

世界钛及钛合金产业现状及发展趋势

张鹏省^{1,2}, 毛小南², 赵永庆², 曾卫东¹, 洪 权², 李 辉²

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 总结和阐述了近年来世界各国钛及钛合金的发展现状和未来发展趋势。重点描述了近年来钛及钛合金最新制备及加工技术的发展和运用, 主要包括钛及钛合金的冶炼提取、熔炼铸造、最新加工方法、热处理规范以及在航空航天、舰船、化工、生物及医用材料、汽车、体育等领域的发展和运用。通过对钛及钛合金近年来发展现状的了解, 结合钛研制开发过程中出现的一些问题, 简要分析了钛及钛合金的几个主要的发展方向及趋势。

关键词: 钛及钛合金; 熔炼; 铸造; 近净成形; 线摩擦焊接

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1008-5939(2007)010-001-06

1 前 言

随着钛及钛合金在航空航天、舰船、化工、汽车、体育等领域的广泛应用, 钛合金的新的发展方向和加工技术越来越受到人们的广泛关注。在良好的发展形势下, 2007 年 6 月在日本京都国际会馆举行第十一届国际钛会, 这无疑为世界各国提供了很好的交流与合作的平台。共有 600 余名来自世界各国的钛领域专家和代表参加了本次钛会, 其中中国代表共有 127 名。本次钛会共分为 6 个分会场, 共计 13 个会议主题, 包括钛的提炼及冶金、产品加工、组织性能、组件构造、近净成形加工、钛合金的环境行为、航天应用、航空发动机应用、船舶与海洋工程、汽车应用、生物材料、体育、休闲以及表面工程等方面。通过参加第十一届国际钛会, 从冶金、熔炼、加工、热处理以及应用等方面对钛及钛合金的最新研究现状和未来发展趋势作以阐述。

2 钛及钛合金的发展现状

2.1 钛的冶炼提取技术

一直以来, 钛的冶炼提取技术是钛业界广泛关注的问题, 也是引起钛合金原料成本居高不下的主要原因。1910 年亨特(Hunter)首次用钠还原 TiCl_4 制取了纯钛。1940 年卢森堡科学家 W.J. 克劳尔(Kroll)用镁还原 TiCl_4 制得了纯钛。从此, 钠还原法(又称为亨特法)和镁还原法(又称为克劳尔法)成为生产海绵钛的主要方法。随着钛冶炼技术的不断发展和进步, 又兴起了其他不同的海绵钛的生产方法。目前, 传统的 FFC 剑桥法、Kroll 等方法固然工艺成熟、质量稳定, 但因为制造成本高, 矿石利用率低等原因, 严重制约了钛在汽车、体育、化工、建筑等民用领域的应用。对此, 各国纷纷加大在钛冶炼提取方面的研究开发。先后有美国的改进型克劳尔法、阿姆斯特朗法、SRI 法等相继出现。由 ADMA 公司开发的改进型 Kroll 方法和原有的 Kroll 方法不同的是, 它通过向 TiCl_4 溶液中添加 NaCl 来提高钛粉末的产量。另外, 可以通过加入 H_2 直接制备氢化钛粉末。阿姆斯特朗法是一种以 Na 还原 TiCl_4 制备钛合金粉末的化学方法。这一技术的核心是把 TiCl_4 蒸气喷射到流动的钠流中去,

收稿日期: 2007-09-10

作者简介: 张鹏省, 男, 1975 年生, 硕士研究生, 西北有色金属研究院钛合金研究所, 陕西 西安 710016,

电话: 029-86231078-808, E-mail: zhps123@21cn.com

通过反应生成纯的钛金属。还可以通入混合的金属氯化物蒸气, 反应生成钛合金粉末。采用这种工艺生产的钛粉及钛合金粉, 经分析其化学成分和性能指标已超过了 ASTM CP 一级钛粉的技术规范。目前生产能力为 300 kg/周, 预计 2008 年可以形成年产 20 000 t 以上的生产能力。SRI 法由 SRI 国际有限公司研发, 是一种采用流化床技术, 通入 H_2 , 还原 $TiCl_4$ 制备钛粉末的方法。目前, 该方法仍处在实验室开发阶段^[1,2]。

