕性、高彈性限及砲疲勞限，適為壓力計脹管、彈簧、嚙合盤、電器開關、電車架空線、電器導體、化工器具及銅索等。



铍青铜(beryllium bronze)

唯一可固溶强化的性能最好的一种铜合金，有很高的强度、弹性、耐磨性、耐蚀性及耐低温性，良好的导电、导热性，无磁性、受冲击时不产生火花，具有良好的冷、热加工和铸造性能；

Be含量1~3%,时效硬化性, 抗拉强度可达100kgf/mm²以上, 加入Ni、Sn、Co、Cr等使性质更好。

常用代号QBe2、QBe1.9等；用于制造精密弹簧、膜片等弹性元件，高速、高温、高压下工作的轴承等耐磨零件，防爆工具等。

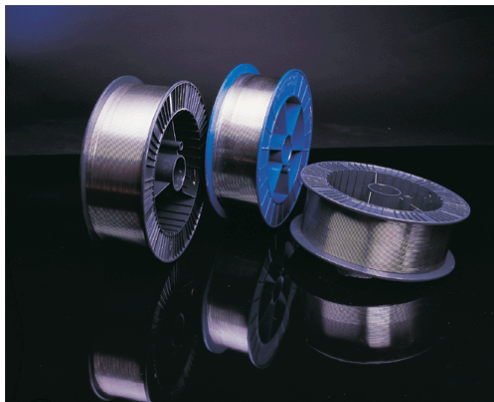


白铜

以镍为主要合金元素的铜。按化学成分分为普通白铜和特殊白铜。普通白铜仅含有铜和镍。特殊白铜是在普通白铜基础上加入Zn、Mn、Al、Fe或Pb等，分别称为锌白铜、锰白铜、铝白铜、铁白铜、铅白铜等。

编号为：B+镍含量，“B”指“白铜”，B19表示含19%Ni的普通白铜。

锌白铜



易切削白铜



白铜 (Cu-Ni合金)

按成分分类

Cu-Ni-Al合金，高温性能优良

Cu-Ni-Si合金，伸长率及导电性佳，

Cu-Ni-Zn合金，机械性质、耐热、耐蚀、耐疲劳性均佳，

按用途分类

结构白铜，优良的耐蚀性和冷热加工性能，制造冷凝器、热交换器、医疗器械、耐蚀零件、艺术晶等。

普通白铜

铁白铜

锌白铜

铝白铜

电工白铜，具有高电阻、高的热电势和低的电阻温度系数，用于补偿导线、热电偶、电阻仪器和加热器等。

普通白铜

锰白铜

按成分分类

Cu - Ni合金中加入Al、Si、Zn、Mn等，成為时效硬化合金，耐蝕性佳，高溫強度不變，適合製造熱機零件。

A: Cu-Ni-Al合金

含Ni10~15%, Al2~3%，高溫性能優良，適於內燃機等高溫零件。

B: Cu-Ni-Si合金

稱為Corson合金或C合金，加入適量的Si，抗拉強度70kgf/mm²以上，伸長率及導電性佳，製造高強度長跨距輸電線、電車架空電線等。

C: Cu-Ni-Zn合金

含Cu60~65%、Ni5~30%、Zn5-33%稱為白銅或銀，機械性質、耐熱、耐蝕、耐疲勞性均佳，電阻的溫度係數小，製造彈簧及電熱材料。



按用途分类

结构白铜包括普通白铜、铁白铜、锌白铜和铝白铜，具有优良的耐蚀性和冷热加工性能，用于制造冷凝器、热交换器、医疗器械、耐蚀零件、艺术晶等。

电工白铜包括普通白铜和锰白铜，具有高电阻、高的热电势和低的电阻温度系数，广泛用于补偿导线、热电偶、电阻仪器和加热器等。

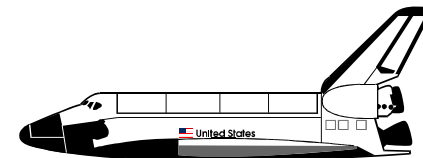


銅-鉛軸承合金

軸承用合金必須具備耐高速回轉及耐大壓力的持性。普通的青銅可耐大壓力,但不適於高速回轉。銅中加鉛可增加韌性及潤滑性,是一種優良的軸承合金。

含Pb20-40%的Cu-Pb合金,稱為Kelmet合金,比巴氏合金(Babbitt metal)耐高速、高壓及高溫。製造軸承轉動時,不發生與軸膠執(seizure)或黏著。





第四节 铜及铜合金的热处理



铜及铜合金的热处理

退火

均匀化退火， 又称扩散退火， 消除铸锭枝晶偏析

再结晶退火， 消除加工硬化，

去应力退火， 消除内应力， 防止应力腐蚀开裂。

强化热处理

淬火和时效， 有时效强化效果的铜合金， 铍青铜， 硅青铜、 铬青铜、 锆青铜等。

淬火一回火， 用于有马氏体相变的铜合金， 主要是铝青铜， 在铜锌、 铜锡、 铜镓、 铜金、 铜铍、 铜铝镍、 铜锌铝、 铜金锌等合金中均发现马氏体相变， 铜铝镍、 铜锌铝合金中发现热弹性马氏体



退火

(1)**均匀化退火** 又称扩散退火，消除铸锭枝晶偏析，用于凝固偏析严重的锡青铜和白铜，大部分铜合金不需要。

(2)**再结晶退火** 消除加工硬化，铜及铜合金热处理易氧化和吸气，可采用真空或保护气氛退火，获得光洁表面，称为光亮退火。为防止氢脆，还原性保护气氛须将氢气排掉，保护气氛须是中性的或微氧化性。

(3)**低温退火** 又称去应力退火，消除内应力，防止应力腐蚀开裂。单相铜合金低温退火可显著提高硬度、强度、弹性极限，称为退火硬化。可能是发生原子有序化，也可能是置换溶质原子引起形变时效。

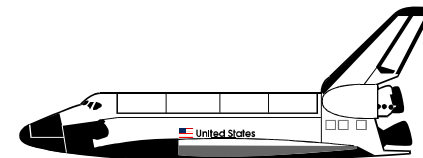


强化热处理

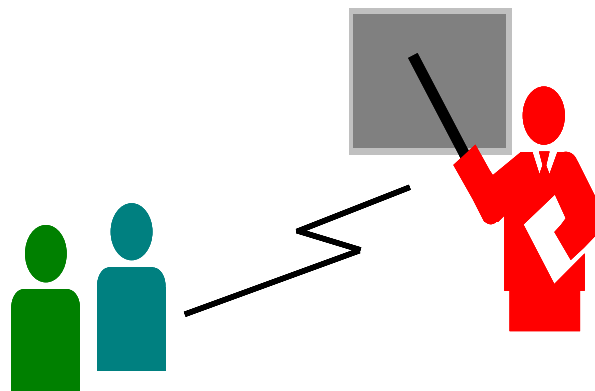
(4) **淬火和时效** 用于有时效强化效果的铜合金，主要是铍青铜，硅青铜、铬青铜、锆青铜等。

(5) **淬火一回火** 用于有马氏体相变的铜合金，主要是铝青铜，在铜锌、铜锡、铜镓、铜金、铜铍、铜铝镍、铜锌铝、铜金锌等合金中均发现了马氏体相变，铜铝镍、铜锌铝合金中发现热弹性马氏体，在形状记忆合金中得到应用。由于铜合金中的马氏体是置换型过饱和固溶体，强化效果不显著。





第五节 铜及铜合金的腐蚀



腐蚀性能

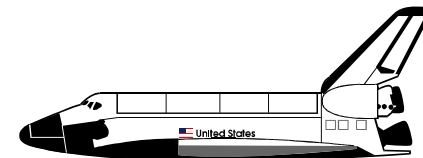
- 铜及铜合金有优良的耐大气、淡水和海水腐蚀性能，因表面生成与铜紧密结合的碱性硫酸铜 $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 和碱性碳酸铜 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 保护薄膜。
- 铜与硫或硫化物反应生成硫化铜，在硫或硫化物的环境中不耐腐蚀。
- 在有氨存在的溶液中有较强的应力腐蚀敏感性。
- 除存在均匀腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、磨损腐蚀等外，还存在季裂和脱成分腐蚀独有的腐蚀形式。



季裂和脱成分腐蚀

- **季裂** 冷加工的黄铜在热带，特别是阴雨季节，自动开裂，称为季裂，实质是应力腐蚀开裂。
- **脱成分腐蚀** 铜合金腐蚀后，表面层失去电极电位低的合金元素的现象称为脱成分腐蚀，属于电化学腐蚀，包括黄铜脱锌、铝青铜脱铝和白钢脱镍等。





第六节 杂质及合金元素



杂质及合金元素

杂质

固溶对导电性和导热性降低较多，第二相析出对导电性和导热性降低较少。

形成低熔点共晶体，分布在晶界上，产生热脆性

形成脆性化合物，产生冷脆性

氧易使铜产生氢脆病

合金元素

形成固溶体

镍、铝、锡、锌、锰是最有效的固溶强化元素

磷、硅、铁、钴、铍、铝、锰等强烈降低导电性，银、镉、铬对导电性降低不大

形成金属间化合物

铍和钛与铜，铬与锆、镍与硅、镍与铝形成金属间化合物，是重要的时效强化相

锌、锡、铝与铜形成的金属间化合物具有较高的过剩相强化作用。

铜中的杂质元素

- 工业纯铜中常含少量的Pb、Bi、Ag、Cd、Fe、Ti、Se、Te、O、S、P等。
- 固溶于铜中的杂质元素(除银、锌、镉外)对导电性和导热性降低较多，以第二相析出的杂质元素(氧、硫、硒、碲等)对导电性和导热性降低较少。
- 铅和铋能与铜形成低熔点共晶体(Pb+Cu)和(Bi+Cu)，分布在晶界上，热加工时产生热脆性。



铜中的杂质元素

- 氧、硫、硒、碲在铜中分别形成脆性化合物，使铜在冷加工时产生冷脆性。
- 氧易使铜产生氢脆病，含氧铜在大气或氢气气氛中退火，或钎焊、熔焊时，氢渗入铜中与晶界上的 Cu_2O 反应生成水蒸气，产生很高的内压力，引起微裂纹，在加工或使用中产生破裂。



合金元素的作用

主要合金元素有Zn、Sn、Mn、Ni、Al、Fe、Si、Ti等。

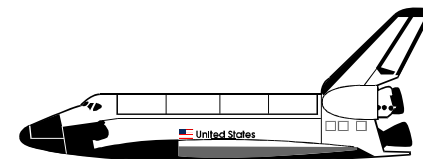
- ①**形成铜基固溶体**。大多数合金元素能不同程度地溶入铜中，形成铜基固溶体。
- 镍、铝、锡、锌、锰是铜合金中最有效的固溶强化元素。
 - 磷、硅、铁、钴、铍、铝、锰等强烈降低铜的导电性，银、镉、铬对导电性的降低不大。
 - 溶质元素均较大程度地降低铜的导热性。



合金元素的作用

- ②**形成金属间化合物**。合金元素在铜合金中可以形成许多金属间化合物，
- 铍和钛与铜，以及铬与锆、镍与硅、镍与铝在铜合金中形成金属间化合物，都是铜合金中重要的时效强化相。
 - 锌、锡、铝与铜形成的金属间化合物具有较高的过剩相强化作用。

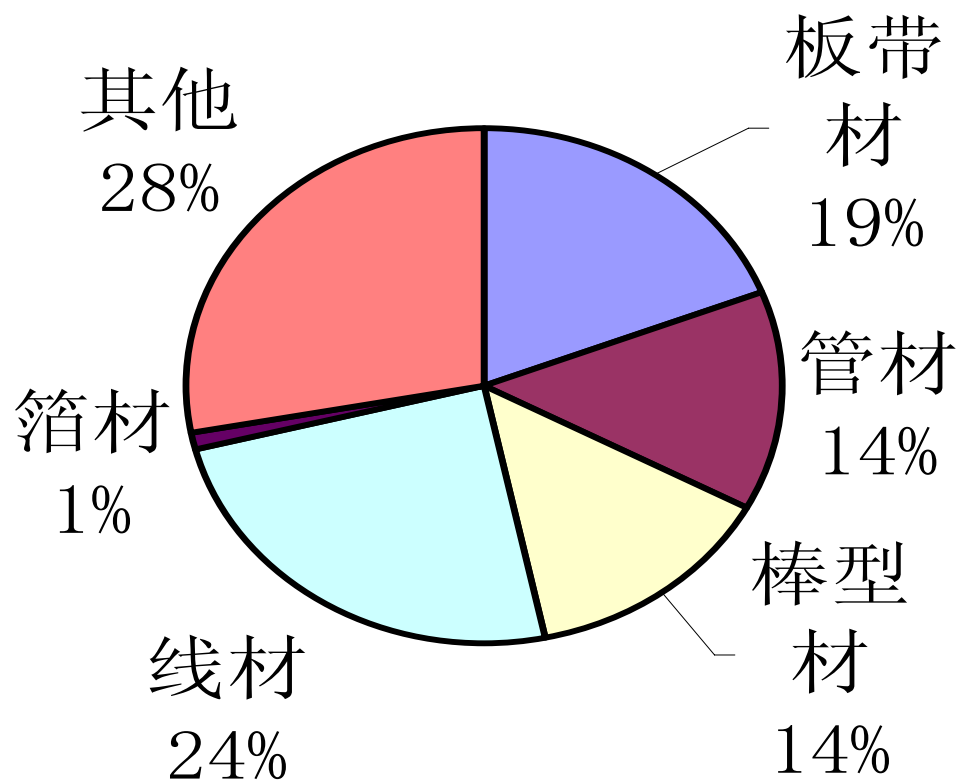




第七节 铜和铜合金的应用



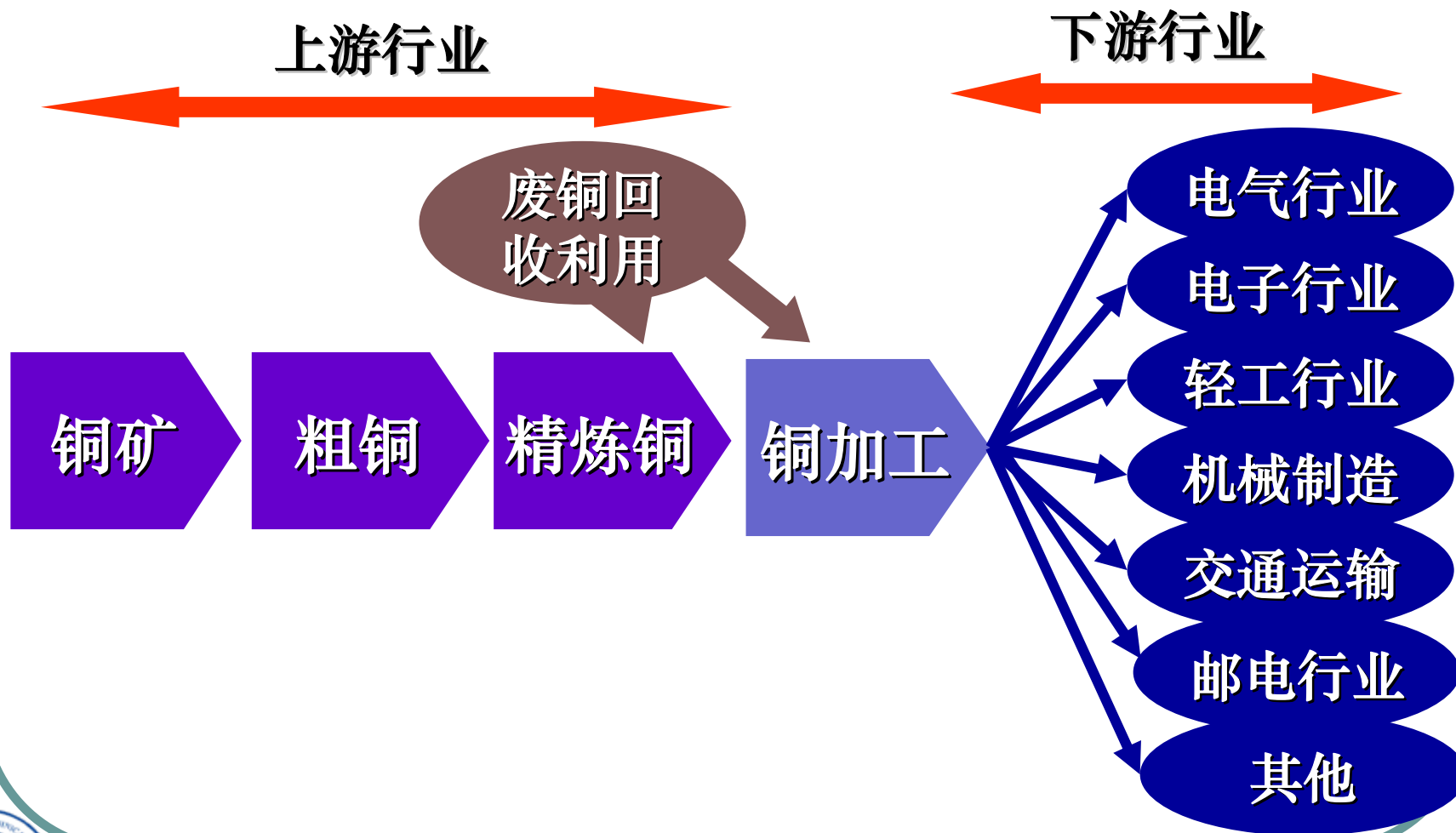
我国铜加工材产量所占比重



我国铜加工材生产品种结构图



铜加工工业的关联行业



铜合金的应用行业特点



产品类型和市场规模

➤ 按产品形态分类：

板材、带材、排材、管材、棒材、箔材、线材、型材、铜盘条等

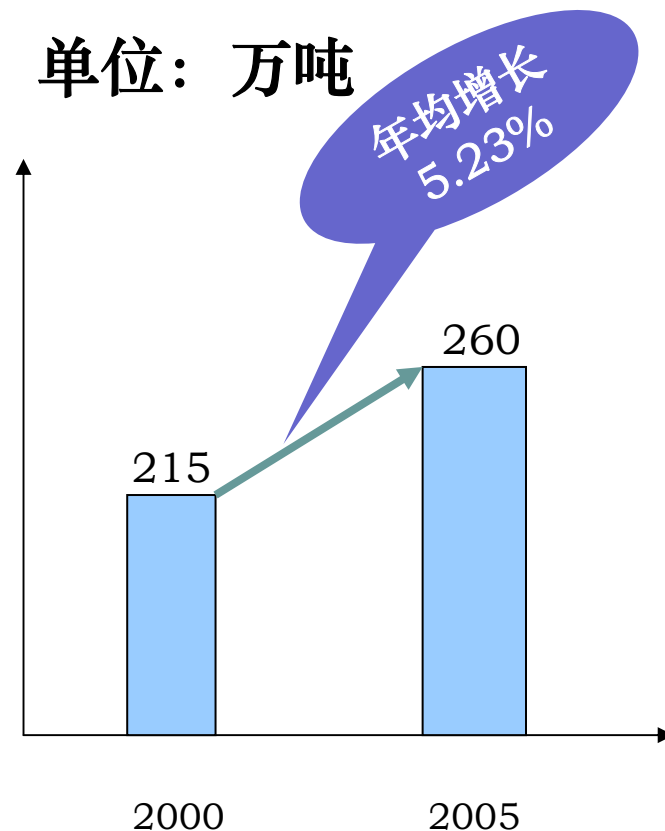
➤ 按应用行业分类：

电子行业、电气行业、交通运输行业、轻工行业、机械行业、其他等

➤ 产品标准和牌号分类

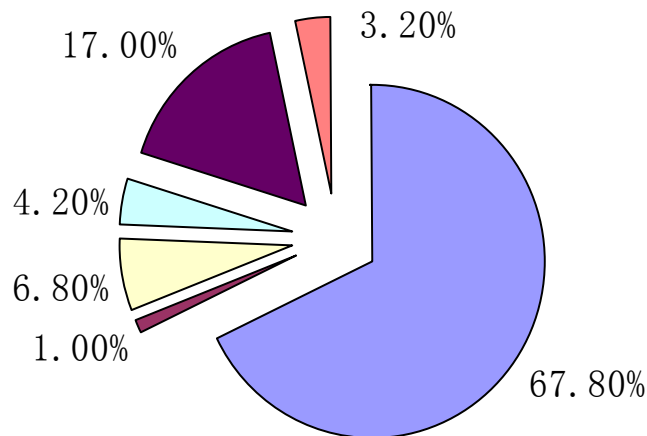
我国铜加工产品有354种牌号，4000个品种，近万种规格。

单位：万吨

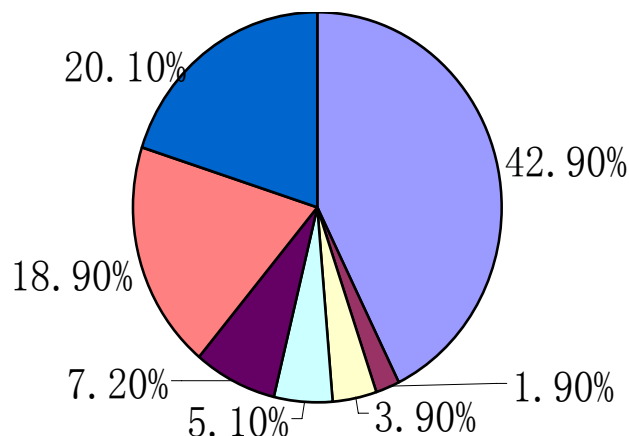


我国铜消费与发达国家的差距

美国铜消费结构



我国铜消费结构



■ 电子与电气 ■ 军工 ■ 机械 ■ 交通运输 ■ 建筑 ■ 其他

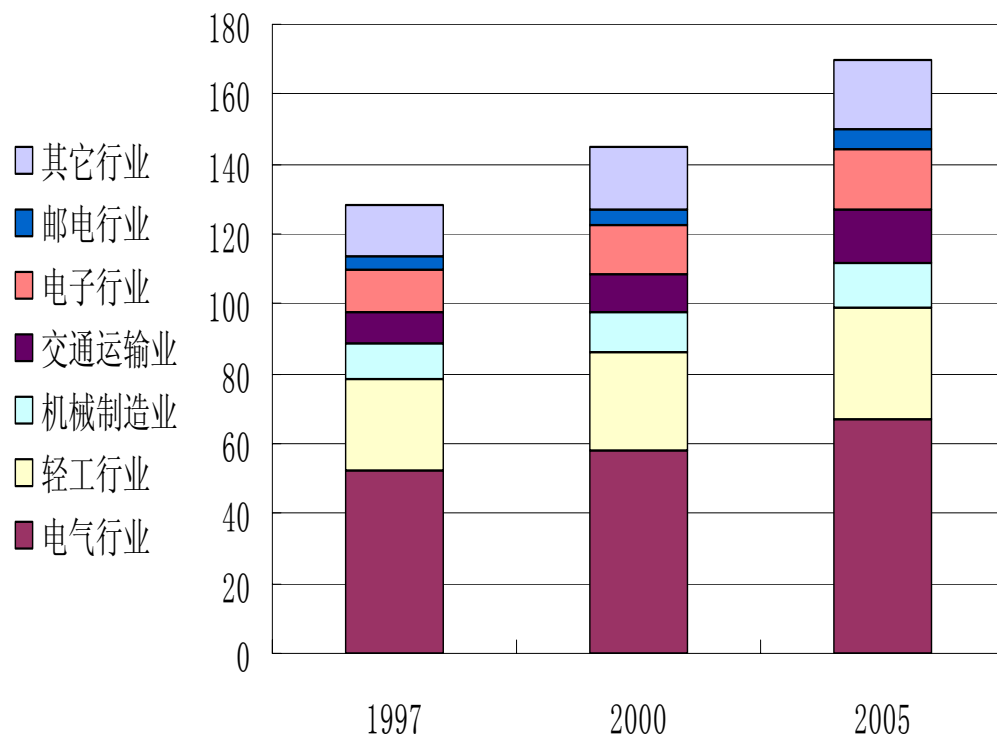
■ 电气 ■ 邮电 ■ 交通运输 ■ 电子 ■ 机械 ■ 轻工 ■ 其他

➤ 美国电气和电子行业消费铜在60%，我国的电气、电子、邮电和家电用铜合计比例在60%左右。

➤ 铜在建筑上的应用，欧美等发达国家已经比较普遍，我国刚起步。

需求预测

我国铜的行业消费结构预测



➤ 电气行业的用铜量将逐步上升。

➤ 轻工行业的铜消费比例预计维持。

➤ 交通运输行业铜消费量将上升

➤ 电子行业铜消费比例也将提高



电子行业（铜引线框架）

铜引线框架材料

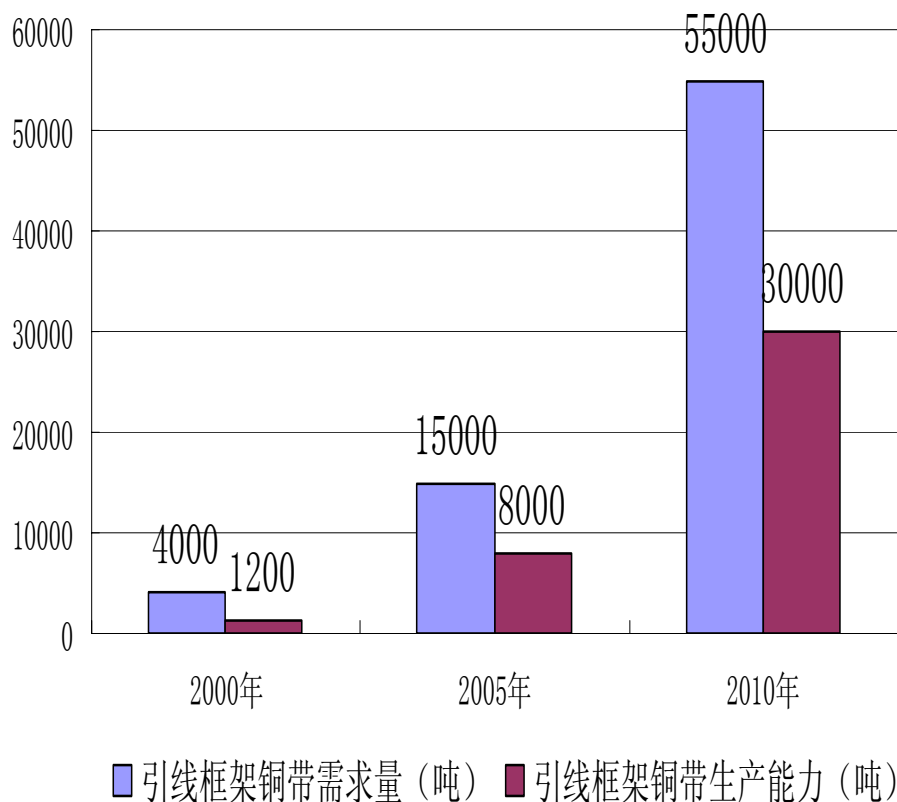
对框架材料要求高导电导热性、高强度和硬度，耐热和抗氧化性好，一定耐蚀性，残余应力小、切平整度好，易冲裁加工还不起毛刺，良好焊接性，热膨胀性与硅片等相匹配。

- 引线框架是集成电路（IC）的重要组成部分，功能是支撑芯片、散失热量和连接外部电路。
- 世界IC以每年10%速度递增，产量为2000亿块/年。
- 我国2000年IC产量41亿快，以每年30~35%的速度增加。



电子行业（铜引线框架）

未来十年我国对引线框架铜带的需求量及生产能力



➤ 集成电路主要由芯片和铜框架组成，1亿快IC平均需要100吨高精度引线框架铜带。

➤ 我国铜引线框架用高精度铜带产量远不能满足需求，集成电路铜完全国产化，2010年需增加50倍。



电子行业（电解铜箔）

➤ 随电子装置的小型化、轻量化，铜箔的厚度向 $18\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 以下发展。

➤ 为了获得良好的刻蚀性及绝缘可靠性，要求低表面粗糙度，高温延展性。

➤ 打印机、硬盘驱动器的高挠要求耐弯曲铜箔。

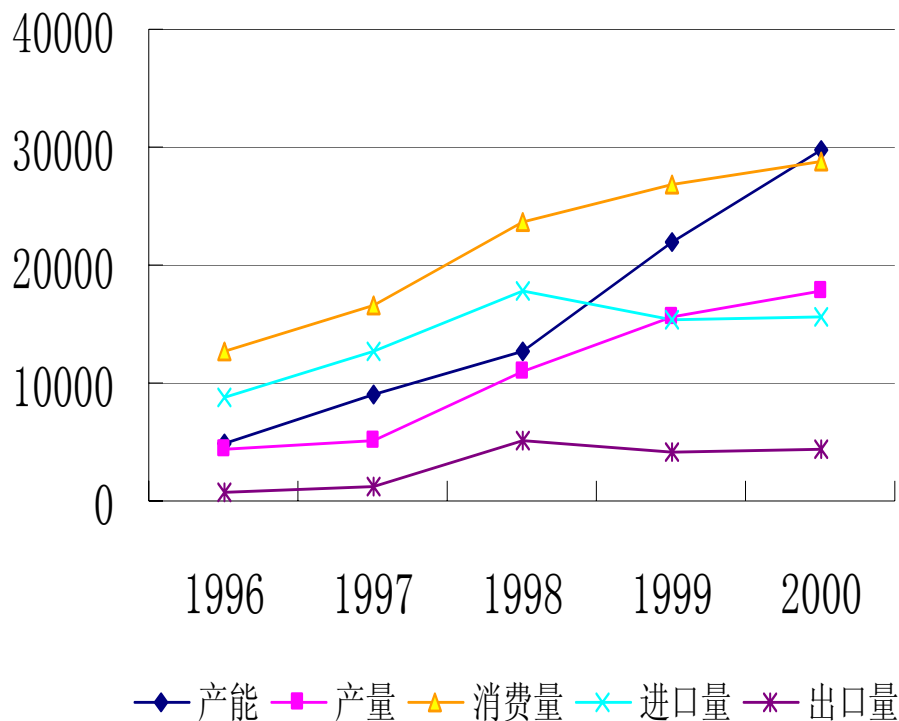
➤ 电解铜箔用于制造覆铜层压板，经过蚀刻制成组装电子元件的印刷线路板PCB。

➤ 1995~2000年间，世界PCB生产的年均增长率为6.45%，中国大陆/香港年均增长率为15.6%。



电子行业（电解铜箔）

“九五”期间我国电解铜箔产能、产量、消费量及进出口量（单位：吨）



➤ 电解铜箔可分为：

高档铜箔，玻璃布基覆铜板的铜箔，计算机、电子通讯上的铜箔，厚度18um以下。

低档铜箔，家用电器纸基覆铜板，35um为主。



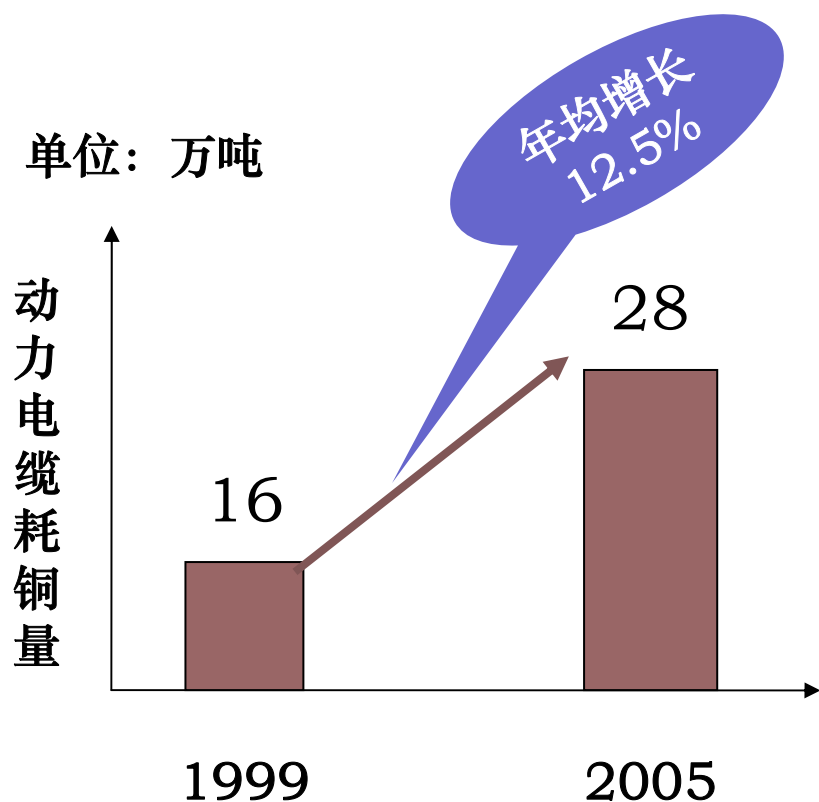
建筑行业（装饰装潢用铜）

1. 耐腐蚀性能好，易加工，有美丽光泽，适合做房屋装修。
2. 欧洲采用铜板制作屋顶和屋檐有很长传统。
3. 现代建筑甚至住宅的装潢中铜材的应用越来越广泛。
4. 屋顶的铜板，德国人年均消费0.8公斤，美国0.2公斤。

我国如达到美国人均装饰耗铜量，每年装饰铜板需求26万吨；达到德国标准，每年耗铜104万吨。



建筑行业（动力电缆）

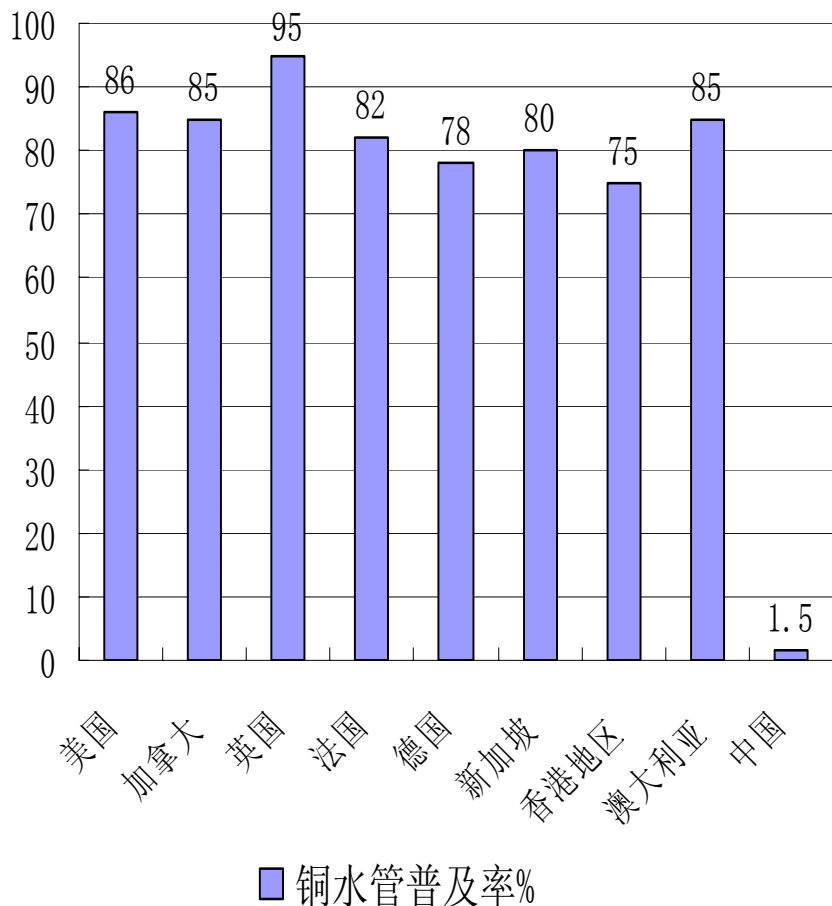


➤ 目前，我国住宅电气线路设计容量仅为日本22%，香港18%。

➤ 新国标“住宅设施规范”，明确规定配电线路电线采用铜导体，套住宅进户铜线截面不小于 10 (mm)^2 ；分支回路铜线截面不小于 2.5 (mm)^2 。



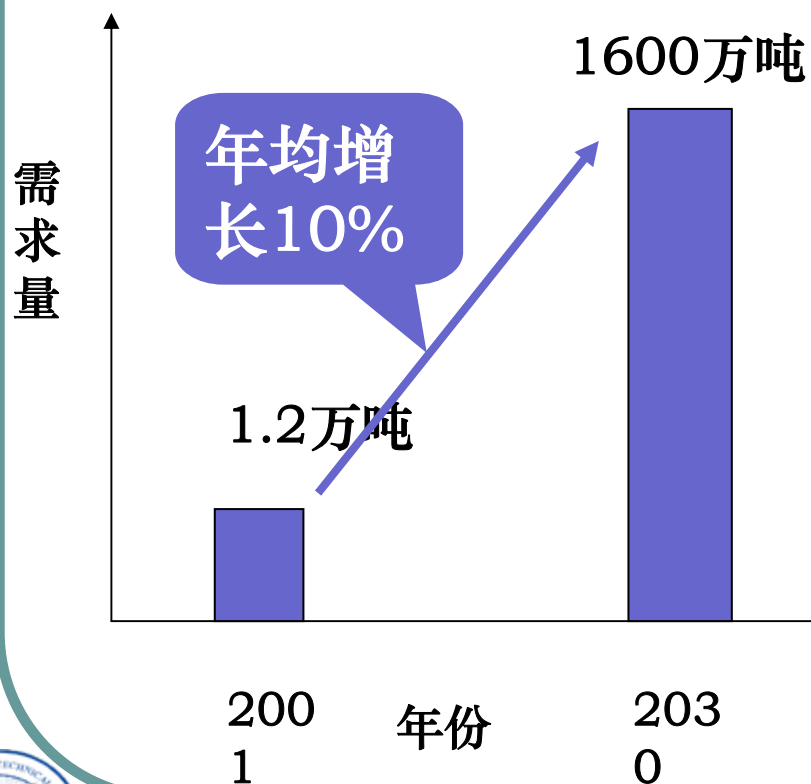
建筑行业（铜水管）



- 发达国家建筑领域1998年建筑用铜高达90万吨。
- 随我国人民生活水平提高，饮用水要求清洁、纯净、无二次污染。
- 上海市、深圳市铜水管普及率已达到5%。



建筑行业（铜水管）



➤ 1999年12月建设部等四部委发文禁止镀锌钢管用于室内供水管道，建议使用包括铜管的其他管材，防止饮用水的二次污染。

➤ 我国水资源严重不足的大中城市有300个，随国家对水资源使用管理的加强，有利于铜水管道推广应用。

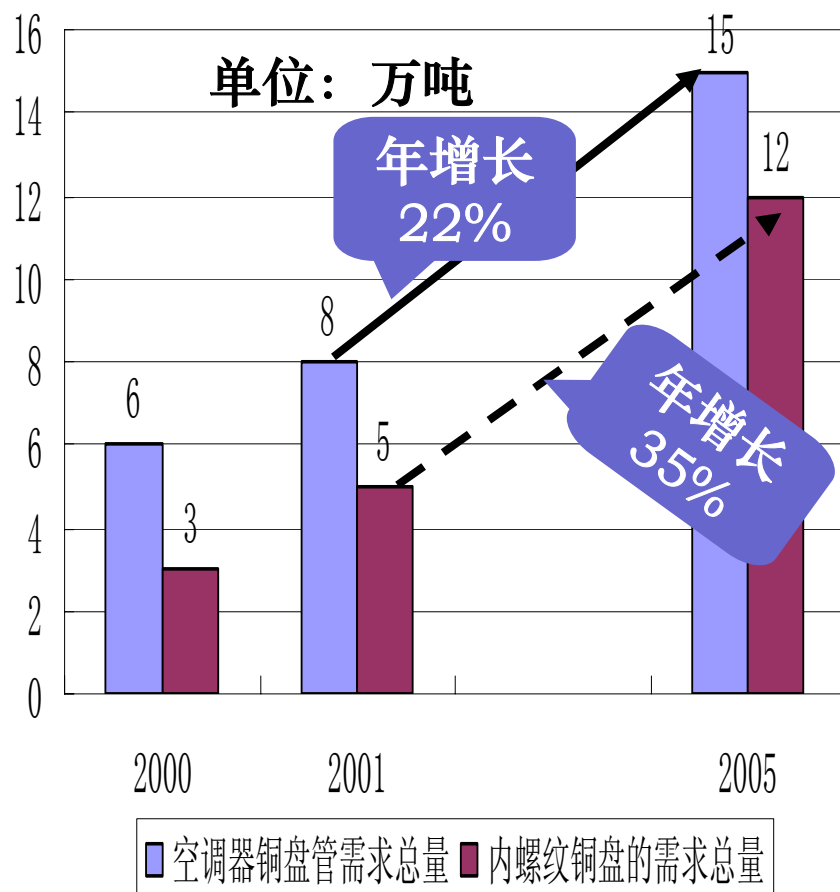


家用电器（空调铜管）

- 家用电器行业是铜加工材的一个主要消费行业，空调、冰箱和他各种家用电器上都需要用到相当的铜管、铜线等产品。
- 家电行业的迅速增长，将导致铜线、漆包线等产品的需求量迅速增加。
- 空调、冰箱需求量的迅速增长也将引起空调管、冷凝管需求量的增加。



家用电器（空调铜管）



➤内螺纹铜管与光亮铜管相比，内表面面积增加2~3倍，热效率提高20~30%，可节能15%。

➤2000年内螺纹铜盘管用量占铜管使用量的一半；2005年达80%。



铜合金有较大的开发价值产品

铜板材

主要是用于家庭装饰装潢。

铜带材

可以分为三类：电子行业的铜框架材料，市场需求量大；变压器用铜带，附加价值高；水箱用铜带使用比例将逐渐下降。

铜线缆材

城镇电网建设和改造、以及家庭动力用电缆，市场需求量非常大。

铜箔材

需求量增长迅速，低档铜箔的需求趋缓，高档铜箔增长迅速。

铜管材

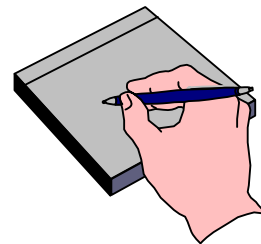
增长迅速的主要有两类：铜水管和空调制冷用铜管。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

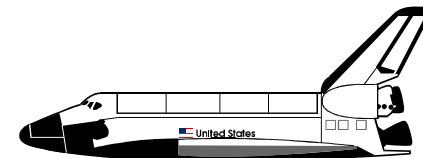
陈铮



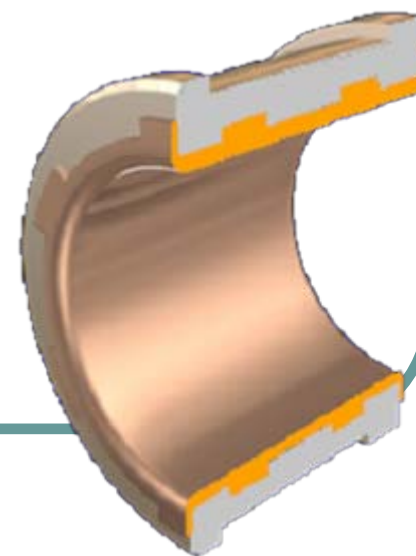
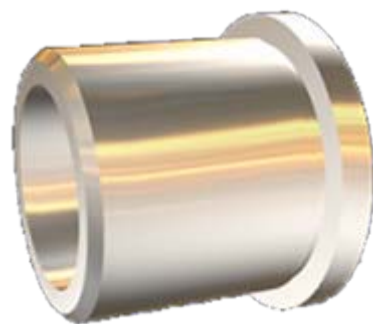
谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !





