

国内外钛及钛合金材料技术现状、展望与建议

邹建新

(攀枝花学院, 攀枝花 617000)

文 摘 综述了近年来国内外海绵钛和钛合金材料的生产工艺技术状况和研发状况,对海绵钛和钛合金材料的技术发展趋势进行了展望,提出了加快开展电解钛技术工业化攻关和加强残钛回收研发工作的建议。

关键词 海绵钛,钛合金,电解

Technology Actuality, Outlook and Advice for Titanium and Its Alloys

Zou Jianxin

(Panzhihua Institute, Panzhihua 617000)

Abstract This paper summarizes the manufacture technology, R&D actuality of spongy titanium and its alloy materials worldwide. The technology development trend and the advice for developing electrolysing titanium metal and recycling scrap titanium metal are presented.

Key words Spongy titanium, Titanium alloy, Electrolyse

1 前言

钛作为地球上并不稀缺的资源,多年来并未得到广泛应用,而其应用空间事实上又十分巨大。在富资源和大市场之间转化阻力较大^[1],原因在于应用成本较高,实际上是存在技术经济性的问题。如何优化技术、降低成本成了钛产业发展的战略性关键问题^[2,3]。在钛加工流程的前道工序:采矿、选矿和富钛料加工(钛渣冶炼)过程中,技术成本相对较低,比较合理。因此,本文对国内外钛材生产技术和研发状况进行了综述,提出了降低成本的建议。

2 海绵钛技术现状

2.1 生产工艺技术状况

世界海绵钛主要生产国按产能从大到小排列依

次为:美国、独联体、日本和中国,欧洲也少量生产^[4,5]。海绵钛生产技术多年来已在现有档次上趋于成熟,镁法已基本取代钠法^[5,6],目前急需再上更高层次技术平台,发生技术质变。

美国采用外购富钛料^[4],沸腾氯化制取粗四氯化钛,矿物油除钒,镁法还原生产海绵钛。通过引进日本真空蒸馏分离还原产物技术,并与镁法技术结合后,美国海绵钛生产装备水平较高。沸腾氯化炉直径达3 m,日产能达150 t,采用镁还原—真空蒸馏法工艺技术的还蒸联合炉容量达7 t~10 t,生产过程实现了计算机控制。

独联体采用本国生产的钛铁矿,电炉冶炼高钛渣,熔盐氯化制取粗四氯化钛,铝粉除钒,采用镁还

收稿日期:2003-07-07;修回日期:2003-09-03

邹建新,1968出生,副教授,主要从事钛原材料领域的综合利用研究开发工作

宇航材料工艺 2004年 第1期

— 23 —

原—真空蒸馏法制取海绵钛。其钛渣生产采用的是 5 MVA ~ 25 MVA 的半密闭式电炉,以 16.5 MVA 电炉为主^[7]。熔盐氯化炉日产能为 120 t ~ 140 t,还蒸联合炉容量为 4 t,没有实现计算机控制。

日本采用外购和自产富钛料,沸腾氯化制取粗四氯化钛,矿物油除钒,镁还原—真空蒸馏制取海绵钛。引进美国大型沸腾氯化技术后,沸腾氯化炉直径为 3 m,倒 U 型还蒸联合炉容量为 8 t ~ 10 t,全部生产过程均实现了计算机控制,其海绵钛单位电耗小于 1.5×10^4 kW·h/t,净镁耗小于 10 kg/t,是世界最先进指标^[4]。

我国遵义钛厂采用国内钛铁矿,电炉冶炼高钛渣,国内沸腾氯化技术制取粗四氯化钛,铜丝除钒,浮阀塔精馏除低沸点杂质,还原—真空蒸馏生产海绵钛。其钛渣生产采用的是 6.5 MVA 敞口电炉,沸腾氯化炉直径为 1.2 m,浮阀塔直径为 0.33 m,还蒸联合炉容量为 5 t。尽管我国近年来不断技术改造,但技术和装备水平仍然较低^[5]。