由于近年来钛及钛合金的快速发展和广泛应用, 各大国际海绵钛生产公司或扩大生产规模, 或重新恢复生产, 大大提高了海绵钛的年生产能力。其中美国的 Timet 公司原年产量为 10^4 t, 2007 年年产量拟增加 4 000 t, 比以前增加了 40%; ATI 公司不仅将原来的年产 7 000 t 海绵钛厂恢复生产, 还新建年产 10^4 t 的海绵钛厂。不仅如此, 俄罗斯、德国、英国和中国也纷纷顺应市场需求的变化, 扩大海绵钛以及钛粉末的生产能力。世界各国 2006 年海绵钛生产能力为 12.75×10^4 t, 中国占 15%, 约为 2×10^4 t。预计 2007 年世界海绵钛年生产能力可达 30×10^4 t, 可实现产能翻一番^[1,3]。

2.2 钛合金熔铸技术的发展

2.2.1 熔炼技术

近年来钛及钛合金的国际发展形势一片大好, 各国纷纷加大投入力度, 在钛合金的熔炼技术和生产能力上都取得较大发展。

美国 2007 年钛合金铸锭生产技术以及生产能力得到大力发展, 其中 Timet 公司新增 1 台电子束冷床炉 (EBCHM), 年熔炼生产能力可达 8 500 t; ATI 拥有 2 台等离子熔炼 (PAM) 炉和 6 台真空自耗氩弧熔炼 (VAR) 炉; RTI 公司有 1 台 PAM 炉和 1 台 VAR; Perryman 公司拥有 1 台电子束熔炼 (EBM) 炉和 1 台 VAR 炉。另外, 开发了一种新的熔炼技术——单次熔炼技术。该技术适用于 EBM 和 PAM, 一次完成熔炼, 直接进行轧制, 不仅可以降低原材料投入和加工成本, 而且提高了生产效率。目前已经制备出数千吨符合 AMS6945 标准的板材和带材, 可望大规模应用于航空航天领域^[1]。

俄罗斯 VSMPO 公司是世界上最大的钛合金铸锭生产商, 公司目前主要还是采取 VAR 法生产钛合金铸锭; 但 EBCHM 法已经对 VAR 法提出最为严厉的挑战, 也成为一种重要的钛铸锭生产方法, 现已形成每年 7 000 t 的规模。EBCHM 还可以熔铸空心铸锭和环坯。另外还有等离子冷床炉和感应凝壳熔炼炉, 主要用于生产对铸心缺陷没有严格要求的旋转件。其中感应凝壳熔炼由于具有熔炼原料形状不受严格限制、杂质凝于壳中及与 VAR 一样的成分均匀性等特点, 目前已经得到了很好的开发和应用^[4]。

中国近年来在钛合金的熔炼技术方面也取得了很大的发展, 2006 年实现钛及钛合金铸锭生产 22 120 t 的生产规模。其中宝钛股份拥有 6 台真空自耗氩弧熔炼炉, 可实现年产钛锭 6 000 t; 上海第五钢铁有限责任公司拥有 4 台真空自耗氩弧熔炼炉, 年生产能力为 1 400 t; 西部超导和西部钛业各有 1 台 3 t 和 1 台 8 t 真空自耗氩弧熔炼炉, 可实现年产 2 000 t; 其他中小公司可实现年产钛锭 1.27×10^4 t。预计 2007 年中国钛锭年产量可达 3×10^4 t^[3]。

2.2.2 铸造技术

钛合金铸造主要应用于不能进行冷加工、热加工或加工难度非常大的复杂结构件。由于铸造可以解决复杂结构件原材料和机械加工成本高的问题, 成为世界各国大力开发的钛合金生产技术之一。

法国开发了一种独特的冷坩锅感应熔炼 + 离心浇注的精密铸造工艺来生产钛合金铸件。由于采用了离心浇铸和随后的热等静压, 铸件几乎不存在缩孔和疏松^[5]。英国伯明翰大学 Rolls-Royce 实验中心拥有 30 kg 和 90 kg 感应水冷坩锅钛合金铸造设备, 以此设备开发的 TiAl 合金铸件不仅结构复杂, 而且质量良好^[6]。德国采用标准的去壳技术和重力铸造技术相结合的方法生产出钛铝薄壁结构件。新的氩弧凝壳熔炼技术单炉可以熔铸 500 kg 钛合金, 直接生产制造直径达 1 500 mm, 高度达 800 mm 的精密铸件, 其最薄部位厚度仅 1.6 mm^[7], 见图 1。美国运用计算机模拟技术, 对不同状态下的组织、性能预测, 优化材料加工工艺, 获得了高性能

