DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.01.017

钛合金低成本化制备技术研究现状

余　挺[1],王晓蓉[1],于连旭[1],王崇愚[1,2],缪晓宇[1],耿桂宏[3]

(1.南京国重新金属材料研究院有限公司 科技创新部,江苏 南京 211135;2.江苏美特林科特殊合金股份有限公司 对外合作部,江苏 南京 211135;3.北方民族大学 材料科学与工程学院,宁夏 银川 750021)

摘　要:从添加返回料、短流程制备、合金化和冷床炉熔炼4种手段综述了钛合金的低成本化制备技术。介绍了国内目前开展的新型低成本化钛合金制备技术,指出了新的Kroll冶炼方法可成为低成本钛合金冶炼的发展方向。

关键词:钛合金;低成本;制备技术;应用与展望

中图分类号:TG146.2　　文献标识码:A　　文章编号:1000-8365(2021)01-0061-04

Research Status of Low Cost Preparation Technology of Titanium Alloy

YU Ting[1], WANG Xiaorong[1], YU Lianxu[1], WANG Chongyu[1,2], MIAO Xiaoyu[1], GENG Guihong[3]

(Science and Technology Innovation Department, Nanjing Guozhong New Metal Materials Institute Co., Ltd., Nanjing 211135, China; 2. Ministry of Foreign Cooperation, Metalink International Co., Ltd., Nanjing 211135, China; 3. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The preparation techniques of titanium alloys at low cost were reviewed, including the addition of return material, short process preparation, alloying and cold bed furnace melting. The new low-cost titanium alloy preparation technology developed in China was introduced. It was pointed out that the new Kroll smelting method could be the development direction of low cost titanium alloy smelting.

Key words: titanium alloy; low cost; preparation technology; application and expectation

作为重要的结构金属之一,钛从20世纪50年代起逐渐发展起来[1]。由于具有耐腐蚀性能好、耐热性优良、强度高等特点,钛合金广泛应用于社会生产生活的方方面面[2-4]。

Ti-6Al-4V钛合金于1954年在美国的成功研制,标志着第一个实用型的钛合金问世[5]。Ti-6Al-4V表现出较好的强度、韧性和塑性,其机械加工性、可焊性、耐热耐蚀性均比较优良,迅速变成钛工业合金中的王牌合金,后来许多钛合金都是Ti-6Al-4V合金的改良[6-8]。

20世纪50~60年代,钛元素的研究集中表现在飞机发动机上的高温钛合金和机体用的结构钛合金,到20世纪70年代开发出钛系的形状记忆合金以及耐腐蚀性钛合金。上世纪80年代以后,各类的钛合金都得到进一步发展[9-11]。

随着科技水平的提高,科研工作者对钛合金的研究也越来越成熟。无论从铸造技术、增强手段,还是通过外部环境的改善,钛合金的性能都变得更加优异,其使用价值也由最初的航空及军工材料拓展到民用材料。

本文作者从钛合金的发展及应用前景着手,论述钛合金低成本化研究现状,为钛合金低成本化及推广提供参考。

1　钛合金低成本化技术

目前来看,钛合金低成本化技术主要通过三种途径来实现:一是从钛合金的利用率出发,采用高效净化成形技术,大幅度提高钛合金的利用率,可实现钛合金的低成本化;二是高效短流程制备钛合金技术,这方面可实现钛合金的加工成本大幅度降低;三是提升钛合金高效冶金提取技术,达到钛金属低成本化目的[12-15]。

目前运用最广泛的方式是添加返回料、短流程制备、合金化和冷床炉熔炼等制备手段来实现钛合金的低成本化[13-16],如图1所示。

1.1　添加返回料低成本化钛合金技术

钛合金加工过程中有大量的切边、车削、切头等

收稿日期:2020-10-22

基金项目:南京国重新金属材料研究院特种合金粉末研发课题资助:国重研07(2020)

作者简介:余　挺(1991-),安徽安庆人,硕士,工程师.主要从事金属热处理方面的工作.电话:19910566775,E-mail:342640267@qq.com.