按海绵钛生产技术和装备水平从高到低依次排列为:日本、美国、独联体和中国,其中日、美在同一水平,独联体低一个档次,中国又比独联体有质的差距^[4]。

2.2 研发状况

世界海绵钛研发趋势有两种:一是对现有技术装备进一步完善、提升,二是研发海绵钛电解技术。针对第一种趋势,各国的研发思路均是设备大型化、产能规模化、质量高纯化、控制自动化和生产连续化^[4,5]。

美国由于钛白工业的发达,其沸腾氯化技术全球领先,并早已成熟,其它技术目前暂无大的新动向。独联体正在进行设备大型化研发,现已完成 7 t ~ 10 t 大型还蒸联合炉试验,还原工序实现了计算机控制,25 MVA 钛渣电炉正在进一步进行顺行和达产攻关。日本整体技术比较成熟,目前主要致力于从管理和技术上优化技术经济指标。我国目前正在积极寻求包括政府在内的各界支持以期解决钛渣电炉功率小、沸腾炉直径小、还蒸联合炉容量小、矿物油除钒技术应用等问题^[8~10]。

海绵钛电解技术研发工作已进行了多年,但因

产业化等诸多原因,一直未实现规模化生产。最近电解技术又取得了新突破^[11~13],该技术因其低成本有望在不久的将来实现工业化生产。2001 年,英国剑桥大学和日本京都大学分别报道了新研发的“FFC 剑桥工艺”和“OS 京都工艺”生产电解钛的新方法,两种方法原理基本相同。该方法是将金红石型 TiO₂ 颗粒放入 950 的 CaCl₂ 熔盐中,在几个小时内电解还原出多孔金属钛(海绵钛),钛颗粒尺寸约 12 μm,反应容器为钛坩埚,熔融 CaCl₂ 作电解液,石墨作阳极,TiO₂ 颗粒中的氧在石墨电极上与碳结合生成 CO₂,采用该工艺,预计成本可降低 50%。

3 钛合金技术现状

3.1 生产工艺技术状况

世界钛材主要生产国按产能从大到小排列依次为:美国、日本、独联体、欧洲和中国^[3],钛合金材料的生产技术已达到较高水平,近年在技术量变上不断地取得了一定进展。在钛合金传统的熔炼、铸造和成型工艺技术基础上开发并应用了不少新工艺、新技术^[14]。

在熔炼方面,冷床炉熔炼技术已成功应用于工业化生产,能熔炼 25 t 重的无偏析和夹杂铸锭,残钛回收率增加;凝壳—自耗电极熔炼技术也在真空自耗熔炼技术基础上增加了不少优点,使得残钛回收率提高,投资节省;冷坩埚熔炼技术进一步发展后,使得熔化能力大大提高,解决了凝壳问题。

在铸造方面,冷坩埚+离心浇铸技术、真空吸铸和压铸技术已使产品质量进一步提高。冷坩埚感应熔炼后进行离心浇铸生产钛合金铸件,可以节省原材料,降低预热成本,并提高铸件精度,消除缩孔和疏松;真空吸铸技术广泛用于高尔夫球杆头等薄壁型产品生产;真空压铸法采用金属模取代陶瓷模后,产品质量较好,成本得到降低。

在成型方面,具有代表性的工艺是激光成型技术和金属粉末注射成型技术。前者采用计算机模型直接用金属粉末生产零件,不需要硬模,性能在铸造与锻造状态之间,成本降低 15% ~ 30%;注射成型技术用于制造高质量、高精度复杂零件(如武器系统),但其原料球形钛粉末成本高,还不宜民用推广。