Ti-6Al-4V 合金大型整体精铸件, 并扩大应用至 F-22 战斗机(主承力结构件)上。图 2 为美国采用精铸技术制备了钛曲射炮底座^[1]。美国阿尔科·豪迈特公司最近研发生产的 M777 新型榴炮弹缓冲器车架用精密铸件充分展示了精密铸造法制造速度快、成本低、设计灵活的优越性。另外, 日本还开发研制了悬浮熔炼技术, 并用悬浮熔炼结合反重力低压铸造技术制备出 TiAl 基合金涡轮^[8]。

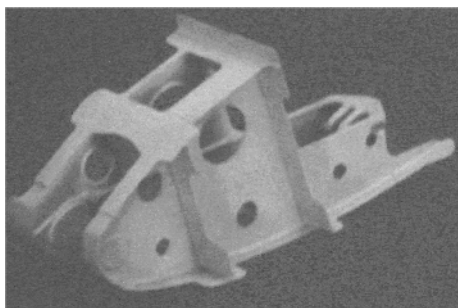


图 1 氩弧凝壳熔炼技术制备的钛合金精密铸件

Fig.1 Investment casting of titanium alloy fabricated by argon-arc skull melting

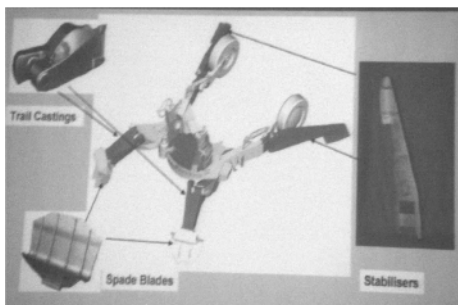


图 2 精铸钛曲射炮底座

Fig.2 Lower carriage of howitzer for titanium investment

2.3 钛合金的最新加工技术

2.3.1 近净成形技术

传统的钛合金材料加工技术是以海绵钛作为原料, 经过备料 制备电极 一次真空自耗熔炼 二次熔炼 开坯锻造 二次锻造 轧制或挤压, 最终得到棒材或板材成品。近净成形技术进行钛及钛合金材料加工则是以海绵钛 + 钛屑或钛及钛合金粉末作为原材料, 利用 PAM 单锭熔炼技术制备铸锭或粉末冶金的方法制备坯料, 然后通过轧制或挤压直接出成品。近净成形方法包括激光成形、精密铸

造、精密模锻、粉末冶金、喷射成形等多种方法, 可成形复杂形状的各种钛合金零部件, 并达到近净尺寸成形的目的。其中粉末冶金法主要采用纯钛或钛合金粉体进行冷模压制, 然后烧结, 再进行模锻制备钛零部件。现代粉末冶金方法不仅保持和发展了其少切削或无切削、少偏析或无偏析、均匀细晶、低耗、节能、节材等传统特点, 而且已成为制取各种高性能结构材料、特种功能材料和各种形状复杂的异形件的有效途径。已广泛用于生产钛合金气门、连杆、筒体、高尔夫球头等。

和其它加工方法相比, 近净成形技术不仅可以减少原材料的投入成本和加工步骤, 而且具有和传统工艺相近的组织性能。图 3 是英国 Aubert & Duval 公司采用近净成形技术为罗 - 罗公司制备的发动机外壳。该外壳直径为 2.5 m, 原材料采用预处理 Ti-6Al-4V 合金粉末。



图 3 近净成形技术制备的 2.5 m 的发动机外壳

Fig.3 Shell of engine with a diameter of 2.5 m casted by near-net-shape technique

从图中可以看出, 采用近净成形技术制备的发动机外壳, 基本接近最终成品, 不需要锻造和复杂的机械加工, 大大节约了原材料成本和加工成本, 缩短了生产周期。但是由于近净成形技术是一种新的生产加工技术, 尚需要建立相应的规范和标准^[9]。

