

高性能低成本钛合金研究进展

Research Progress of High-Performance and Low Cost Titanium Alloy

中国船舶重工集团公司第七二五研究所 张文毓

[摘要] 综述了高性能低成本钛合金研究进展,相信随着钛研究的不断深入,钛的应用领域将得到更大扩展,获得更大的社会效益和经济效益。

关键词: 高性能 低成本 钛合金

[ABSTRACT] The research progress of high-performance and low-cost titanium alloy is summarized along with unceasing titanium research, the titanium application domain will expand even more, and will obtain the greater social efficiency and the economic efficiency.

Keywords: High performance Low cost Titanium alloy

在造成钛合金相对较高的成本因素当中,真空熔炼及加工占总成本的60%,原材料占40%,同时钛加工材料利用率低(棒材一般为5%,板材约50%)也是造成钛合金高成本的一个重要原因。对材料研究工作者而言,降低钛合金成本的主要方法有:使用廉价原材料(合金元素)的合金设计;改善加工特性的合金设计;材料加工过程中提高能源和材料利用率的加工设计^[1]。

1 国外高性能低成本钛合金研究进展

目前,全球工业化生产普遍使用的金属钛生产方法仍是20世纪40年代末期建立的Kroll工艺。它是出于经济原因而被保留的唯一还原工艺,即通过镁还原生产海绵钛。这种工艺是非连续的,在生产过程中需要进行装料、高温加热以及卸料等操作,不仅能耗大、成本高而且生产周期长。对此,世界各国研发趋势有2种:一是对现有技术、设备进行进一步完善提升;二是开发低成本的钛生产工艺。正在开发或改进的连续、低成本的生产工艺有多种,如FFC剑桥法、Armstrong工艺、MER复合阳极工艺、SRI工艺、Idaho钛工艺、OS工艺、电子中介反应法(EMR)、金属氢化物还原(MHR)、等离子法、机械合金化法(MA)、气相还原法等。其中被认为最有前景的是FFC剑桥法,这是一种将固态TiO₂浸入熔融CaCl₂中电解还原金属钛的新方法^[2]。

避开熔炼铸锭工序而采用熔模(精密)铸造和粉末冶金等近净成形方法替代传统工艺,成为降低成本的另

一条途径。

快速成形加CAD/CAM技术、冷坩埚感应熔化加离心浇铸技术都产生了提高铸件质量、降低成本和减少废料的效果。大型薄壁精密铸造技术使钛铸件性能接近锻件且成本降低约50%^[3]。

俄罗斯采用氢化钙(CaH₂)还原TiO₂的方法,制备的钛粉氯化物含量很低,钛粉在固结过程中易于烧结并能使显微组织改性,同时降低了成本;美国公司则以洗净的残钛为原料,通过氢化/脱氧生产钛粉,也能大幅度降低成本。

近年来也出现了以下几种制备高性能钛合金的粉末冶金技术。(1)金属粉末注射成形(MIM)。钛的MIM产品已在高尔夫球头、汽车喷油嘴、医疗器械、牙科植入体及表壳等方面获得应用,全世界使用MIM技术生产钛零件的量是(3~5)t/月。(2)激光成形技术。采用计算机模型直接用金属粉末生产高度复杂、低运转的零件,不需要硬模,性能在铸造与锻造状态之间,成本可降低15%~30%,生产时间减少75%^[4]。

另外,近年来也发展了一些近终型制造方法,其中混合元素法粉末冶金BEP/M(将原料钛粉和母合金粉混合后进行模压或冷等静压成形,于真空下烧结)是最有希望降低钛零件生产成本的,因此工艺使用的钛粉末是便宜的海绵钛。

以廉价的Fe、Cr等取代V成为降低成本,扩大应用的另一种发展方向。美国Timet公司为取代高价的Ti-1023合金,以Fe作为合金元素开发了低成本高强钛合金Ti-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe(Timetal LCB)和汽车用钛Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si(Timetal 62S)。Timetal LCB合金可以像钢一样冷加工或温加工,性能与Ti-1023相当,成本仅为Ti-6Al-4V的78%;Timetal 62S的性能优于Ti-6Al-4V,成本视产品形式可降低15%~20%^[5]。