第七章 轴承合金



轴承合金

轴承合金：制造滑动轴承中轴瓦及内衬。按化学成分分为锡基、铅基、铝基、铜基、铁基等轴承合金。

性能要求：

1. 足够的强度和硬度
2. 塑性和韧性好
3. 与轴之间有良好的磨合能力及较小的摩擦系数
4. 良好的导热性和抗蚀性
5. 良好的工艺性、价格低廉



常用轴承材料

滑动轴承材料

金属材料

轴承合金

铜合金

铝基轴承合金

铸铁

多孔质金属材料

非金属材料

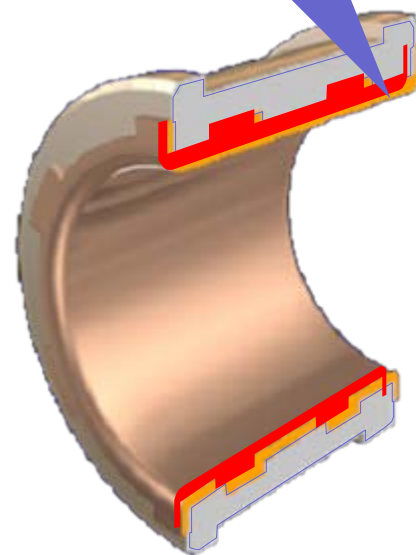
工程塑料

碳—石墨

橡胶

木材

轴承衬



耐磨机理

软基体+硬质点：硬质点起支撑作用。

硬基体+软质点：承载能力大、磨合能力差。

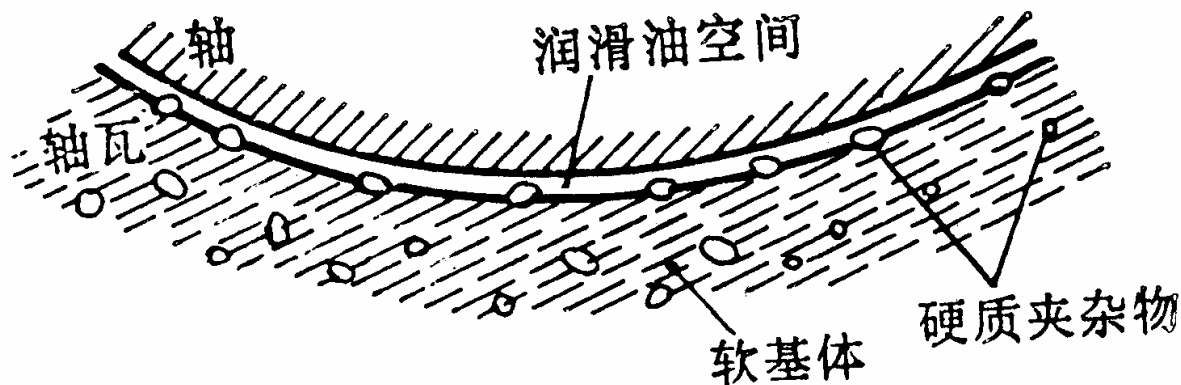


图 9-14 轴承合金结构示意图

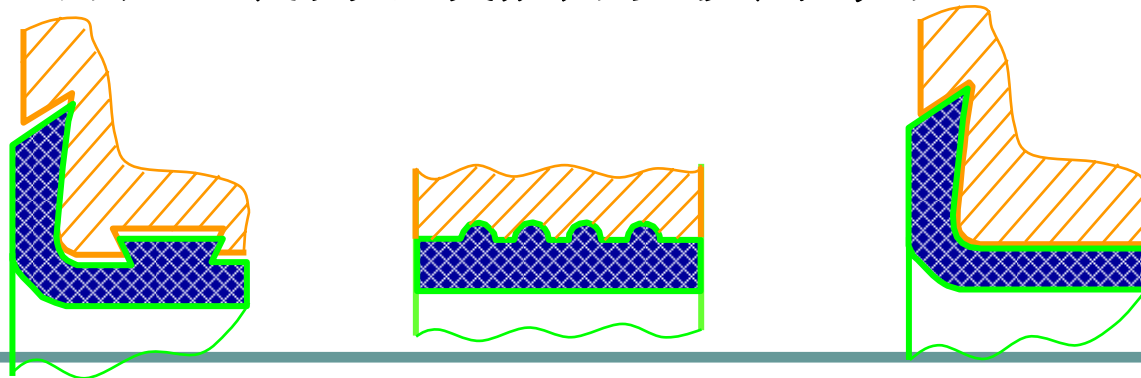


锡基和铅基轴承合金

属于**软基体加硬质点型**的合金，熔点较低，工作温度 $t < 120^{\circ}\text{C}$ 。

f 小，抗胶合性能好、对油的吸附性强、耐腐蚀性好、容易跑合、常用于高速、重载的轴承。

强度较低，常采用离心浇注法，镶铸在低碳钢轴瓦上，形成一层内衬，以提高承载能力及使用寿命。



锡基和铅基轴承合金的表示方法

锡基和铅基轴承合金又称为**巴氏合金**，代号用ZCh+基本元素符号（Sn或Pb）+主加元素符号+主加及辅加元素的平均质量分数（ $w \times 100$ ）表示。

如 ZChSnSb11-6 表示含 $w_{\text{Sb}}11\%$ 、 $w_{\text{Cu}}6\%$ 、余量为锡，ZChPbSb16-16-2表示含 $w_{\text{Sb}}16\%$ 、 $w_{\text{Sn}}16\%$ 、 $w_{\text{Cu}}2\%$ 、余量为铅。



锡基轴承合金

锡基轴承合金是以Sn为主并加入少量Sb、Cu等元素，具有较高的耐磨性、导热性、嵌藏性和耐蚀性，浇注性好，摩擦系数小，疲劳极限较低，工作温度不超过150℃，价格高。

广泛应用于重型动力机械，如汽车发动机、气体压缩机、涡轮机、内燃机的轴承和轴瓦。



铅基轴承合金

铅基轴承合金的硬度、强度、韧性、导热性、耐蚀性都比锡基轴承合金低，但摩擦系数较大，高温强度较好，价格较便宜。

广泛用于制造承受低、中载荷的轴承，如汽车、拖拉机曲轴、连杆轴承。



铜基轴承合金

青铜强度高、承载能力大、耐磨性和导热性优,工作温度达250 ℃。可单独制成轴瓦,也可作为轴承衬浇注在钢或铸铁轴瓦上。可塑性差、不易跑合、与之相配的轴径必须淬硬。

ZCuSn10P1、ZCuSn5Pb5Zn5等锡青铜,适于制造中速、中载下工作的轴承,如电动机、泵上的轴承;

ZCuPb30等铅青铜适于制造高速、重载下工作的轴承,如高速柴油机、汽轮机上的轴承。



铜基轴承合金

铜基轴承合金价较高，有被新型滑动轴承合金取代的趋势。

锡青铜 → 中速重载

铅青铜 → 中速中载

铝青铜 → 低速重载



铝基轴承合金

铝基轴承合金的密度小，导热性好，耐磨性和疲劳极限高，价格便宜，膨胀系数较大，抗咬合性低于巴氏合金。

广泛使用的铝基轴承合金有**铝锑镁轴承合金**和**高锡铝轴承合金**，常与08钢作衬背制成双金属轴承。

铝锑镁合金为 $w_{\text{Sb}} 3.5 \sim 5\%$ 、 $w_{\text{Mg}} 0.3 \sim 0.7\%$ 的铝合金，有较高的疲劳极限，适用于制造高速、载荷不超过 20MPa、滑动速度不大于 10m/s 的柴油机轴承。



铝基轴承合金（高锡铝）

该合金为 $w_{\text{Sn}} 5 \sim 40\%$ 、 $w_{\text{Cu}} 0.8 \sim 1.2\%$ 的铝合金， $w_{\text{Sn}} 17.5 \sim 22.5\%$ 合金最常用。

有较高的疲劳极限，良好的耐磨性、耐热性和耐蚀性，是应用最广泛的铝基轴承合金，适用于制造高速、重载下工作的轴承，如汽车、拖拉机、内燃机轴承。



轴承合金的牌号

表 9-7 几种轴承合金的牌号、成分、性能及用途

类别	牌 号	化 学 成 分 (%)					机 械 性 能			用 途
		Sb	Sn	Pb	Cu	其 他	σ_b (N/mm ²)	δ (%)	HB	
锡基	ZChSnSb11-6	10~12	余量		5.5~6.5		90	6	30	2000马力以上高速汽轮机、500马力涡轮机、高速内燃机轴承
	ZChSnSb83-	7.25~8.25	余量		2.3~3.5		80	10.6	24	大型机械轴承、轴套
铅基	ZChPbSb16-16-2	15.0~17.0	15.0~17.0	余量	1.5~2.0		78	0.2	30	汽车、轮船、发动机等轻载荷轴承
	ZChPbSn2-0.5-0.5		1.5~2.5	余量	Ca: 0.35~0.55	Mg: 0.04~0.09 Na: 0.25~0.5	93	8.1	18	机车车辆、拖拉机轴承
铜基	ZCuPb30			30	余量		60	4	25	高速高压航空发动机、高压柴油机轴承
	ZCuSn10Pb1		9.0~11.0		余量	P: 0.6~1.2	250	5	90	高速高载柴油机轴承



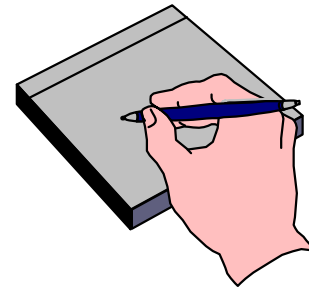
多孔质金属材料

含油轴承： 用粉末冶金法制作的轴承，具有多孔组织，可存储润滑油。可用于加油不方便场合。



Acknowledgements

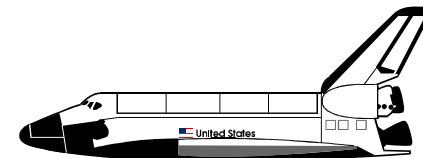
Some part of this presentation include the works of many colleagues, collaborators without explicit notification in the context. Hereby gratefully acknowledged.



谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !





第八章 稀土材料



超高压力、超高温状態で窒素等の不純物を混ぜて合成した
カラー・ダイヤモンド結晶（無機材質研究所）





第一节 资源



稀土元素

周期表**第三副族中原子序数从57至71的15个镧系元素**，即，镧(57)、铈(58)、镨(59)、钕(60)、钐(61)、铕(62)、钆(63)、铽(64)、镱(65)、镥(66)、铪(67)、铌(68)、钼(69)、铪(70)、铪(71)，再加上与其电子结构和化学性质相近的**钪(21)和钇(39)**，共计17个元素。

镧系元素原子的价层电子构型和性质从La到Yb的价层电子用 $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 表示。



稀土的分类

依据其化学性质的差异和分离工艺的要求，分为轻、重两组，或者轻、中、重三组。

两组的分法以钪为界，钪之前的8个元素为轻稀土元素，钪以后的7个元素和钇共8个元素称为重稀土元素。

轻、中、重三组稀土的分类法没有一定规定，通常把钐、铈、钆三个元素称为中稀土元素。



镧系收缩

镧系内原子半径呈缓慢减小的趋势，多数相邻元素原子半径之差只有1pm左右。

随原子序数的增加镧系元素的原子半径虽然只是缓慢得减小，但是经过从La到Yb的14种元素的原子半径递减的积累却减小了约14pm之多，从而造成了镧系后边Lu，Hf和Ta的原子半径和同族的Y，Zr和Nb的原子半径极为接近的事实。此种效果即为镧系收缩效应。

在镧系收缩中，离子半径的收缩要比原子半径的收缩显著得多。



镧系元素单质的化学性质

无论在酸性还是在碱性溶液中，都是很活泼的金属，较强的还原剂，还原剂能力仅仅次于碱金属而和镁接近，远比铝和锌强，金属单质保存时均在表面涂蜡，以避免表面氧化，甚至燃烧。

由于稀土金属之间的性质极为相似，因此造成元素分离的困难



特征氧化值和离子的颜色

特征氧化值是+3。 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 的4f亚层的电子构型分别为 $4f^04f^74f^{14}$ ，比较稳定。

离子的颜色： Ln^{3+} 在水溶液中大都具有颜色。f区元素的离子产生颜色的原因，从结构来看是有f—f跃迁而引起的。



我国稀土资源

“中东有石油、中国有稀土”。我国稀土资源总储量占世界稀土储量43%，17个稀土元素品种齐全。

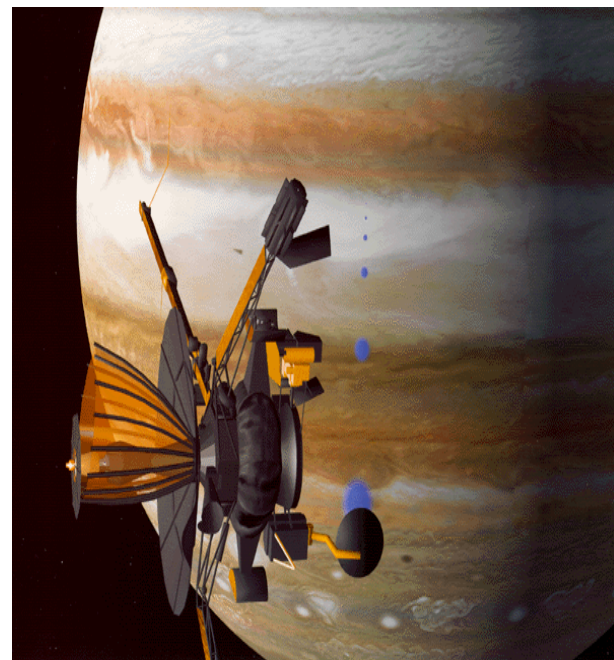
储量、矿产、冶炼和加工产品产量以及出口均居世界第一，消费量次于美国，居世界第二。

我国稀土资源采用不同的选冶、分离、提纯工艺，生产各具特色，又可以互补的稀土产品。



我国稀土资源

我国的稀土工业是能与西欧、日本、美国等发达国家和地区相抗衡的优势产业之一，唯一能够大量供应各种不同品种、品级稀土产品的国家，产量和供应量均达到世界消费总量的65%。

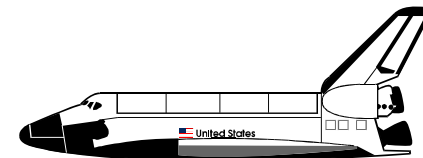


我国稀土资源

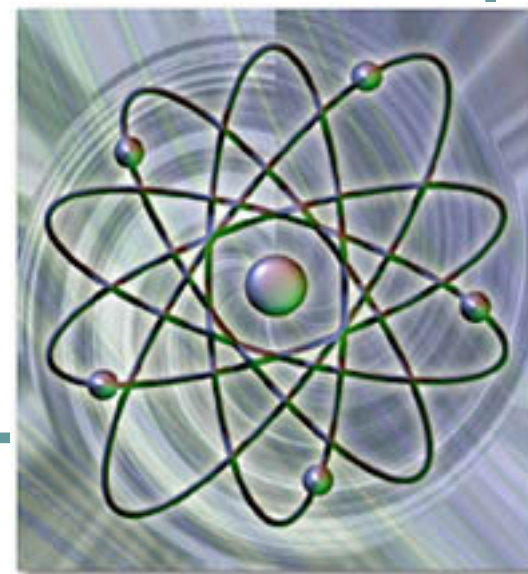
北方是轻稀土资源，主要含镧、铈、镨、钕和少量钐、铕、钆等元素，

南方 (主要含钐、铕、钆、铽、镝、钕、铒、铕、镱、镨、钇和镧、钕等元素)为主的中重稀土生产体系。





第二节 稀土在金属材料中的应用



稀土材料的开发与应用

传统材料的开发应用，如冶金、机械、石油、化工、玻璃、陶瓷等，其用量稳步增长；

高新技术功能材料：稀土永磁材料，稀土荧光材料，精密陶瓷，高级合金，稀土贮氢电池，磁光材料和超磁致伸缩材料等，以年均40.8%增长率递增。

稀土在农业和轻纺业等领域的应用发展较快。



钢和铸铁中的稀土添加剂

稀土金属与钢中杂质氧、硫、磷、砷、锑等有很强的亲合力，将其加到钢液中能生成相应的高熔点化合物浮渣，净化钢液，细化晶粒，改变钢中夹杂物的分布和形态，起到微合金化的作用，提高抗疲劳、抗氧化性能和耐蚀、耐磨性等。

稀土为25%的稀土硅铁合金为孕育剂，含稀土6~10%的稀土镁硅铁合金为球化剂，球墨铸铁一直是我国稀土的应用领域。



铝和铝合金中的稀土添加剂

稀土与溶解于铝液中的硅作用后呈硅化物形式析出于晶界，不仅提高铝电线电缆的导电性，还细化了晶粒，强化了基体，提高了强度，改善了加工性能。

我国铝电线电缆的导电性能略高于国际电工委员会标准，强度提高20%，耐磨性高出10倍。



镁合金和锌合金中的稀土添加剂

镁合金中添加适量的稀土金属增加流动性，降低微孔率，提高气密性，显著改善热裂和疏松，使合金在200-300℃仍有高强度和蠕变性能。

Zn—Al—Mg—RE热镀合金性能优越，均匀度提高26-38%，厚度减少约31%，降低锌耗20%，耐蚀性提高2倍左右。

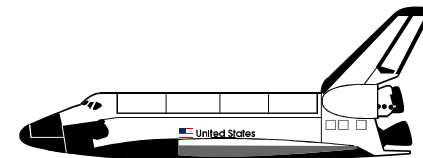


稀土冶金添加剂

稀土和铜、镍、钛、钨和铬等组成相应的合金材料。稀土金属在有色金属及其合金中的应用潜力很大，添加量一般少于0.5%，起净化、调质、细化晶粒、提高再结晶温度的作用，显著改善铸造合金加工性能。

能显著提高变形合金的热加工性，提高镍钴基耐热合金抗氧化和高温耐腐蚀的能力，改善超硬合金的韧性和耐磨性。





第三节 稀土在非金属中的应用



在玻璃陶瓷中的应用

镧玻璃具有高折射、低色散功能，广泛用作各种透镜和高级照相机、摄像机镜头材料，镧、铒等用作高级光学纤维材料制造，铈用作防辐射玻璃，钕玻璃是很好的激光材料，钇铝石榴石是应用最广泛的激光材料。

稀土抛光粉是传统的稀土产品，主要进行电视机玻壳和平板玻璃的抛光。当氧化铈含量达到90%左右，可用于光学玻璃的抛光。



在玻璃陶瓷中的应用

约有60多种添加稀土氧化物的光学玻璃（占光学玻璃总数的约6%），主要是添加20—45%纯氧化镧生产镧玻璃，还出现添加氧化钇或氧化钕的稀土光学玻璃。

稀土在玻璃工业中作为脱色剂，将二价铁氧化为三价铁，提高透光率。有的稀土离子具有颜色，加到玻璃中可生产多种有色玻璃。在彩电玻壳玻璃中，添加少量的二氧化铈可以防X射线辐射，保护显象管不变色，添加氧化钕，可消除红色光的色散，增加图像的清晰度。

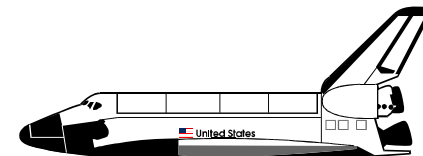


在玻璃陶瓷中的应用

稀土陶瓷材料主要是**硅酸锆基的稀土陶瓷颜料**，如**锆黄、锆绿**等，色度纯正，淡雅美观。

功能陶瓷：添加氧化钹的稀土改性压电陶瓷，可提高密度，增强压电效应；固体电解质陶瓷传感器中添加氧化钇不仅稳定了氧化锆的立方晶型，而且比全稳定的氧化锆抗热震性要好，可用于高温下测定气氛的氧含量；加氧化钹的稀土陶瓷电容已成为电子电器中的基本元件；加入氧化镧可使电容器寿命增加几倍。





第四节 稀土在农业中的应用



稀土农作物的助长剂

合理施用稀土可使粮食作物增产8-10%；经济作物增产15-30%；可使糖料作物含糖量增长0.5-1%；使农作物增强抗旱、抗涝和抗倒伏能力。

目前稀土农用已成为中国继冶金机械、石油化工之后的第三大领域，占我国稀土消费总量的20%。



稀土复合肥

稀土在改造小化肥中的应用，以碳铵为载体的**稀土复合肥**，肥效与等量尿素相当，与不含稀土的等成份复合肥相比，可使粮食作物、经济作物大幅增产，而售价仅为尿素的60-80%。

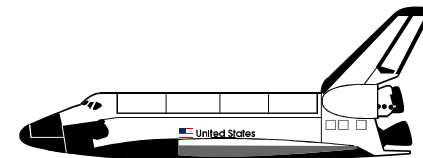


稀土催化剂

稀土催化裂化催化剂，加稀土的硅铝酸盐分子筛裂化催化剂是一种高活性、高选择性和高稳定性催化剂，广泛用于炼油业中，提高催化裂化装置能力20-30%，提高汽油等轻质油产率5%。

稀土汽车尾气净化催化剂，稀土催化净化剂对CO、HC具有良好的催化净化效果，热稳定性好，抗铝硫中毒能力强，美国尾气净化的二氧化铈年用量近万吨。





第五节 稀土高科技材料



(1) 稀土磁性材料

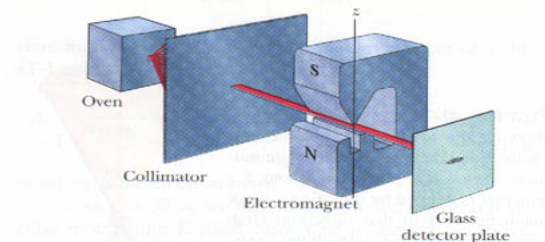
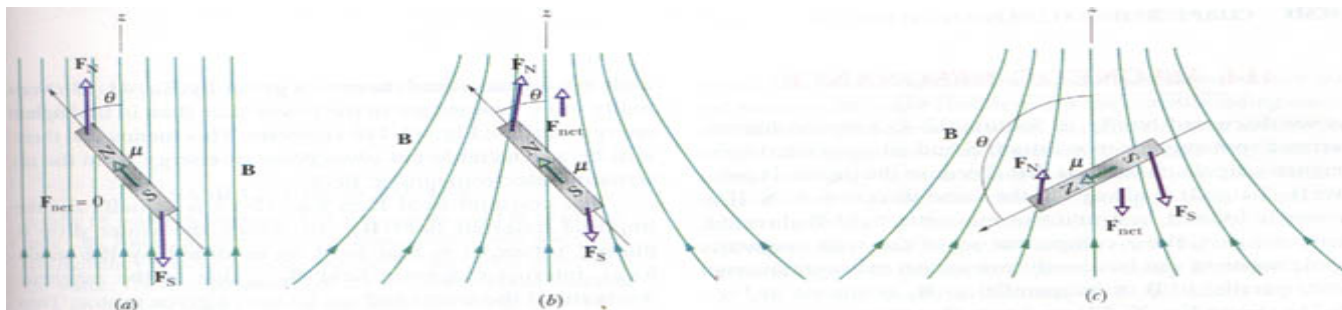


FIGURE 41-8 The apparatus used by Stern and Gerlach in 1922 to demonstrate space quantization. The entire apparatus is contained in an evacuated enclosure.

铁氧体永磁、铝钴镍永磁体和稀土永磁体，剩磁、矫顽力和磁能级都高，加之退磁曲线呈直线特性，成为永磁体中的最好材料。

在信息存贮领域中用来制造磁光盘的非晶态—过渡金属 (RE—TM) 合金薄膜材料已商品化，常用的稀土为铽、钕、镝，过渡族金属是铁、钴。



(2) 稀土储氢材料

稀土与镍的金属间化合物是优良的吸氢材料，可将氢以固态形式加以吸收、贮存和运输，贮存密度大于液氢，体积只是普通贮氢钢瓶的 $1/6$ 。

还用作氢的提纯、分离和回收，用于制冷和热泵材料，最成功的是制造二次电池，即金属氢化物电池。



(3) 稀土荧光、发光材料

灯用稀土荧光材料，稀土荧光粉节能灯具有光效高，光色好、寿命长等特点。与白炽灯相比，三基色稀土节能灯可节电75-80%，且光色柔和，能客观反映被照物体的本色。

显示用稀土发光材料，用于彩色电视、雷达、计算机示波器等各类荧光屏上，其中彩色电视用阴极射线发光材料和计算机用各种发光材料发展最快。



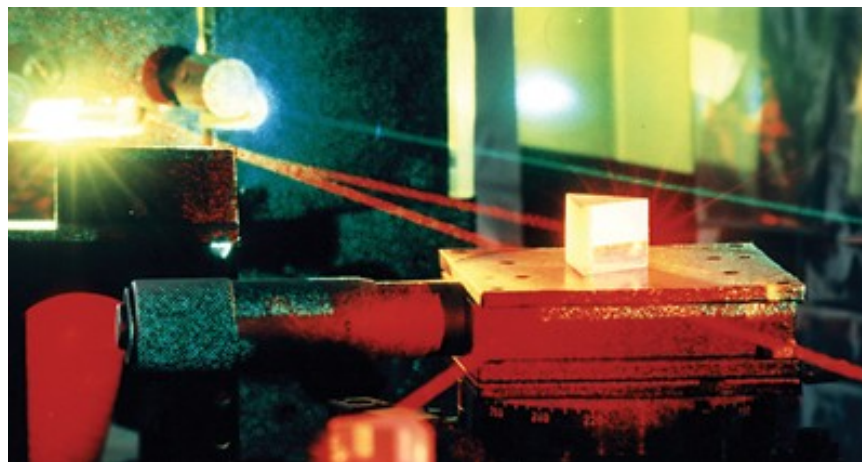
(3) 稀土荧光、发光材料

稀土卤化物灯是新一代高新节能光源。将稀土卤化物（碘化物或溴化物）加到高压汞灯中，当放电管壁工作温度高达900-1300K时，稀土卤化物被蒸发，向电弧中心扩散，电弧中心温度为4 000-6 000K，使卤化物分解为稀土原子和卤素原子，稀土原子参与放电的同时被激发辐射出特征谱线而发光，镝、铒、钬、钕卤化物是主要的稀土发光材料。



(3) 稀土荧光、发光材料

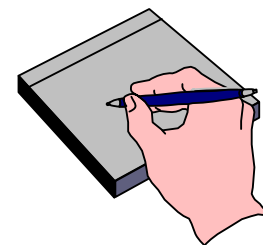
光电子信息用发光材料，等离子平板显示用发光材料，长、短余辉荧光材料，电致发光材料，光转换材料和光电子转移发光材料，涉及高新技术领域。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

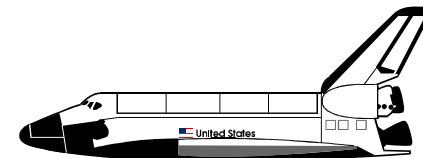
陈铮



谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !

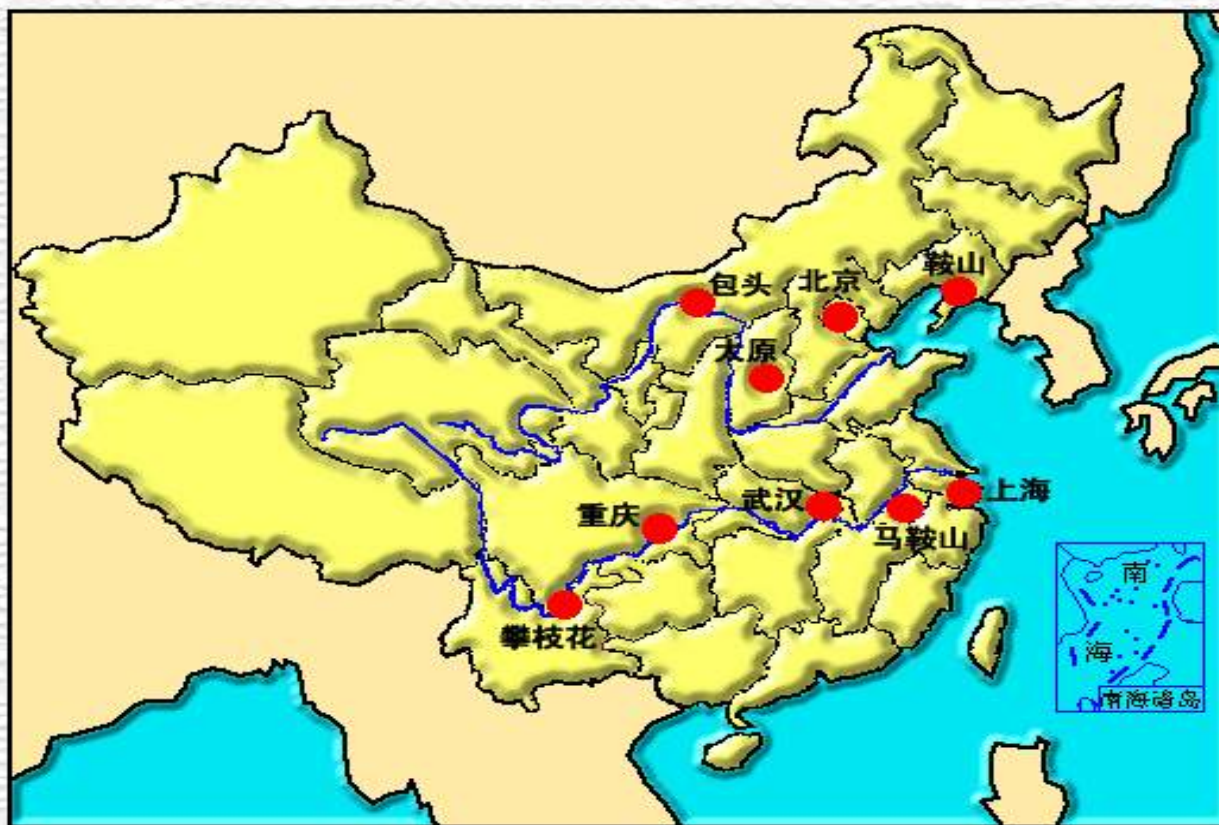




第九章 合金钢



中国大型钢铁企业



中国大型钢铁基地分布图



钢铁产业发展政策

- 钢铁工业是国民经济的重要基础产业，我国已成为世界上最大的钢铁生产和消费国，促进钢铁工业结构调整、产业升级和提高国际竞争力等，实现钢铁大国向钢铁强国转变。
- 到2010年，国内排名前十名的钢铁企业钢产量占全国比重要达到50%以上，2020年力争达到70%以上。
- 发展重心逐渐向沿海地区转移。



钢铁产业

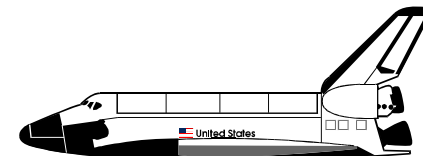
- 还需要进口冷轧薄板、镀锌板、不锈钢板、冷轧硅钢片等高附加值板带材产品。
- 轴承钢、模具钢、齿轮钢等使用寿命与国外先进水平还有很大的差距。
- 国外已停止使用的二级螺纹钢还大量使用，三级螺纹钢比例只有12%左右。
- 高层建筑抗震耐火钢、0.23毫米高牌号冷轧取向硅钢片、30万千瓦以上电站锅炉用钢、高等级轿车面板等钢材品种还不能生产或生产能力不足。



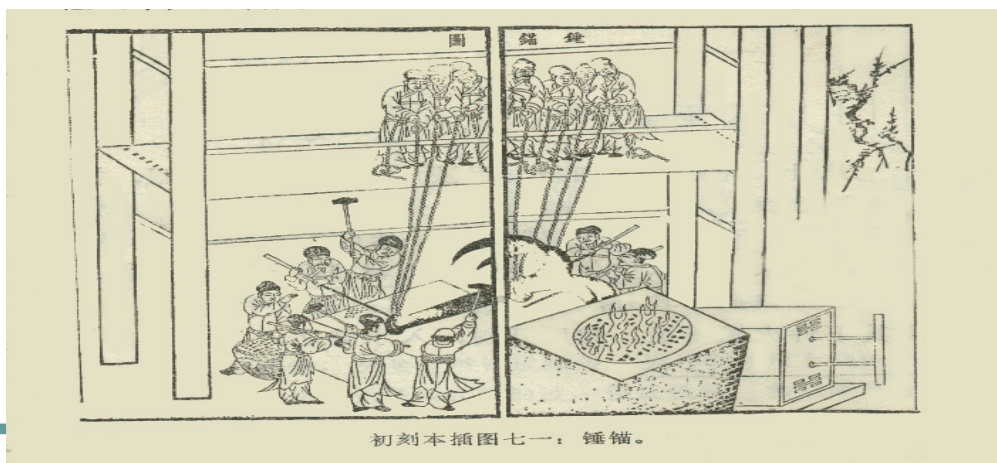
钢产量

- 2004年，米塔尔钢铁公司钢产量5800万吨；阿塞勒集团钢产量达到4690万吨，日本新日铁集团、JFE钢铁公司和韩国浦项集团的钢产量都超过3100万吨。
- 宝钢集团钢产量2141.20万吨，只占全国7.86%，世界排名第五位。





第一节 铁合金及炼铁、炼钢



铁合金

铁合金

生 铁
碳2~4.3%

硅/锰/硫/磷(较多)
质硬而脆、无韧性
可铸不可锻

钢
碳0.03~2%

硅、锰、硫、磷(少量)
硬、韧性大、塑性
可铸、可锻、可压延

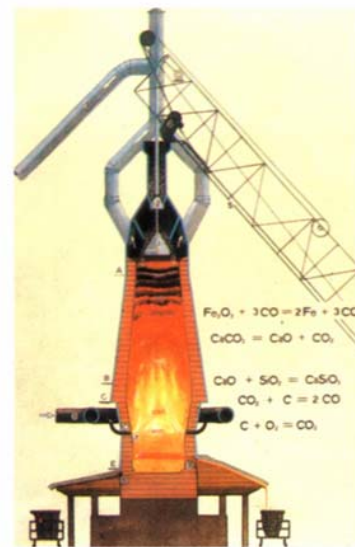


图 1-3-38 高炉操作示意图



铁合金

铁合金

生铁

炼钢生铁(白口铁)	碳以碳化铁的形式	炼钢
铸造生铁(灰口铁)	碳以片状石墨状态	铸件
球墨铸铁	碳为球形石墨	代替部分钢用于铸造
合金生铁	有硅锰或其它元素	炼钢脱氧剂

钢

碳素钢

低碳钢	碳低于0.3%	机器零件管子
中碳钢	碳0.3 ~ 0.6%	机器零件管子
中碳钢	碳 0.6%以上	刀具、量具、模具

合金钢

低合金钢	合金元素低于5 %
中合金钢	合金元素5 ~ 10%
中合金钢	合金元素10%以上

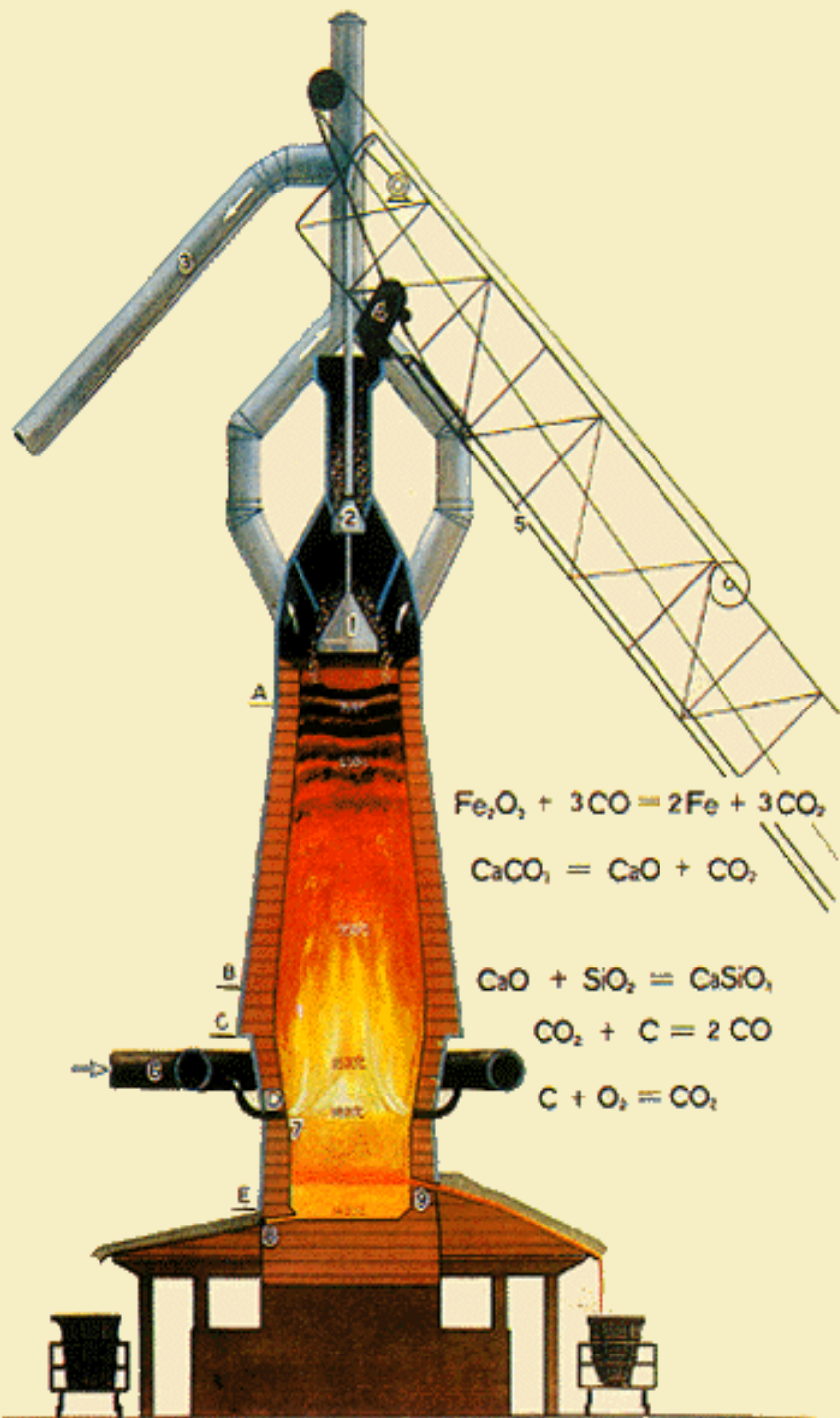


二、炼铁、炼钢

	炼铁	炼钢
原料	铁矿石、焦炭、石灰石、空气	生铁、氧化剂、生石灰、脱氧剂
原理	在高温下，用还原剂将铁从铁矿石中还原出来	高温下，用氧化剂把生铁中的杂质氧化除去
设备	炼铁高炉	炼钢转炉
化学反应	$\begin{aligned} \text{C} + \text{O}_2 &= \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2 + \text{C} &= 2\text{CO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} &= 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 \\ \text{CaCO}_3 &= \text{CaO} + \text{CO}_2 \\ \text{CaO} + \text{SiO}_2 &= \text{CaSiO}_3 \end{aligned}$	$\begin{aligned} 2\text{Fe} + \text{O}_2 &= 2\text{FeO} \\ \text{FeO} + \text{C} &= \text{Fe} + \text{CO} \\ 2\text{FeO} + \text{Si} &= 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 \\ 2\text{FeO} + \text{Si} &= 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 \end{aligned}$