2.3.2 线摩擦焊接技术

线摩擦焊接是一种高质量的焊接方法, 适合对 Ti, Al, Mg, Cu, Fe 进行焊接。焊接时不会产生气孔, 残余应力小, 广泛用于汽车、潜艇及飞机发动机部件的焊接。波音公司采用线摩擦焊接技术将 4 块小的细晶板材焊接成一块大型板材, 用于制作

波音 787 蒙皮。图 4 为罗 - 罗公司生产的叶盘, 其空心涡轮叶片是通过线摩擦焊接技术焊接而成。罗 - 罗公司使用的 TWI LinFric[®] 线摩擦焊接设备, 具有先进的能量贮备系统, 可以焊接直径达到 2.0m 的 Ti-6Al-4V 合金叶盘。图 5 为采用线摩擦焊接的 FSW 发动机构件^[6]。



图 4 线摩擦焊接技术制备的叶盘

Fig.4 Blade disc fabricated by linear friction welding technique

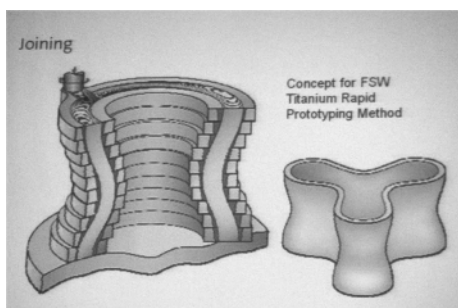


图 5 采用线摩擦焊接的 FSW 发动机构件

Fig.5 Constructure components of FSW engine made by linear friction welding

2.3.3 超塑性成形技术

自 20 世纪 60 年代起, 世界各国在材料超塑性加工及成形机理方面进行了大量的研究, 并初步形成了比较完整的理论体系。近几十年来, 金属超塑性成形技术在航空航天以及汽车的零部件等生产中起到了不可替代的作用。目前, 钛合金超塑性成形技术主要应用于航空航天领域, 开发在其它领域的应用将是超塑性成形技术发展的必然趋势。最新的超塑性加工方法有: 超塑等温锻造、气压成形、超塑挤压真空成形、深冲、无模拉伸等。近年来, 国内外钛合金超塑性成形技术研究主要面向: 先进钛合金超塑性成形的研究, 主要指 Ti 基复合材料、金属间

化合物等材料超塑性成形原理及工艺的开发; 钛合金高应变速率超塑性成形技术的研究, 同传统超塑性成形方式相比, 高应变速率超塑性成形技术可大大提高构件的生产率, 在民用领域具有非常广阔的应用前景; 研究供货态工业钛合金的超塑性成形变形规律, 探索降低对超塑性钛合金的苛刻要求的途径, 提高成形件的质量^[10]。

2.3.4 材料制备及加工过程的计算机模拟技术

由于钛及钛合金材料制备过程的复杂性、试验条件的局限, 以及固体物理、量子化学、统计力学、计算数学的深入发展和现代计算机运行速度、存储容量的空前提高, 促进了计算机模拟技术的飞速发展, 而计算机模拟技术的发展, 无疑对钛及钛合金的制备、加工开创了更广阔的空间。世界各国先后展开了对钛及钛合金材料熔炼、铸造以及加工制造过程、热处理等方面的计算机模拟技术的研究和相关软件的设计开发。通过计算机的模拟计算来设计加工工艺, 可以避免传统设计中的许多缺点, 节省了人力、物力, 同时极大地提高了新材料制备和加工工艺设计的准确性^[11]。

日本 TOHO 钛公司利用计算机对 VAR 过程进行数值模拟, 利用他们设计的软件系统, 能够预测熔池形貌和宏观偏析; 在实际生产中, 通过数值模拟, 能够优化熔池参数, 使现有设备可以熔炼规格较大、成分更为复杂的钛合金铸件。同时对加工条件和加工方法进行热力学模拟和计算机设计, 如对模具进行 3D 设计、变形过程中温度场的热力学分析, 以及变形过程分析等^[9]。这样就可以提供组织和性能满足要求的锻件。

2.4 钛合金的热处理

对钛合金进行固溶淬火和时效强化处理, 能获得优异工艺性能和使用性能, 达到提高产品质量、延长使用寿命、提高经济效益的目的^[12]。在当前, 各国纷纷寻求新的热处理方法, 以满足钛合金工程化提出的新的要求。其中英国伯明翰大学研制开发了一种陶瓷相转变处理技术——CCT 技术, 该技术通过热处理在 α -TiAl 合金表面形成氧化铝和二氧化钛的陶瓷相复合层。用该技术制造的 α -TiAl 合