此外,生产焊管的带式生产技术、生产无缝管的宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

斜轧穿孔制坯技术、玻璃润滑技术、锻件生产中的快锻机技术等也得到了较大发展和广泛应用^[3]。

美国和日本在上述新技术的应用方面比较成熟和普及,而独联体和我国正在积极追赶提高钛合金材料生产工艺技术水平。

3.2 研发状况

相对海绵钛而言,由于航空航天技术的发展,钛合金的研发一直十分活跃。从基础研究到合金性能研究,再到应用研究都取得了较大进展^[14,15]。

基础研究方面,间隙原子影响钛强度和体积模量研究,复合材料界面行为有限元模拟研究,合金有序强化研究,合金中原子与空位相互作用研究等等都取得了进展。为了满足不同领域钛材应用性能要求,合金材料设计工作施展空间大,成效显著。应用于宇航领域的 BT37 合金、NIN CT20 合金、NIN Ti - 600 合金、Ti - 60 合金、TT15D 合金、NIN Ti - 40 合金、NIN Ti - 26 合金、和 NIN TP - 650 合金等是近年来国内外研究的新型牌号合金材料的代表,可以满足不同构件对材料应用性能的要求,有的还能降低成本,减轻质量,高温钛合金(如 Ti53311S)的研究也是一热点^[16];应用于舰船领域的 Timetal 511 合金、NIN Ti - B19 合金和 NIN Ti - 91 合金等在韧性、抗腐蚀性和透声性等方面都有明显提高,对大型舰船(如航母)制造和海洋工业发展具有积极推动作用。在生物领域主要采用 Zr、Nb、Ta、Pd 和 Sn 作为钛合金元素以增强力学性能和生物相容性,如 Ti - 35Zr - 10Nb 合金和 Ti - 29Nb - 13Ta - 4.6Zr 合金等。清华大学近年研发的骨骼材料是生物领域应用的典型代表。民用领域广泛应用的高尔夫球杆采用了一种叫 KS - Ti19 牌号的合金,使得成本大幅下降,质量提高。

近年来由于钛的民用推广,钛在建筑、汽车、海洋工程、医疗和体育用品等方面的应用研究开始增多,特别是海水淡化领域应用研究已引起广泛关注,医用钛合金 TC 20(Ti - 6Al - 7Nb)产品已在临床应用。

4 钛及钛合金材料技术展望与建议

生产系统的大型化、自动化是海绵钛工业发展的必然趋势,可以在一定程度上提高海绵钛质量、降
宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

低成本。但是,要从根本上解决阻碍钛工业(金属方向)发展的瓶颈则必须要解决作为钛材原料的海绵钛成本问题。在钛工业(化工方向)发展中,钛白工业的蓬勃发展就是得益于生产技术(特别是氯化钛白技术)的低成本化因素,才使得钛白粉取代立德粉,并且其发展与 GDP 增长率成比例增长。综观有色金属的发展历程^[17],可以看到电解技术生产海绵钛是一条重要的、可以最终解决成本问题的必由之路。尽管电解钛技术多年来没有实现工业化,但回顾铝电解历程,相信终究是可以找到“密钥”的。近年英国、日本开发的直接电解 TiO₂ 生产海绵钛技术是一轮新曙光,相信不久的将来电解钛技术就一定能实现工业化。我国目前如能广泛加入电解钛研究,实施并加快电解钛工业化攻关进程,与国外差距不会太大,基本处于同一起跑线,建议国家对此引起高度重视,组织攻关。

在航空航天领域,改善钛合金应用性能,细分牌号功能,扩大老牌号合金应用范围是钛材工业发展的必然趋势,钛铝金属间化合物和钛基复合材料研发是下一热点。在民用领域,低成本钛合金研究是一种趋势,特别是提高残钛回收率的研究具有重要意义,建议政府和社会各界增加投资,提供一定的研发启动资金,取得一定进展后,民间资金才会跟进。在钛材的整个应用领域,冷床炉熔炼技术、激光成型技术、注射成型技术和精密铸造技术的广泛应用也是必然趋势。