高炉构造及炉里的反应

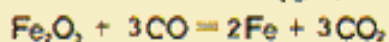


A. 炉喉 B. 炉身 C. 炉腰 D. 炉腹 E. 炉缸

1. 大料钟 2. 小料钟 3. 煤气导出管

4. 料车 5. 斜桥 6. 热风围管 7. 风口

8. 出铁口 9. 出渣口



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

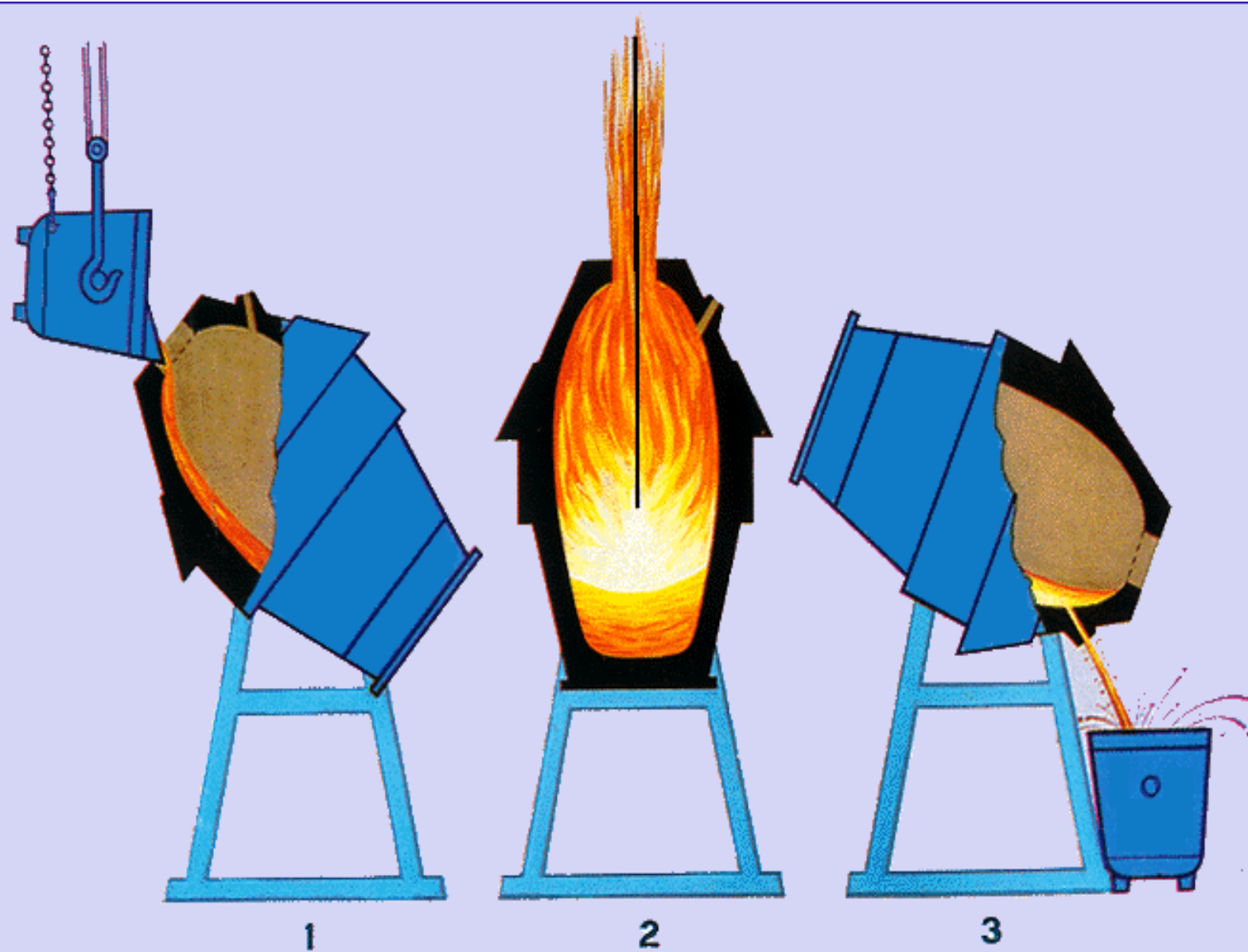
氧气顶吹转炉(1)

1. 氧气喷枪 2. 出钢口 3. 水箱 4. 烟罩

图示氧气顶吹转炉炼钢。它的特点是冶炼时不必另外加热，以铁水为主要炉料，吹入纯度大于99%的高压氧气流，适当加入废钢进行冶炼。氧气顶吹转炉外壳用钢板制成，内侧衬有耐火材料，炉口外沿装有冷却用水箱。转炉上方有可以升降的氧气喷枪。在回收煤气的转炉顶上，有可以升降的烟罩。

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13

氧气顶吹转炉 (2)



氧气顶吹转炉炼钢可以分成三个阶段：1. 装料：清除上一炉的炉渣，先装温度约 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的铁水，再装一定量的废钢，并加入适量的造渣材料。2. 吹炼：装料后，把炉子转到吹炼位置，降下喷枪吹氧，直到符合要求时，停止吹炼。3. 出钢：打开出钢口堵泥，把钢水倒入钢包。根据钢水含氧量和钢种要求，向钢包内加入锰铁、硅铁、铝锭等进行脱氧和调节成分。

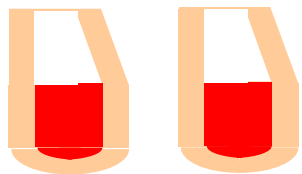
炼钢方法的发展演变

平炉1865年英国

生产率低，能源和耐火材料消耗高
电炉1900年

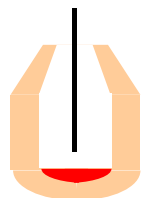


生产率低，能源和耐火材料消耗高
酸性转炉1860年 碱性转炉1879年英国



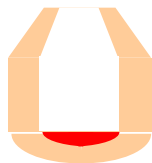
炉底寿命短
炉容小
钢水含氮高
喷溅
污染
废钢比低

LD转炉1948年奥地利



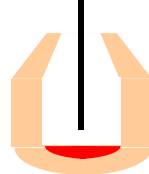
生产率高
含氮量低
污染低
喷溅
渣钢不平衡

OBM/Q-BOP1968年西德

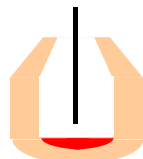


生产率高
N、P、S、C、O低
渣内FeO低
无喷溅
污染低
废钢比低
全低吹O₂+石灰粉

复合吹炼，用各种成分的惰性气体

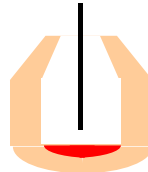


OBM/Q-BOP复合吹炼 1977
氧枪或侧吹喷嘴



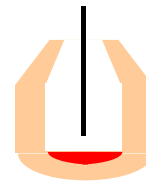
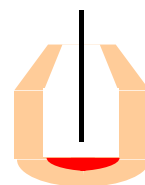
顶底复合吹氧+
石灰粉
二次燃烧
高废钢比

KMS转炉1978西德
KS转炉1981西德



顶底复合吹氧+
喷吹煤粉
废钢预热
喷石灰粉
二次燃烧
很高废钢比
大量高热值废气

全量铁水预处理 转炉高效冶炼



铁水Si<0.3%
顶吹弱供氧
底吹强搅拌
脱磷效率>90%
脱硫效率>60%
[C]>3.5%

吹炼时间<20min
少渣冶炼
顶底复吹变流量操作
无补炉作业，炉龄>10000炉
一座转炉生产体制



钢材品种基本介绍

◆**板材**：冷轧卷 冷轧板 热轧卷 热轧板 彩涂卷 彩涂板 中厚板

◆**涂镀**：热镀锌板卷 电镀锌板卷 热镀锡板卷 电镀锡板卷 镀铬板卷 塑料复合钢板卷 其它涂镀钢板卷 马口铁

◆**型材盘条**：螺纹钢 线材 圆钢 角钢 工字钢 扁钢 H型钢 钢轨 异型材 优质型材 其它型材



钢材品种基本介绍

◆**不锈钢**：不锈钢板 不锈钢卷 不锈钢管 不锈钢型材 不锈钢线材 不锈钢坯 不锈钢金属制品 其它不锈钢材

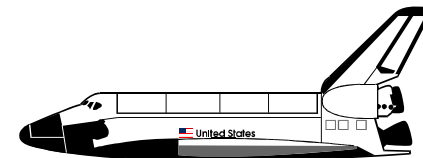
◆**管 材**：无缝钢管 焊接钢管

◆**钢 坯**：板坯 方坯 管坯

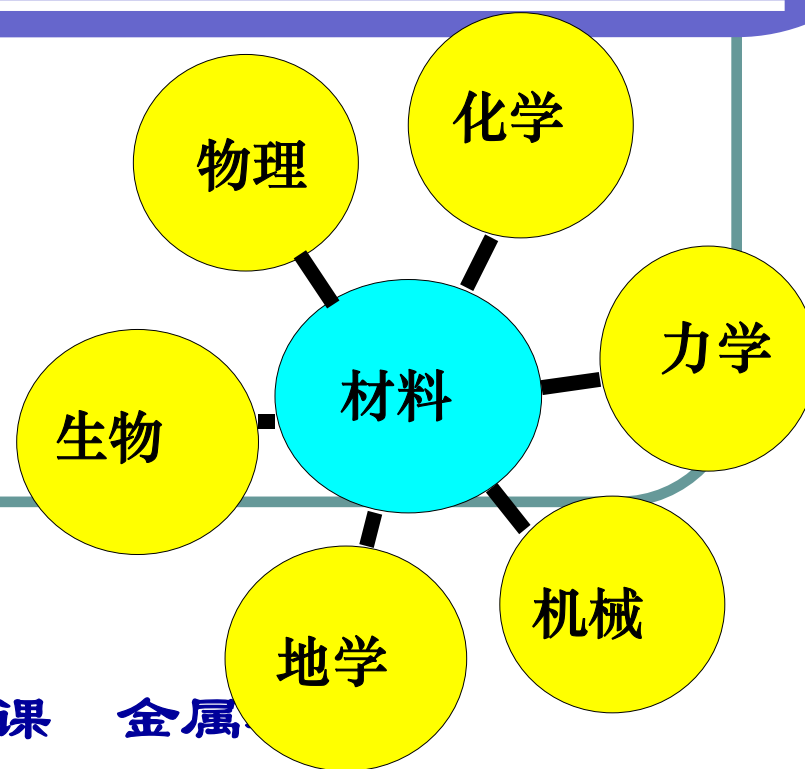
◆**铁 合 金**：硅铁 锰铁 钒铁 铬铁 钛铁

◆**其它钢材**：硅钢片 金属制品 其它

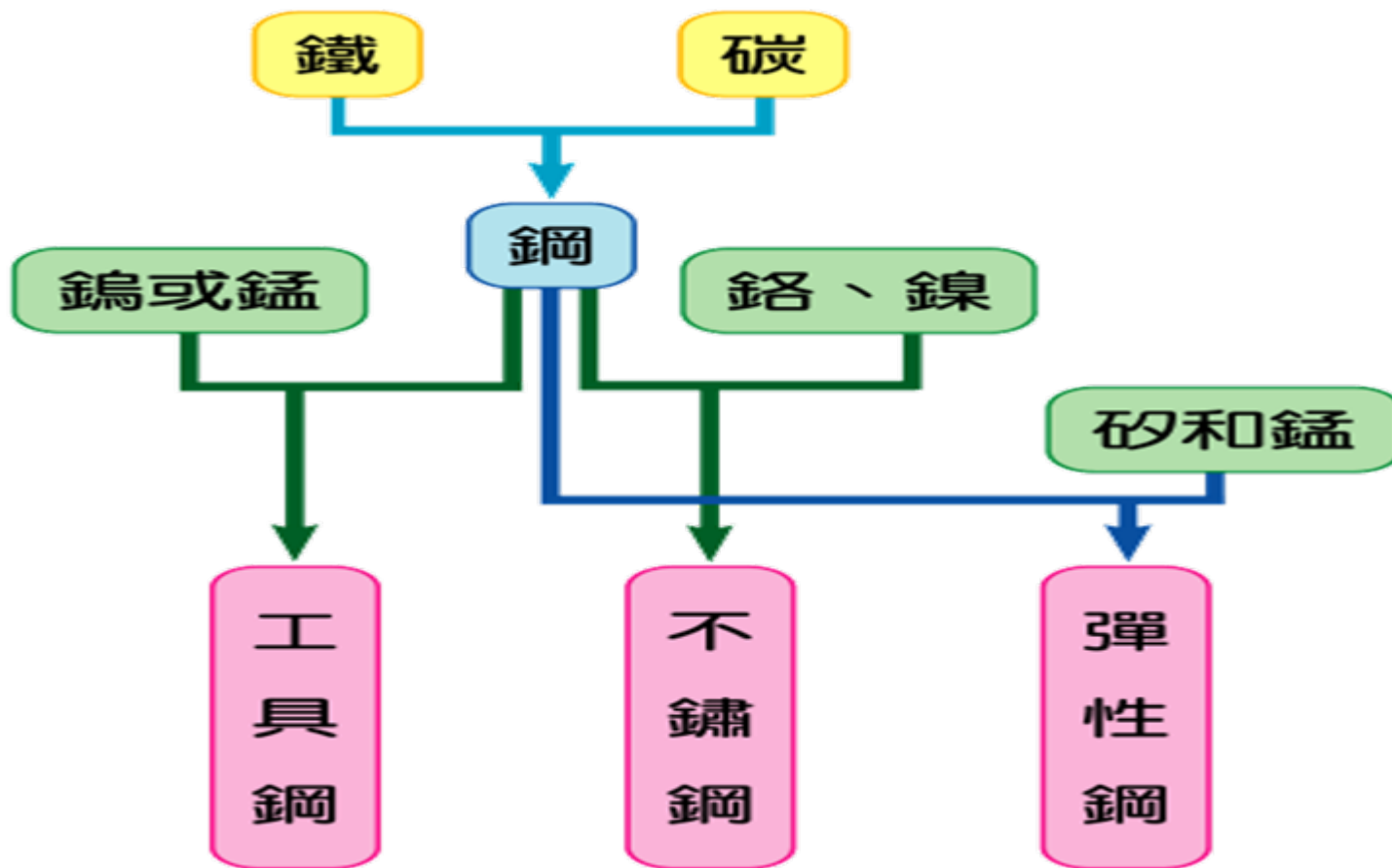




第二节 钢的合金化



钢的合金化



一、合金元素在钢中的分布

合金元素

溶解于固溶体中

溶于渗碳体中，形成合金渗碳体或单独与碳、氮等作用形成碳、氮化合物；

形成金属间化合物

形成氧化物、硫化物等夹杂物；

以纯金属相存在，如Cu、Pb等



合金元素对钢中的基本相的影响

合金元素

与碳结合
的倾向

非碳化物形成元素 (CO、Ni、Si、Cu、B等)

碳化物形成元素 (Ti、V、W、Mo、Cr、Mn等)

在钢中的
存在形式

溶解于钢中的基本相 (铁素体、奥氏体和渗碳体)

形成特殊碳化物 (如VC、TiC、Cr₂₃C₆等)



合金元素与碳或铁的相互作用

合金元素

合金元素形成合金铁素体（或奥氏体）

非碳化物形成元素和大部分的锰基本上溶于铁素体（或奥氏体）中，产生固溶强化，使强度、硬度升高，塑性和韧性下降

合金元素形成合金碳化物

碳化物形成元素（除锰外）含量较低时，主要溶入 Fe_3C 中，提高渗碳体稳定性

强碳化物形成元素含量较高时，如Cr、Ti、V、W、Mo等，形成稳定性高的碳化物， Cr_23C_6 、WC、VC、TiC等，高熔点、高硬度，提高强度、硬度和耐磨性



合金元素与碳或铁的相互作用

合金元素

形成合金铁素体
(或合金奥氏体)

非碳化物形成元素 Ni、Si、Co、Al、Cu、N、P、S等，Cr、Ni、Mn含量少时塑性和韧性略有上升，Si、Mn、Ni的强化作用较大。

形成合金渗碳体

碳化物形成元素按形成碳化物稳定性程度，由弱到强排列顺序为：Fe、Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Zr、Ti等。



按形成碳化物的晶格类型分类

碳化物形成元素

第一类

当 $r_c/r_{Me} > 0.59$ 形成复杂结构碳化物，如 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_7C_3 、 Fe_3C 等。

第二类

当 $r_c/r_{Me} < 0.59$ ，形成简单结构碳化物间隙相，如Ti、VC为面心立方， W_2C 、 Mo_2C 为密排六方。硬度高、熔点高、稳定性高，加热时不易溶入奥氏体，阻止奥氏体晶粒长大，回火析出起二次硬化作用，提高热强性。



对奥氏体相区的影响

合金元素

扩大 γ 相
区元素

使A4点上升，A3点下降，奥氏体相区扩大，促进奥氏体形成，Ni、Mn、Co、C、N、Cu等

缩小 γ 相
区元素

使A4点下降；A3点上升，缩小 γ 相区，促进铁素体形成，Cr、V、Mo、W、Ti、Si、Al、P、B、Nb等



扩大 γ 相区元素

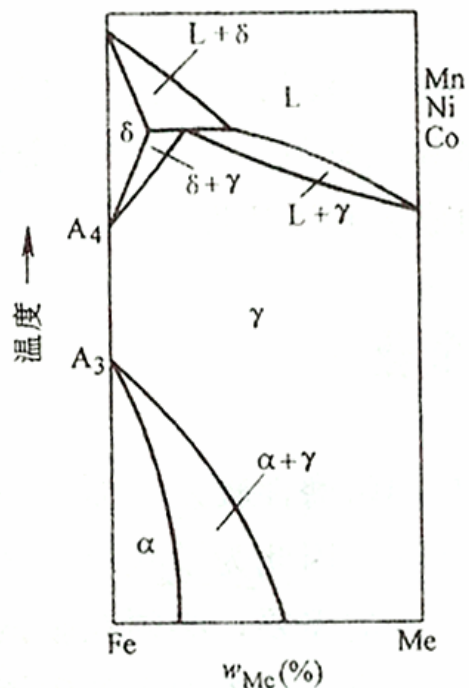


图 2-71 扩大 γ 区并与 γ -Fe 无限互溶的 Fe—Me 状态图

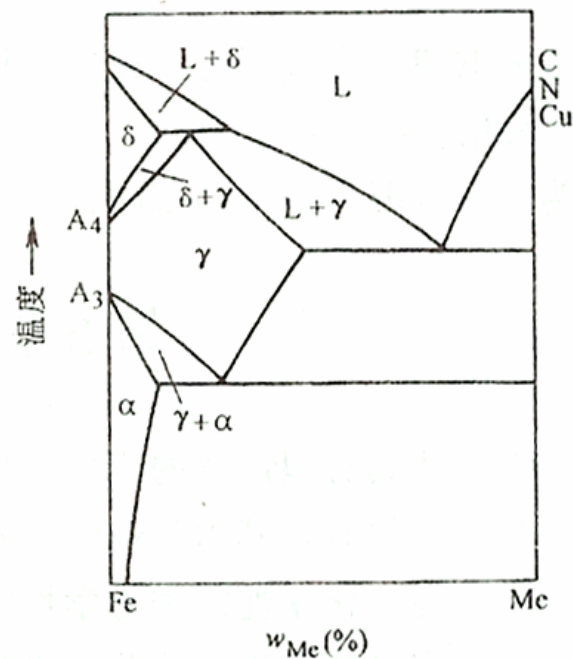


图 2-72 扩大 γ 区并与 γ -Fe 有限互溶的 Fe—Me 状态图



缩小 γ 相区元素

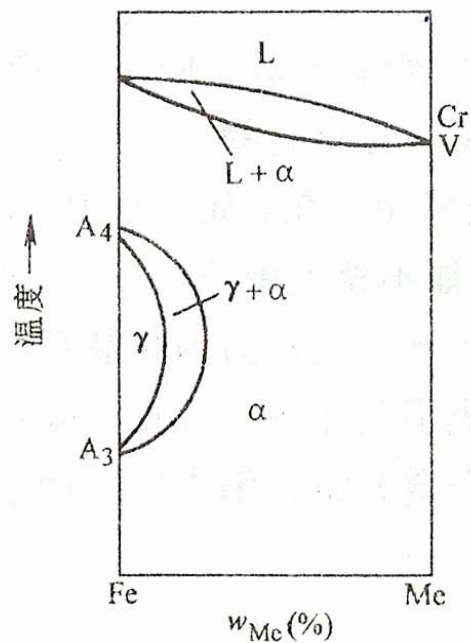


图 2-73 封闭 γ 区并与 α -Fe 无限互溶的 Fe—Me 状态图

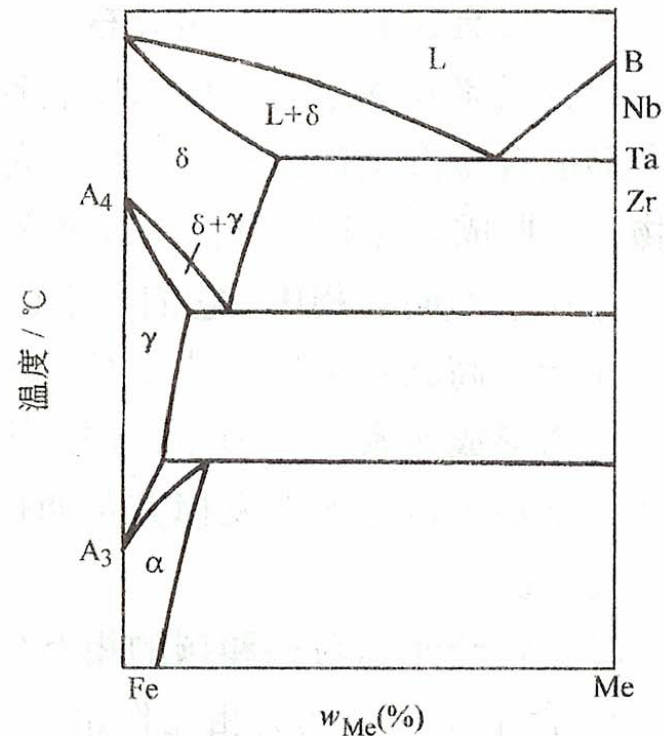


图 2-74 缩小 γ 区的 Fe—Me 状态图



对S、E点和A1、A3线的影响

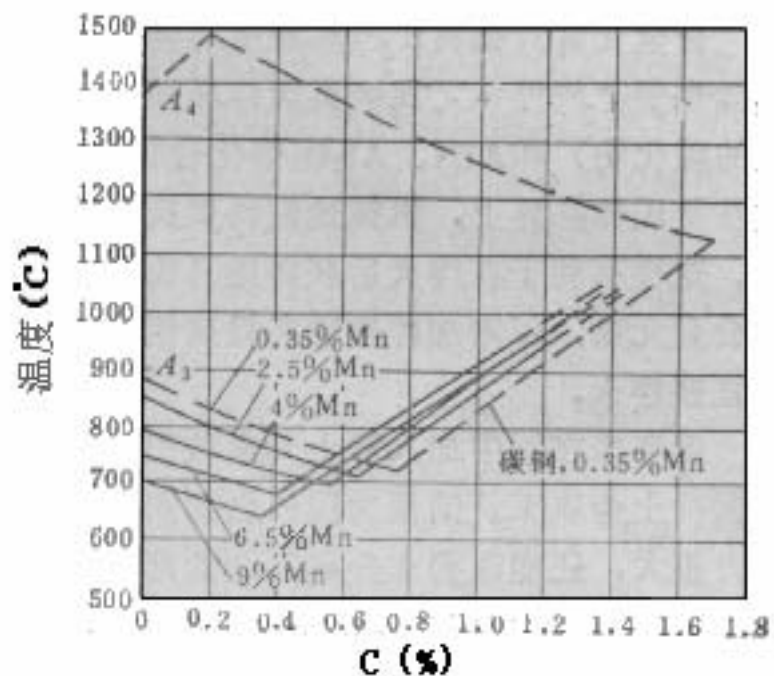
所有元素均使
S点、E点左移
，强碳化物形
成元素的作用
最显著

扩大 γ 相区元素，如Mn、Ni等，
使S、E点向左下方移动，
A1、A3线下移；

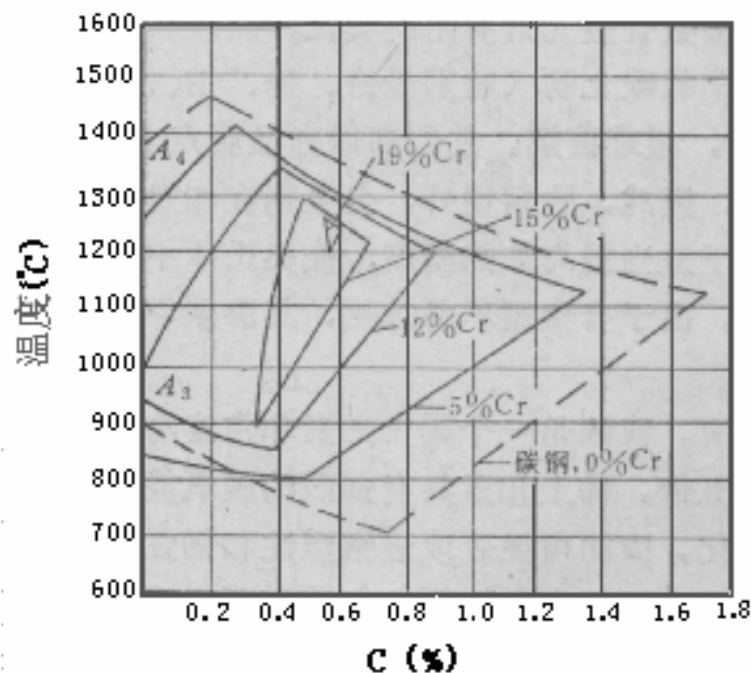
缩小 γ 相区元素，如Cr、Mo、
W、V、Ti、Si、等，使S、E
点向左上方移动，A1、A3线
上移。



合金元素对铁碳相图的影响



对S点、E点的影响



对临界点的影响

S、E点的左移必然使 A_{cm} 线左移，



合金元素对奥氏体的影响

成速度

奥氏体形

大多数合金元素减缓

Co、Ni等部分非碳化物加快

Al、Si、Mn等影响不大

粒大小

奥氏体晶

强碳化物形成元素Mo、W、V、Ti等抑制长大

非碳化物形成元素Si、Co、Ni等有弱阻止长大作用

Mn、P、C有促进长大的倾向

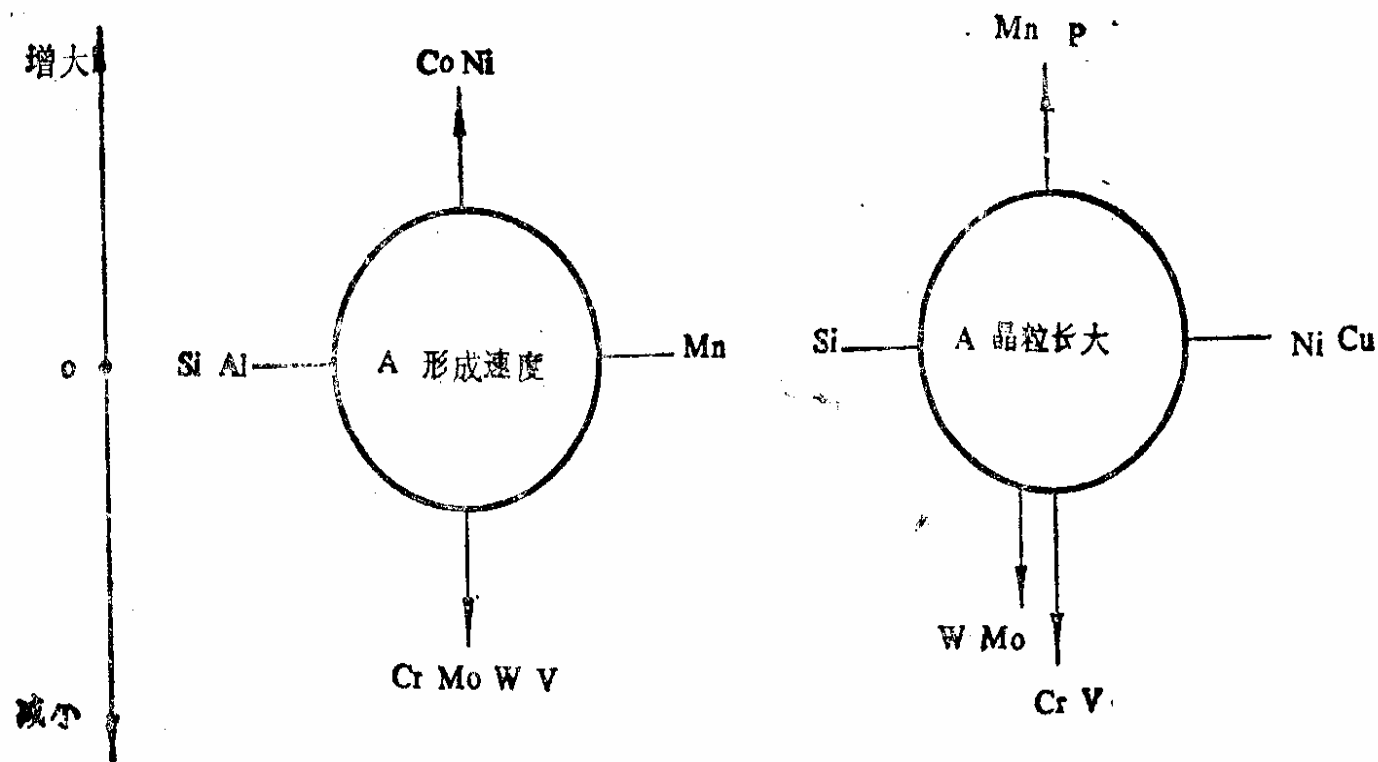
体分解

过冷奥氏

大多数合金元素（除Co外）增大稳定性，C曲线右移，临界冷却速度减少，提高淬透性。Cr、Mn、Si、Ni和B。

除Co、Al外，多数合金元素使Ms、Mf点下降，残余奥氏体量增多

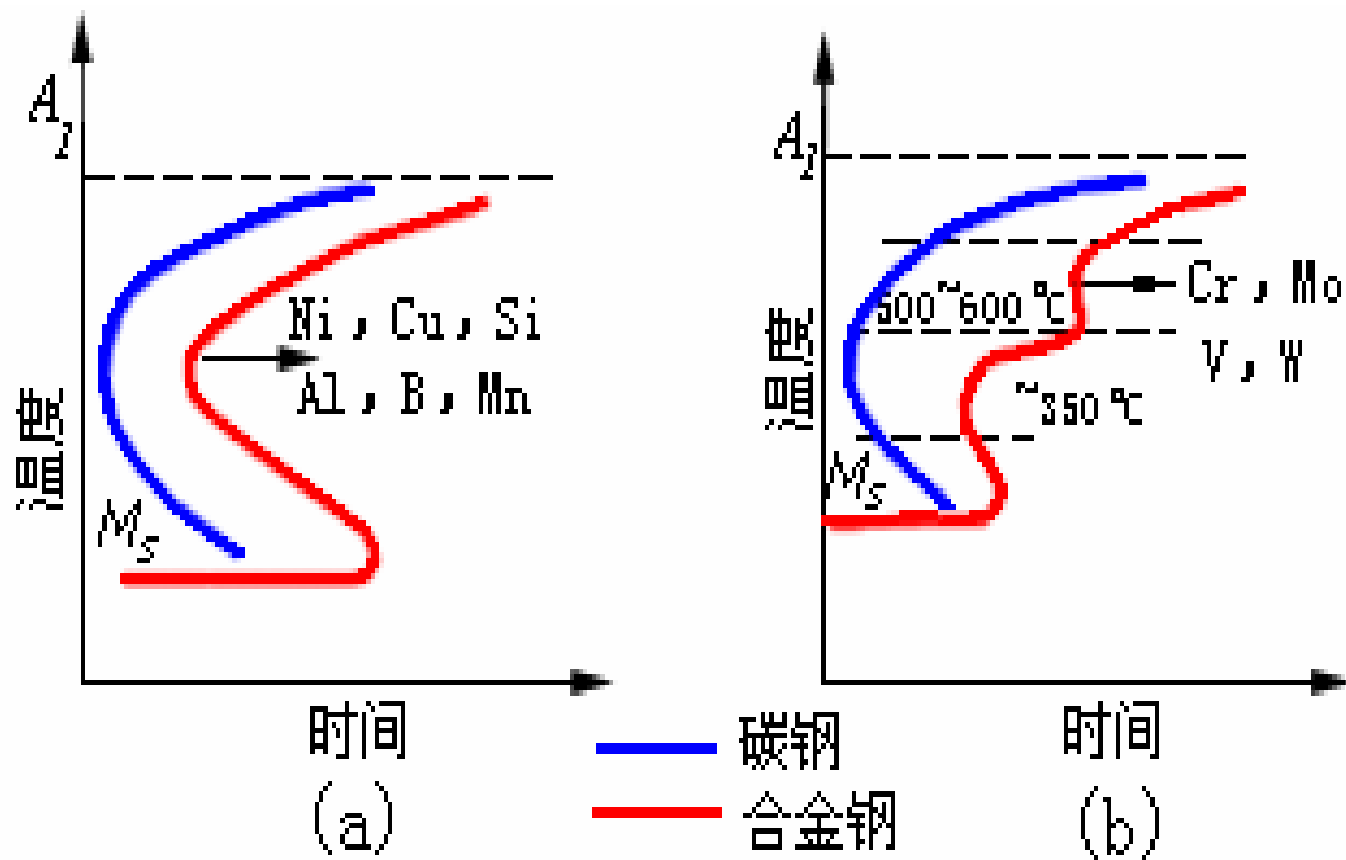
3、合金元素对奥氏体形成和长大的影响



图Z3-1 常用合金元素对奥氏体化过程的影响示意图



3. 合金元素对过冷奥氏体分解的影响



合金元素对回火转变的影响

碳化物形成元素及Si提高回火稳定性，相同回火温度合金钢的硬度高于碳钢。

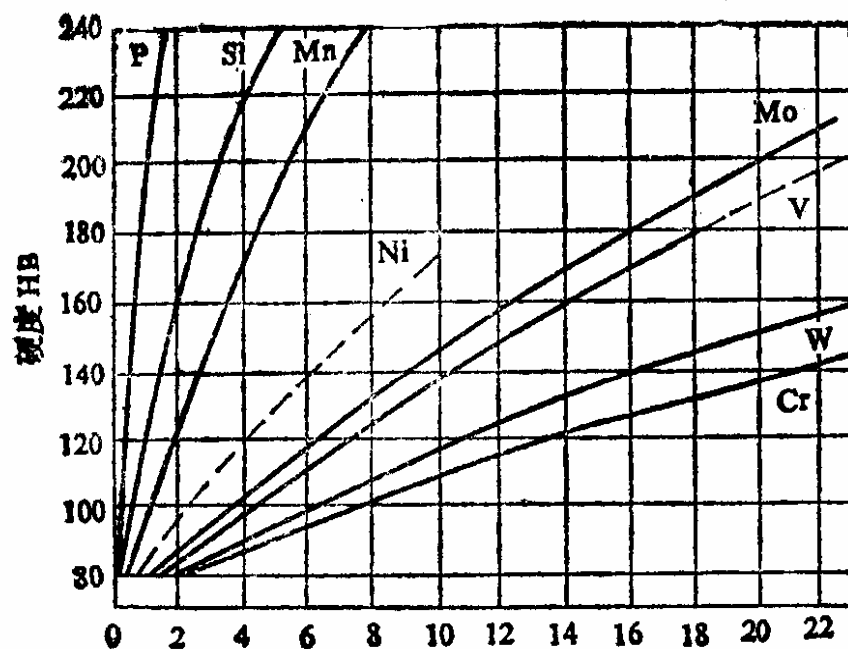
提高残余奥氏体分解温度，Cr、Mn、Si作用显著。

提高铁素体的再结晶温度，使马氏体保持到很高温度，W、Mo、Cr、V、Co作用显著。

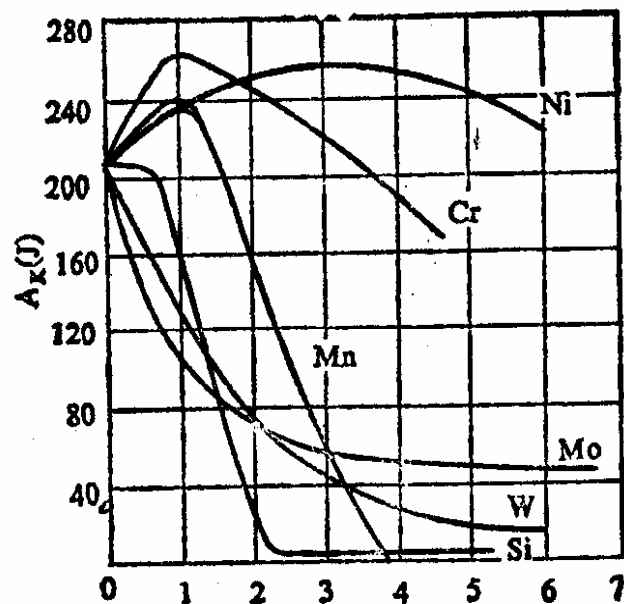
阻止碳化物析出及聚集长大，回火温度足够高，合金元素参与扩散，重新分配，析出特殊碳化物，硬度回升，称二次硬化，提高红硬性和高温强度。常用W、Mo、V。