金发动机阀, 可以将剪切抗力提高 100 倍。利用 CCT 技术, 也可以在 TiNi 形状记忆合金表面形成 TiO_2 陶瓷相复合层, 如图 6 所示^[6]。这种复合层提高了 TiNi 合金材料的耐磨性, 并大大降低了 Ni 的腐蚀速率。

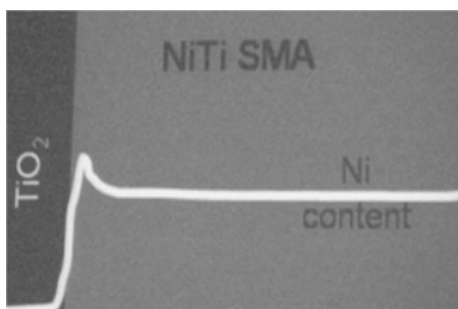


图 6 TiNi 合金表面 TiO_2 陶瓷相复合层

Fig.6 TiO_2 ceramic coating on the surface of TiNi alloy

3 钛合金的应用

随着全球钛及钛合金制备加工技术的不断发展, 钛合金越来越多地应用于航空航天、舰船、汽车、生物医疗、化工等行业。在航空方面, 钛合金主要用于制作喷气式发动机压气机盘、叶片、喷管、起落架、机身蒙皮及紧固件等。如美国的空客 A308, 波音 787 以及 F-22, F-35 战斗机都大量使用了钛合金, 其中 F-22 战斗机中用钛量高达 41%^[13]。在航天方面, 钛合金因其比强度高, 且具有优良的塑性与韧性配合, 因而广泛应用于火箭、导弹及宇宙飞船领域, 如用做高压容器、燃料贮箱、飞船舱、结构骨架等部件。

钛合金在汽车中主要用于汽车驱动装置和汽车底盘。发动机气门及连杆、气门弹簧、气门弹簧座圈使用钛合金, 不仅可以提高燃效, 减少其噪音和振动, 提高使用寿命, 而且可以提高转矩, 使部件具有较小的挠度。汽车底盘用钛主要有减震弹簧、排气系统、半轴、螺栓和其他紧固件, 它可以减轻汽车重量, 提高燃效。但是, 家庭轿车用钛批量化必须解决两大难题: 原材料和制造成本降低到可接受的程度; 建立合适的原材料和部件的供应基地^[15]。

在舰船工业领域, 钛合金广泛用做耐压艇体、结构件、浮力系统球体、泵体及夹板配件等。在化学和石油工业领域, 钛合金可以用做热交换器、反应塔、高压釜等。钛合金还是优良的生物材料, 它无毒、耐蚀, 而且和肌体组织有很好的亲和性, 已广泛用于制造医疗器械及外科植入物, 如心脏内瓣、隔膜、骨关节、固定螺钉、钛牙及钛骨头等。近年来, 世界各国纷纷开展了用于人工关节植入材料的低模量钛合金和面向医疗器械的植入导管等钛合金的超塑性研究等^[14, 15]。

日本民用钛合金的发展在世界上处于领先地位, 自 20 世纪 70 年代至今, 日本先后开发了钛制热交换器、钛制建筑屋顶和墙壁、高尔夫球头、摩托车排气系统及数码相机、笔记本电脑外壳等^[8]。

总之, 随钛及钛合金加工制造成本的逐步降低, 正越来越多地被应用于工业社会的各个角落。

4 世界钛及钛合金发展趋势

纵观世界钛及钛合金的发展, 钛合金的发展趋势主要可以概括为以下几点。

(1) 为了进一步实现钛的扩大化应用, 钛的制备和加工亟待实现低成本化, 包括海绵钛生产、材料设计及加工过程的低成本化。

(2) 高效、短流程钛合金加工技术的开发和应用, 如单次冷床炉熔炼直接轧制技术, 钛带连续加工技术等。

(3) 发展近净成形技术, 包括粉末冶金、精密铸造、精密模锻、喷射成形等。

(4) 钛的推广应用, 包括生物用钛、汽车用钛及建筑用钛等。

参考文献 References

- [1] Yu Kuang-Q. Developments of Titanium Processing Technologies in the USA[C]. In: Mitso Niinomi ed. Ti-2007 Science and Technology, 11th World Conference on Titanium, New Osaka: Metallurgy Industry Press, 2007: 1~4
- [2] Su Hongying 苏鸿英. 近期全球钛工业发展综述[J]. World Nonferrous Metals 世界有色金属, 2005, 9: 61~64
- [3] Zhou Lian. Review of Titanium and Titanium Industry in China