总之,要从根本上解决钛工业(金属方向)发展问题,研究电解钛工业化技术是上策,提高残钛回收率是中策,常规性技术改造和研发是下策。

参考文献

- 1 邹建新,王刚,王荣凯等. 全球钛原料现状与市场展望. 钛工业进展, 2003;20(1):5~11
- 2 邓炬,赵永庆,于振涛. 钛及钛合金新材料的研究与开发战略. 钛工业进展, 2002;19(4):30~32
- 3 颜学柏. 我国钛加工业的发展战略. 钛工业进展, 2002;19(4):21~25
- 4 周天华. 国内外海绵钛工业现状及今后的发展趋势. 钛工业进展, 2001;18(6):7~12
- 5 梁德忠. 我国海绵钛生产现状及发展方向. 钛工业进展, 2002;19(1):1~5

(下转第 37 页)

$x - y$ 向的热导率分别是 $18.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $73.29 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 随温度的升高而下降。2D - C/C 复合材料 B 在 z 向的线膨胀系数较大, 从室温到 800 在 $8 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间; 而 $x - y$ 向线膨胀系数在 800 以内都很小, 基本上接近于零。

参考文献

- 1 Kogo Y, Hatta H, Fujikura M. Mechanical properties of carbon fiber-reinforced carbon composite at elevated temperature. Tanso, 1995; 166(2): 40 ~ 44
- 2 Takehara M, Matsumoto Y et al. Interlaminar shear strength of C/C composites at elevated temperature. Tanso, 1996; 173(5): 168 ~ 171
- 3 Fukuda H, Itohiya G. The influence of thermal shock on interlaminar shearing strength of woven C/C composites. 日本复合材料学会志, 1998; 24(5): 183 ~ 191
- 4 Peebles L H, Meyer R A, Jortner J. Interfaces in carbon

carbon composites; interfaces in polymer, ceramic, and metal matrix composites. Matsuo Ishide edited. Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1988: 1 ~ 14

- 5 Buch J D. Graphite crystals-A general model for diverse carbon forms specifically C/C composites; high performance metal and ceramic matrix composites. Upadhy K edited. The Minerals, Metals & Materials Society, 1994: 261 ~ 278

- 6 陈蔚然著. 碳素材料工艺基础. 长沙: 湖南大学出版社, 1985: 231 ~ 252

- 7 植村益次, 牧广(日)主编, 贾丽霞, 白淳岳译. 高性能复合材料最新技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989: 26 ~ 31

- 8 Baker C. A high temperature light weight nozzle material. AIAA 94 - 2692, 1994

- 9 八田博志. C/C 复合材料的高温热物性. 材料体系, 1995; 14(6): 15 ~ 23

(编辑 李洪泉)

(上接第 25 页)

- 6 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金(第二版). 北京: 冶金工业出版社, 1998

- 7 杰尼索夫. 钛渣电热冶炼. 国外钒钛, 1985; (3): 1 ~ 62

- 8 邓国珠, 刘水根, 郭伟等. 钛和钛白生产大型化所面临的问题. 钛工业进展, 2001; 18(6): 1 ~ 6

- 9 高兆祖. 关于发展我国钛工业的几点建议. 钛工业进展, 2002; 19(4): 13 ~ 16

- 10 王向东, 徐颜儒. 关于年产 5000t 级海绵钛现代生产技术及装备产业化项目的推荐意见. 钛工业进展, 2001; 18(4): 1 ~ 3

- 11 吴引江, 罗建军, 段庆文. 钛工业的研究开发现状. 钛工业进展, 2003; 20(1): 1 ~ 4

- 12 冯亮. 电解沉积生产钛. 钛工业进展, 2001; 18(2): 11 ~ 12

- 13 韩明臣. 钛的低成本电化学生产. 钛工业进展, 2001; 18(3): 30

- 14 杨冠军. 钛合金研究和加工技术的新进展. 钛工业进展, 2001; 18(3): 1 ~ 5

- 15 邓炬. 我国钛科学与工程的新进展. 钛工业进展, 2002; 19(5): 1 ~ 3

- 16 赵永庆. 高温钛合金研究. 钛工业进展, 2001; 18(1): 33 ~ 39

- 17 邱竹贤. 有色金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1988

(编辑 李洪泉)