Mn、Ni、Cr促进回火脆性。Mo、W强烈阻碍杂质元素向晶界迁移，消除回火脆性。

1、合金元素对钢性能的影响



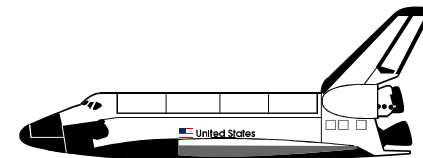
(a)对硬度的影响



(b)对韧性的影响

图 3-1 合金元素对铁素体性能的影响

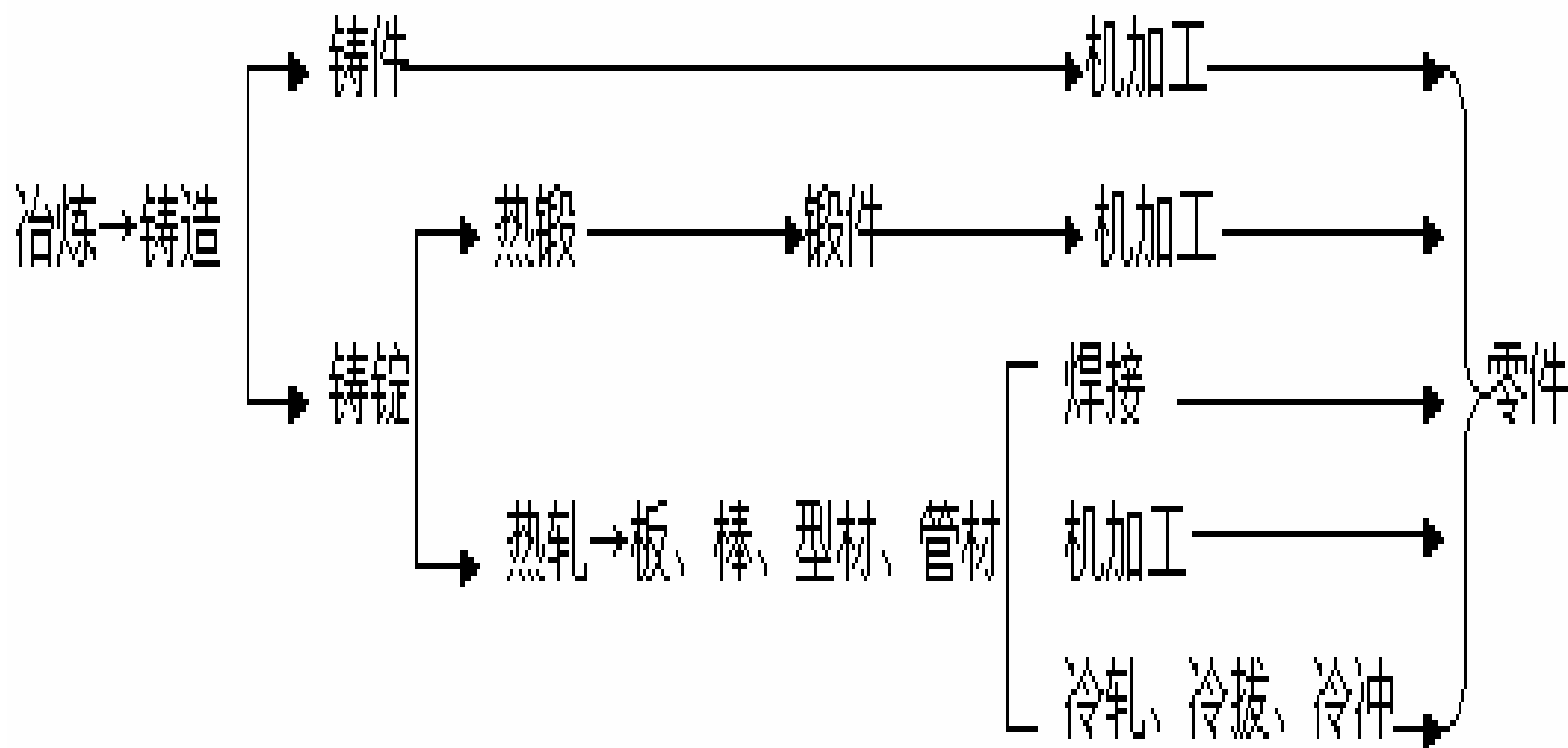




第二节 加工工艺路线

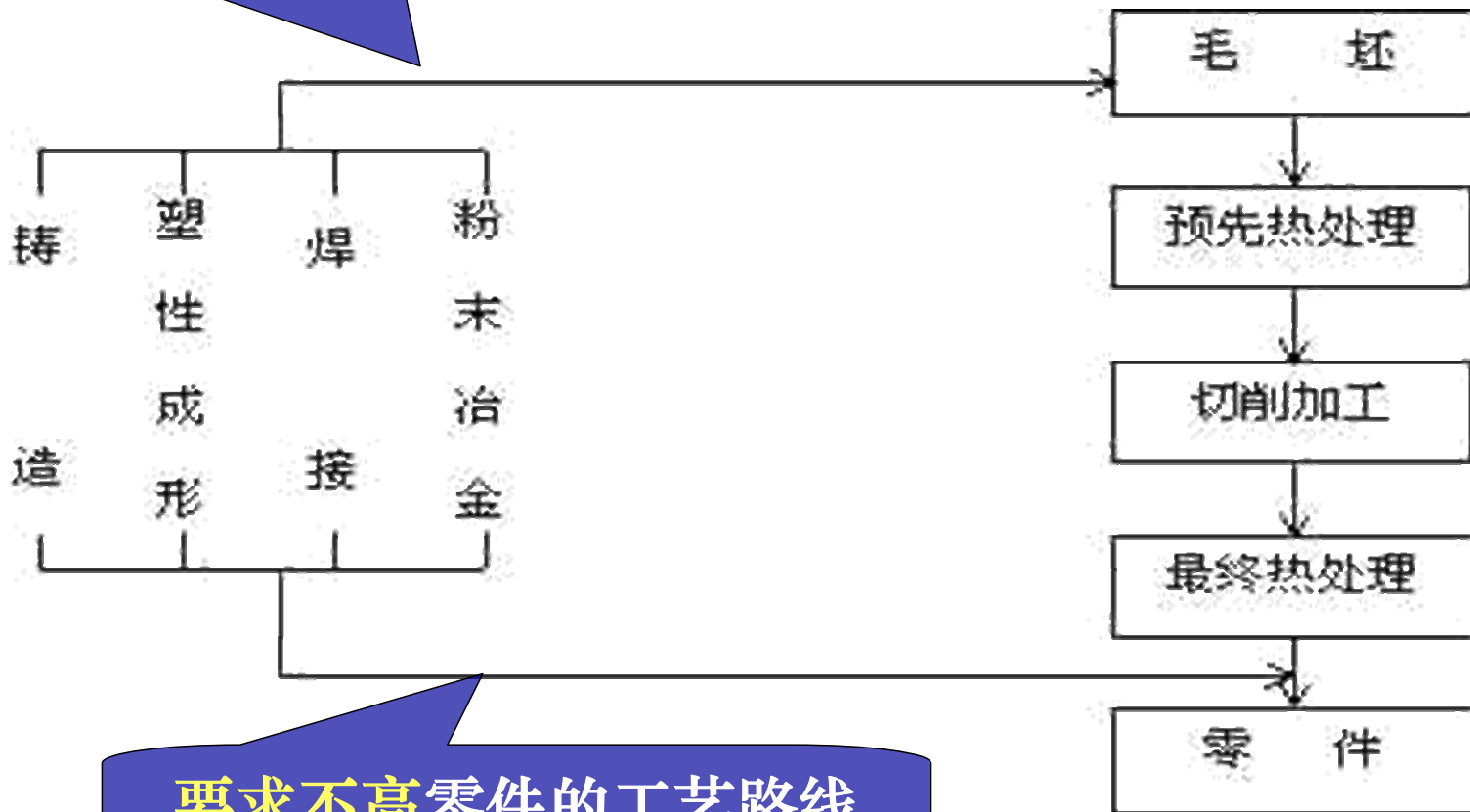


金属材料的一般加工过程



金属零件的加工工艺路线

要求高零件的工艺路线



要求不高零件的工艺路线



(1)、性能、质量要求不高的零件

- 加工工艺

毛坯——→正火或退火——→切削加工——→零件

- 举例

铸铁或碳钢，只要采用适宜的毛坯制造方法，工艺性能能满足要求。



(2)、性能要求较高的零件（如轴、齿轮等）

- **加工工艺**

毛坯——→预先热处理（正火、退火）——→粗加工
——→最终热处理（淬火十回火，固溶时效，渗碳等）
——→精加工——→零件

- **说明** 金属零件用材多为碳钢、合金钢、高强铝合金等，有些材料的加工性能存在问题，选材时应注意工艺性能分析。



(3)、性能和质量要求极高的零件（如精密丝杠）

- **加工工艺**

毛坯——→预先热处理（正火、退火）——→粗加工
——→最终热处理（淬火+低温回火，固溶时效或渗碳）
——→半精加工——→稳定化处理（或氮化）——→精加工
——→稳定化处理——→零件

- **说明** 加工路线复杂，加工精度和质量要求高，选材时务必保证材料的工艺性能。



金属材料的工艺性能

(1)、性能、质量要求不高的零件

加工工艺	毛坯——→正火或退火——→切削加工——→零件。
举例	如铸铁或碳钢，采用适宜的毛坯制造方法，工艺性能均能满足要求。

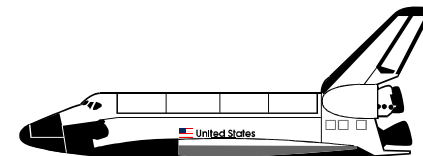
(2)、性能要求较高的零件（如轴、齿轮等）

加工工艺	毛坯——→预先热处理（正火、退火）——→粗加工——→最终热处理（淬火十回火，固溶时效，渗碳等）——→精加工——→零件。
说明	金属零件用材多为碳钢、合金钢、高强铝合金等，有些材料的加工性能存在问题，应注意工艺性能分析。

(3)、性能和质量要求极高的零件（如精密丝杠）

加工工艺	毛坯——→预先热处理（正火、退火）——→粗加工——→最终热处理（淬火+低温回火，固溶时效或渗碳）——→半精加工——→稳定化处理（或氮化）——→精加工——→稳定化处理——→零件。
说明	加工路线复杂，加工精度和质量要求高，选材应保证材料的工艺性。





第二节 分类与编号

1991年参照国际标准制订了新的钢分类方法（GB/T13304—1991）。

按化学成分分为碳素钢和合金钢。碳钢指碳0.0218~2.11%的铁碳合金，含有少量的锰、硅、硫、磷等杂质。

按化学成分分类

非合金钢

普通质量非合金钢

优质非合金钢

特殊质量非合金钢

低合金钢

普通质量低合金钢

优质低合金钢

特殊质量低合金钢

合金钢

优质合金钢

特殊质量合金钢



按化学成分分类

碳素钢

低碳钢:碳含量小于0.25%

中碳钢:碳含量0.25-0.60%

高碳钢:碳含量大于0.60%

合金钢

低合金钢

中合金钢

高合金钢



按质量、冶炼方法分类

按质量

普通钢:磷、硫含量分别小于0.045%、0.05%

优质钢:磷、硫含量小于0.035%

高级优质钢:磷、硫含量小于0.025%

按冶炼方法

平炉钢

转炉钢

电炉钢



按金相组织分类

按退火组织

亚共析

共析

过共析

按正火组织

珠光体

马氏体

贝氏体

奥氏体



按用途分类

结构钢

工程用

普通碳素结构钢	低碳 0.06~0.38%
低合金高强度钢	低碳 <0.20%，主加Mn

机器零件用

渗碳钢	低碳 0.10~0.25%，
调质钢	中碳 0.25~0.5%，加Mn、Cr、Si、Ni
弹簧钢	中碳，主加Mn、Si、Cr
滚动轴承钢	高碳 0.95~1.10%，主加Cr

工具钢

刀具钢	高碳，Cr、Mn、Si、W、V
模具钢	高碳 1.3~2.3%，主加Cr
量具钢	高碳 0.9~1.5%，Cr、W、Mn

特殊性能钢

不锈钢	碳 0.08~0.95%，主加Cr、Cr—Ni
耐热钢	加入Cr、Si、Al
耐磨钢	高碳 0.9~1.5%，Mn11~14



(三) 钢的编号

我国钢材的编号按碳含量、合金元素的种类和数量以及质量级别编号。

1. 普通碳素结构钢

如Q195和Q275，数字表示屈服强度

2. 优质碳素结构钢

含碳量的两位数字表示，单位万分之一，钢号45表示平均碳量0.45%。



(三) 钢的编号

3. 碳素工具钢

牌号前加“碳”或“T”表示，其后钢中平均含碳量的千分之几的数字，如T8或T10A。

4. 合金结构钢

牌号由“数字+元素+数字”三部分组成，如36Mn2Si 和18Cr2Ni4WA。



(三) 钢的编号

5. 合金工具钢

如9Mn2V和CrMn，特殊：W6Mo5Cr4V2。

6. 滚动轴承钢

钢号前冠以“滚”或“G”，其后为铬（Cr）+数字，数字表示铬含量平均值的千分之几，如GCr15。



(三) 钢的编号

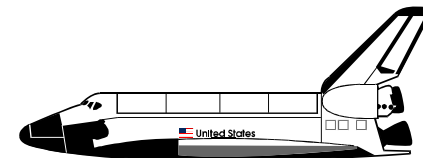
7. 不锈钢及耐热钢

前面的数字表示含碳量的千分之几，如9Cr18和0Cr18Ni9。

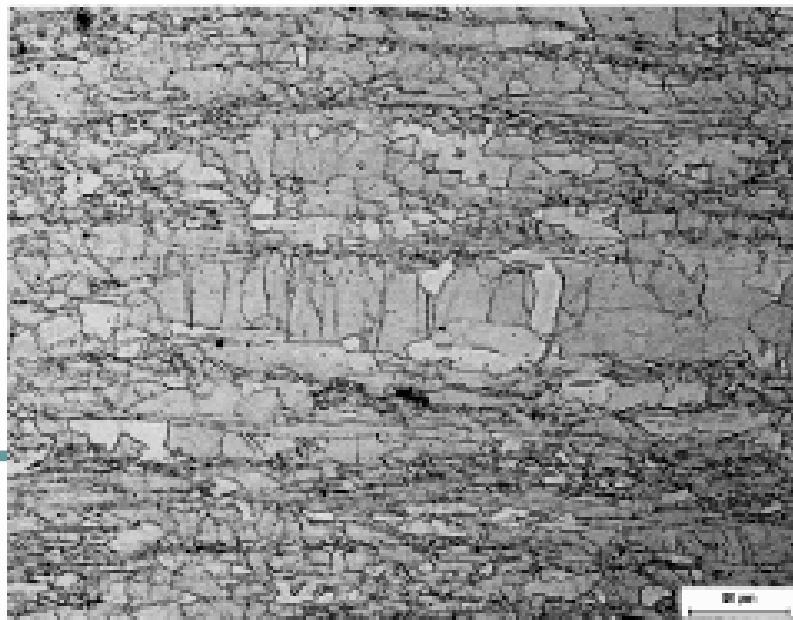
8. 铸钢

如“ZG200—400”表示屈服点为200MPa，抗拉强度为400 MPa。





第三节 结构钢



结构钢

工程构件用

普通碳素结构钢 低碳，供应态或正火，一般工程用热轧钢板、钢带、型钢、棒钢等

低合金高强度钢 低碳，供应或正火，制造桥梁、船舶、大型钢结构等，

机器零件用

渗碳钢 低碳，渗碳+正火（消除过热组织）+淬火+低温回火，齿轮：渗碳层表面高硬度，心部高韧性

调质钢 中碳，淬火+高温回火，得到回火索氏体，良好塑性，足够强度曲轴、连杆等，

弹簧钢 中碳，热轧成形后淬火+中温回火，获回火托氏体，高弹性极限、疲劳极限，一定塑韧性。

滚动轴承钢 高碳，淬火+低温回火，回火马氏体+细小碳化物+少量残余奥氏体，高接触疲劳、硬度、高耐磨性，良好耐蚀性。



结构钢

工程构件用钢 主要用来制造钢架，一般钢板和型钢用普通碳素钢和低合金高强度钢制造。不热处理，冷轧空冷状态使用。

机器零件用钢用来制造各种机器结构中的轴类、齿轮、连杆、弹簧、紧固件等，包括渗碳钢、调质钢、弹簧钢、滚动轴承钢等，大都是优质碳素钢和合金结构钢，经热处理后使用。



优质碳素钢和合金结构钢按照热处理分为：

- 1) 供应或正火状态使用的钢种——碳钢和碳素易切削钢。
- 2) 淬火加回火状态使用，按照回火温度分为：
 - 高温回火——调质钢
 - 中温回火——弹簧钢
 - 低温回火——滚动轴承钢和超高强度钢
- 3) 化学热处理后使用：渗碳钢、渗氮钢
- 4) 高频淬火用钢——高、中频感应加热淬火后低温回火。



(一) 普通碳素结构钢

1. 用途

一般工程用热轧钢板、钢带、型钢、棒钢等。

2. 成分特点和钢种

平均碳量 $0.06 \sim 0.38\%$ ，满足一般工程结构及普通零件的性能要求。一般以热轧空冷状态供应，如Q195和Q275。



(二)低合金高强度钢

制造桥梁、船舶、大型钢结构等，代替普通碳素结构钢，屈服强度提高25~100%。

1.性能要求

- (1) **高强度** 屈服点300MPa以上，保证塑性和韧性的条件下，尽量提高强度。
- (2) **高韧性**
- (3) **良好的焊接性能和冷成形性能**，较高的抗腐蚀性。



(二)低合金高强度钢

2.化学成分特点

碳量较低 ($w_c < 0.20\%$)，合金元素含量较少 ($w_{Me} < 3\%$)，主加元素Mn，辅加元素Nb、Ti、V、RE。

碳使焊接性、冷成型性、韧性下降，韧脆转变温度升高，碳量不超过0.2%。

Mn的主要作用是固溶强化铁素体，降低奥氏体晶粒长大，获得细小的铁素体晶粒；热轧时固溶在奥氏体内，冷却时弥散析出，起到沉淀作用。

少量Cu 提高钢抗腐蚀能力，少量稀土元素改善韧性和工艺性。



(二)低合金高强度钢

3.热处理特点

热轧空冷状态使用，有特殊需要时，如改善焊接接头性能，可正火处理。

4.钢种、牌号与用途

屈服点从300~650MPa分为六级。16Mn发展最早、使用最多、产量最大，长江大桥、广州电视塔等。15MnVN是具有代表性的中等强度级别的钢种，较广泛用于制造大型桥梁、锅炉、船舶和焊接结构。



(二)低合金高强度钢

5.发展趋势

(1) **通过合金化和热处理改变基体组织以提高强度** 加入较多种的合金元素，如Cr、Mn、Mo、Ni、Si、B等。通过淬火和高温回火，使钢获得低碳索氏体组织，得到良好的综合力学性能和焊接性能。

(2) **超低碳化** 充分保证韧性和焊接性能。

(3) **控制轧制** 细化晶粒与合理轧制工艺结合。

(4) **发展专用钢** 例如低温用钢，耐海水、大气腐蚀用钢，钢轨用钢等。



(三) 渗碳钢

低碳钢，表面渗碳，淬火+低温回火，表面有高硬度、高耐磨性、高疲劳抗力；心部有高韧性和高强度。

1. 典型渗碳钢零件的工作条件、失效方式及性能要求

渗碳层表面具有高的硬度、高耐磨性、高的疲劳抗力及适当的塑韧性；心部具有高的韧性和足够高的强度，即良好的综合性能。如，齿轮。



(三) 渗碳钢

2.化学成分特点

碳量为 w_c 0.10~0.25%。

合金元素的主要作用是，提高淬透性（Si、Mn、Cr、Ni、B）；细化晶粒（V、Ti、W、Mo）。碳化物形成元素（Cr、V、Ti、W、Mo）可增加渗碳层硬度，提高耐磨性。



(三) 渗碳钢

3. 热处理特点

在渗碳后预冷直接淬火+低温回火，渗碳时容易过热的钢种如20Cr，渗碳后需正火消除过热组织。心部为低碳回火马氏体，表面为高碳回火马氏体+合金渗碳体+少量残余奥氏体。

4. 钢种、牌号与用途

- (1) 低淬透性渗碳钢 如：20Mn2、20Cr
- (2) 中淬透性渗碳钢 如：20CrMnTi、12CrNi3
- (3) 高淬透性渗碳钢 如：12Cr2Ni4、18Cr2Ni4WA



(四) 调质钢

调质处理得到回火索氏体组织，综合力学性能好，用来做轴、杆类零件。

1. 典型零件的工作条件、失效方式及性能要求

轴类零件的失效方式主要是由于硬度低、耐磨性差而造成的花键磨损，以及承受交变的扭转、弯曲载荷所引起的疲劳破坏。

轴类零件的性能要求是高强度，尤其是高的疲劳强度、高硬度，高耐磨性及良好的塑韧性。



(四) 调质钢

2.化学成分特点

碳含量为 w_c 0.25~0.5%。主加元素Mn、Cr、Si、Ni，辅加元素V、Mo、W、Ti。合金元素提高淬透性（Mn、Cr、Si、Ni），降低第二类回火脆性倾向（Mo、W），细化奥氏体晶粒（V、Ti），提高回火稳定性。

3.热处理特点

通常采用淬火+高温回火，回火温度500~650℃，得到回火索氏体，良好的塑性下保证足够的强度。



(四) 调质钢

4. 钢种、牌号与用途

(1) **低淬透性调质钢** 制造一般尺寸的重要零件，如40MnB、40MnVB。

(2) **中淬透性调质钢** 制造截面较大的零件，如曲轴、连杆等，典型牌号有35CrMo。

(3) **高淬透性调质钢** 制造大截面、重载荷的零件，如汽轮机主轴、叶轮、航空发动机轴等，典型牌号有40CrNiMo。



(五) 弹簧钢

1. 典型弹簧钢的工作条件、失效方式及性能要求

通常为弯曲疲劳或扭转疲劳破坏，也可能由于弹性极限较低引起弹簧的过量变形或永久变形而失去弹性。

弹簧必须具有高的弹性极限与屈服点，高的屈强比，高的疲劳极限及足够的冲击韧性和塑性。



(五) 弹簧钢

2. 化学成分特点

w_c 为0.6~0.9%，合金弹簧钢的 w_c 为0.45~0.7%。主加元素Mn、Si、Cr，辅加元素Mo、V、Nb、W。

合金元素提高淬透性（Mn、Si、Cr），提高回火稳定性（Cr、Si、Mo、W、V、Nb），细化晶粒、防止脱碳（Mo、V、Nb、W），提高弹性极限（Si、Mn）等。



(五) 弹簧钢

3. 热处理特点

按弹簧的加工工艺，分为冷成形弹簧和热成形弹簧。大型弹簧或复杂形状的弹簧，采用热轧成形后淬火+中温回火（450~550℃），获得回火托氏体组织，保证高的弹性极限、疲劳极限及一定的塑韧性。小尺寸的弹簧分为：

（1）**铅浴等温淬火冷拉弹簧钢丝** 加热到 $Ac_3(Ac_{cm})+100\sim 200^{\circ}C$ ，完全奥氏体化，在铅浴（480~540℃）中等温淬火，得到塑性高的索氏体组织，经冷拔后绕卷成形，消除应力退火（200~300℃）。



(五) 弹簧钢

(2) **油淬回火弹簧钢丝** 冷拔钢丝退火后，冷绕成弹簧，再淬火+中温回火处理，得回火托氏体。

(3) **硬拉弹簧钢丝** 冷拔后，淬火+回火，在冷绕成弹簧去，应力退火后，不再热处理。

4. 钢种、牌号与用途

(1) **Si、Mn元素合金化的弹簧钢** 淬透性显著优于碳素弹簧钢，例如：65Mn、60Si2Mn。

(2) **含Cr、V、W等元素的弹簧钢** 制作在350~400℃下承受重载的较大型弹簧，例如阀门弹簧、汽车弹簧等。
典型钢种50CrVA。



(六) 滚动轴承钢

1. 典型零件的工作条件、失效方式和性能要求

失效方式为接触疲劳破坏产生的麻点或剥落；长期摩擦造成磨损而丧失精度；润滑环境带来的锈蚀。

性能要求具有高的接触疲劳强度，高硬度、高耐磨性，以及良好的耐蚀性。



(六) 滚动轴承钢

2. 化学成分特点

碳含量为 w_c 0.95~1.10%，保证高硬度、高耐磨性和高强度。主加元素Cr，辅加元素Si、Mn、V、Mo。

Cr提高淬透性，补加Mn、Si，V、Mo可阻止奥氏体晶粒长大。



(六) 滚动轴承钢

3. 热处理特点

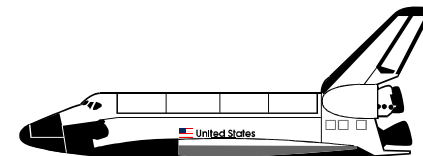
淬火 ($820\sim 840^{\circ}\text{C}$) + 低温回火 ($150\sim 160^{\circ}\text{C}$) ,
得到回火马氏体+细小均匀分布的碳化物+少量残余奥氏体。

4. 钢种、牌号与用途

(1) 铬轴承钢 最具代表性的是GCr15。

(2) 无铬轴承钢 最具代表性的是GsiMnMoV、
GSiMnMoVRE。





第四节 工具钢

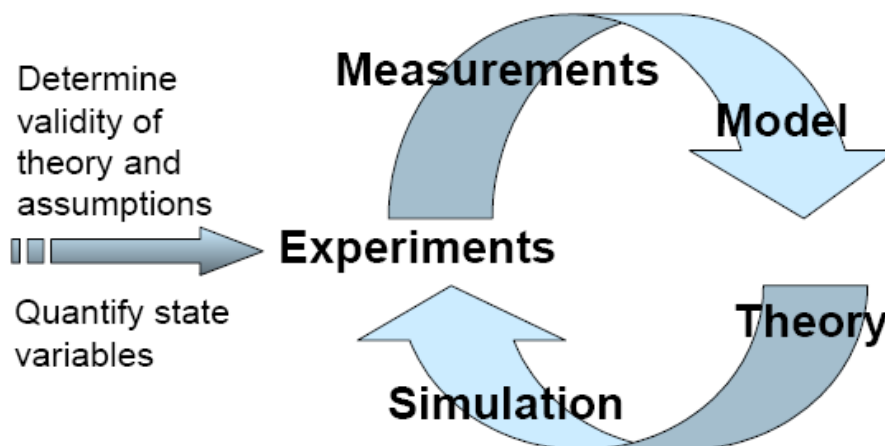
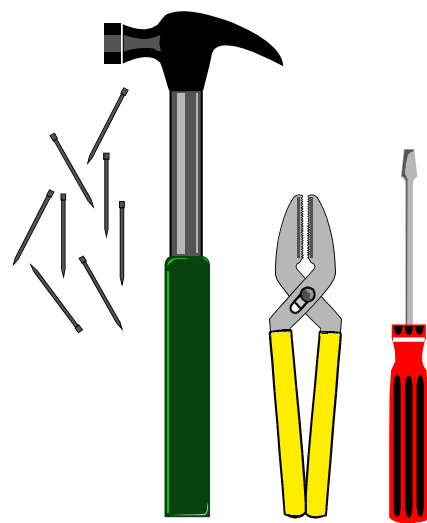


Figure 4. Illustration of the interdependence of methods and the nature of method validation and verification.

工具钢

制造刃具、模具和量具，分为碳素工具、低合金工具钢、高合金工具钢。按用途分为刃具钢、模具钢和量具钢



工具钢

刃具钢

碳素工具钢，球化退火+淬火+低温回火，回火马氏体+粒状渗碳体+少量残余奥氏体

低合金工具钢，球化退火+淬火+低温回火，回火马氏体+未溶碳化物+残余奥氏体

高速钢，球化退火+淬火+多次回火，回火马氏体+少量碳化物+未溶碳化物

模具钢

冷模具钢，高碳，球化退火+淬火+低温（多次）回火，高硬度、耐磨性，足够韧性和疲劳抗力

热模具钢，中碳，淬火+高温回火，回火索氏体，良好综合力学性能

量具钢

球化退火+淬火+低温回火，高硬度、耐磨性，高尺寸稳定性。淬火前的调质处理，得回火索氏体组织；淬火后冷处理，残余奥氏体转变为马氏体；时效处理消除残余应力，稳定马氏体和残余奥氏体。

(一) 刀具钢

1.典型刀具的工作条件、失效方式及性能要求

- ①高硬度；
- ②高的耐磨性；
- ③高的切断抗力；
- ④高的热硬性（随温度升高出现硬度下降，是由马氏体的分解、碳化物聚集长大及基体的再结晶引起的）；
- ⑤足够的塑性和韧性。



(一) 刀具钢

2. 碳素工具钢

(1) 碳量 w_c 0.65~1.35%，保证高硬度。

(2) 热处理特点 预备热处理为球化退火，降低硬度，改善切削加工性，为后面淬火做组织准备。最终热处理是淬火+低温回火，淬火温度780℃，回火温度180℃，组织为回火马氏体+粒状渗碳体+少量残余奥氏体。

(3) 性能特点 锻造及切削加工性好，淬透性低。

(4) 钢种、牌号与用途



(一) 刀具钢

3.低合金工具钢

(1) 碳量 0.9%~1.1%，合金元素Cr、Mn、Si、W、V。合金元素提高淬透性，提高回火稳定性、硬度和耐磨性，细化晶粒，降低过热敏感性。

(2) 预备热处理为球化退火。最终热处理为淬火+低温回火，组织为回火马氏体+未溶碳化物+残余奥氏体。

(3) 性能特点 提高了淬透性、回火稳定性及降低了过热倾向。采用油淬，使用温度范围可达到250℃。

(4) 钢种、牌号与用途 典型的钢种为9SiCr。



(一) 刀具钢

4. 高速钢

(1) 碳量 w_c 0.7~1.6%，合金元素W、Mo、Cr、V。

含铬量均为 W_{cr} 4%左右，铬的碳化物 ($Cr_{23}C_6$) 在淬火加热时几乎全部溶于奥氏体中,提高淬透性。

钨和钼造成二次硬化，具有良好的红硬性。淬火加热时未溶入奥氏体的碳化物，可阻止奥氏体晶粒长大并提高耐磨性。

钒细化奥氏体晶粒，提高耐磨性。



(一) 刃具钢

(2) **锻造及热处理特点** 莱氏体钢呈鱼骨状分布的粗大共晶碳化物 M_6C ，依靠锻打来击碎。锻造后球化退火，显微组织为索氏体和其上均匀分布的碳化物。

淬火温度为 1280°C ，采用油淬或分级淬火，淬火组织为淬火马氏体+未溶碳化物+大量残余奥氏体。



(一) 刀具钢

高速钢通常采用 $550\sim 570^{\circ}\text{C}$ 多次回火。特殊碳化物 W_2C 或 Mo_2C 呈细小弥散状从马氏体中析出，很稳定，难以聚集长大，提高硬度，即“弥散强化”。碳化物从残余奥氏体中析出，出现“二次硬化”现象。

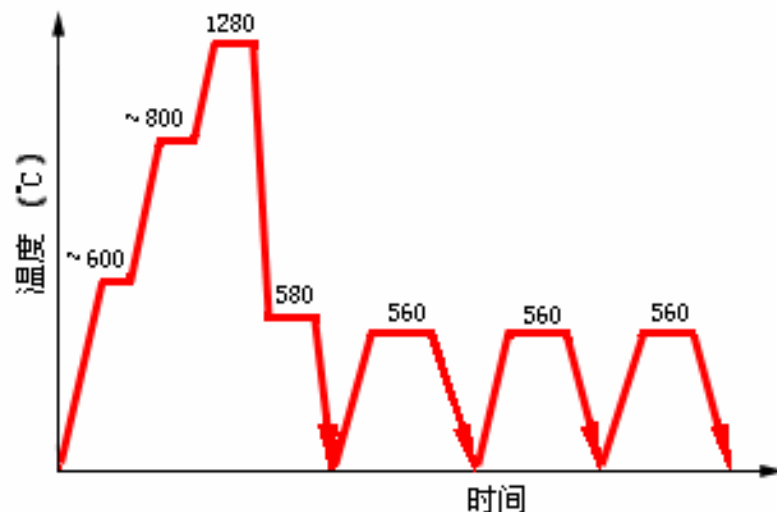


(一) 刀具钢

多次回火充分消除残余奥氏体，三次回火后，组织为回火马氏体+少量碳化物+未溶碳化物。

(3) 性能特点 热硬性较低。

(4) 钢种、牌号与用途 钨系W18Cr4V和钨钼系W6Mo5Cr4V2



(二) 模具钢

1. 冷模具钢

(1) 冷模具钢的工作条件、失效方式和性能要求

失效方式为磨损，也有崩刃或疲劳断裂等现象。应具有高硬度、高耐磨性、足够的韧性和疲劳抗力。

(2) 化学成分

w_c 为 1.3~2.3%，主加元素 Cr，提高淬透性和回火稳定性，形成铬的碳化物，提高耐磨性。辅加元素 Mo、V 细化奥氏体晶粒，提高耐磨性。



(二) 模具钢

(3) **锻造及热处理** 莱氏体钢通过轧制将网状共晶碳化物打碎。热处理方案有两种：

1) 一次硬化法 在较低温度 ($950\sim 1000^{\circ}\text{C}$) 淬火，再低温回火 ($150\sim 180^{\circ}\text{C}$) 。

2) 二次硬化法 在较高温度的 ($1100\sim 1150^{\circ}\text{C}$) 淬火，随后多次高温回火 ($510\sim 520^{\circ}\text{C}$) 中，产生二次硬化，热硬性高，但其强度、韧性稍低，工艺较复杂。

(4) **钢种、牌号与用途**

典型的钢种Cr12、Cr12MoV。



(二) 模具钢

2. 热模具钢

(1) 工作条件、失效方式和性能要求

失效方式是磨损、塌陷、崩裂及龟裂等。性能要求是：

- 1) 高的热硬性和高温耐磨性。
- 2) 高的抗氧化能力、热强性和足够高的韧性。
- 3) 高的热疲劳抗力。



(二) 模具钢

(2) **成分** 碳量 w_c 0.3~0.6%，保证强度和韧性。主加元素Cr、Ni、Mn、Si等，辅加元素Mo、W、V。

合金元素提高淬透性、回火稳定性；防止第二类回火脆性，产生二次硬化，阻止奥氏体晶粒的长大。

(3) **热处理** 采用淬火+高温回火，得到回火索氏体组织，获得良好的综合力学性能。

(4) **钢种、牌号与用途** 典型的钢号5CrMnMo、5CrNiMo、3CrW8V。



(三) 量具钢

1. 量具钢的性能要求

- ①高的硬度和耐磨性；
- ②高的尺寸稳定性，热处理变形小。

2. 成分

高碳（ w_c 0.9~1.5%），提高淬透性的元素（Cr、W、Mn）等。



(三) 量具钢

3.热处理

淬火+低温回火。存在三种导致尺寸变化因素：

- 残余奥氏体转变成马氏体，引起体积膨胀；
- 马氏体分解，体积收缩；
- 残余应力变化和重新分布，使弹性变形部分转变为塑性变形而引起尺寸变化。



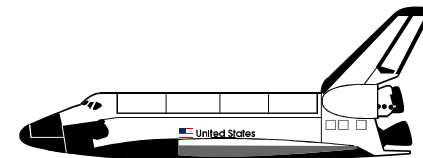
(三) 量具钢

为尺寸稳定，减小时效效应，需有三个附加的热处理：

- 1) 淬火前的调质处理，获得回火索氏体组织。
- 2) 常规淬火后的冷处理，使残余奥氏体转变为马氏体，减少残余奥氏体量。
- 3) 常规热处理后的时效处理，消除残余应力，稳定马氏体和残余奥氏体。

4. 钢种、牌号与用途

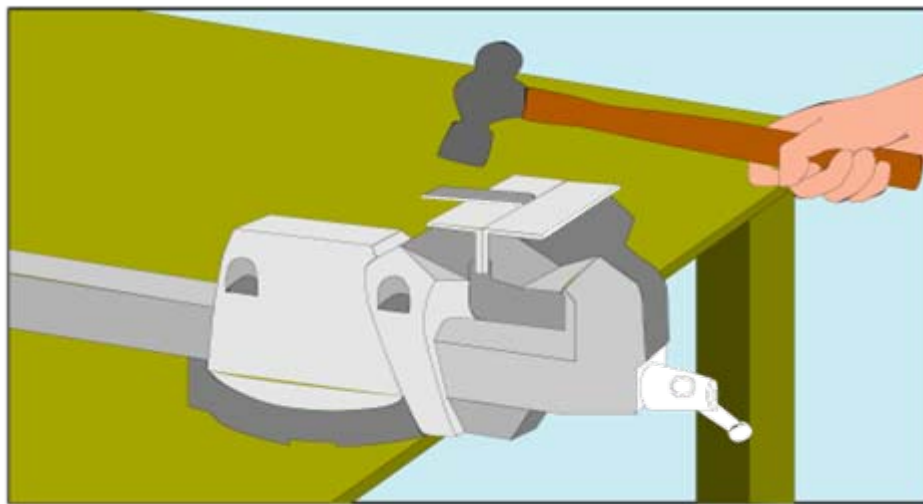




第五节 特殊性能钢

四、特殊性能钢

用于制造在特殊工作条件或特殊环境（腐蚀、高温等）下具有特殊性能要求的构件和零件的钢材，称特殊性能钢。



特殊性能钢

不锈钢

奥氏体型，固溶处理，单相奥氏体。

铁素体型， $W_{Cr} > 17\%$ ，好的塑性，强度不高，

马氏体型，淬火+高温（或低温）回火

奥氏体—马氏体沉淀硬化型，固溶+时效

耐热钢

珠光体型 正火+高温回火，细珠光体或索氏体加部分铁素体，工作温度低于 600°C 。

马氏体型，淬火+高温回火，回火马氏体，受力较大的零件，工作温度低于 600°C 。

奥氏体型，固溶处理或固溶+时效处理，抗氧化性和热强性高，工作温度 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$

耐磨钢

水韧处理，加热到 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，碳化物全部溶解；水淬，单一奥氏体，一般不回火，很高的耐磨性和韧性。



(一) 不锈钢

不锈钢是不锈耐酸钢的简称，具有高度化学稳定性、抵抗腐蚀，有时，仅把能够抵抗大气腐蚀的钢称不锈钢。

1. 金属腐蚀的基本概念

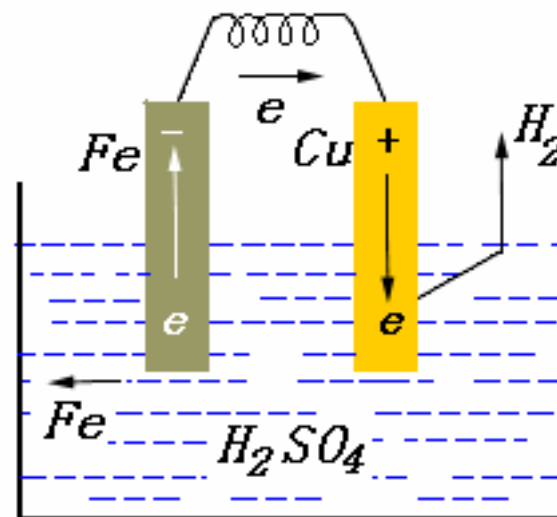
(1) **化学腐蚀** 金属与化学介质直接化学反应造成的腐蚀。提高金属抗化学腐蚀的主要措施之一是加入Si、Cr、Al等能形成致密保护膜的元素。



(一) 不锈钢

2) **电化学腐蚀**指金属在腐蚀介质中形成原电池，阳极失去电子。提高材料的抗电化学腐蚀能力可采用以下方法：

- ①减少原电池形成的可能性，使金属具有均匀的单相组织；
- ②形成原电池时，减少两极的电极电位差，提高阳极的电极电位；
- ③减少甚至阻断腐蚀电流，使金属“钝化”，在表面形成致密的、稳定的保护膜。



(一) 不锈钢

2. 不锈钢的工作条件、失效方式及性能要求

- 1) 良好的耐蚀性。
- 2) 良好的力学性能。
- 3) 良好的工艺性能。
- 4) 价格低廉。
- 5) 化学成分特点



(一) 不锈钢

不锈钢的 w_c 0.08~0.95%，主加元素Cr、Cr—Ni，辅加元素Ti、Nb、Mo、Cu、Mn、N。

从耐蚀性的角度，碳量越低越好。因为碳会与铬形成碳化物 $Cr_{23}C_6$ ，沿晶界析出，使晶界周围基体严重贫铬，造成晶间腐蚀。大多数的不锈钢的 w_c 为0.1~0.2%。

从力学性能的角度，碳含量越高，强度、硬度、耐磨性相应地提高。同时相应提高铬含量，保证形成碳化物后基体含铬量仍 $W_{cr} > 12\%$ 。



(一) 不锈钢

铬是不锈钢中最重要的元素，能按 $n/8$ 规律显著提高基体的电极电位，铬在氧化性介质中极易钝化，生成致密的氧化膜，使钢的耐蚀性大大提高。

镍为扩大奥氏体区元素，配合铬，当 $W_{cr} \leq 18\%$ ， $W_{Ni} > 8\%$ 时，获单相奥氏体不锈钢，称18—8型。

钛、铌优先与碳形成碳化物，避免晶界贫铬，减轻晶间腐蚀倾向。

钼、铜可提高钢在非氧化性酸中的耐蚀性。

锰、氮部分取代镍，降低成本。



(一) 不锈钢

4.常用不锈钢

(1) 奥氏体型 $w_c \leq 0.1\%$, $W_{cr} \leq 18\%$, $W_{Ni} > 8\%$, 固溶处理 (850~950℃加热, 水冷), 得单相奥氏体组织。加一个稳定化退火 (850~950℃加热, 空冷), 避免晶间腐蚀。