- [C]. In: Mituso Niinomi ed. Ti- 2007 Science and Technology, 11th World Conference on Titanium, New Osaka: Metallurgy Industry Press, 2007: 13~15
- [4] Ivasishin O.M. Current Status of Titanium Production, Research and Applications in CIS[C]. In: Mituso Niinomi ed. Ti- 2007 Science and Technology, 11th World Conference on Titanium, New Osaka: Metallurgy Industry Press, 2007: 8~12
- [5] Xiao Shulong(肖树龙). 大型复杂薄壁钛合金铸件熔模精密铸造研究现状及发展[J]. Rare Metal Materials And Engineering(稀有金属材料与工程), 2006, 35(5): 678~681
- [6] Malcolm Ward Close. Titanium Developments in the UK[C]. In: Mituso Niinomi ed. Ti- 2007 Science and Technology, 11th World Conference on Titanium, New Osaka: Metallurgy Industry Press, 2007: 16~20
- [7] Dietmar Helm. Recent Titanium Research and Development in Germany[C]. In: Mituso Niinomi ed. Ti- 2007 Science and Technology, 11th World Conference on Titanium, New Osaka: Metallurgy Industry Press, 2007: 5~7
- [8] Tomoyuki Kaya. Recent Developments in Research, Production the Application of Titanium in Japan [C]. In: Mituso Niinomi ed. Ti- 2007 Science and Technology, 11th World Conference on Titanium, New Osaka: Metallurgy Industry Press, 2007: 21~25
- [9] Xiong Yunchang(熊运昌). 金属粉末注射成型技术及应用[J]. New Technology and Processing(新技术新工艺), 2003(3): 34~36
- [10] Li Liang(李梁). 钛合金超塑性研究及应用现状[J]. Development and Application of Materials(材料开发与应用), 2004, 19(6): 34~38
- [11] Zhou Xianwei(周贤渭). 材料设计计算机模拟技术[J]. Materials Review(材料导报), 2004, 4(18): 190~192
- [12] Wang Rongbin(王荣滨). 钛合金热处理强化与应用[J]. Hardware Science and Technology(五金科技), 2005(8): 13~16
- [13] Cao Chunxia(曹春晓). 钛合金在未来航空领域的应用前景[J]. International Aeroplane Journal(国际航空杂志), 2006(8): 59~60
- [14] Yu Siyong(于思荣). 生物医学钛合金的研究现状及发展趋势[J]. Advanced Materials Industry(新材料产业), 2001(2): 23~25
- [15] Wu Yifang(吴怡芳). 家庭轿车用钛目前趋势[J]. Titanium Industry Progress(钛工业进展), 2001, 19(4): 26~27

Industry Status and Development Trend of World Titanium and Titanium Alloys

Zhang Pengsheng^{1,2}, Mao Xiaonan², Zhao Yongqing², Zeng Weidong¹, Hong Quan², Li Hui²

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi 'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi 'an 710016, China)

Abstract: Through the information of the 11th World Titanium Conference held in Japan, this paper summarized the development status and trend of titanium and titanium alloys in different countries in recent years. It mainly focuses on the development and application of the newest technologies for fabricating and processing, including the smelting and extracting, melting and forging, the newest processing method, rules and regulations for heat treatment as well as the development and application in the fields of spaceflight, aviation, ship, chemical industry, biological and medical materials, automobile, sports etc. By means of the knowledge of the development status of titanium and titanium alloys in recent years and the existed problems during the research and manufacturing, this paper briefly analyzed several development directions and trends for titanium and titanium alloys.

Keywords: titanium and titanium alloys; melting; cast form; near-net shape; linear friction welding

Biography: Zhang Pengsheng, Candidate for Master, Titanium Alloy Research Lab, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi 'an 710016, P.R. China, Tel: 0086- 29- 86231078- 808, E- mail: zhps123@21cn.com