美国华昌公司开发了一种防弹性能优良的低成本钛合金,其名义成分为Ti-4Al-2.5V-1.5Fe-0.25O。该合金具有良好的力学性能及耐蚀性能,满足了当前军装甲标准对材料性能的要求。重要的是该合金的生产成本更低,是装甲板或军用车辆部件的首选材料。该合金已申请了美国专利(专利号为5980655)^[5]。

低成本钛合金在美国海军和空军中也有巨大的应用潜力。因海水腐蚀,美国海军舰船上热交换器用的铜镍合金管每年大约需要更换 97km。用钛合金制造该管,可延长使用寿命,大量节省维修和维护费用。美国空军也对低成本钛合金具有极大兴趣。采用冷炉熔炼工艺,可降低航空航天级钛合金的成本。

日本东邦钛公司开发了用于文体市场的 TIX (Ti-Fe-O-N) 系列低成本钛合金,由于使用了低廉的 Fe、O、N 而使合金成本大大降低,同时强度提高,热加工性能明显改善。后来又研发出 Ti-4.3Fe-7.1Cr (TFC) 和 Ti-4.3Fe-7.1Cr-3.0Al (TFCA) 两种医用合金。由于加入了 Fe、Cr,使成本低于其他钛合金。两种合金的生物适应性与纯钛相同,优于 Ti-6Al-4V,拉伸性能可与现有的 β 钛合金相媲美。改善合金的加工特性、设计也是降低成本的一条可行途径,如日本的 SP700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe) 是为得到冷、热加工性能优于 Ti-6Al-4V 合金而设计的,在 775℃ 可实现超塑性,超塑成形温度显著低于 Ti-6Al-4V,以其良好的超塑成形性降低了加工成本。日本大同钢公司与本田公司合作开发的钛合金包括具有较高切削加工性能的日本 DAT52F 合金 (Ti-3Al-2V-0.2Si-0.47Ce-0.27La) 和具有优异冷加工性能的 B 21S 合金 (Ti-15Mo-2.6Nb-3Al-0.2Si)。住友金属工业公司为镜架和手表用材开发的高强、冷加工性能良好的钛合金 Ti-10Zr,在无中间退火的情况下,冷加工率达 90% 以上^[6]。

低成本钛合金的开发也较为活跃(表 1),其中之一就是 Super-TIX 系列合金的开发。Super-TIX 系列包括 Ti-Al-Fe 及 Ti-Fe-O-N 两大合金系, Ti-Al-Fe 合金群多是在已知的合金中不使用 V 和 Mo,采用廉价的 Fe 来代替,适合在温度较高中应用。如 Super-TIX51F 就是指 Ti-5Al-1Fe,其拉伸强度达 1000MPa,与 Ti-6Al-4V

相当。而 Ti-Fe-O-N 系合金则不能在太高的温度区使用,但因采用了廉价的 Fe、氧及氮,其热加工性能优良。此合金系的代表合金为 Ti-1%Fe-0.35%O-0.01%N (Super-TIX800),其拉伸强度约为 800MPa,具有优良的热加工性及冷加工性。类似上述 Super-TIX 系列是专门为航空以外用途设计的合金,还有 β 钛合金 Timetal LCB (Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al)。该合金的杨氏模量低,强度高,正在探讨应用在悬架上,于 2001 年已用在德国牌汽车 LupoFSI 上。

β 钛合金由于其良好的冷加工性能和随后时效强化性能,在降低车用钛合金加工制造成本方面越来越受到人们的重视。 β -Ti4.3Fe7.1Cr3Al 合金(以下简称 TFCA 合金)是新近开发的一种低成本 β 钛合金,其成本只有商业纯钛(CP-Ti)的 0.93 倍,相比已在汽车工业领域应用的低成本 β 钛合金 Timetal-LCB,其成本更低,力学性能也较好^[10]。