耐蚀性很好, 优良的塑性、韧性和焊接性, 强度很低。

(2) 铁素体型 $w_c < 0.15\%$, $W_{cr} > 17\%$, 有较好的塑性, 强度不高, 对硝酸、磷酸有较高的耐蚀性。



(一) 不锈钢

(3) 马氏体型 w_c 为0.1~0.4%的Cr13型,
 w_c 为0.8~1.0%的Cr18型和1Cr17Ni2型。

热处理:

1Cr13、2Cr13 为淬火+高温回火, 作为结构件使用;

3Cr13、4Cr13、9Cr18 为淬火+低温回火, 具有高硬度、高耐磨性。



(一) 不锈钢

(4) **奥氏体—马氏体沉淀硬化型** w_c 为0.04~0.13%，含 W_{Cr} 15%~17%，含 W_{Ni} 4%~8%。超低碳为保证高的耐蚀性，Al、Mo、Ti、Nb产生沉淀硬化，Cr、Ni及其它元素的配合为获得Ms点在室温至-78℃之间。

热处理为固溶处理（950~1050℃）得到奥氏体，再经冷处理、塑性变形或调整处理（750℃加热，空冷或950℃加热，空冷），再经时效处理（400~500℃），析出金属间化合物沉淀强化。



(二)耐热钢

1.耐热钢的工作条件、失效方式和性能要求

在300℃以上的温度下长期工作。失效方式：剧烈氧化，形成氧化皮，强度急剧下降而破坏。性能要求是：

- ①高的抗氧化性；
- ②高的高温力学性能；
- ③组织稳定性高；
- ④膨胀系数小，导热性好；
- ⑤工艺性及经济性好。



(二)耐热钢

2.提高钢的抗氧化性和热强性的途径

氧化是化学腐蚀，加入Cr、Si、Al，形成致密稳定的合金氧化膜层，降低甚至阻止氧化膜的扩散。

金属在高温下的力学性能：工作应力超过金属在该温度下的弹性极限时，随着时间发生极其缓慢的变形，称为“蠕变”。



(二)耐热钢

提高金属的热强性的途径：

- (1) **固溶强化** 高温时奥氏体强度高于铁素体。合金元素Mo、W、Co因增大了原子间的结合力，减慢了固溶体中的扩散过程，使热强性提高。
- (2) **第二相强化** 提高热强性最有效的方法之一。耐热钢采用难熔碳化物MC、 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 等作强化相；耐热合金则多利用金属间化合物如 $Ni_3(Ti、Al)$ 。
- (3) **晶界强化** 高温下晶界为薄弱部位，为提高热强性，应当减少晶界，采用粗晶金属。进一步有定向结晶，消除与外力垂直的晶界，甚至采用单晶体。



(二)耐热钢

3.常用耐热钢

(1) **抗氧化钢** 制造炉用零件和热交换器，如燃气机燃烧室、锅炉吊钩、加热炉底版等。

抗氧化钢分为铁素体型抗氧化钢和奥氏体型抗氧化钢，如Cr17Al14Si, Cr18Ni25Si2。

3Cr18Mn12Si2N, 2Cr20Mn9Ni2Si2N多用于制造加热炉的受热构件、锅炉吊钩等，固溶处理以获得均匀的奥氏体组织。



(二)耐热钢

(2) 热强钢

1) **珠光体型热强钢** 常用牌号15CrMo和12CrMoV。工作温度低于600℃的构件，如锅炉的炉管、过热器、石油热裂装置等。一般在正火+高温回火（高于使用温度100~150℃）状态下使用，组织为细珠光体或索氏体加部分铁素体。

2) **马氏体型热强钢** 常用钢种为Cr12型，多用于制造600℃以下上受力较大的零件，如汽轮机叶片等。淬火+高温回火状态使用，组织为回火马氏体。

3) **奥氏体型热强钢** 常用的钢种是1Cr18Ni9Ti。抗氧化性和热强性比珠光体型和马氏体型耐热钢高，工作温度达750~800℃，常用来制作一些比较重要的零件如燃气轮轮盘和叶片等。固溶处理或固溶+时效处理。



(三) 耐磨钢

1. 耐磨钢的工作条件、失效方式和性能要求

失效方式为磨损，主要要求是有很高的耐磨性和韧性。

2. 化学成分特点

$w_c 0.9 \sim 1.5\%$, $W_{Mn} 11 \sim 14\%$, $W_{Si} 0.3 \sim 0.8\%$ 。

高锰与碳配合获得奥氏体组织，硅改善流动性，起固溶强化作用，提高加工硬化能力。牌号为ZGMn13，也称为高锰钢。



(三) 耐磨钢

3. 热处理特点

高锰钢都采用水韧处理，加热到 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，碳化物全部溶解获得单一奥氏体；然后迅速水淬至室温，保持单一奥氏体。水韧处理后一般不回火，因为加热超过 300°C 时，有碳化物析出，性能变异。



(三) 耐磨钢

4.性能特点

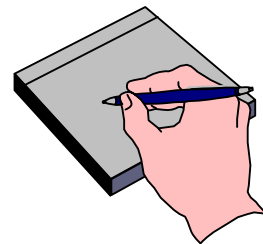
很高的韧性，受到强烈的冲击载荷和强大的压力，不仅表层迅速加工硬化，还诱发马氏体转变，表面层硬度、耐磨性显著提高，心部仍保持高韧性状态。工作中受力不大的情况下，高锰钢的高耐磨性发挥不出来。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

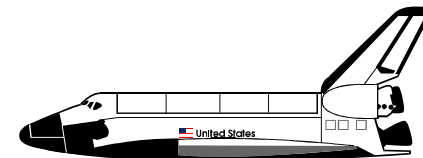
陈铮



谢 谢 大 家 ！

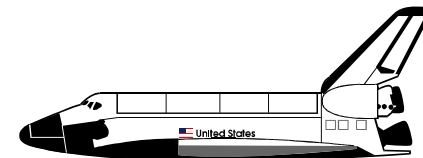
Thanks for your attention !





第十章 镍基合金





第一节 高温合金概述

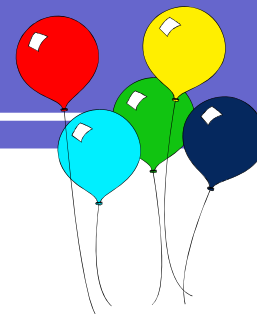


高温合金

- 高温合金指 $600^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 能承受一定应力并具有抗氧化或抗腐蚀能力的合金。
- 以高熔点金属 Ni (1450°C)、Co (1480°C)、Mo (2620°C) 等为基体，加入其他元素构成的在高温下使用的金属材料。



高温合金的分类



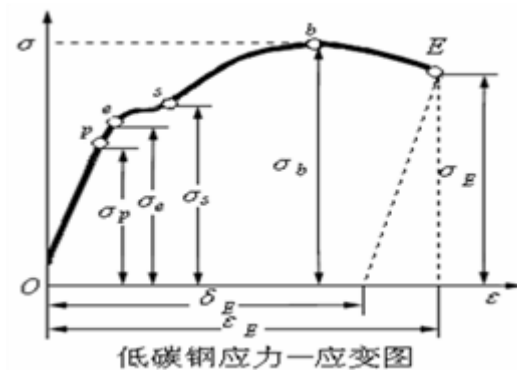
- 1、按基体类型：分为铁基、镍基、钴基高温合金；
- 2、按强化方式：分为固溶强化型和时效强化型合金；
- 3、按成形方式：变形高温合金和铸造高温合金

。



高温合金的特点

- 1、具有高的热稳定性；
- 2、具有高的热强性；
- 3、比强度高和弹性模量高，热膨胀系数小，导热性好；
- 4、具有良好的加工工艺性能。



高温合金的发展

- 20世纪30年代后期起，英、德、美等国开始研究高温合金。
- 第二次世界大战期间，为了满足新型航空发动机的需要，高温合金的研究和使用进入了蓬勃发展时期。



高温合金的发展史

- 1940年，高温合金涡轮叶片的第一批喷气发动机取代了活塞式发动机。燃气涡轮旋转叶片流入的气体温度愈高，发动机的推力也就愈大。
- 40年代初，英国在80Ni-20Cr合金中加入少量铝和钛，研制成第一种较高的高温强度的镍基合金。
- 同期，美国开始用维塔利姆钴基合金制作发动机叶片，还研制出因康镍基合金，用以制作喷气发动机的燃烧室。



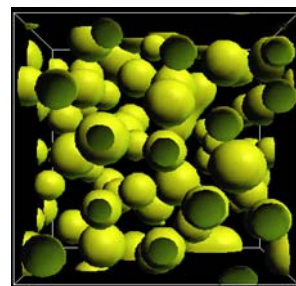
发动机涡轮盘用高温合金

- 发动机涡轮盘在60年代前一直是用锻造高温合金制造，典型的牌号有A286和Inconel 718。
- 70年代，美国GE公司采用快速凝固粉末Rene95合金制作了CFM56发动机涡轮盘，大大增加了它的推重比，使用温度显著提高。从此，粉末冶金涡轮盘得以迅速发展。



发动机涡轮盘用高温合金

- 就涡轮盘材料而论，除广泛使用的粉末盘及其发展型的双性能粉末盘、三性指粉末盘外，细晶变形盘由于成本低也被看好。
- 俄罗斯就坚持认为采用传统熔铸变形盘，完全可满足第四、五代发动机的需要。



发动机涡轮盘用高温合金

- 喷射沉积快速凝固工艺制造的高温合金涡轮盘，与粉末高温合金相比，工序简单，成本降低，具有良好的锻造加工性能。
- 快凝组织特性又奠定了其性能优势，包括远优于铸锻工艺、相当或高于粉末冶金工艺的强度与持久寿命，优于粉末冶金工艺的塑性、韧性及低周疲劳寿命，因晶粒细化而改善的热加工性能等。



发动机涡轮盘用高温合金

- 由于传统变形盘的工艺设备均能使用，且材料利用率高，成本明显低于粉末盘，
- 因此，喷射盘有可能成为粉末盘的强劲对手，是一种有极大发展潜力的制备技术。



航空发动机叶片材料

- 21世纪前10年，单晶叶片材料仍占主导地位。
- 叶片材料经历了铸造合金、定向凝固合金和单晶合金的发展历程，国外现役发动机叶片材料主要采用第二代和第三代单晶合金。



航空发动机叶片材料

- 这些单晶合金由于富铌易产生脆性相，近年来研究加入钨或铪以减少脆性倾向，开发出第四代单晶。
- 发展的趋势是将结构—材料—工艺统一考虑，即开发lamiloy技术，采用铸造及激光打孔工艺直接制造发散冷却孔道。



航空发动机叶片材料

- 金属间化合物与韧性金属组成的微叠层复合材料作为叶片的“热障涂层”受到重视。
- 该技术依靠耐高温金属间化合物提供高温强度和蠕变抗力，利用高温金属作韧化元素，从而很好地克服了金属间化合物的脆性。



航空发动机叶片材料

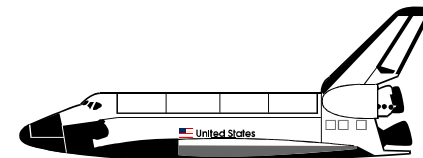
- 采用真空热压箔、物理气相沉积、铸造和固态反应等方法已研制出几种微米层次的微叠层复合材料，包括Nb-Cr₂Nb、Nb-Nb₅Si₃以及Nb-MoSi₂等。
- 微叠层纳米热障涂层可望将叶片的耐温能力提高260℃。除用于叶片外，微叠层复合材料在无疲劳合金涂层、抗砂蚀树脂基复合材料风扇叶片涂层等方面也有应用机遇。



航空发动机叶片材料

- 我国铸造涡轮叶片材料超过20种，
- 低密变、低成本的第一代单晶合金DD3性能与国外同代合金相当，已用于直升机小发凯涡轮叶片；
- 第二代单晶高温合金DD6正在推广应用于先进的涡轮发动机叶片，其承温能力相当于国外同代合金，而成本更低。





第二节 镍基合金的发展



镍基合金的发展史

- 英国于1941年首先生产出镍基合金Nimonic 75(Ni-20Cr-0.4Ti); 为了提高蠕变强度又添加铝, 研制出Nimonic 80(Ni-20Cr-2.5Ti-1.3Al)。
- 40年代以后, 人们为进一步提高合金的高温强度, 在镍基合金中加入钨、钼、钴等元素, 增加铝、钛含量, 研制出一系列牌号的合金。



镍基合金的发展史

- 美国40年代中期，苏联于40年代后期，中国50年代中期也研制出镍基合金。
- 50年代初，真空熔炼技术为炼制含高铝和钛的镍基合金创造了条件。
- 50年代后期，轮叶片要求更高的高温强度，发展出一系列高温强度的铸造合金。



镍基合金的发展史

60年代中期发展出定向结晶和单晶高温合金以及粉末冶金高温合金。一批抗热腐蚀性能较好、组织稳定的高铬镍基合金。

从40年代初到70年代末，镍基合金的工作温度从700℃提高到1100℃，平均每年提高10℃左右。

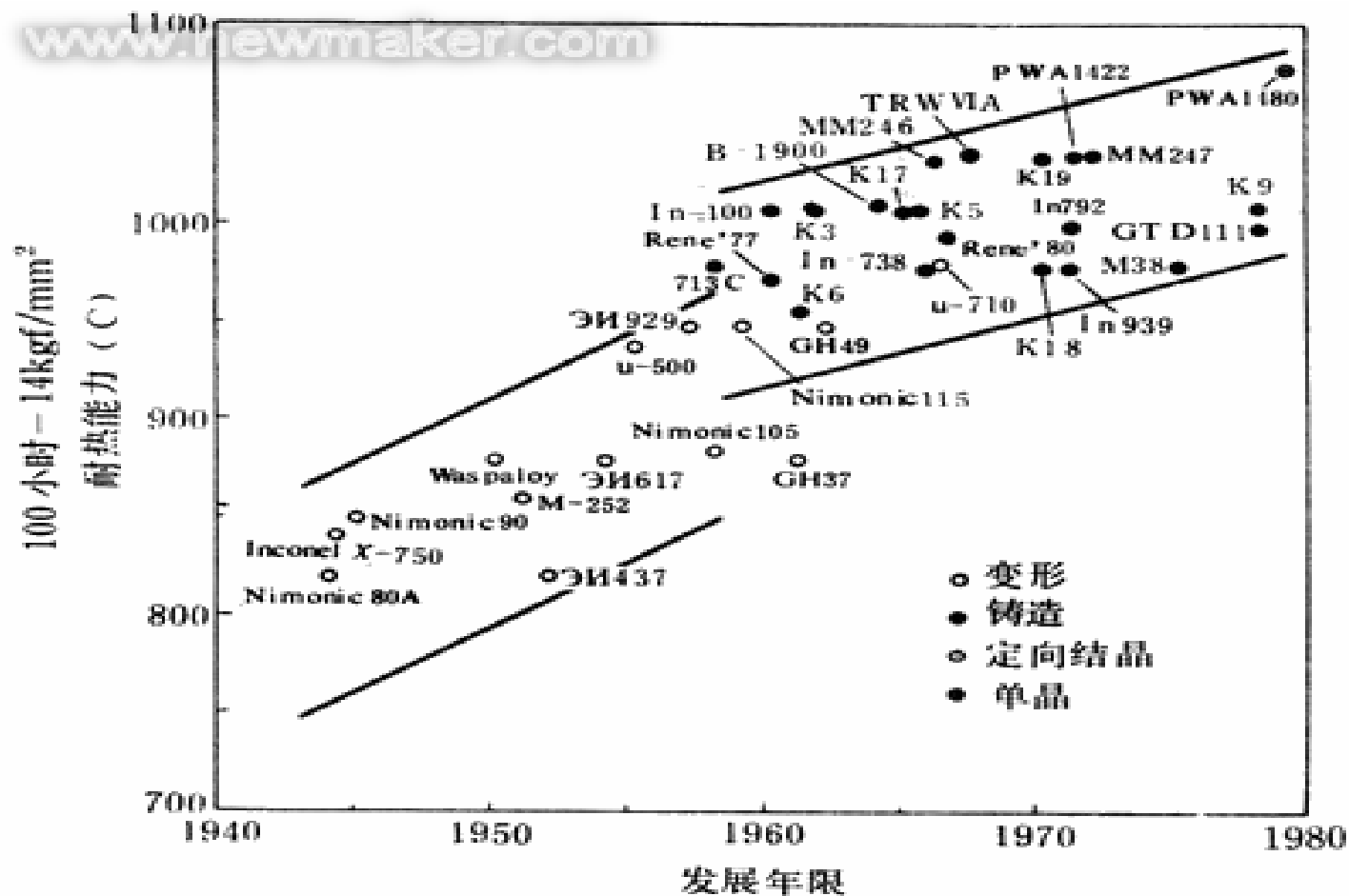


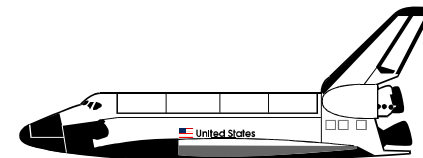
镍基合金的发展史

- 高温镍基合金在发动机中的用量日益增加，用到发动机总重量的 40%，某些新式军用发动机中用到总重量的 50%~60%。
- 高温合金主要用于制造航空、舰艇和工业用燃气轮机的高温部件，还用于制造航天飞行器、火箭发动机、核反应堆、石油化工设备等。



镍基高温合金的发展趋势





第二节 成分、组织、性能



成分和性能

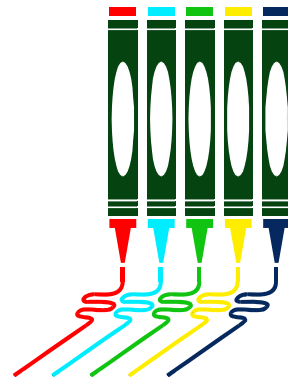
高温强度高的主要原因:

- 可以溶解较多合金元素，且能保持较好的组织稳定性；
- 可以形成共格有序的 A3B型金属间化合物 γ ‘[Ni₃(Al, Ti)]相作为强化相，使合金得到有效的强化，获得比铁基高温合金和钴基高温合金更高的高温强度；
- 含铬的镍基合金具有比铁基高温合金更好的抗氧化和抗燃气腐蚀能力。



成分和性能

Cr主要起抗氧化和抗腐蚀作用，
其他元素主要起强化作用,可分为：



- 固溶强化元素，如钨、钼、钴、铬和钒等；
- 沉淀强化元素，如铝、钛、铌和钽；
- 晶界强化元素，如硼、锆、镁和稀土元素。








固溶强化型合金

具有一定的高温强度，良好的抗氧化，抗热腐蚀，抗冷、热疲劳性能，并有良好的塑性和焊接性等，可用于制造工作温度较高、承受应力不大的部件，如燃气轮机的燃烧室。



固溶强化型合金

表1 固溶强化型镍基高温合金的成分和性能

牌 号	化 学 成 分 (%)					应力为 4.5kgf/mm^2 寿命为 100 小时的耐热能力 ($^{\circ}\text{C}$)		
	Mo+W	Cr	Co	Ni	其 他	800	900	1000
Nimonic75		20		基	Ti,C			
3M602	2	20		基	Nb,Al,Ti,C			
HastelloyX	9.6	22	1.5	基	Fe,C			
GH44	14.5	24		基	C,Al,Ti			
GH128	16.4	20		基	C,Al,Ti,B,Ce,Zr			



沉淀强化型合金

通常综合采用固溶强化、沉淀强化和晶界强化三种强化方式，因而具有良好的高温蠕变强度、抗疲劳性能、抗氧化和抗热腐蚀性能，可用于制作高温下承受应力较高的部件，如燃气轮机的涡轮叶片、涡轮盘等



沉淀强化型合金

表2 沉淀强化型镍基高温合金的成分和性能

牌 号	化 学 成 分 (%)							应力为14kgf/mm ² 寿命为100小时的耐热能力 (°C)			
	Al+Ti	Ta+Nb	Mo+W	Cr	Cu	Ni	其 他	800	900	1000	1100
GH33A	3.7	1.5		20		基	C,B,Ce				
GH37	4.0		9.0	14.5		基	C,B,Ce				
Waspaloy	4.4		4.3	19.5	13.5	基	C,B,Zr				
Udimet500	6.0		4.2	18	19	基	C,B,Zr				
GH49	5.7		10.5	10	15	基	C,B,Ce,V				
Nimonic115	9.0		3.5	15	15	基	C,B,Zr				
Rene'77	7.8		5.2	15	18.5	基	C,B,Zr				
K18	7.0	2.0	4.2	12.5		基	C,B,Zr				
In738	6.8	2.7	4.4	15	8.5	基	C,B,Zr				
Rene'80	8.0		8.0	14	9.5	基	C,B,Zr				
B-1900	7.0	4.0	6.0	8	10	基	C,B,Zr				
K5	8.0		8.7	10.5	10	基	C,B,Ce,Zr				
In-100	10.0		3.0	9	15	基	C,B,Zr,V				
MC6-K	8.3		9.0	11	4.5	基	C,B,Ce				
K19	6.8	3.0	12.0	6	12	基	C,B,Zr				
PWA1422 (定向)	7.0	1.0	12.0	9	10	基	C,B,Zr,Hf				
PWA1480 (单晶)	6.5	12.0	4.0	10	5	基					



燃气轮机涡轮零件



镍基合金的显微组织特点

合金中除奥氏体基体外，还有在基体中弥散分布的 γ' 相，在晶界上的二次碳化物和在凝固时析出的一次碳化物和硼化物等。

随着合金化程度的提高，其显微组织的变化有如下趋势： γ' 相数量逐渐增多，尺寸逐渐增大，并由球状变成立方体，同一合金中出现尺寸和形态不相同的 γ' 相。



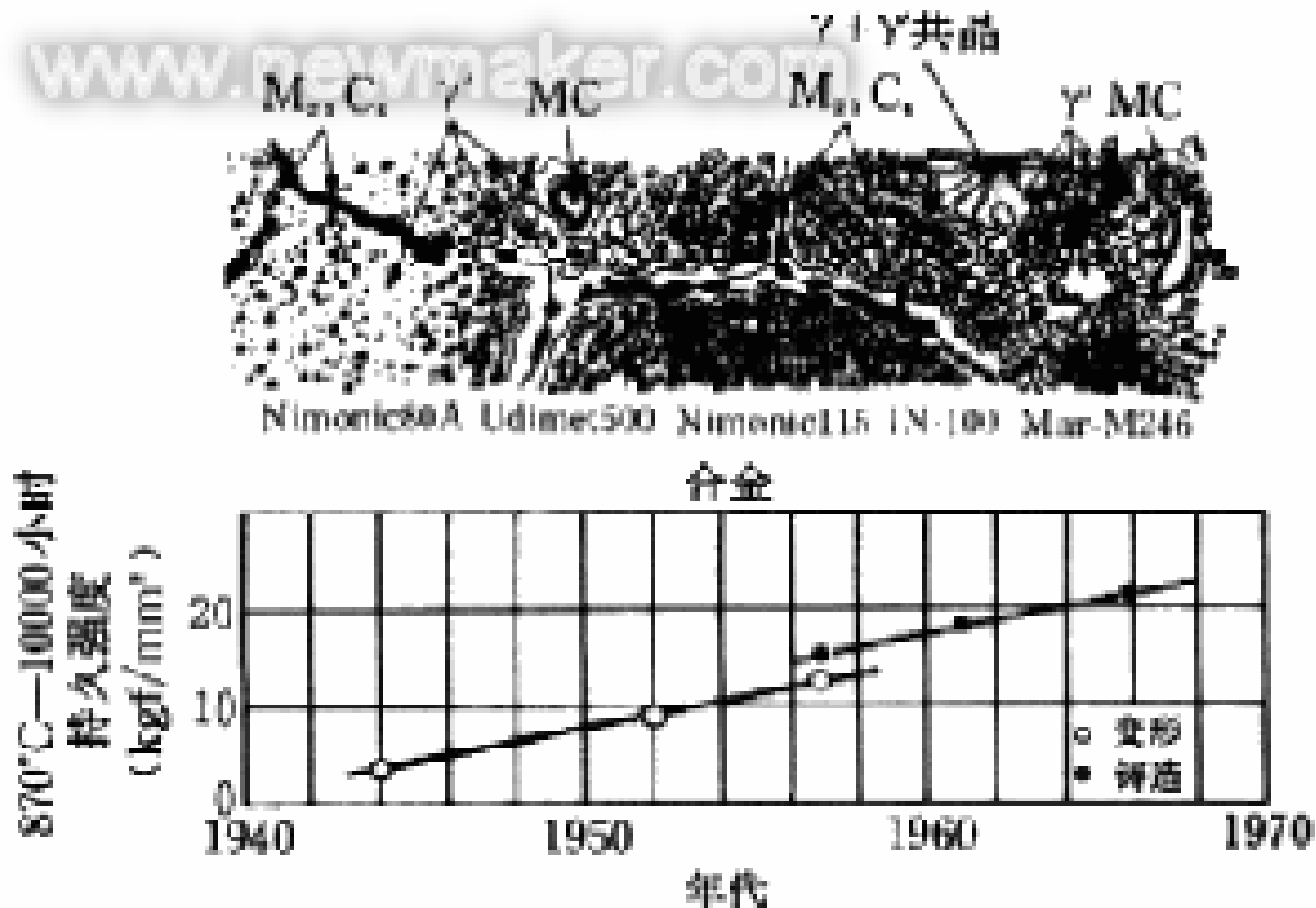
镍基合金的显微组织特点

在铸造合金中还出现在凝固过程中形成的 $\gamma+\gamma'$ ‘共晶，晶界析出不连续的颗粒状碳化物并被 γ' 相薄膜所包围，组织的这些变化改善了合金的性能。

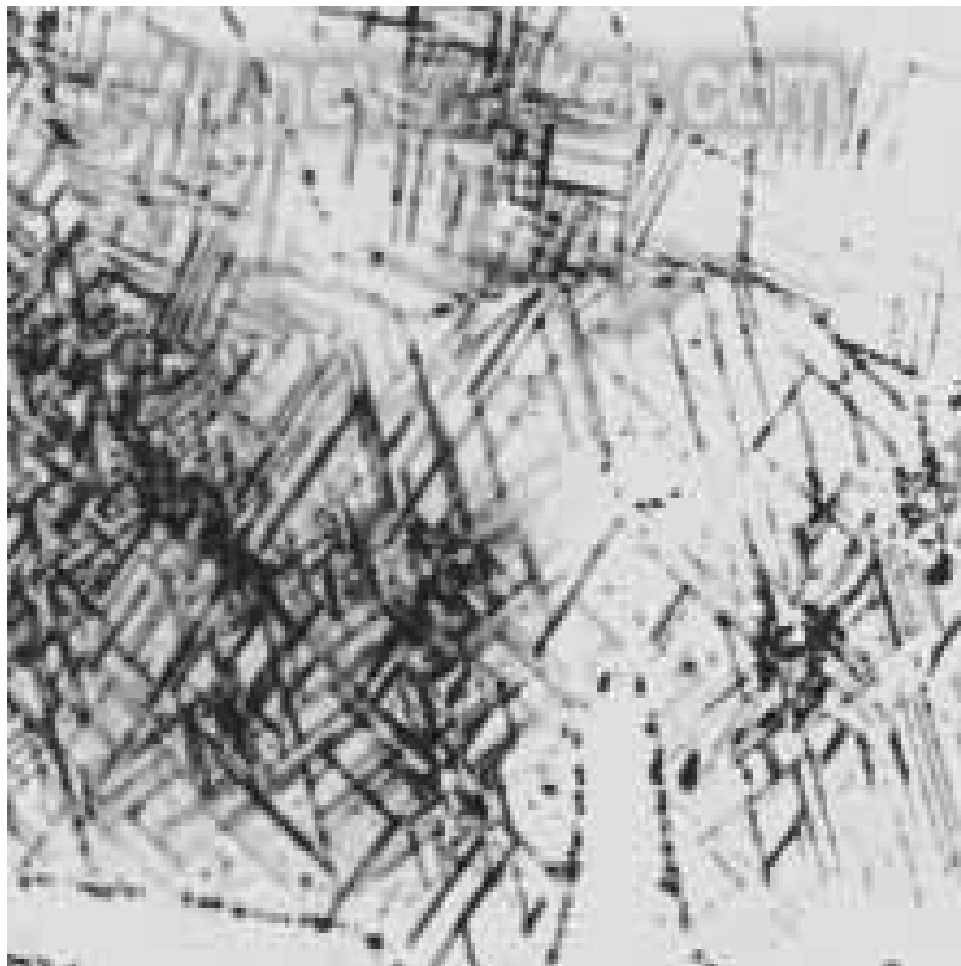
现代镍基合金的化学成分十分复杂，合金的饱和度很高，因此要求对每个合金元素(尤其是主要强化元素)的含量严加控制，否则会在使用过程中容易析出有害相，如 σ 、 μ 相，损害合金的强度和韧性。

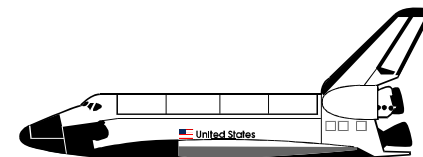


镍基高温合金的组织 and 性能的发展



镍基高温合金中的 σ 相(针状相)





第三节 工艺



生产工艺

- 沉淀强化型合金含有较高的铝、钛等合金元素。通常采用真空感应炉熔炼，并经真空自耗炉或电渣炉重熔。
- 热加工采用锻造、轧制工艺，对于高合金化合金，由于热塑性差，则采用挤压开坯后轧制或用软钢(或不锈钢)包套直接挤压工艺。
- 铸造合金通常用真空感应炉熔炼母合金，并用真空重熔-精密铸造法制成零件。



热处理

包括固溶处理、中间处理和时效处理。

以Udmet 500合金为例，热处理制度分为四段：固溶处理， 1175°C ，2小时，空冷；中间处理， 1080°C ，4小时，空冷；一次时效处理， 843°C ，24小时，空冷；二次时效处理， 760°C ，16小时，空冷。

以获得所要求的组织状态和良好的综合性能。



定向结晶叶片

定向结晶叶片消除了对空洞和裂纹敏感的横向晶界，使全部晶界平行于应力轴方向，从而改善了合金的使用性能。

单晶叶片消除了全部晶界，不必加入晶界强化元素，使合金的初熔温度相对升高，提高了合金的高温强度，进一步改善了综合性能。



定向结晶叶片

定向结晶叶片消除了对空洞和裂纹敏感的横向晶界，使全部晶界平行于应力轴方向，从而改善了合金的使用性能。

单晶叶片消除了全部晶界，不必加入晶界强化元素，使合金的初熔温度相对升高，提高了合金的高温强度，进一步改善了综合性能。

飞机发动机叶片已经发展为第4代单晶。



镍基铸造高温合金的宏观组织和蠕变性能

a.常规铸造等轴晶、b.定向结晶柱状晶 c.单晶

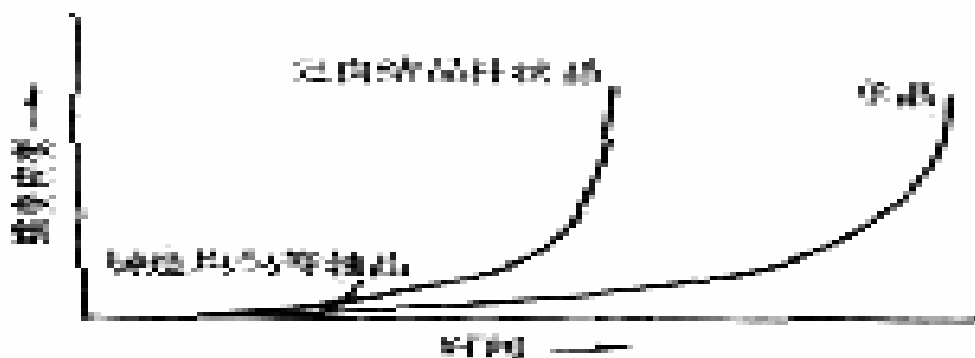
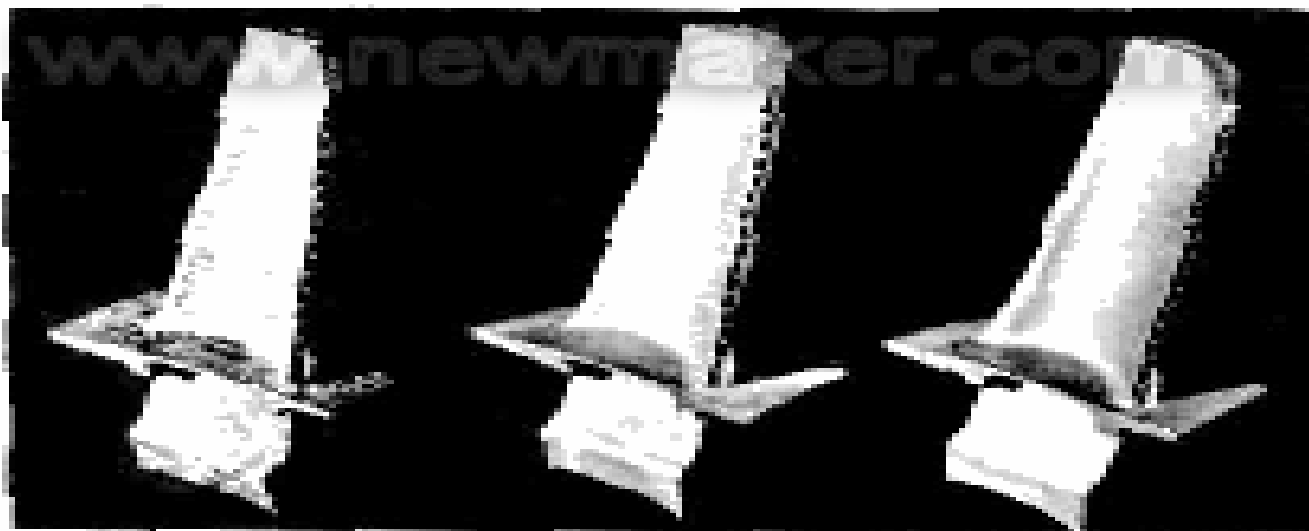
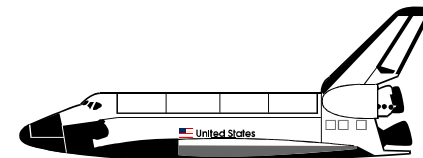


图5 镍基铸造高温合金的宏观组织和蠕变性能
a.常规铸造等轴晶 b.定向结晶柱状晶 c.单晶



第四节 各类镍基合金



镍基高温合金

主要合金元素有铬、钨、钼、钴、铝、钛、硼、锆等。

在650~1000℃高温下有较高的强度和抗氧化、抗燃气腐蚀能力，是高温合金中应用最广、高温强度最高的一类合金。

用于制造航空发动机叶片和火箭发动机、核反应堆、能源转换设备上的高温零部件。



镍基耐蚀合金

主要合金元素是铜、铬、钼。具有良好的综合性能，可耐各种酸腐蚀和应力腐蚀。

最早应用的是镍铜合金，又称蒙乃尔合金；此外还有镍铬合金、镍钼合金、镍铬钼合金等。

用于制造各种耐腐蚀零部件。



镍基耐磨合金

主要合金元素是铬、钼、钨，还含有少量的铌、钽和铟。

除具有耐磨性能外，其抗氧化、耐腐蚀、焊接性能也好。

可制造耐磨零部件，也可作为包覆材料，通过堆焊和喷涂工艺将其包覆在其他基体材料表面。



镍基精密合金

包括镍基软磁合金、镍基精密电阻合金和镍基电热合金等。

最常用的软磁合金是含镍80%左右的坡莫合金，其最大磁导率和起始磁导率高，矫顽力低，是电子工业中重要的铁芯材料。



镍基精密合金

镍基精密电阻合金的主要合金元素是铬、铝、铜，具有较高的电阻率、较低的电阻率温度系数和良好的耐蚀性，用于制作电阻器。

镍基电热合金是含铬20%的镍合金，具有良好的抗氧化、抗腐蚀性能，可在1000~1100℃温度下长期使用。



镍基形状记忆合金

含钛50 (at)%的镍合金。

回复温度是70℃，形状记忆效果好。改变镍钛成分比例，可使回复温度在30~100℃范围内变化。

多用于制造航天器上使用的自动张开结构件、宇航工业用的自激励紧固件、生物医学上使用的人造心脏马达等。



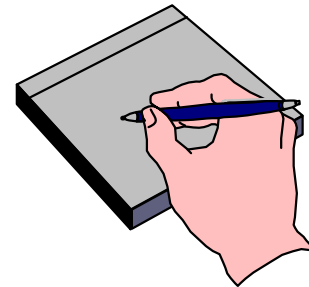
应用行业

1. 热处理工业。如炉辊、钟式炉及退火炉等。
2. 煅烧炉。如用其来煅烧生产高性能刚玉，煅烧铬铁矿，以生产铬铁合金，回收在石油化工中用作催化剂的镍。
3. 化工和石油化工，用其制备新的蒸汽裂化粗汽油炉，以生产氢等。
4. 自动化装置。如催化支撑系统，火花塞。
5. 核工业用清洗设备，如核废料清除。
6. 钢铁工业。如直接还原铁矿石工艺，生产海绵钛。



Acknowledgements

Some part of this presentation include the works of many colleagues, collaborators without explicit notification in the context. Hereby gratefully acknowledged.



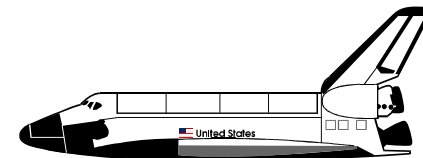
谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !

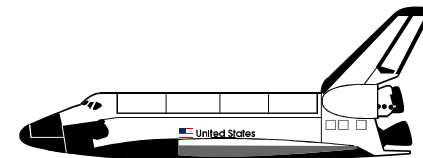




西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



第十一章 镍基合金



第一节 高温合金概述



高温合金

- 高温合金指 $600^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 能承受一定应力并具有抗氧化或抗腐蚀能力的合金。
- 以高熔点金属 Ni (1450°C)、Co (1480°C)、Mo (2620°C) 等为基体，加入其他元素构成的在高温下使用的金属材料。



高温合金的分类

- 1、按基体类型：分为铁基、镍基、钴基高温合金；
- 2、按强化方式：分为固溶强化型和时效强化型合金；
- 3、按成形方式：变形高温合金和铸造高温合金

。



高温合金的特点

- 1、具有高的热稳定性；
- 2、具有高的热强性；
- 3、比强度高和弹性模量高，热膨胀系数小，导热性好；
- 4、具有良好的加工工艺性能。



高温合金的发展

- 20世纪30年代后期起，英、德、美等国开始研究高温合金。
- 第二次世界大战期间，为了满足新型航空发动机的需要，高温合金的研究和使用进入了蓬勃发展时期。



高温合金的发展史

- 1940年，高温合金涡轮叶片的第一批喷气发动机取代了活塞式发动机。燃气涡轮旋转叶片流入的气体温度愈高，发动机的推力也就愈大。
- 40年代初，英国在80Ni-20Cr合金中加入少量铝和钛，研制成第一种较高的高温强度的镍基合金。
- 同期，美国开始用维塔利姆钴基合金制作发动机叶片，还研制出因康镍基合金，用以制作喷气发动机的燃烧室。



发动机涡轮盘用高温合金

- 发动机涡轮盘在60年代前一直是用锻造高温合金制造，典型的牌号有A286和Inconel 718。
- 70年代，美国GE公司采用快速凝固粉末Rene95合金制作了CFM56发动机涡轮盘，大大增加了它的推重比，使用温度显著提高。从此，粉末冶金涡轮盘得以迅速发展。



发动机涡轮盘用高温合金

- 就涡轮盘材料而论，除广泛使用的粉末盘及其发展型的双性能粉末盘、三性指粉末盘外，细晶变形盘由于成本低也被看好。
- 俄罗斯就坚持认为采用传统熔铸变形盘，完全可满足第四、五代发动机的需要。



发动机涡轮盘用高温合金

- 喷射沉积快速凝固工艺制造的高温合金涡轮盘，与粉末高温合金相比，工序简单，成本降低，具有良好的锻造加工性能。
- 快凝组织特性又奠定了其性能优势，包括远优于铸锻工艺、相当或高于粉末冶金工艺的强度与持久寿命，优于粉末冶金工艺的塑性、韧性及低周疲劳寿命，因晶粒细化而改善的热加工性能等。



发动机涡轮盘用高温合金

- 由于传统变形盘的工艺设备均能使用，且材料利用率高，成本明显低于粉末盘，
- 因此，喷射盘有可能成为粉末盘的强劲对手，是一种有极大发展潜力的制备技术。



航空发动机叶片材料

- 21世纪前10年，单晶叶片材料仍占主导地位。
- 叶片材料经历了铸造合金、定向凝固合金和单晶合金的发展历程，国外现役发动机叶片材料主要采用第二代和第三代单晶合金。



航空发动机叶片材料

- 这些单晶合金由于富铌易产生脆性相，近年来研究加入钨或铪以减少脆性倾向，开发出第四代单晶。
- 发展的趋势是将结构—材料—工艺统一考虑，即开发lamiloy技术，采用铸造及激光打孔工艺直接制造发散冷却孔道。



航空发动机叶片材料

- 金属间化合物与韧性金属组成的微叠层复合材料作为叶片的“热障涂层”受到重视。
- 该技术依靠耐高温金属间化合物提供高温强度和蠕变抗力，利用高温金属作韧化元素，从而很好地克服了金属间化合物的脆性。



航空发动机叶片材料

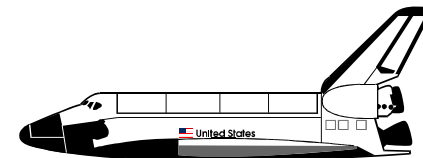
- 采用真空热压箔、物理气相沉积、铸造和固态反应等方法已研制出几种微米层次的微叠层复合材料，包括Nb-Cr2Nb、Nb-Nb5Si3以及Nb-MoSi2等。
- 微叠层纳米热障涂层可望将叶片的耐温能力提高260℃。除用于叶片外，微叠层复合材料在无疲劳合金涂层、抗砂蚀树脂基复合材料风扇叶片涂层等方面也有应用机遇。



航空发动机叶片材料

- 我国铸造涡轮叶片材料超过20种，
- 低密变、低成本的第一代单晶合金DD3性能与国外同代合金相当，已用于直升机小发凯涡轮叶片；
- 第二代单晶高温合金DD6正在推广应用于先进的涡轮发动机叶片，其承温能力相当于国外同代合金，而成本更低。





第二节 镍基合金的发展



镍基合金的发展史

- 英国于1941年首先生产出镍基合金Nimonic 75(Ni-20Cr-0.4Ti); 为了提高蠕变强度又添加铝, 研制出Nimonic 80(Ni-20Cr-2.5Ti-1.3Al)。
- 40年代以后, 人们为进一步提高合金的高温强度, 在镍基合金中加入钨、钼、钴等元素, 增加铝、钛含量, 研制出一系列牌号的合金。



镍基合金的发展史

- 美国40年代中期，苏联于40年代后期，中国50年代中期也研制出镍基合金。
- 50年代初，真空熔炼技术为炼制含高铝和钛的镍基合金创造了条件。
- 50年代后期，轮叶片要求更高的高温强度，发展出一系列高温强度的铸造合金。



镍基合金的发展史

60年代中期发展出定向结晶和单晶高温合金以及粉末冶金高温合金。一批抗热腐蚀性能较好、组织稳定的高铬镍基合金。

从40年代初到70年代末，镍基合金的工作温度从700℃提高到1100℃，平均每年提高10℃左右。

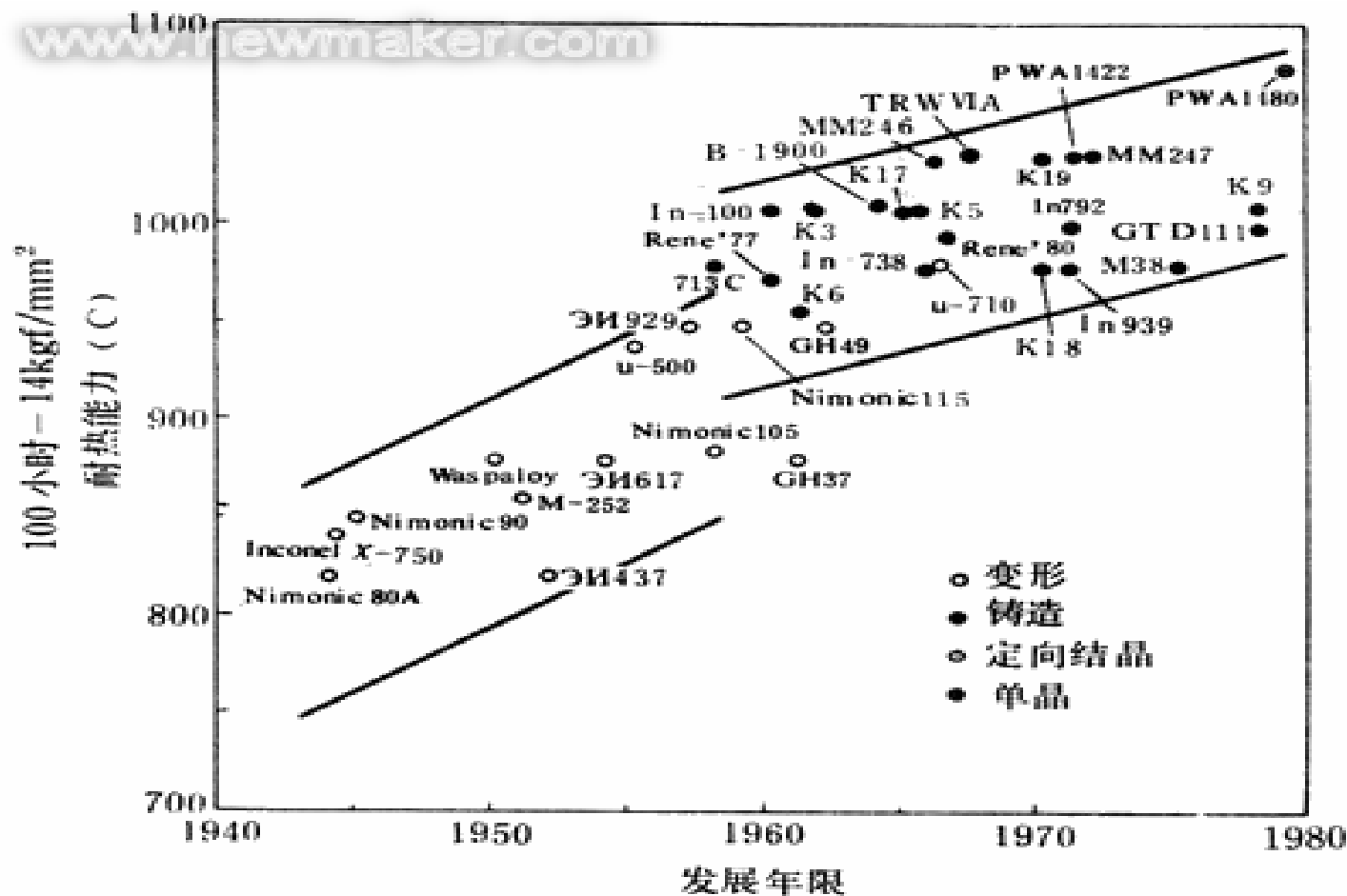


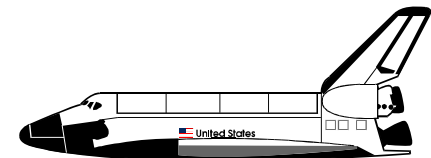
镍基合金的发展史

- 高温镍基合金在发动机中的用量日益增加，用到发动机总重量的 40%，某些新式军用发动机中用到总重量的 50%~60%。
- 高温合金主要用于制造航空、舰艇和工业用燃气轮机的高温部件，还用于制造航天飞行器、火箭发动机、核反应堆、石油化工设备等。



镍基高温合金的发展趋势





第二节 成分、组织、性能



成分和性能

高温强度高的主要原因:

- 可以溶解较多合金元素，且能保持较好的组织稳定性；
- 可以形成共格有序的 A3B型金属间化合物 γ ‘[Ni₃(Al, Ti)]相作为强化相，使合金得到有效的强化，获得比铁基高温合金和钴基高温合金更高的高温强度；
- 含铬的镍基合金具有比铁基高温合金更好的抗氧化和抗燃气腐蚀能力。



成分和性能

Cr主要起抗氧化和抗腐蚀作用，

其他元素主要起强化作用,可分为：

- 固溶强化元素，如钨、钼、钴、铬和钒等；**
- 沉淀强化元素，如铝、钛、铌和钽；**
- 晶界强化元素，如硼、锆、镁和稀土元素。**








固溶强化型合金

具有一定的高温强度，良好的抗氧化，抗热腐蚀，抗冷、热疲劳性能，并有良好的塑性和焊接性等，可用于制造工作温度较高、承受应力不大的部件，如燃气轮机的燃烧室。



固溶强化型合金

表1 固溶强化型镍基高温合金的成分和性能

牌 号	化 学 成 分 (%)					应力为 4.5kgf/mm^2 寿命为 100 小时的耐热能力 ($^{\circ}\text{C}$)		
	Mo+W	Cr	Co	Ni	其 他	800	900	1000
Nimonic75		20		基	Ti,C			
3M602	2	20		基	Nb,Al,Ti,C			
HastelloyX	9.6	22	1.5	基	Fe,C			
GH44	14.5	24		基	C,Al,Ti			
GH128	16.4	20		基	C,Al,Ti,B,Ce,Zr			



沉淀强化型合金

通常综合采用固溶强化、沉淀强化和晶界强化三种强化方式，因而具有良好的高温蠕变强度、抗疲劳性能、抗氧化和抗热腐蚀性能，可用于制作高温下承受应力较高的部件，如燃气轮机的涡轮叶片、涡轮盘等



沉淀强化型合金

表2 沉淀强化型镍基高温合金的成分和性能

牌 号	化 学 成 分 (%)							应力为14kgf/mm ² 寿命为100小时的耐热能力 (°C)			
	Al+Ti	Ta+Nb	Mo+W	Cr	Cu	Ni	其 他	800	900	1000	1100
GH33A	3.7	1.5		20		基	C,B,Ce				
GH37	4.0		9.0	14.5		基	C,B,Ce				
Waspaloy	4.4		4.3	19.5	13.5	基	C,B,Zr				
Udimet500	6.0		4.2	18	19	基	C,B,Zr				
GH49	5.7		10.5	10	15	基	C,B,Ce,V				
Nimonic115	9.0		3.5	15	15	基	C,B,Zr				
Rene'77	7.8		5.2	15	18.5	基	C,B,Zr				
K18	7.0	2.0	4.2	12.5		基	C,B,Zr				
In738	6.8	2.7	4.4	15	8.5	基	C,B,Zr				
Rene'80	8.0		8.0	14	9.5	基	C,B,Zr				
B-1900	7.0	4.0	6.0	8	10	基	C,B,Zr				
K5	8.0		8.7	10.5	10	基	C,B,Ce,Zr				
In-100	10.0		3.0	9	15	基	C,B,Zr,V				
MC6-K	8.3		9.0	11	4.5	基	C,B,Ce				
K19	6.8	3.0	12.0	6	12	基	C,B,Zr				
PWA1422 (定向)	7.0	1.0	12.0	9	10	基	C,B,Zr,Hf				
PWA1480 (单晶)	6.5	12.0	4.0	10	5	基					



燃气轮机涡轮零件



镍基合金的显微组织特点

合金中除奥氏体基体外，还有在基体中弥散分布的 γ' 相，在晶界上的二次碳化物和在凝固时析出的一次碳化物和硼化物等。

随着合金化程度的提高，其显微组织的变化有如下趋势： γ' 相数量逐渐增多，尺寸逐渐增大，并由球状变成立方体，同一合金中出现尺寸和形态不相同的 γ' 相。



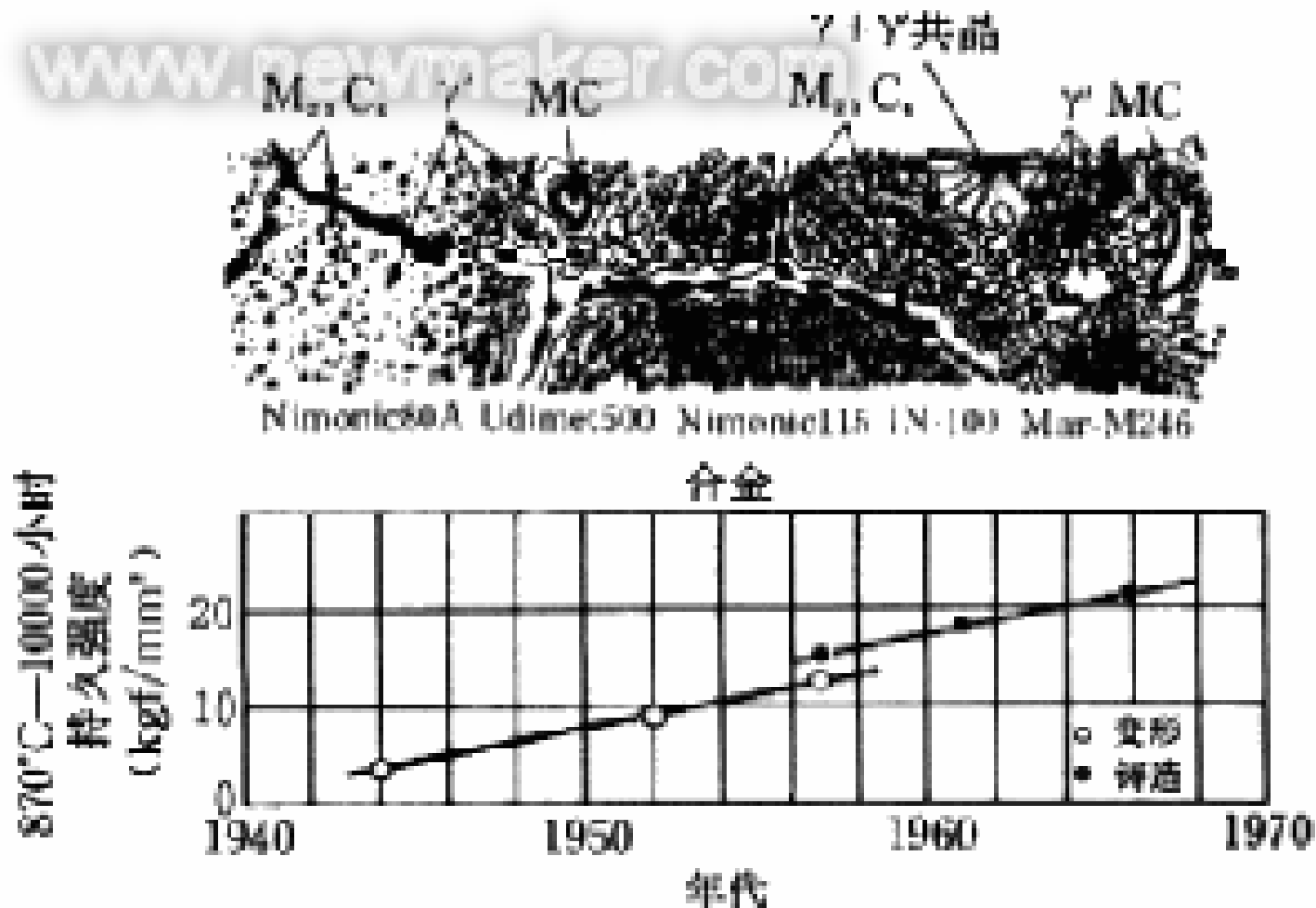
镍基合金的显微组织特点

在铸造合金中还出现在凝固过程中形成的 $\gamma+\gamma'$ ‘共晶，晶界析出不连续的颗粒状碳化物并被 γ' 相薄膜所包围，组织的这些变化改善了合金的性能。

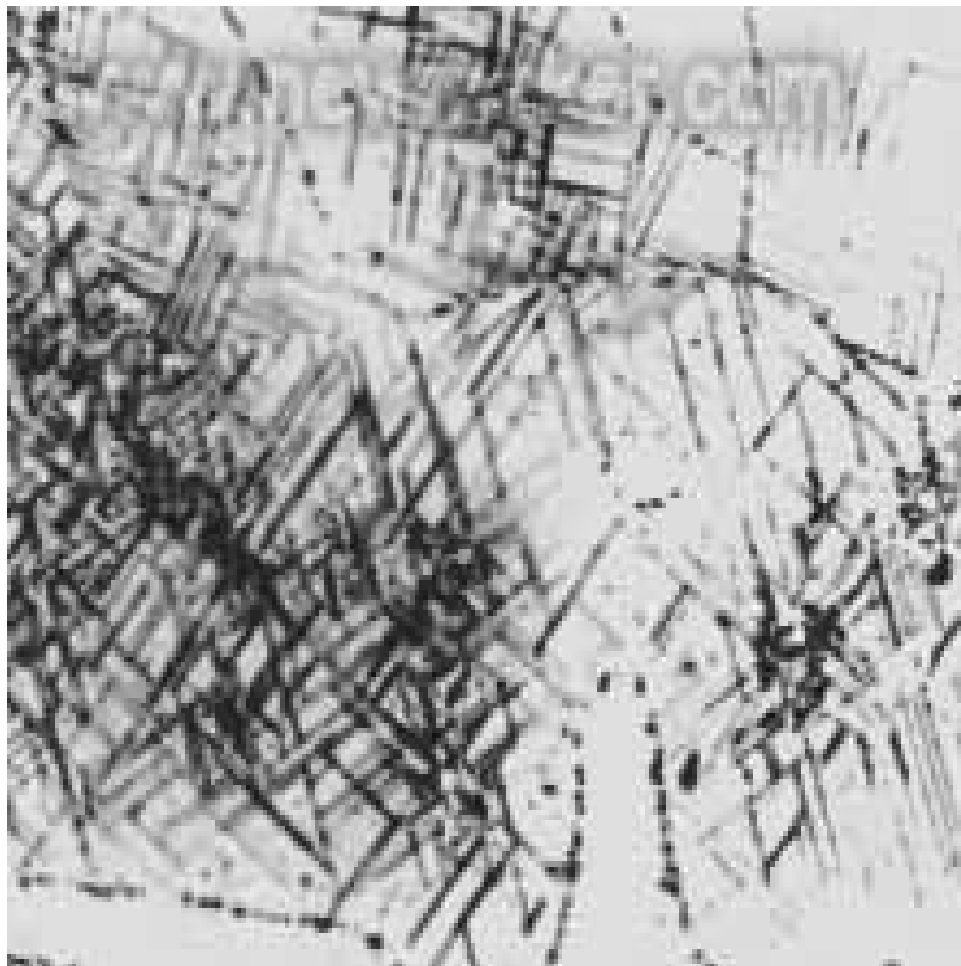
现代镍基合金的化学成分十分复杂，合金的饱和度很高，因此要求对每个合金元素(尤其是主要强化元素)的含量严加控制，否则会在使用过程中容易析出有害相，如 σ 、 μ 相，损害合金的强度和韧性。

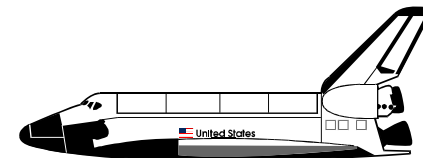


镍基高温合金的组织 and 性能的发展



镍基高温合金中的 σ 相(针状相)





第三节 工艺



生产工艺

- 沉淀强化型合金含有较高的铝、钛等合金元素。通常采用真空感应炉熔炼，并经真空自耗炉或电渣炉重熔。
- 热加工采用锻造、轧制工艺，对于高合金化合金，由于热塑性差，则采用挤压开坯后轧制或用软钢(或不锈钢)包套直接挤压工艺。
- 铸造合金通常用真空感应炉熔炼母合金，并用真空重熔-精密铸造法制成零件。



热处理

包括固溶处理、中间处理和时效处理。

以Udmet 500合金为例，热处理制度分为四段：固溶处理， 1175°C ，2小时，空冷；中间处理， 1080°C ，4小时，空冷；一次时效处理， 843°C ，24小时，空冷；二次时效处理， 760°C ，16小时，空冷。

以获得所要求的组织状态和良好的综合性能。



定向结晶叶片

定向结晶叶片消除了对空洞和裂纹敏感的横向晶界，使全部晶界平行于应力轴方向，从而改善了合金的使用性能。

单晶叶片消除了全部晶界，不必加入晶界强化元素，使合金的初熔温度相对升高，提高了合金的高温强度，进一步改善了综合性能。



定向结晶叶片

定向结晶叶片消除了对空洞和裂纹敏感的横向晶界，使全部晶界平行于应力轴方向，从而改善了合金的使用性能。

单晶叶片消除了全部晶界，不必加入晶界强化元素，使合金的初熔温度相对升高，提高了合金的高温强度，进一步改善了综合性能。

飞机发动机叶片已经发展为第4代单晶。



镍基铸造高温合金的宏观组织和蠕变性能

a.常规铸造等轴晶、b.定向结晶柱状晶 c.单晶

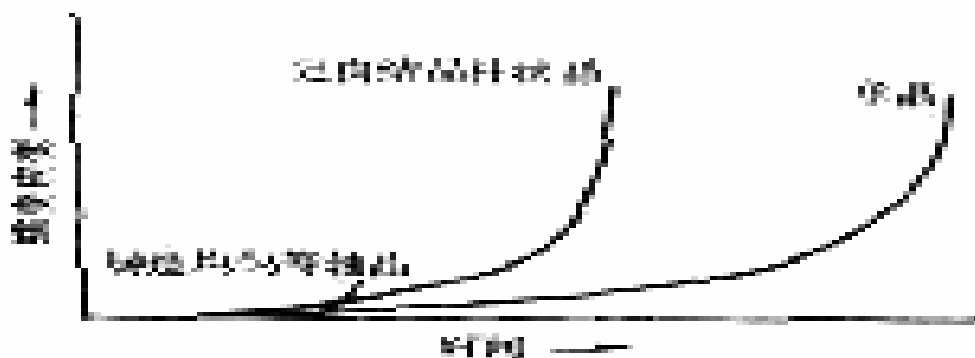
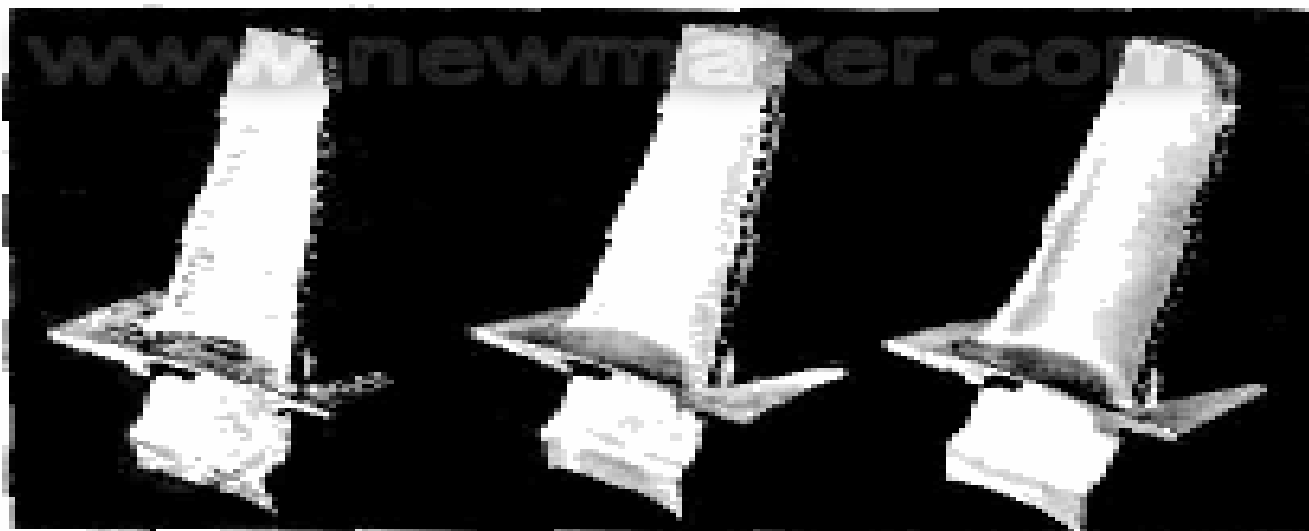
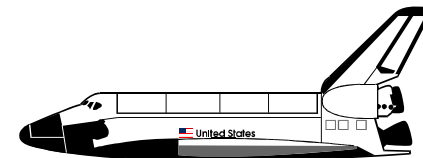


图5 镍基铸造高温合金的宏观组织和蠕变性能
a.常规铸造等轴晶 b.定向结晶柱状晶 c.单晶



第四节 各类镍基合金



镍基高温合金

主要合金元素有铬、钨、钼、钴、铝、钛、硼、锆等。

在650~1000℃高温下有较高的强度和抗氧化、抗燃气腐蚀能力，是高温合金中应用最广、高温强度最高的一类合金。

用于制造航空发动机叶片和火箭发动机、核反应堆、能源转换设备上的高温零部件。



镍基耐蚀合金

主要合金元素是铜、铬、钼。具有良好的综合性能，可耐各种酸腐蚀和应力腐蚀。

最早应用的是镍铜合金，又称蒙乃尔合金；此外还有镍铬合金、镍钼合金、镍铬钼合金等。

用于制造各种耐腐蚀零部件。



镍基耐磨合金

主要合金元素是铬、钼、钨，还含有少量的铌、钽和铟。

除具有耐磨性能外，其抗氧化、耐腐蚀、焊接性能也好。

可制造耐磨零部件，也可作为包覆材料，通过堆焊和喷涂工艺将其包覆在其他基体材料表面。



镍基精密合金

包括镍基软磁合金、镍基精密电阻合金和镍基电热合金等。

最常用的软磁合金是含镍80%左右的坡莫合金，其最大磁导率和起始磁导率高，矫顽力低，是电子工业中重要的铁芯材料。



镍基精密合金

镍基精密电阻合金的主要合金元素是铬、铝、铜，具有较高的电阻率、较低的电阻率温度系数和良好的耐蚀性，用于制作电阻器。

镍基电热合金是含铬20%的镍合金，具有良好的抗氧化、抗腐蚀性能，可在1000~1100℃温度下长期使用。



镍基形状记忆合金

含钛50 (at)%的镍合金。

回复温度是70℃，形状记忆效果好。改变镍钛成分比例，可使回复温度在30~100℃范围内变化。

多用于制造航天器上使用的自动张开结构件、宇航工业用的自激励紧固件、生物医学上使用的人造心脏马达等。



应用行业

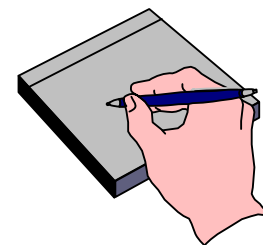
1. 热处理工业。如炉辊、钟式炉及退火炉等。
2. 煅烧炉。如用其来煅烧生产高性能刚玉，煅烧铬铁矿，以生产铬铁合金，回收在石油化工中用作催化剂的镍。
3. 化工和石油化工，用其制备新的蒸汽裂化粗汽油炉，以生产氢等。
4. 自动化装置。如催化支撑系统，火花塞。
5. 核工业用清洗设备，如核废料清除。
6. 钢铁工业。如直接还原铁矿石工艺，生产海绵钛。



引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

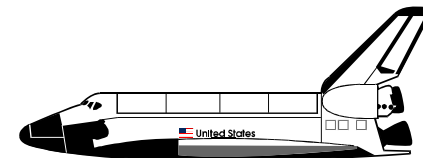
陈铮



谢 谢 大 家 ！

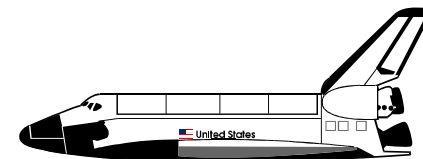
Thanks for your attention !





第十章 计算材料学简介





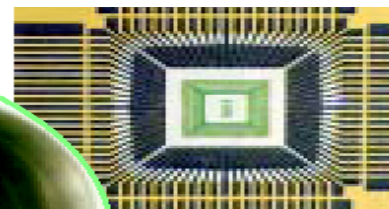
第一节 回顾与展望



计算机散热器
中的纯铜柱



飞机喷气发动机中
的钛合金部件



精密电子元件
中的金导线



材料发展史

科学技术性

当前的水平

计算材料学，材料
的数值化设计

建立材料的实
验科学体系

基于经验合成
加工人工材料

使用自
然材料



年代



材料发展史

科学技术性

原始使用
材料时代

工匠生产时代的
经验合成加工

工业化时代
的实验科学

当前的水平

信息化时代的
材料数值化



年代



计算材料学的产生背景

随着计算机和计算方法的飞速发展，**几乎所有学科都走向定量化和精确化**，产生了一系列计算性的学科分支，如计算物理、计算化学、计算生物学、计算地质学、计算气象学和计算材料学等。

计算材料科学是材料科学、固体物理、理论化学和计算科学等**诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新兴学科**，是目前世界上高速发展的新兴学科，在美、日、欧21世纪科技发展规划中都占有重要地位。



计算材料学的进展程度

计算材料学成为现代材料科学中新兴的、令人激动的跨学科分支

计算材料科学使材料科学与工程从定性描述走向定量预测的新阶段；可为新材料的研制提供理论基础和优选方案，从传统的经验试错法，推进到以知识为基础的计算实验辅助设计。



计算材料学的回顾

材料设计是指通过理论与计算预报新材料的组分、结构与性能，即理论设计订做新材料。

50年代初，前苏联开展了合金及无机化合物的计算机预报，1962年在理论上提出人工半导体超晶格概念。

1985年日本的《新材料开发与材料设计学》一书中首次提出了“材料设计学”专门方向。



计算材料学的回顾

1989年美国针对8个工业部门(航天、汽车、生物材料、化学、电子学、能源、金属和通信)的对材料需求,编写了《90年代的材料科学与工程》。

报告认为, **计算机分析与模型化**的进展,将使材料科学从定性描述逐渐进入定量描述。



材料设计的展望

(1)固体物理、量子化学、统计力学、计算数学等学科的发展，为材料微观结构设计提供了理论基础。

(2)现代计算机可解决几年前在数学计算、数据分析中无法解决的问题

(3)科学测试仪器定量测量水平的进步，需要借助计算机技术沟通理论与实验资料。

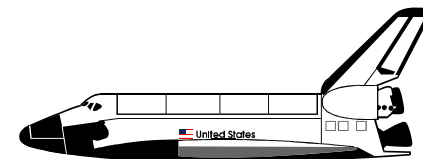


材料设计的展望

(4)材料研究和制备的许多复杂的物理、化学过程需要用计算机进行模拟和计算，提供实验难以得到的信息。

(5)原子、分子为起始物的材料合成和在微观尺度上控制结构，是现代先进材料的重要发展方向，材料微观设计不可缺少。





第二节 挑战与机遇



进入“原子级水平”的挑战

许多先进材料的制备和加工已进入“原子级水平”，要求深入到电子、原子、分子层次了解和表征材料物性，

单个原子聚合成簇，或形成零维、一维、三维材料，都属于原子级工程。



进入“原子级水平”的挑战

从原子水平和化学键水平才能阐明材料表面和界面的本质。

超小型化器件的关键材料是由为数极少的原子所组成，增加或减少一个原子或电子都将使其状态发生明显变化。

原子水平上的材料设计必然受到高度重视，在现代材料科学技术的发展中将起举足轻重的作用。



美国国家科学研究委员会报告

1995年美国国家科学研究委员会编写的《材料科学的计算与理论技术》报告中说：
设计材料正在变为现实，材料研制与应用中的理论份量不断增长，处在应用理论和计算设计材料的初期阶段。



美国国家科学研究委员会报告

《材料科学的计算与理论技术》报告提出了原子水平材料研究的**13个领域专门报告**。

13个领域是新材料、半导体、光学性质、表面与界面、人工膜生长、材料动力学的纳米工程、化学动力学(表面化学、腐蚀、爆炸)、爆燃的流体动力学、材料强度、缺陷及高温材料、复合材料、聚合物及陶瓷、合金相图、磁性材料以及强相互作用系统。。



美国国家科学研究委员会报告

专门报告指出，由于理论和计算能力的进步，已经可能实现从理论上预测新材料。

同时，计算机能力将由于并行化而提高2-3个数量级，对于材料科学中的理论与计算将带来新的机遇。



美国国家科学研究委员会报告

报告建议**抓住机遇，把材料理论与计算放在重要地位上**。发达国家正在人力与资金投入，

研究领域包括材料电子结构计算、生长现象、强关联系统、铁电体、团簇、缺陷、输运性质、多体理论、大系统的模拟计算算法、化学气相沉积、表面反应、爆炸模拟、摩擦模拟、密度泛函方法的计算等。



美国NRC 指出的9个机遇

- (1)软件并行化将有利于理论方法的相互结合，并可能使软件发展得到商业支持；
- (2)处理复杂问题的能力增强，理论计算与实验配合的可能性大为提高；
- (3)材料计算的精度可能提高到热化学的精度；
- (4)处理电子关联效应的理论方法可望取得进步，对于发展算法和计算机程序具有重要意义；



美国NRC 指出的9个机遇

(5)材料动力学特性研究，可以覆盖从原子到介观尺度

(6)计算材料强度的软件可能大为改善；

(7)可望实现各种材料的线性和非线性光学性质的计算

(8)可望以大为提高的精度实现相图及相变点附近的动力学性质的计算；

(9)从电子结构计算中可获得原子间相互作用的唯象势



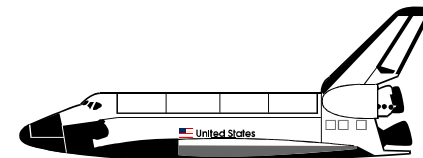
现代材料科学中最具挑战性的课题

微结构的形成：热力学非平衡机制可得出各种复杂的远离平衡态的微结构

微结构与性能：各种微结构使材料出现各种独特的性能，微结构的组织形态、拓扑、化学特性等信息，是微结构-性能模型的重要基础

微结构模拟：微结构平衡和非平衡相变的预测，





第三节 范围与作用

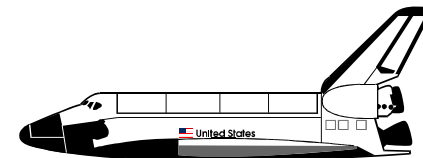


计算材料学的作用

随着计算机技术的发展，采用数值模拟方法对真实材料系统进行模拟“实验”，指导研究，是材料设计的有效途径之一。在许多难以进行或无法进行实验的情况下，模拟尤为重要。

计算材料学作为材料研究里的“**计算机实验**”，已从材料学家的研究工具及对单项性能的简化模拟，前进到定量预测的新阶段。材料科学的一些非预期新发现，就是理论与计算的成功事例。





第四节 合金设计的层面



从离散性角度

粒子学说

电子

分子

原子

连续介质学说

非均匀连续
介质

均匀连续
介质

合金设计的学说与尺度

从层面的视角

电子设计

原子设计

分子设计

微观尺度
模拟设计

宏观尺度
模拟设计

电子学
参数

晶体结构
沉淀组织

铸造组织
晶粒尺寸

变形、断
裂、性能

电子

原子

微观

宏观

层面

不同层面对应的问题

具体材料的核心问题

结合具体材料，确定其
计算机设计的核心理论



物理参数

成分、有序化、
组织形成早期

凝固、
再结晶

变形、断
裂、性能

电子

原子

微观

宏观

层面

金属结构材料（合金）

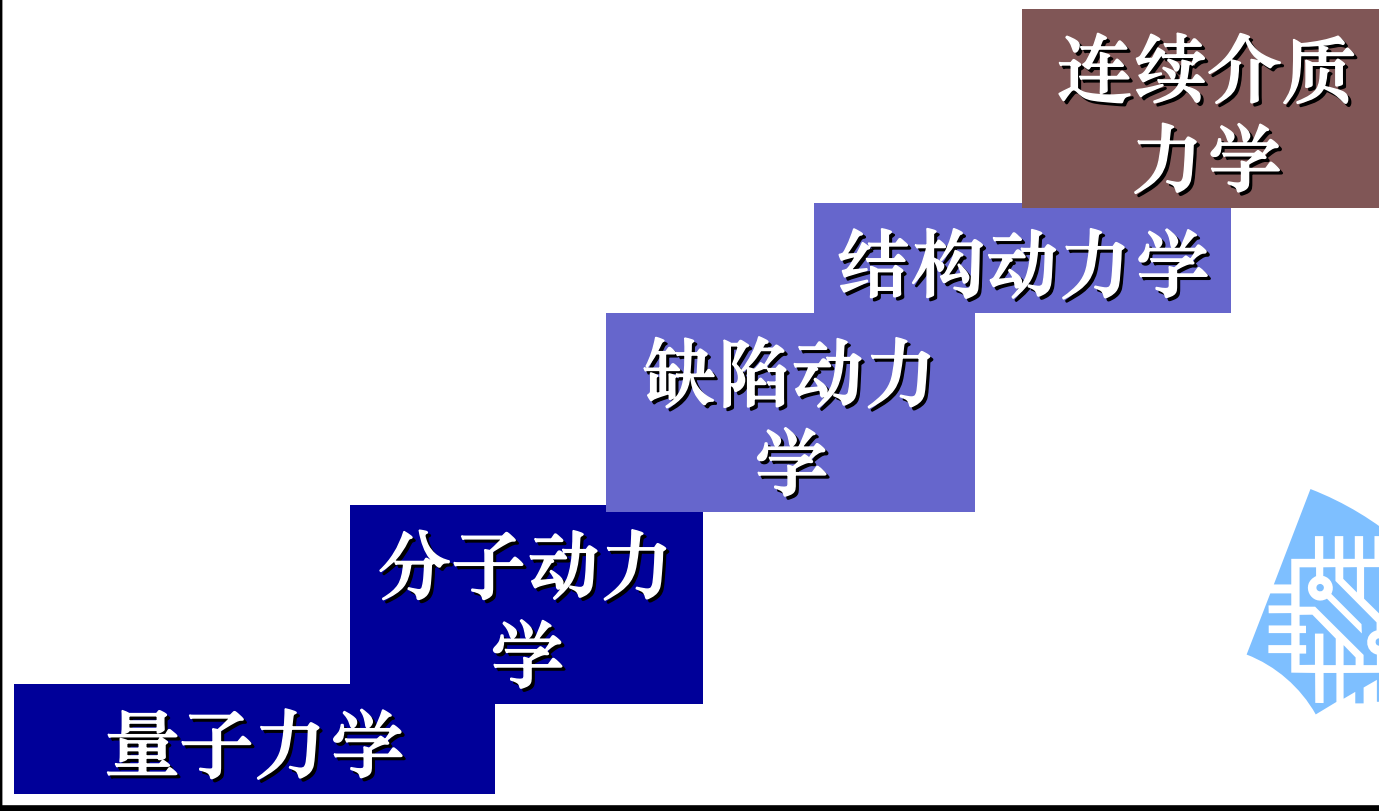
核心问题是纳观、微观组织

结合具体合金，确定其成分
设计、组织设计、工艺设计
的核心理论



模拟的时间和空间尺度

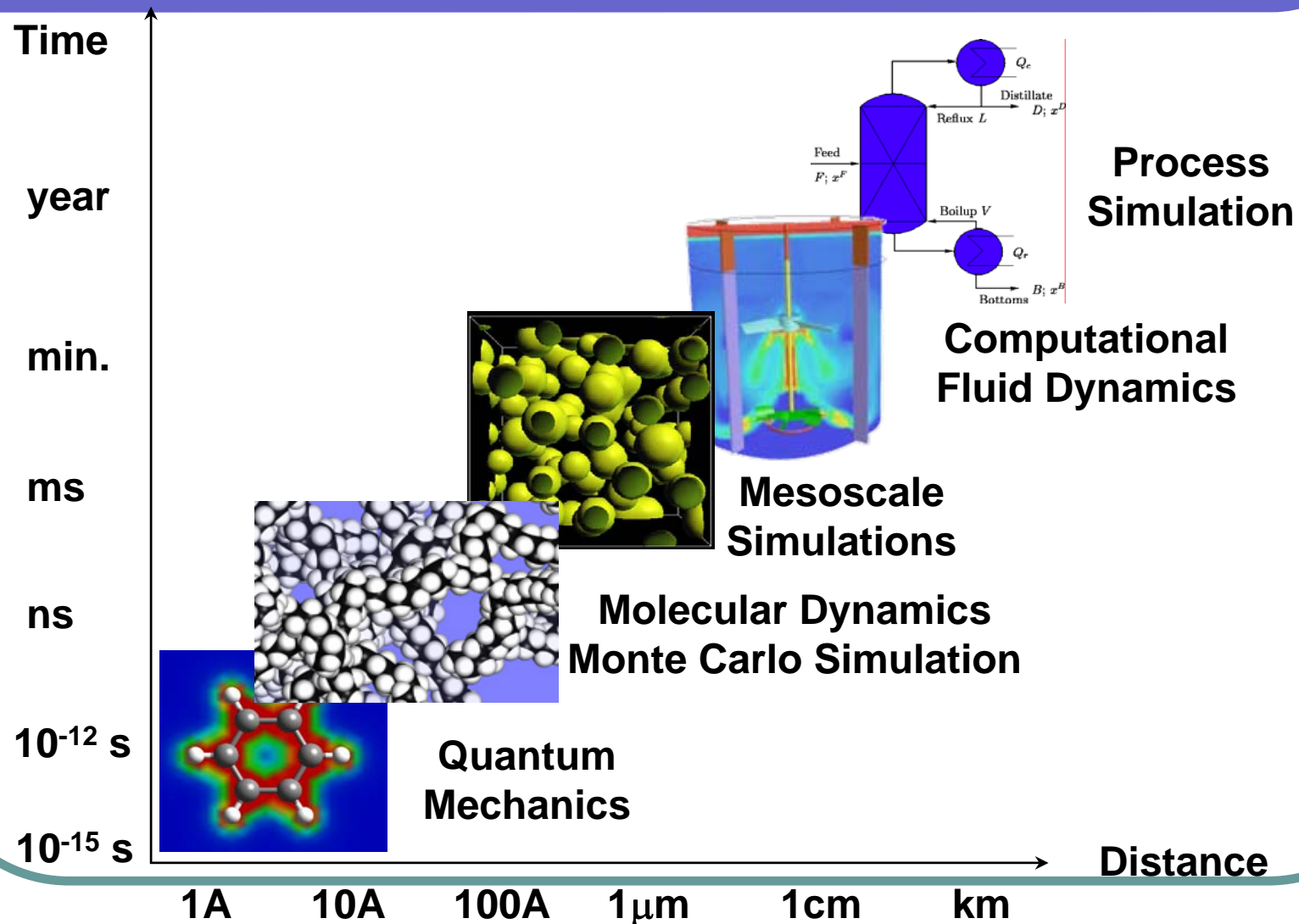
空间尺度



时间尺度



Hierarchy of Models



生物

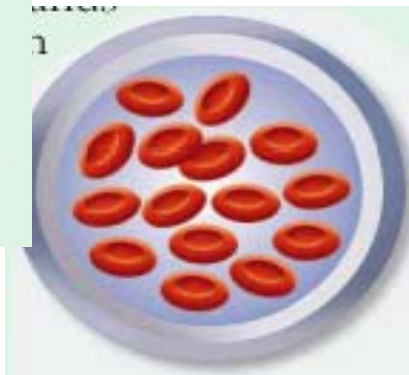
人高

針頭



100萬奈米

紅血球



1千奈米

分子及DNA



1奈米

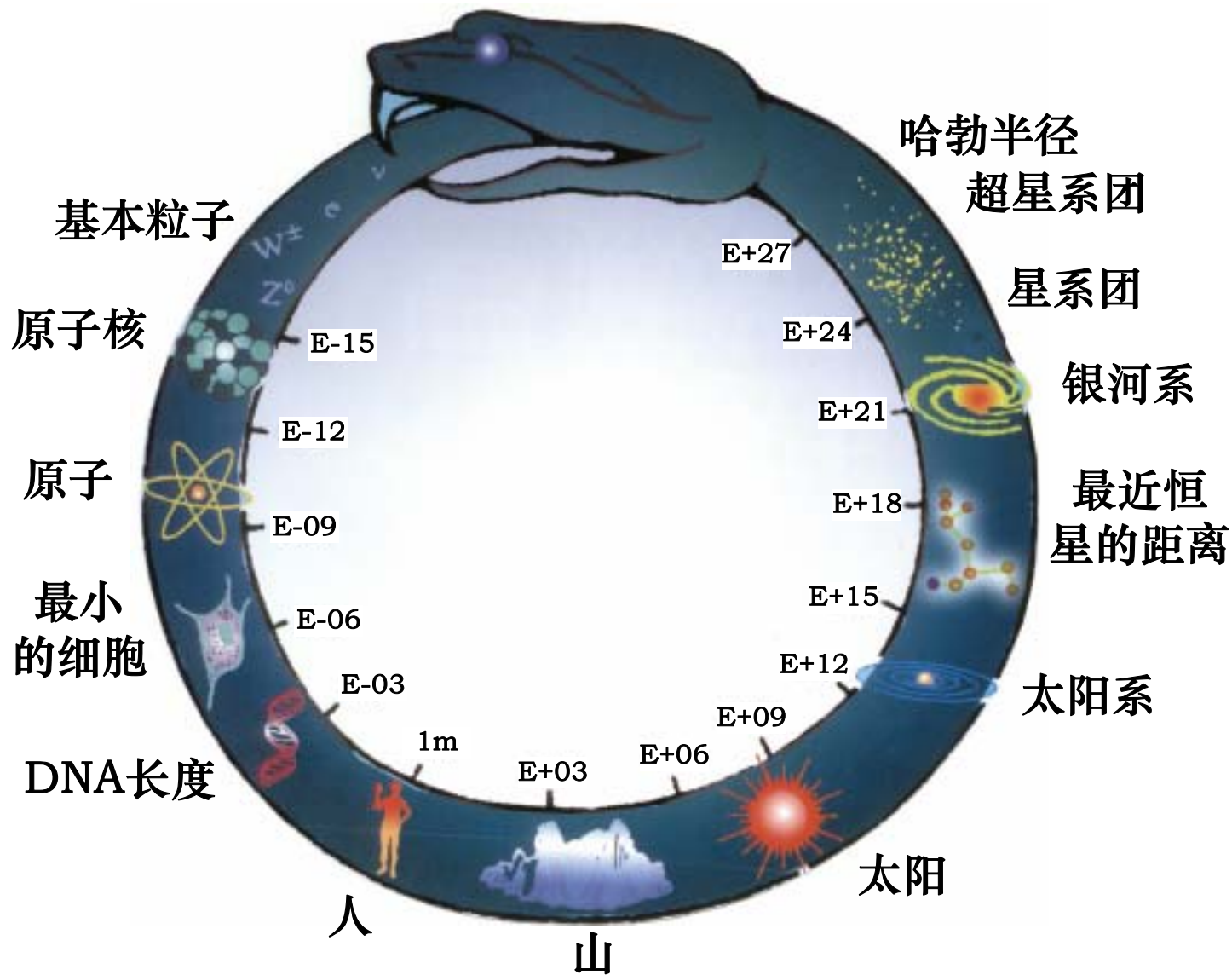
氫原子



0.1奈米

20億奈米





蛇吞尾图，形象地表示了物质空间尺寸的层次



原子
纳观

小于晶粒
微观

晶粒尺寸
细观（介观）

试样尺寸
宏观

微结构尺度

热力学非平衡态的晶格缺陷
空间分布的集合

材料显示出各种独特的性能

微结构研究是材料科学的核心
，也是计算材料学的核心

微结构模拟意义

微结构的形成：热力学非平衡机制可得出各种复杂的远离平衡态的微结构

微结构与性能：各种微结构使材料出现各种独特的性能，微结构的组织形态、拓扑、化学特性等信息，是微结构-性能模型的重要基础

微结构模拟：微结构平衡和非平衡相变的预测，现代材料科学中最具挑战性的课题



微结构模拟尺度

微结构的定义：热力学非平衡态的晶格缺陷空间分布的集合；

微结构的时空：空间尺寸由零点几纳米（如杂质原子）到数米量级，时间尺度从ps到数年（如腐蚀，蠕变和疲劳等）。

尺度：纳观—原子层次，微观—小于晶粒尺寸的晶格缺陷系综，介观—晶粒尺寸的晶格缺陷系综，宏观—试样尺寸。



微结构模拟方法

纳观至微观： 蒙特卡罗、分子动力学

微观至介观： 位错动力学、金兹堡—朗道扩散相场动力学、元胞自动机、多态及动力学波茨模型、拓扑网格与顶点模型。

介观至宏观： 大尺度有限元、有限差分法和多晶模型，其中，有限元法通过平均化本构方程包含微结构信息。



微观相场动力学 连续体相场动力学

第一性
原理

蒙特卡罗、
分子动力学

位错动力学、
元胞自动机等

有限元、
有限差分、
晶模型 有多

电子

纳观至微观

微观至细观

细观至宏观

尺度 (10^{-12} 至 10^{-2} /m)

时间—空间离散化模拟微结构

运动方程

定义变量

数值与解
析方法

状态方程

模拟步骤

演化方程

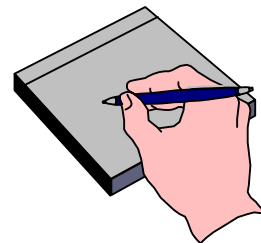
初始和边界条件

微结构平衡和非平衡相变的预测

引用声明

本课件的基本内容引用国内外学者的专著、教材、论文、课件、报告等，没有逐一注释，向相关学者表示感谢。同时，请课件学习者注意，十分谨慎使用引用声明而不逐一注释的方式。

陈铮



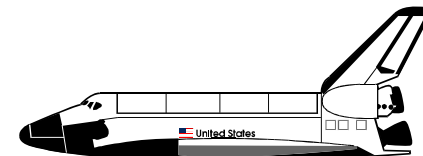
谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !



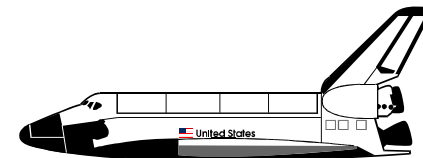


西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



金属材料学—复习





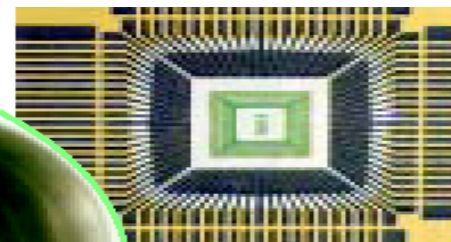
第一章 金属材料概况



计算机散热器
中的纯铜柱



飞机喷气发动机中
的钛合金部件



精密电子元件
中的金导线



一、材料的发展史，就是人类社会的发展史。

人类历史的划分

石器时代→陶器时代→青铜器时代→铁器时代。

现代社会

三大支柱

能源、信息和**材料**（1998）

生物工程，信息技术和**新材料**



二、材料的发展史，就是人类科技的发展史。

信息、材料、能源、生物技术

社会文明支柱，科技创新的重要标志！

现代高科技

材料—人类社会发展的里程碑！

新材料—现代科学技术和社会发展的基础和支柱！



三、四要素及其交互作用

性质、服役行为与寿命、结构与成分、合成与加工

认识论和方法论

材料科学与工程技术的相互关系和影响

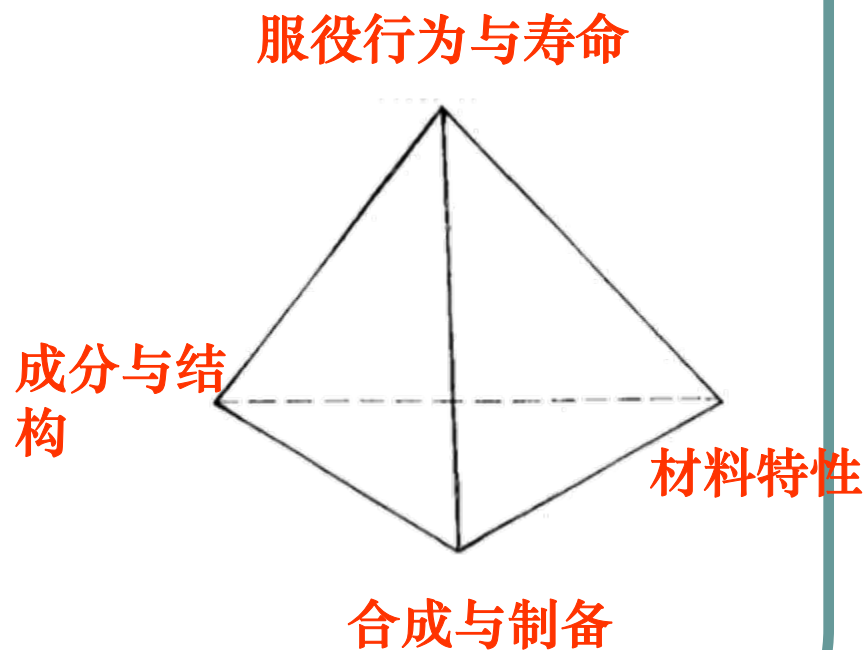
材料科学与工程的内在本质与外部环境的相关性和统一性

材料科学与工程界统一认识和行为의 共用准则，达成世界性共识。



材料科学与工程MSE的四要素四面体关系

- **合成与制备**：获取材料的手段，工艺技术进步为标志
- **成分与结构**：材料的本质，认识材料的理论基础；
- **材料特性**：选用材料的依据；
- **服役行为与寿命**：材料的加工和服役条件结合，考察材料的使用寿命，成为 MSE 的最终目标。



材料科学与工程的定义：研究材料成份/结构、制备/合成、性能和使用效能及其关系的科学技术。

在
原子
尺度

结构与成分，包括原子及所观察尺度范围（纳米、介观、微观、宏观）内原子的排列组合。

使原子（原子团）、分子可得到特定排列组合的合成与加工，得到的使用性能；

考虑经济和社会效益的服役条件及其有效性度量

四要素是一个整体，内部联系是核心与活力。



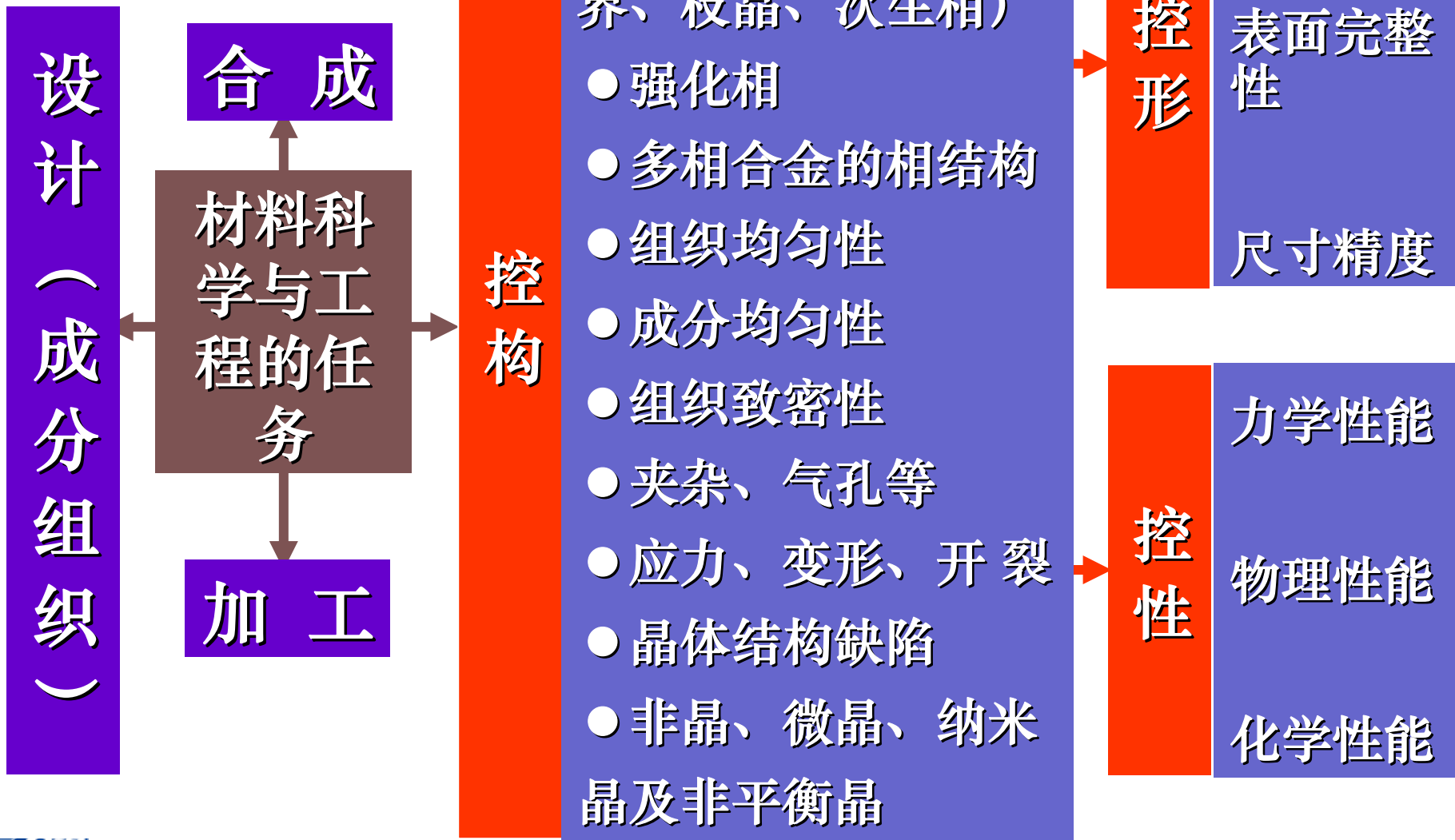
材料科学与工程的任务

宏微观紧密结合，在原子/分子的层次上将成分/组织的设计与合成加工综合起来

通过合成与加工过程的精确控制有效地安排与控制原子/分子的特定排列组合，

达到控制组织结构，控制形状进而达到所需的使用性能。





美国大学的 MSE 系

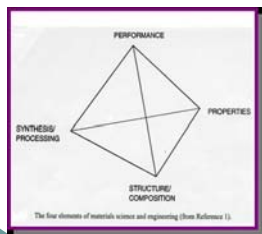
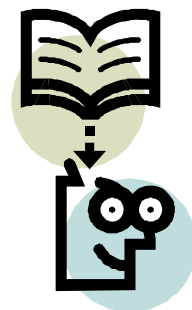
美国：104 从事材料学科的系，其中95个归属材料/冶金类系，9个归属非金属的特定材料系：陶瓷科学与工程，聚合物科学与工程。

本科教育

- ❖ 宽广材料面向
- ❖ 整体针对四要素
 - ❖ 加强基础科学与技术科学基本理论
 - ❖ 学科上的完整性与独立性

注 意：

- ✱ 不偏向于某一类材料
- ✱ 不只针对四要素中的一个或两个
- ✱ 弱化具体的工艺技术
- ✱ 不附属或面向某一行业或系统



国外大学特点

世界各国均把材料科学与工程列为优先发展的战略地位

美国2002年工学院排名前10名的大学中有7所大学设有材料科学与工程系



麻省理工学院材料类专业

金属材料工程

无机非金属材料工程

高分子材料工程

材料科学与工程



当前的材料

从使用要求：多样化、复合化、智能化、高性能

从应用：结构材料—功能材料—结构/功能一体化材料

从材料：金属（合金）—金属间化合物—金属/非金属化合物—金属/非金属复合材料—非金属复合材料

从组织结构：多晶—单晶—微晶—纳米晶—非晶

从形态尺度：块体—薄膜—线材（一维）



当代材料研究与制备的共性发展趋势

结构材料复合化、轻量化、功能化

功能材料小型化、多功能化和智能化

先进制备技术

材料科学设计



未来材料发展趋势

未来的材料

智能化、仿生化、复合化、纳米化、
轻量化、高功能化

材料设计

分子设计和材料设计, 指导合成和制备
具有预期性能和使用效能的材料



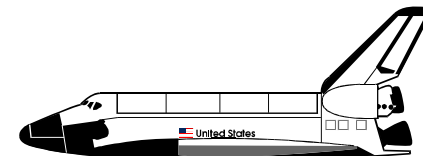
21世纪初的材料科学技术

随着资源的枯竭，环境的恶化，环境材料将日益受到重视

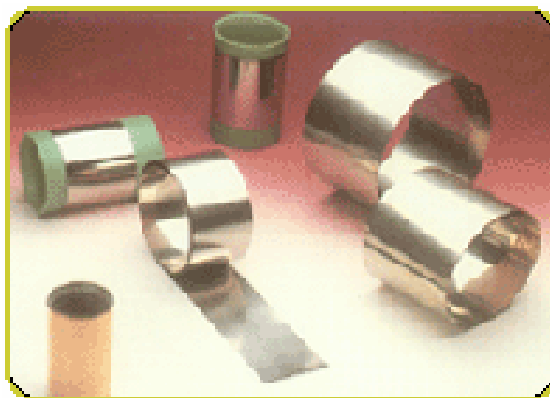
纳米材料科学技术将成为21世纪初最为活跃的领域

21世纪将逐渐实现按需设计材料



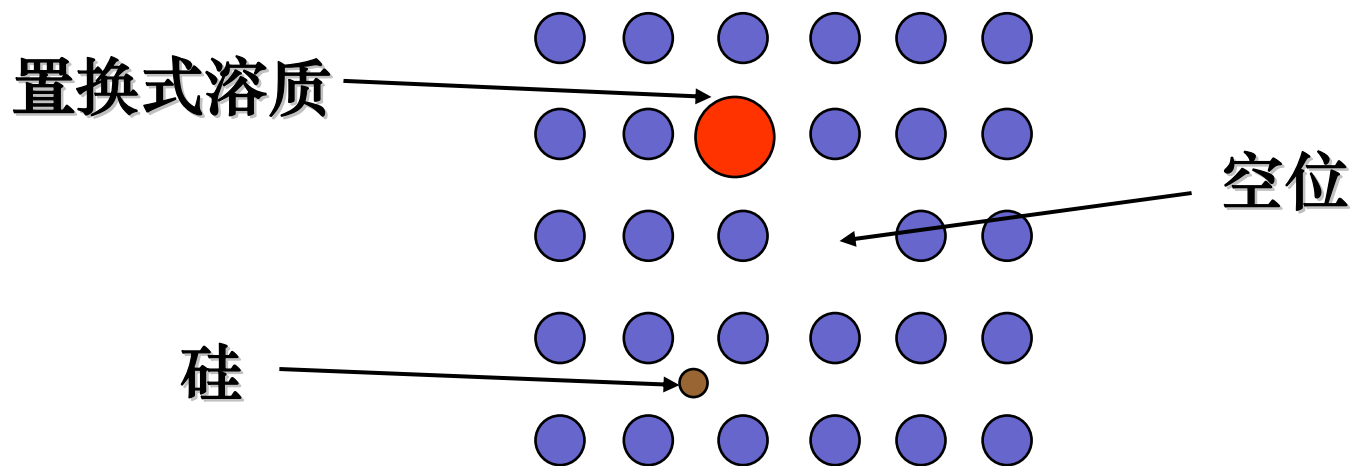


第二章 铝合金



(1) 铝合金过饱和固溶体的结构

除硅以外，铝合金的合金元素属于置换式溶质，对面心立方铝基体产生球对称畸变，固溶强化效果有限。

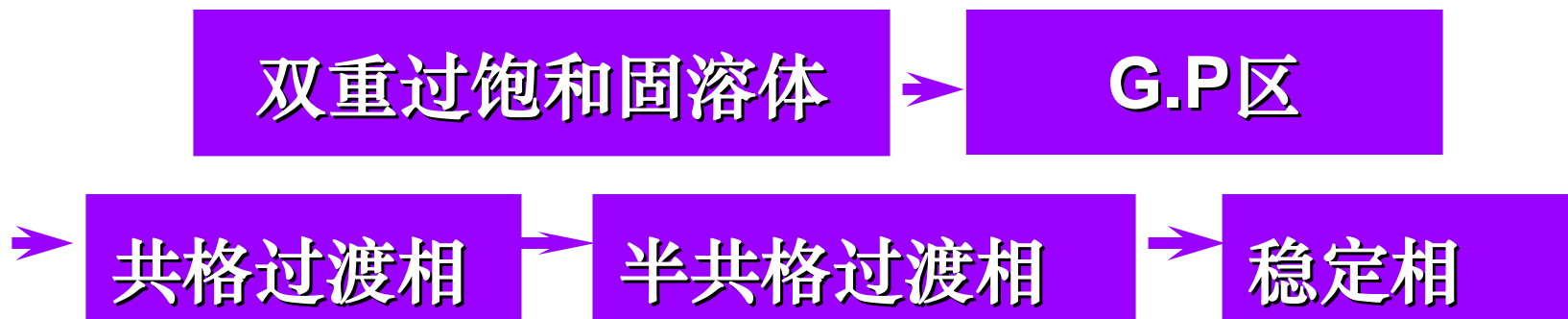


溶质和空位的双重过饱和固溶体



(2) 沉淀过程的晶体结构变化

铝合金典型的沉淀过程的晶体结构变化包括四个阶段，G.P区、共格过渡相、半共格过渡相、最终形成稳定相。

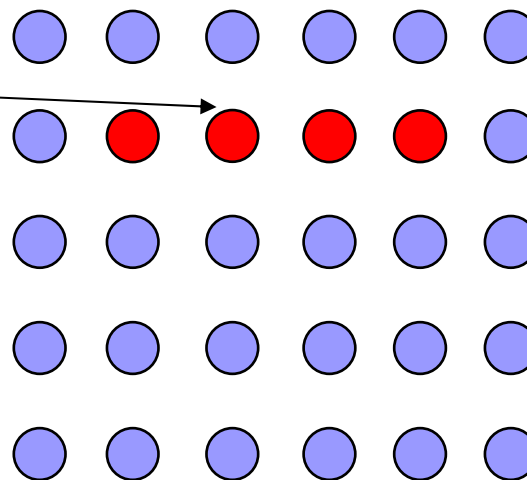


溶质簇聚 G.P区

首先，在某晶面上出现溶质簇聚，称之为G.P区。 G.P区没有独立的晶体结构，形核功小，一般在母相中均匀形核，许多铝合金可在室温生成G.P区。

G.P区可为盘状，厚度只有几层原子，直径一般不超过10nm，也可呈球状或针状，伴有强度、硬度升高。

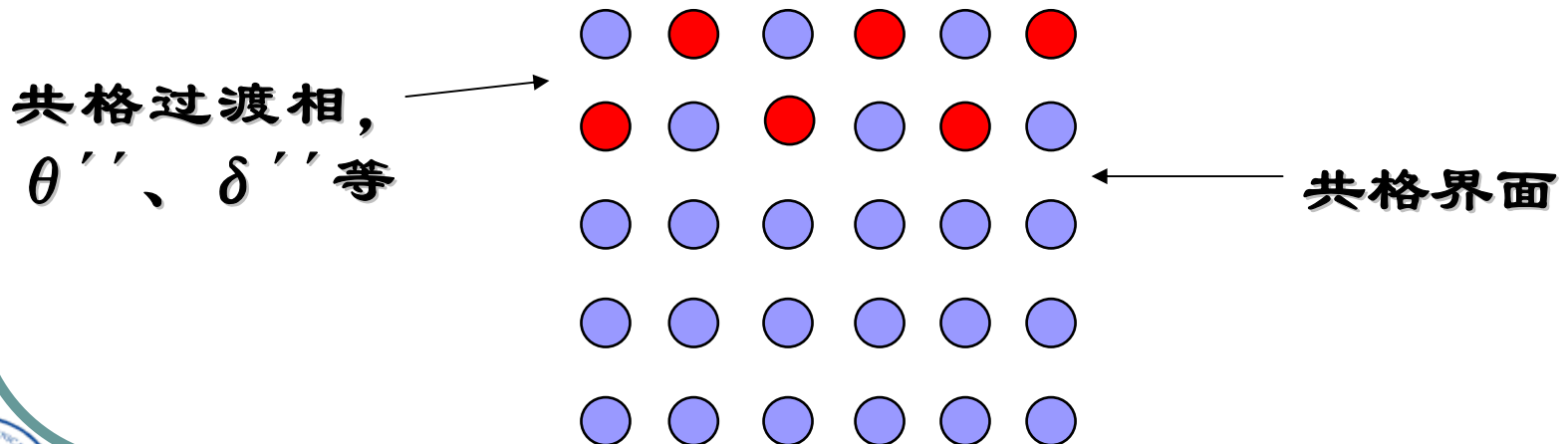
溶质簇聚 G.P区



共格过渡相

第二阶段，沉淀出与基体共格的过渡相，以平衡相符号在上方加两撇表示，如 θ'' 、 δ'' 等，有确定的结构和成分，与平衡相稍有不同，一般在位错等晶体缺陷处形核，尺寸大于G.P区，与基体的界面有高的弹性共格应变场。

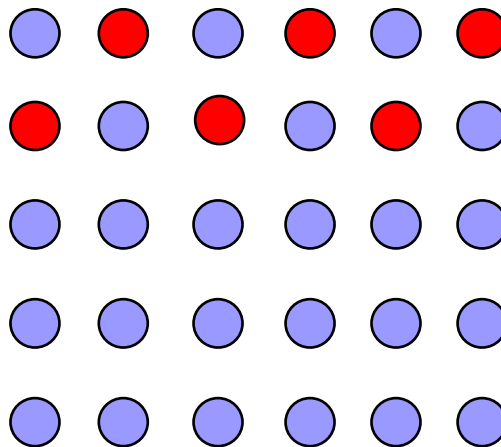
不同合金中的共格有序相的形状各异，伴有硬度、强度的较大幅度提高。



半共格过渡相

第三阶段，转变为半共格过渡相，以平衡相右上方的一撇表示，如： θ' 、 S' 、 η' 、 δ' 等。与共格过渡相相比，其晶体结构更接近平衡相，尺寸更大，加之，与基体的共格关系部分破坏，弹性应变场变弱，硬度、强度开始下降。

半共格过渡相
， θ' 、 δ' 等



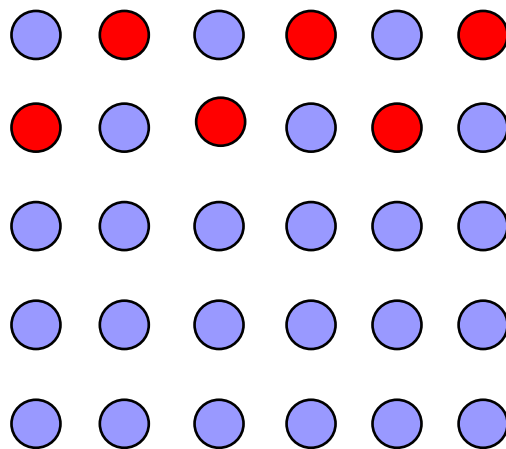
半共格界面
，弹性应变
场变弱，硬
度、强度下
降



平衡相结构

最终阶段，沉淀相与基体脱离共格关系，达到平衡相结构，强度、硬度显著下降。

平衡相， θ 、 δ 等



沉淀相与基体脱离共格，强度、硬度显著下降



铝合金的固溶时效过程

固溶过程

溶质和空位的双重过饱和固溶体

除硅以外，合金元素属于置换式溶质，球对称畸变，固溶强化效果有限。

时效过程

晶面上溶质簇聚，G.P区。没有独立的晶体结构，形核功小，均匀形核，硬度、强度提高。

共格过渡相， θ'' 、 δ'' 等，确定的结构和成分，一般在缺陷处形核，高共格应变场。硬度、强度的较大幅度提高

半共格过渡相， θ' 、 S' 等。晶体结构接近平衡相，共格关系部分破坏，弹性应变场变弱，硬度、强度开始下降。

脱离共格关系， θ 、 S 等，达到平衡相结构，强度、硬度显著下降。



(3) 沉淀强化机制

位错通过

G.P区

共格、半共格过渡相

半共格过渡相、稳定相

内应变强化

位错切过沉淀相强化

位错绕过沉淀相强化

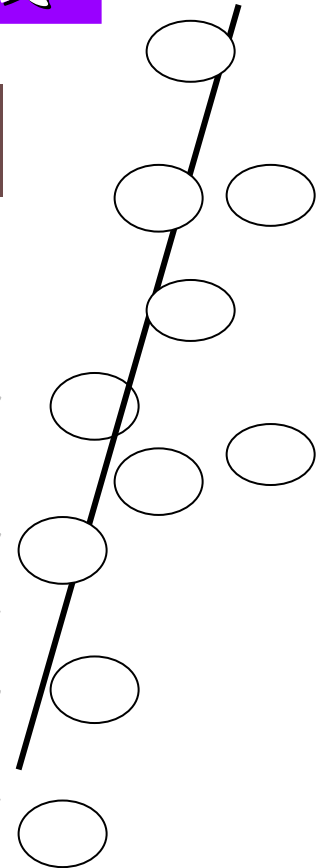
能量 ↑

位错运动阻力 ↑

$\sigma_b \uparrow$



①内应变强化



时效初期，**应力场高度弥散不足以使位错弯曲**。在位错运动的某一时刻，部分应力场的峰值处于位错前方，对位错有向后推力，峰值处于位错后方的应力场的作用力则反之，两者的作用有一定程度的抵消，对位错的合阻力小。



①内应变强化

随时效进行



应力场及其间距变大



位错弯曲

➤ 同时越过多个
应力场峰值



合阻力大

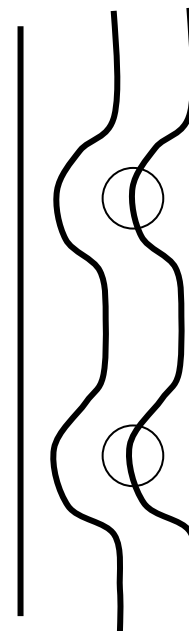


高强度

应力场——越多
越粗——强化效果越好



内应变强化阶段，强度随应力场的间距增大而提高，强度与沉淀物尺寸、间距的关系，与位错绕过机制相反。



②位错切过沉淀相强化

位错切过

晶格结构
不同

反相畴
界面能 \uparrow

形成台阶

错配能 \uparrow

新增界
面能

能量 \uparrow

粒子周围弹
性应力场

阻碍位错运动

粒子与基体
弹性模量差

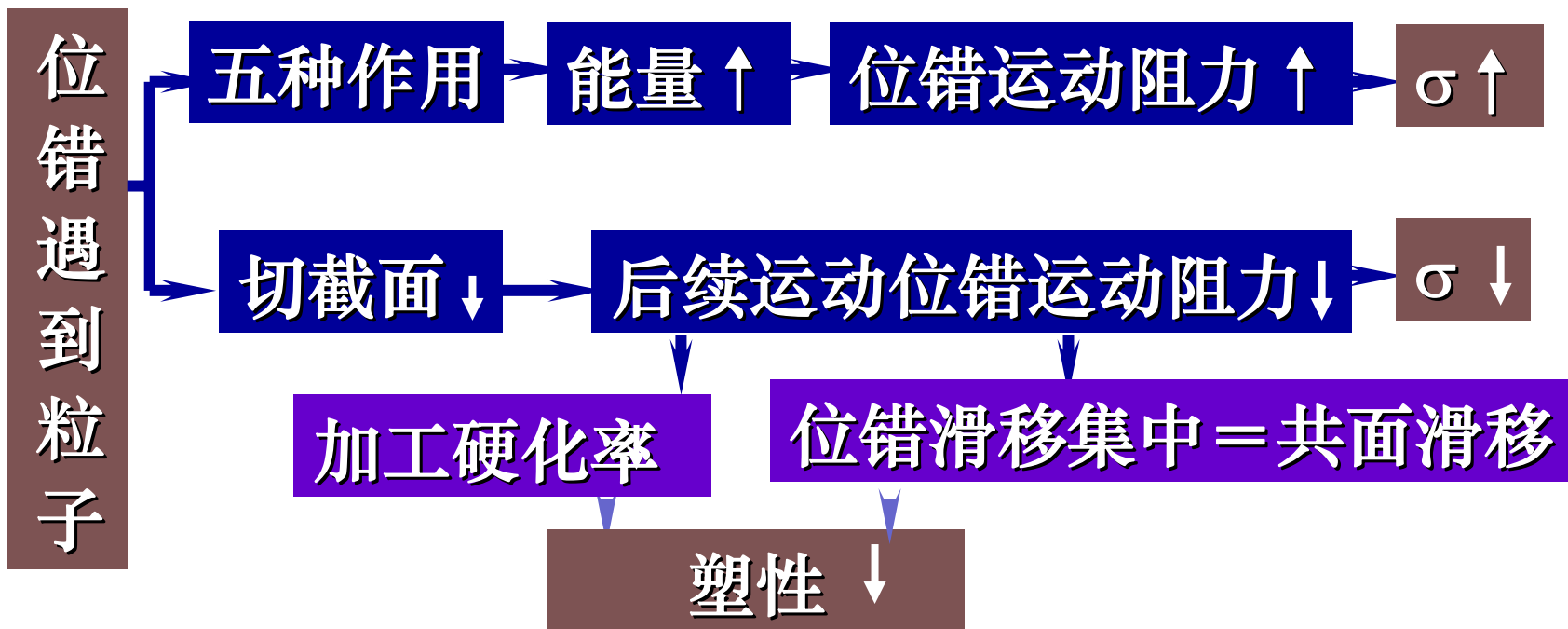
位错能量、
张力变化

位错运动阻力 \uparrow

$\sigma_b \uparrow$



②位错切过沉淀相强化

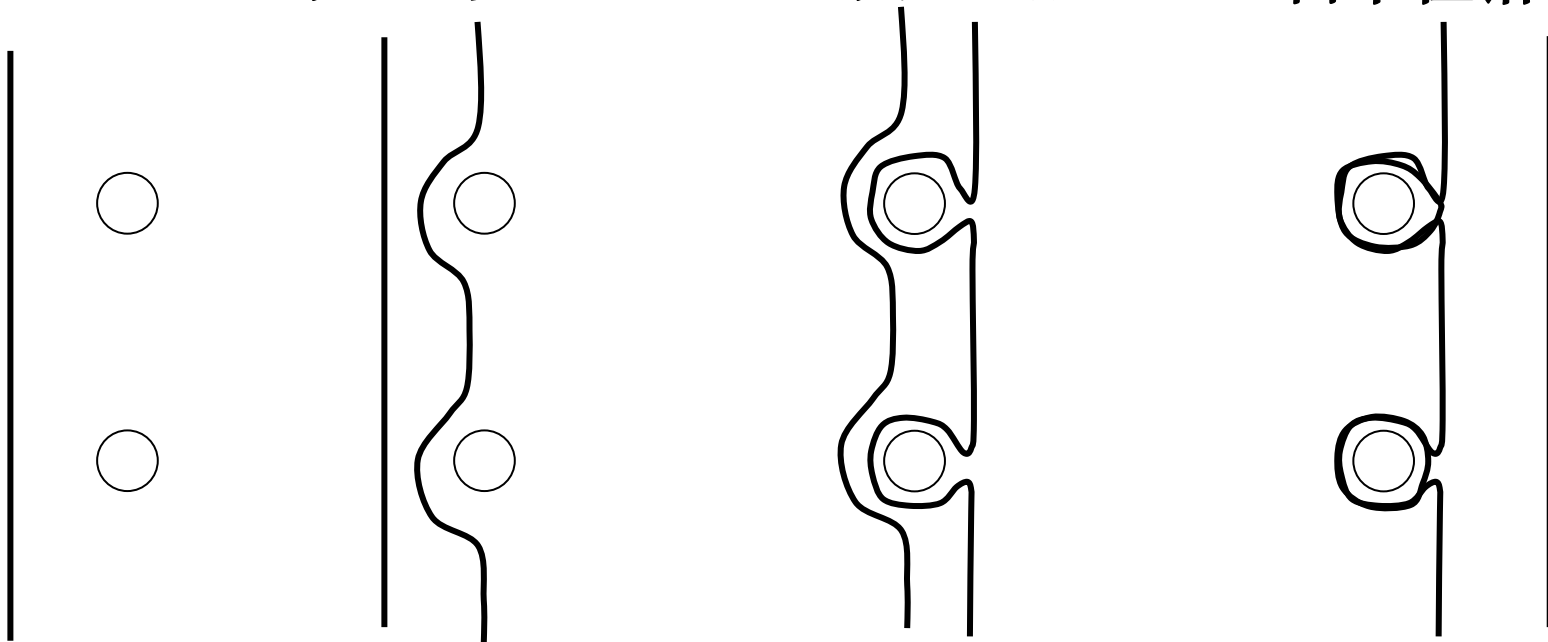


粒子 —— { 越多
越密 } —— 强化效果越好

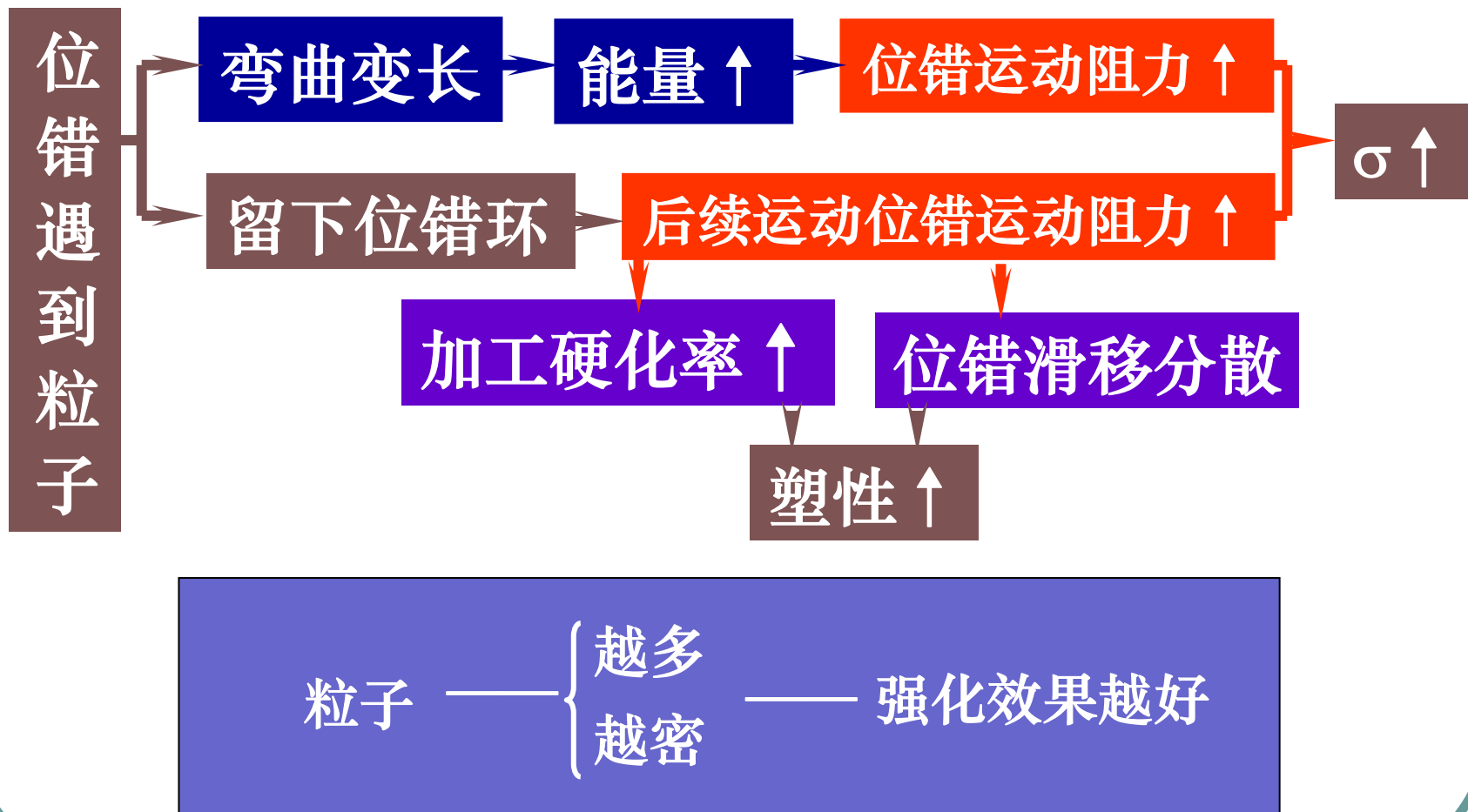


1) 不可变形微粒 —— 位错绕过机制

靠近 —— 弯曲、变长 —— 包围、连接 —— 留下位错环



③位错绕过沉淀相强化



③位错绕过沉淀相强化

当沉淀相的尺寸和间距增大，或沉淀相与基体的晶体结构差别较大，位错只能采用Orowan环形模型的方式绕过质点，留下位错环。

由于位错环对后续位错的反作用力，促进后续位错交滑移进入其它滑移面，使塑性变形均匀化，对应高的加工硬化率。



(4) 沉淀物的形貌

G.P区、沉淀相可呈盘状、针状、球状等，主要系因其弹性能、界面能不同，自由能变化 ΔF 为： $\Delta F = -v \Delta F_v + S \gamma + v \varepsilon$

v 为体积、 ΔF_v 为基体与沉淀物的单位体积自由能差、 S 为沉淀物的表面积、 γ 为沉淀物的单位面积表面能、 ε 为单位弹性能。
。 $-v \Delta F_v$ 为形核的动力项， $S \gamma + v \varepsilon$ 为形核阻力项。