超塑性加工(SPF, SPF/DB)以其成形应力低、少加工、设计成本低、生产率高、使用性能好等显著优点,在钛合金加工上的应用越来越广泛。除超塑性成形外,冷加工成形钛材也是一条低成本途径。冷成形技术的发展降低了薄壁管材的加工成本。连铸连轧(CC+HDR)可以降低能耗,提高生产率和成材率,改善产品均匀性,已成功用于钢、铝材的生产。

在加工技术方面,占总成本 60% 以上的加工成本是各国研究降低成本的重点。近净成形加工工艺是降低成本的重要手段。粉末冶金近净成形技术以其特有的优势,成为一种高产量、低成本生产近成品形状部件的方法,在制备汽车等零部件方面受到人们的日益重视。

近净成形对大型锻造材是有效的,例如 F-22 用块材尺寸为 5.5m,投影面积达 2.032m²。锻造材也适用于波音 777 上用的载重梁,但需大型设备,一家企业无法

表 1 新型低成本钛合金系列^[7-9]

合金分类	合金组成	合金名称	降低成本的思路	开发国家与时间
α 型	Ti-Fe-O-N	TIX-80	利用廉价合金元素	日本,1989 年
	Ti-Fe-O-N	TIX-90	改善冷加工性能	日本,1989 年
$\alpha + \beta$ 型	Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo	SP-700	改善冷加工性能,低温超塑性	日本,1989 年
	Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si	TIMETAL-62S	添加廉价合金元素,提高强度,降低成本	美国,1987 年
	Ti-3Al-2.5V-0.2S-0.47Ce-0.2La	DAT52F	添加稀土硫化物,提高切削速度	日本,1989 年
	Ti-4.5Al-2Mo-1.6V-0.5Fe-0.3Si	KSTi-19	改善热加工性能	日本
β 型	Ti-6Mo-6V-5.7Fe-2Al	TIMETAL-125	添加廉价合金元素 Fe,改善冷加工性能	美国,1990 年
	Ti-4.5Fe-6.8Mo-2Al	TIMETAL-LCB	添加 Fe-Mo 中间合金,降低原料费	美国,1990 年
	Ti-3.5-4.5Al-20-30V	DTAT51	改善冷加工性能	日本

投资 50000t 压力机,只能是几家共有或国家投资。精密铸造也可降低成本,原来一致性差,采用了热等静压(Hot Isostatic Pressing,HIP)等技术后,最近可靠性已经提高,可用于 F-22 的机翼和机身的连接件及波音 777 的支座上,另外,它在维修时也提高了效率。

2 国内高性能低成本钛合金研究进展

在我国现有技术基础条件下,发展高性能低成本钛合金是可行的,其应用前景也非常广阔。对于民用领域来说,钛材的价格是首要考虑的因素。因此,钛要成为普及型金属必须降低成本。可采用的途径有:

(1)降低原材料成本,发展不含或少含贵重金属元素、以低价元素代替高价元素的合金,如以铁代替高价钒,以及充分利用残料的合金等。

(2)开发低成本生产工艺,如连铸连轧(CC+HDR)、永久模铸造法等。

(3)开发新的海绵钛生产工艺。

(4)开发可冷变形的钛合金。

(5)采用先进的熔炼加工技术和设备,以提高生产效率。如采用冷床炉精炼(CHR)包括电子束冷床炉和等离子冷床炉精炼、电渣熔炼等。

(6)采用提高材料利用率的净成形技术,如粉末冶金法、激光成形法,超塑性成形(SPF)和超塑性成形-扩散连接(SPF-DB)、爆炸焊接等技术。

(7)改进已有钛合金,扩大其使用范围^[11]。

国内西北有色金属研究院研制出采用 Fe-Mo 中间合金代替昂贵元素 V 的 Ti12LC(Ti-Al-Mo-Fe)和 Ti8LC(Ti-Al-Fe-Mo)两种低成本钛合金,它们的室温拉伸性能均优于 TC4。洛阳船舶材料研究所、北京有色金属研究总院等也开展了低成本钛合金的研制工作。