(4) 沉淀物的形貌

就沉淀相形貌而言，盘状可与基体一同变形，有助于释放错配度的弹性能，球状反之，针状居中。而对相同体积，球状的表面积最小，盘状最大，针状居中。

就沉淀相与基体的界面类型而言，共格界面的弹性能最大和表面能最小，非共格界面反之，半共格界面居中。当沉淀物与基体共格且错配度大时，如Al-Cu合金的G.P区弹性能很大，形核阻力项中 γ ε 占主导，沉淀物呈盘状，以降低弹性能。



铝合金的热处理工艺

退火

再结晶退火,再结晶温度上,消除加工硬化

低温退火,消除内应力,增加塑性

均匀化退火,消除铸造成分偏析及内应力

固溶+时效

普通

固溶

双重过饱和 α 固溶体

固溶线以上保温后快冷,

时效

双重过饱和 α 固溶体分解

各种时效工艺

特点

晶体缺陷密度高

高的强化效果

形变

方法

高温形变热处理,高温变形并固溶,时效

低温形变热处理,固溶,低温变形,时效

综合形变热处理,高温变形并固溶,低温变形,时效



(6) 时效工艺



①变形铝合金的汉语拼音牌号

分类	代号	合金系
工业高纯铝	LG	Al
工业纯铝	L	Al
包覆铝	LB	
防锈铝	LF	Al-Mn、Al-Mn-Mg、Al-Mg、Al-Mg-Mn
硬铝	LY	Al-Cu-Mg、Al-Cu-Mn
锻铝	LD	Al-Mg-Si、Al-Mg-Si-Cu、Al-Cu-Mg-Fe-Ni
超硬铝	LC	Al-Zn-Mg-Cu、Al-Zn-Mg
特殊铝	LT	不属上述类型的变形铝合金，
钎焊铝	LQ	心板Al-Mg合金，包覆层AlSi合金。
轴承铝合金		Al-Sn-Cu、Al-Ni, Al-Mg-Sb、Al-Cu-Si



②变形铝合金的汉语拼音状态代号

状 态 名 称	代号
热加工	R
完全退火（焖火）	M
固溶（淬火）	C
固溶（淬火）+冷轧（加工硬化）	CY
固溶（淬火）+自然时效	CZ
固溶（淬火）+人工时效	CS
硬	Y
3/4硬、1/2硬、1/3硬、1/4硬	Y1、Y2、Y3、Y4
特硬	T



③四位数字牌号—TX代号及其状态

四位数字牌号	合金系	对应的汉语拼音牌号
1×××系	纯铝	LG×、L×、LT××
2×××系	Al-Cu+其它	LY××、LD××
3×××系	Al-Mn+其它	LF××
4×××系	Al-Si+其它	LQ××、LT××
5×××系	Al-Mg+其它	LF××
6×××系	Al-Mg与Si+其它	LD××
7×××系	Al-Zn+其它	LC××
8×××系	Al+其它 (如Li、Sn)	
9×××系	备用	



③四位数字牌号—TX代号及其状态

代号	状态
T0	固溶+自然时效+冷加工
T1	高温成型冷却+自然时效
T2	高温成型冷却+冷加工+自然时效
T3	固溶+冷加工+自然时效
T4	固溶+自然时效
T5	高温成型+人工时效
T6	固溶+人工时效
T7	固溶+人工时效
T8	固溶+冷加工+人工时效
T9	固溶+人工时效+冷加工
T10	高温成型冷却+冷加工+人工时效



铸造铝合金

以铸件形式应用的铝合金，铝合金具有低熔点、流动性好和传热快、化学性稳定、铸件表面光泽和表面缺陷少，许多铝合金没有热裂倾向，故铸造铝合金应用为广泛。

在全世界的铝消耗中，15－25%为铸造铝合金，铸件成型一般采用压模、硬模、砂模、熔模、石膏模，也易于用真空铸造、低压铸造、离心铸造等，以压模铸造最多。



(1) 分类和牌号

①汉语拼音牌号

按国家标准(GB1173-74)铸造铝合金分为四类。编号采用“铸铝”二字的汉语拼音字头ZL表示，其后三位数字：第一位代表合金系，后二位为合金顺序。

牌号	ZL-1XX	ZL-2XX	ZL-3XX	ZL-4XX
合金系	Al-Si+其它	Al-Cu+其它	Al-Mg+其它	Al-Zn+其它



(1) 分类和牌号

②四位数牌号

采用四个数字，在第三个数字后加一个小数点，如XXX.X。第一个数字表示合金系；随后的两个数字，纯铝表示纯度，铝合金表示顺号；小数点后的数字，0表示铸件，1表示铸锭。



(1) 分类和牌号

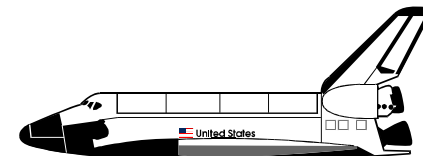
四位数牌号	合金系	对应的汉语拼音牌号
1XX. X	Al, $\geq 99.00\%$	
2XX. X	Al-Cu+其它	ZL-2××
3XX. X	Al-Si和/或Cu+其它	ZL-1××、ZL-2××
4XX. X	Al-Si二元系	ZL-1××
5XX. X	Al-Mg+其它	ZL-3××
6XX. X	空缺	
7XX. X	Al-Zn+其它	ZL-4××
8XX. X	Al-Sn+其它	
9XX. X	空缺	



(2) 我国铸造铝合金的铸造方法及热处理状态代号

铸 造 方 法	代号	热处理方法	状态代号
金属型铸造	J	未淬火+人工时效	T1
砂型铸造	S	退火	T2
变质处理	B	淬火	T3
压力铸造	Y	固溶+自然时效	T4
砂型铸造、变质处理	SB	固溶+欠时效	T5
金属型铸造、变质处理	JB	固溶+峰值时效	T6
		固溶+稳定回火	T7
		固溶+软化回火	T8
		冷处理或冷热循环处理	T9



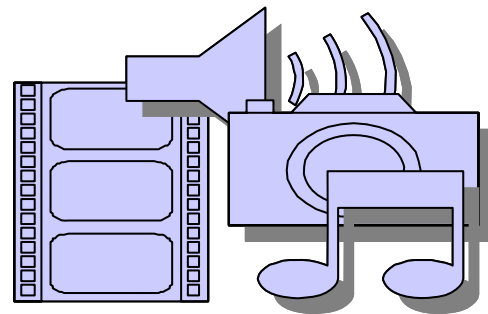


第三章 镁合金



镁合金的特性

- ❖ 密度为 $1.3-1.9\text{g/cm}^3$ ，比强度和比刚度高，是目前工业应用的最轻金属结构材料，
- ❖ 导热导电性好
- ❖ 良好的阻尼减震性能
- ❖ 良好的电磁屏蔽性能
- ❖ 优良的铸造性能和机械加工性能。
- ❖ 容易回收



镁的化学性质



镁在空气中能与氧作用形成氧化膜，但由于这种**膜多孔疏松，不能起保护基体的作用**，因而，镁在潮湿大气、淡水、海水及绝大多数酸和盐的溶液中均易被腐蚀。

镁对煤油、汽油及矿物油具有化学稳定性，可用作输油管道，不与苛性碱相互作用。

工业气氛中，镁的耐腐蚀性与中碳钢相近。



镁的矿物资源

镁在地壳中的丰度 2.1g/kg ，金属中居第三位。

在自然界中镁以化合物形态存在，已知的含镁矿物有60多种，具有工业价值的有：菱镁矿 (MgCO_3)，含镁28.8%；白云石 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)，含镁13.2%；光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，含镁8.8%。

世界各地有很多含镁的盐湖、地下卤水和盐矿床。

海水所含的 MgCl_2 经过富集、除去杂质后，可作为生产金属镁原料， 1m^3 海水中大约含有 1.1kg 镁。



合金元素的分类

元素

固溶强化

Al、Li

$Mg_{17}Al_{12}$

高强镁合金

时效强化

Al、Zn、Th

$MgZn$

高强镁合金

细化晶粒

Zr、Si、Ca

Mg_5Th

耐热镁合金



镁合金的分类

镁合金

铸造镁合金

Mg-Al-Zn 系流动性

Mg-RE-Zn-Zr 力学性能

Mg-Zn-Zr 高强度

变形镁合金

Mg-Mn 系耐蚀和焊接

Mg-Al-Zn 系锻造性
Mg-Zn-Zr 系高强度

Mg-RE-Zr 系耐热
Mg-RE-Mn 系耐热

其他

Mg-Li 最轻

镁基复合材料

贮氢合金



镁的未来

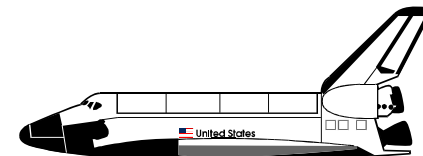


资源和环境已成为人类可持续发展的首要问题。随着金属材料消耗量的急剧上升，地球表壳的资源日趋贫化。

镁作为一种轻质工程材料，潜力尚未充分挖掘，开发利用技术远不如钢铁、铜、铝等成熟。

许多传统金属矿产资源趋于枯竭，加速开发镁合金，对可持续发展具有重要的战略意义。





第四章 钛合金



钛及钛合金的特性

物理性质

密度4.5克/立方厘米
导热性和导电性较差
超导性
顺磁性



化学性质

电极电位低，耐蚀性优,很好生物相容性
高温下强烈反应,燃烧,钛粉氧化可能爆炸
熔化态与绝大多数坩埚及造型材料反应
钝化膜在大气及许多侵蚀性介质中非常稳定

力学性质

钛合金的比强度高于其他金属材料
良好低温性能，液氢或液氮温度有足够塑性
高温钛合金长期使用温度已达600℃
有物理疲劳极限

钛及钛合金的相变

纯钛

882.5°C 以下 α -Ti，
密排六方， 882.5°C
以上 β -Ti，体心立方



钛合金

连续冷却

β 相区快速冷却形成：马氏体 α' 和 α'' 、亚稳 β 相、 ω 相过渡相

时效

分为4种类型： β 相的分解、 ω 相分解、马氏体 α' 和 α'' 的分解和过饱 α 相分解。

同素异晶转变

882.5℃以下 α -Ti，密排六方， $c/a=1.587$ ，比一般密排六方晶格轴比1.633略小；882.5℃以上 β -Ti，体心立方，体积效应不大。

α 稳定元素能提高同素异晶转变温度； β 稳定元素降低同素异晶转变温度，钛合金不能利用重结晶细化晶粒。

除硅以外，钛合金的合金元素属于置换式溶质，对面心立方钛基体产生球对称畸变，固溶强化效果有限。



连续冷却中的相变

β 相区快速冷却形成各种亚稳相：马氏体相变、 ω 相变、保留高温 β 相和形成过饱和 α 相。马氏体 α' 和 α'' 、亚稳 β 相是软相，强度和硬度与 α 相差无几。

ω 相是过渡相，结构复杂，硬度极高，使合金变脆。在高钼当量的合金中会出现 ω 相。添加少量铝，有利于抑制 ω 相，回火处理也可消除 ω 相，获得平衡的 $\alpha + \beta$ 或 $\alpha + \text{Ti}_x\text{My}$ 组织。



时效的相变

亚稳定相在时效时可产生时效强化,可分为4种类型: β 相的分解、 ω 相分解、马氏体 α' 和 α'' 的分解和过饱 α 相分解。钛合金的时效温度一般为450 -600℃, 4 -12h。含快共析 β 稳定元素的钛合金时效时间较短。

亚稳定 β 相的分解要经历三个阶段: 含金元素偏聚分为贫化 β' 和富化 β , β' 中析出 α'' 或 ω 相; α'' 或 ω 相分解为 $\alpha + \beta$ 相。



时效的相变

含 β 同晶型元素的合金中， α'' 通过生核和长大过程直接分解为 $\alpha + \beta$ 相；在含 β 共析型元素的合金中， α' 通过合金元素偏聚后再分解为 $\alpha + \text{Ti}_x\text{M}_y$ 混合物。

在Ti-Cu、Ti-Si、Ti-Al、Ti-Sn、Ti-Ga等中，会发生过饱和固溶体分解，时效时产生的 Ti_xM_y 或 Ti_3Al 有序相 (α_2) 会使合金变脆



钛及钛合金的热处理工艺

退火

消除应力退火，一般比再结晶温度低 $150-250^{\circ}\text{C}$
再结晶退火，介于再结晶温度和 $\alpha+\beta/\beta$ 转变温度
等温退火，两级加热和中间炉冷
双重退火，两级加热和中间空冷
 β 退火，要求高温抗蠕变性能

淬火+时效

普通

淬火

得到马氏体 α' 、 α'' 、 ω 及亚稳 β 相
 $\alpha+\beta$ 合金的淬火温度一般低于 T_{β}

时效

α' 、 α'' 、 ω 及亚稳 β 相分解
常用一次时效

特点

晶体缺陷密度高时发生相转变
比普通的热处理高的强化效果

形变

方法

高温形变热处理, 高温变形并淬火, 时效
低温形变热处理, 高温淬火, 低度变形, 时效
综合形变热处理, 高温变形并淬火, 低温变形, 时效



$\alpha + \beta$ 两相钛合金的显微组织

魏氏组织，原始 β 晶界完整清晰，晶界明显，晶内呈粗片状规则排列，加热和变形都在 β 相区。

网篮状组织，原始 β 晶界不同程度破碎，晶界不明显，晶内片短而粗，排列呈网篮编织物状，加热或开始变形在 β 相区，在 $\alpha + \beta$ 相区有变形。



$\alpha + \beta$ 两相钛合金的显微组织

双态组织，原始 β 晶界完全消失，转变 β 成为基体，等轴状的初生 α 小于50%，无序地分布在 β 转上， β 转次生 α 和保留 β 相的混合体，又称为“混合组织，加热和变形均在 $\alpha + \beta$ 相区的上部。

等轴组织，原始 β 晶界完全消失，等轴状的 α 初为基体，大于50%， β 转无序分布在 α 初基体上，加热和变形在 $\alpha + \beta$ 相区的中部，低于相变点约50。



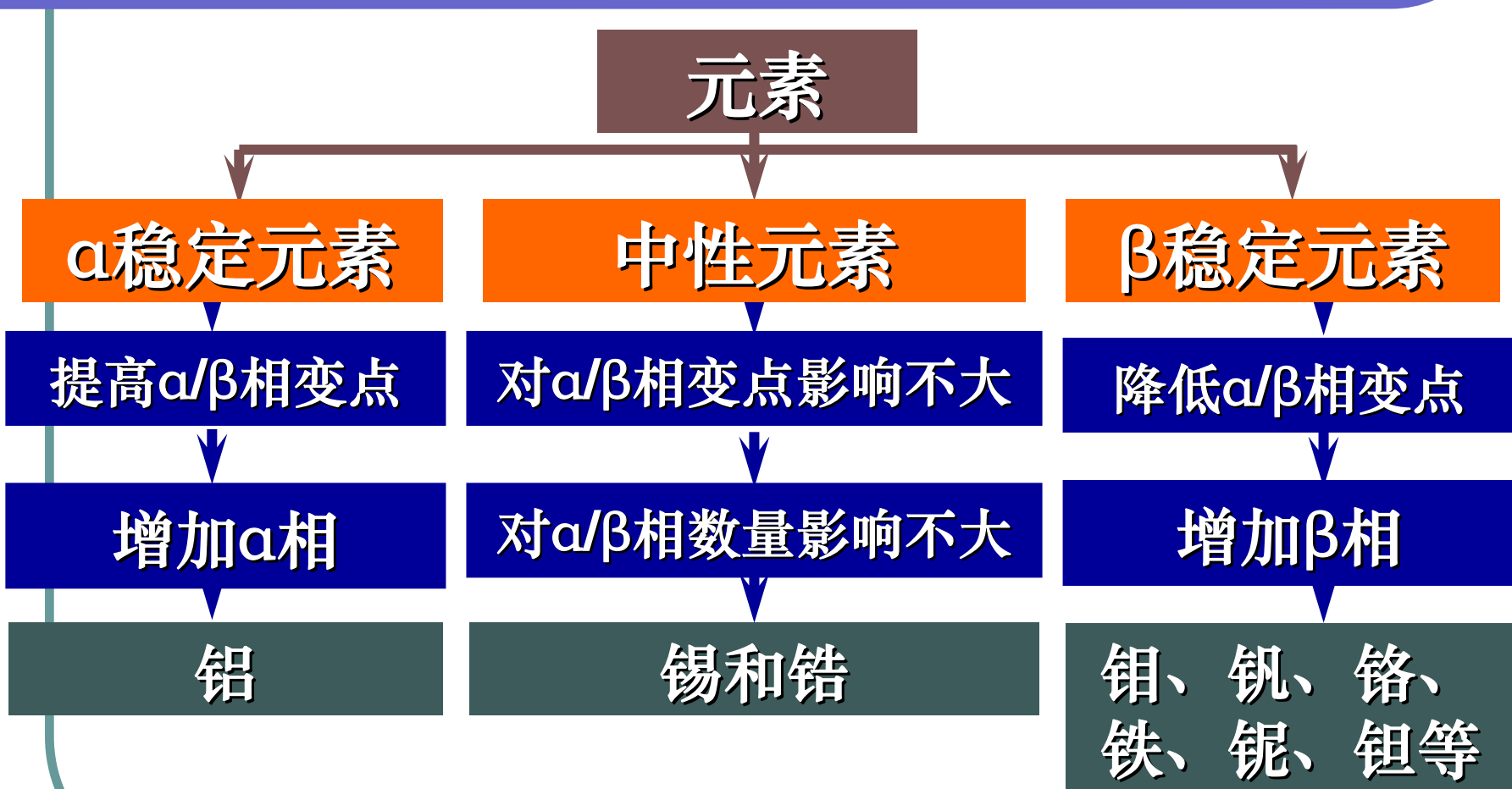
$\alpha + \beta$ 两相钛合金的显微组织

$\alpha + \beta$ 钛合金性能与组织类型的关系

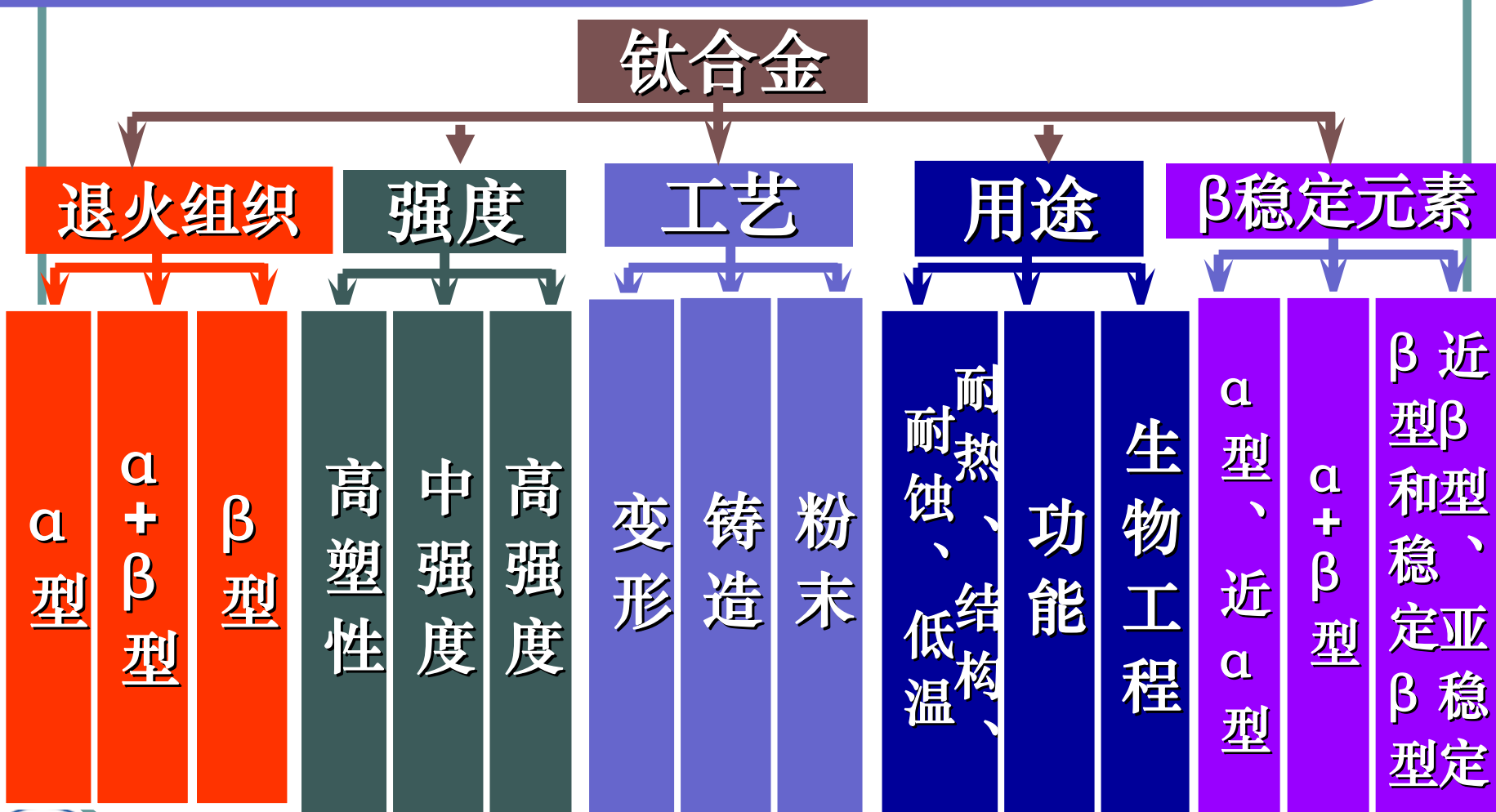
性 能	魏氏组织	网篮组织	双态组织	等轴组织
拉伸强度	高	较高	较高	稍低
拉伸塑性	低	良	好	优
冲击韧性	低	优	好	较好
疲劳强度)	低	较好	好	优
断裂韧性	高	较好	较好	低
蠕变抗力	高	较好	较好	低

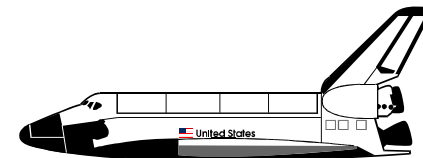


合金元素的分类

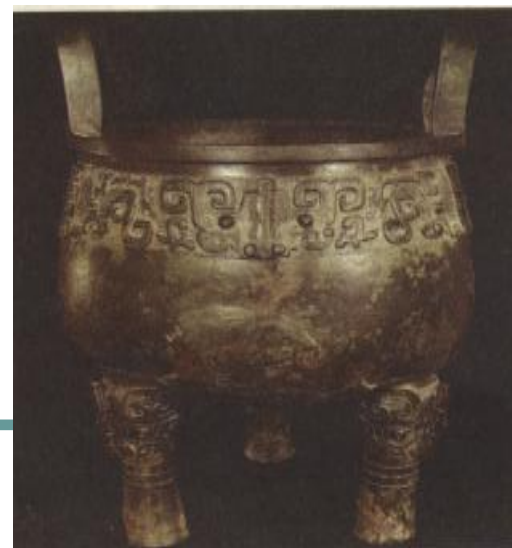


钛合金的分类

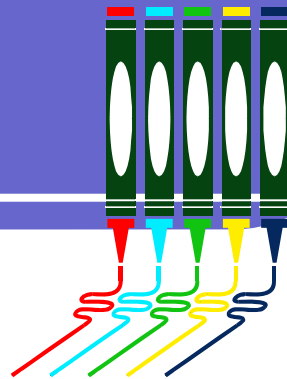




第六章 铜合金



铜及铜合金的分类



紫铜 = 纯铜

铜及铜合金

黄铜 = Cu-Zn

青铜 = Cu-其他

白铜 = Cu-Ni

普通黄铜

特殊黄铜

锡青铜

铝青铜

铍青铜

硅青铜

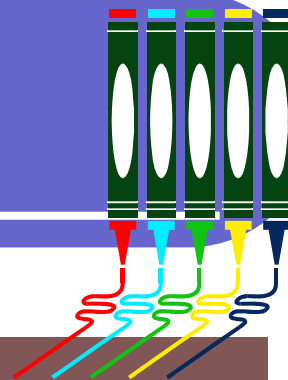
铅青铜

普通白铜

特殊白铜



黄铜的分类



黄铜 = Cu-Zn

普通黄铜

单相黄铜

两相黄铜

特殊黄铜

鐵黃銅

鉛黃銅

錫黃銅

鋁黃銅

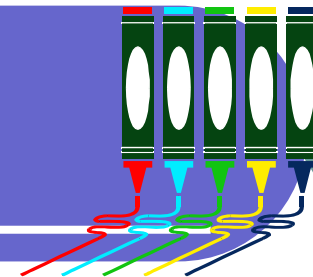
錳黃銅

鎳黃銅

矽鋅黃銅



青铜的分类



青铜 = Cu-其它

铝青铜

强度、硬度、耐磨性、耐热性、耐蚀性高

磷青铜

强度、韧性及耐蚀性高

铍青铜

固溶强化，高强度、弹性、耐磨、耐蚀及耐低温，受冲击无火花

锡青铜

机械用青铜

轴承用青铜

硬币用青铜

钟用青铜

青铜器

镜铜



白铜 (Cu-Ni合金)

按成分分类

Cu-Ni-Al合金，高温性能優良

Cu-Ni-Si合金，伸長率及導電性佳，

Cu-Ni-Zn合金，機械性質、耐熱、耐蝕、耐疲勞性均佳，

按用途分类

结构白铜，优良的耐蚀性和冷热加工性能,制造冷凝器、热交换器、医疗器械、耐蚀零件、艺术晶等。

普通白铜

铁白铜

锌白铜

铝白铜

电工白铜，具有高电阻、高的热电势和低的电阻温度系数,用于补偿导线、热电偶、电阻仪器和加热器等。

普通白铜

锰白铜

铜及铜合金的热处理

退火

均匀化退火， 又称扩散退火， 消除铸锭枝晶偏析

再结晶退火， 消除加工硬化，

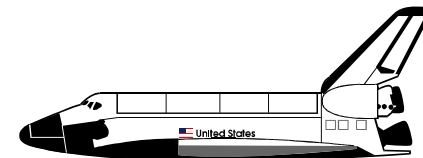
去应力退火， 消除内应力， 防止应力腐蚀开裂。

强化热处理

淬火和时效， 有时效强化效果的铜合金， 铍青铜， 硅青铜、 铬青铜、 锆青铜等。

淬火一回火， 用于有马氏体相变的铜合金， 主要是铝青铜， 在铜锌、 铜锡、 铜镓、 铜金、 铜铍、 铜铝镍、 铜锌铝、 铜金锌等合金中均发现马氏体相变， 铜铝镍、 铜锌铝合金中发现热弹性马氏体





第八章 合金钢



金属材料的工艺性能

(1)、性能、质量要求不高的零件

加工工艺	毛坯——→正火或退火——→切削加工——→零件。
举例	如铸铁或碳钢，采用适宜的毛坯制造方法，工艺性能均能满足要求。

(2)、性能要求较高的零件（如轴、齿轮等）

加工工艺	毛坯——→预先热处理（正火、退火）——→粗加工——→最终热处理（淬火十回火，固溶时效，渗碳等）——→精加工——→零件。
说明	金属零件用材多为碳钢、合金钢、高强铝合金等，有些材料的加工性能存在问题，应注意工艺性能分析。

(3)、性能和质量要求极高的零件（如精密丝杠）

加工工艺	毛坯——→预先热处理（正火、退火）——→粗加工——→最终热处理（淬火+低温回火，固溶时效或渗碳）——→半精加工——→稳定化处理（或氮化）——→精加工——→稳定化处理——→零件。
说明	加工路线复杂，加工精度和质量要求高，选材应保证材料的工艺性。



按用途分类

结构钢

工程构件用

普通碳素结构钢	低碳 0.06~0.38%
低合金高强度钢	低碳 <0.20%，主加Mn

机器零件用

渗碳钢	低碳 0.10~0.25%，
调质钢	中碳 0.25~0.5%，加Mn、Cr、Si、Ni
弹簧钢	中碳，主加Mn、Si、Cr
滚动轴承钢	高碳 0.95~1.10%，主加Cr

工具钢

刀具钢	高碳，Cr、Mn、Si、W、V
模具钢	高碳 1.3~2.3%，主加Cr
量具钢	高碳 0.9~1.5%，Cr、W、Mn

特殊性能钢

不锈钢	碳 0.08~0.95%，主加Cr、Cr—Ni
耐热钢	加入Cr、Si、Al
耐磨钢	高碳 0.9~1.5%，Mn11~14



结构钢

工程构件用

普通碳素结构钢 低碳，供应态或正火，一般工程用热轧钢板、钢带、型钢、棒钢等

低合金高强度钢 低碳，供应或正火，制造桥梁、船舶、大型钢结构等，

机器零件用

渗碳钢 低碳，渗碳+正火（消除过热组织）+淬火+低温回火，齿轮：渗碳层表面高硬度，心部高韧性

调质钢 中碳，淬火+高温回火，得到回火索氏体，良好塑性，足够强度曲轴、连杆等，

弹簧钢 中碳，热轧成形后淬火+中温回火，获回火托氏体，高弹性极限、疲劳极限，一定塑韧性。

滚动轴承钢 高碳，淬火+低温回火，回火马氏体+细小碳化物+少量残余奥氏体，高接触疲劳、硬度、高耐磨性，良好耐蚀性。



工具钢

刃具钢

碳素工具钢，球化退火+淬火+低温回火，回火马氏体+粒状渗碳体+少量残余奥氏体

低合金工具钢，球化退火+淬火+低温回火，回火马氏体+未溶碳化物+残余奥氏体

高速钢，球化退火+淬火+多次回火，回火马氏体+少量碳化物+未溶碳化物

模具钢

冷模具钢，高碳，球化退火+淬火+低温（多次）回火，高硬度、耐磨性，足够韧性和疲劳抗力

热模具钢，中碳，淬火+高温回火，回火索氏体，良好综合力学性能

量具钢

球化退火+淬火+低温回火，高硬度、耐磨性，高尺寸稳定性。淬火前的调质处理，得回火索氏体组织；淬火后冷处理，残余奥氏体转变为马氏体；时效处理消除残余应力，稳定马氏体和残余奥氏体。

特殊性能钢

不锈钢

奥氏体型，固溶处理，单相奥氏体。

铁素体型， $W_{Cr} > 17\%$ ，好的塑性，强度不高，

马氏体型，淬火+高温（或低温）回火

奥氏体—马氏体沉淀硬化型，固溶+时效

耐热钢

珠光体型 正火+高温回火，细珠光体或索氏体加部分铁素体，工作温度低于 600°C 。

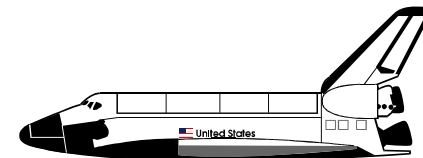
马氏体型，淬火+高温回火，回火马氏体，受力较大的零件，工作温度低于 600°C 。

奥氏体型，固溶处理或固溶+时效处理，抗氧化性和热强性高，工作温度 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$

耐磨钢

水韧处理，加热到 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，碳化物全部溶解；水淬，单一奥氏体，一般不回火，很高的耐磨性和韧性。





第九章 计算材料学简介



计算材料学的产生背景

随着计算机和计算方法的飞速发展，几乎所有学科都走向定量化和精确化，产生了一系列计算性的学科分支，如计算物理、计算化学、计算生物学、计算地质学、计算气象学和计算材料学等。

计算材料科学是材料科学、固体物理、理论化学和计算科学等诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新兴学科，是目前世界上高速发展的新兴学科，在美、日、欧21世纪科技发展规划中都占有重要地位。



计算材料学的进展程度

计算材料学成为现代材料科学中新兴的、令人激动的跨学科分支

计算材料科学使材料科学与工程从定性描述走向定量预测的新阶段；可为新材料的研制提供理论基础和优选方案，从传统的经验试错法，推进到以知识为基础的计算实验辅助设计。



计算材料学的回顾

1989年美国针对8个工业部门(航天、汽车、生物材料、化学、电子学、能源、金属和通信)的对材料需求,编写了《90年代的材料科学与工程》。

报告认为, **计算机分析与模型化**的进展,将使材料科学从定性描述逐渐进入定量描述。



材料设计的展望

(1)固体物理、量子化学、统计力学、计算数学等学科的发展，为材料微观结构设计提供了理论基础。

(2)现代计算机可解决几年前在数学计算、数据分析中无法解决的问题

(3)科学测试仪器定量测量水平的进步，需要借助计算机技术沟通理论与实验资料。



材料设计的展望

(4)材料研究和制备的许多复杂的物理、化学过程需要用计算机进行模拟和计算，提供实验难以得到的信息。

(5)原子、分子为起始物的材料合成和在微观尺度上控制结构，是现代先进材料的重要发展方向，材料微观设计不可缺少。



美国国家科学研究委员会报告

1995年美国国家科学研究委员会编写的《材料科学的计算与理论技术》报告中说：
设计材料正在变为现实，材料研制与应用中的理论份量不断增长，处在应用理论和计算设计材料的初期阶段。



美国国家科学研究委员会报告

《材料科学的计算与理论技术》报告提出了原子水平材料研究的**13个领域专门报告**。

13个领域是新材料、半导体、光学性质、表面与界面、人工膜生长、材料动力学的纳米工程、化学动力学(表面化学、腐蚀、爆炸)、爆燃的流体动力学、材料强度、缺陷及高温材料、复合材料、聚合物及陶瓷、合金相图、磁性材料以及强相互作用系统。。



美国国家科学研究委员会报告

专门报告指出，由于理论和计算能力的进步，已经可能实现从理论上预测新材料。

同时，计算机能力将由于并行化而提高2-3个数量级，对于材料科学中的理论与计算将带来新的机遇。



美国国家科学研究委员会报告

报告建议**抓住机遇，把材料理论与计算放在重要地位上**。发达国家正在人力与资金投入，

研究领域包括材料电子结构计算、生长现象、强关联系统、铁电体、团簇、缺陷、输运性质、多体理论、大系统的模拟计算算法、化学气相沉积、表面反应、爆炸模拟、摩擦模拟、密度泛函方法的计算等。



美国NRC 指出的9个机遇

- (1)软件并行化将有利于理论方法的相互结合，并可能使软件发展得到商业支持；
- (2)处理复杂问题的能力增强，理论计算与实验配合的可能性大为提高；
- (3)材料计算的精度可能提高到热化学的精度；
- (4)处理电子关联效应的理论方法可望取得进步，对于发展算法和计算机程序具有重要意义；



美国NRC 指出的9个机遇

(5)材料动力学特性研究，可以覆盖从原子到介观尺度

(6)计算材料强度的软件可能大为改善；

(7)可望实现各种材料的线性和非线性光学性质的计算

(8)可望以大为提高的精度实现相图及相变点附近的动力学性质的计算；

(9)从电子结构计算中可获得原子间相互作用的唯象势



计算材料学的作用

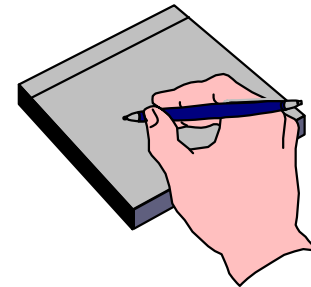
随着计算机技术的发展，采用数值模拟方法对真实材料系统进行模拟“实验”，指导研究，是材料设计的有效途径之一。在许多难以进行或无法进行实验的情况下，模拟尤为重要。

计算材料学作为材料研究里的“**计算机实验**”，已从材料学家的研究工具及对单项性能的简化模拟，前进到定量预测的新阶段。材料科学的一些非预期新发现，就是理论与计算的成功事例。



Acknowledgements

Some part of this presentation include the works of many colleagues, collaborators without explicit notification in the context. Hereby gratefully acknowledged.



谢 谢 大 家 ！

Thanks for your attention !