一种成本低的 β 型钛合金的质量分数组成为: Fe: 1%~1.5%, Mo: 1%~2.25%, Al: 0.3%~6%, Nd: 1.2%~2%, 余量为 Ti 和不可避免的杂质。其制备方法是含稀土元素 Nd 的母合金粉, Fe、Mo 金属粉或中间合金粉与钛粉按名义合金成分配料,混均的粉末经冷等压成形,在 1250~1400℃下、真空烧结 1~6h 而成的。

低成本车用钛合金的发展趋势主要是通过简单传统铸锻工艺设计低成本合金体系,采用 β 钛合金作为其合金基体,利用其良好的冷加工性能进行较低温度下的加工成型,并通过时效处理使合金得到强化。选取日本研制成功的低成本 β-Ti4.3Fe7.1Cr3Al 合金作为基体合金,其中的 Fe、Cr 元素通过添加钢铁冶金工艺中的微碳铬铁添加。

钛研究和应用的进一步发展动向是:

(1)一方面采用先进的加工设备和新开发的加工

工艺来改善现有钛合金的使用性能,扩大老合金的应用范围,另一方面针对某些特殊用途,开发新的钛合金,如生物钛合金、低成本钛合金等;

(2)在新工艺方面,冷床炉熔炼技术、激光成型技术、注射成型技术、冷坩埚精密铸造技术将得到更广泛的应用和发展;

(3)鉴于钛宇航应用的不景气,钛在民用市场的两大应用领域,即汽车工业用钛合金和生物医用钛合金的进展步伐加快,将会很快成为未来钛的两大应用领域;

(4)为降低民用飞机的成本,钛铸件作为主要结构件将应用于民用飞机上;

(5)Ti-Al 金属间化合物及钛基复合材料将开始应用于宇航工业和民用工业(如汽车)^[12]。

3 结束语

我国作为钛资源大国,更应大力加强海绵钛生产新工艺和新型低成本钛合金的研究与开发,并努力跟踪国外冷床炉精炼技术、电渣熔炼技术、连铸连轧技术、真空压铸技术、粉末成形技术等先进的制造技术,大力开发和研制具有自主知识产权的新技术,从而实现大幅度降低钛合金生产和零件制造成本,为扩大钛合金的应用和赶超世界先进水平打下坚实的技术基础。可通过以下方面的努力来促进高性能低成本钛合金的发展。

(1)海绵钛成本是钛合金成本的根本所在,加快电解钛工业化攻关进程,探索新的钛提炼方法。这是解决钛工业发展的关键问题。

(2)发展钛合金的近净成形、连铸连轧、冷成形等技术,减少生产工序,提高材料利用率;开发易加工成形、易切削加工、合金元素和母合金廉价的钛合金。

(3)提高残钛回收率,这对降低民用钛合金成本特别重要。

(4)采用先进的计算机技术模拟工件变形加工过程,预报金属微观组织的演变,乃至预报最终产品的力学性能(屈服强度、抗拉强度、伸长率和硬度等);设计或改进模具、工装;分析处理试验结果,减少试验量提高工作效率,降低研制成本。

参考文献

[1] 赵永庆,魏建峰,高占军,等.钛合金的应用和低成本制造技术.材料导报,2003,17(4): 5-7.

[2] 张英明,韩明臣,舒滢,等.低成本钛合金制备技术研究进展.稀有金属快报,2007,26(7): 7-11.

[3] Hurless B E, Froes F H. Cutting the cost of titanium. Adv Mater Proc, 2002(12): 27.

[4] 李梁. 钛材低成本化的研究现状. 材料导报网刊, 2006(2): 12-14.

(下转第 79 页)