通讯作者:耿桂宏(1964-),山西大同人,博士,教授.研究方向:材料加工工程.电话:0951-2066778,E-mail:gengguihong@163.com.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

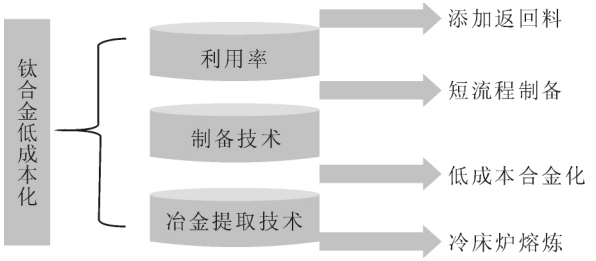


图 1 钛合金低成本化技术
Fig.1 Low cost technology of titanium alloy

返回料，在制备过程中将这些返回料利用回收，实现钛合金低成本化添加，此即为返回料低成本化钛合金技术。丁长勤[17,18]等将钛合金返回炉料预先净化处理用于制备直径 20~120 mm 的 TA15 合金棒材，发现由返回料生产的 TA15 合金棒材符合市场要求；与没有添加返回料的合金相比，力学性能和组织基本一致，只是强度略高。刘睿[19]等利用电子束冷床炉单次熔炼技术获得添加返回料的 TC4 钛合金扁锭，并加工制成 TC4 板坯；板材成本降低 20% 以上，组织和力学性能与常规 TC4 板材基本一致。魏寿庸[20]等利用特定熔炼工艺以及化学成分的控制技术制备返回料 TC4 钛合金铸锭，铸锭的组织结构、各项力学性能以及超声波探伤等指标都达到了航空用料标准要求；用添加返回料的 TC4 钛合金制成的航空结构件经过飞机零部件的疲劳测试，其寿命均达到飞机零件设计要求。

1.2 短流程制备钛合金低成本化技术

短流程制备钛合金低成本化技术是在制备过程中简化加工流程，从而达到节能高效的目的。杨英丽[21]等研究指出三辊行星轧机作为钛棒线材的高效率短流程轧制新技术，可作为今后钛合金低成本化技术的重点研究方向。李重河[22]等发明了一种制备高品质钛合金 Ti-Ni-Nb 的短流程高效节能工艺，简化了制备工艺流程，生产的合金铸锭形状多样且品质优良。陈朝轶[23]等通过固体透氧膜(SOM)法，利用还原制备工艺将钛渣还原为金属钛或钛合金；该工艺将返回料低成本化技术与短流程制备技术结合，大大降低了成本。

1.3 低成本合金化技术

低成本合金化技术是利用某些中间合金代替材料中一些贵重金属(如表 1)，在保证材料性能的前提下，降低材料成本的一种技术。

表 1 钛合金中部分元素价格 (元/kg)
Tab.1 Price of some elements in titanium alloy

Sn	Zr	Mo	V	Cr	Ti
~120	~500	~300	~2 500	~50	~3 000

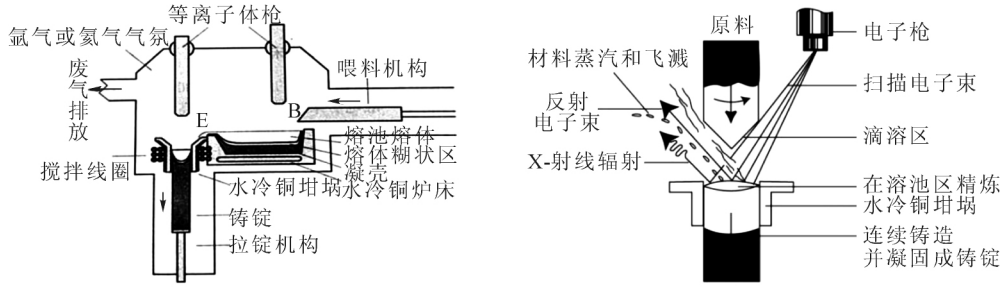
李海峰[24]以中间合金 Fe-Cr 替代 TC4 钛合金中元素 V，并添加元素 B，利用钛合金微合金化技术制备出低成本的新合金 Ti-6A1-xFe-yCr；发现随着中间合金含量的增加，合金的显微硬度和抗拉强度也得到提高。吴桂兰[25]等将 Si、Ti 单质混料作为原料，采用激光合金化技术在钛合金表面制备 Ti-Si 合金涂层，发现在该种情况下合金拥有更高的显微硬度和优良的摩擦性能。钛合金的合金化技术是一种较为成熟的低成本化技术，已经在市场上得到广泛的应用，制备的合金不仅价格低廉而且性能优良。

1.4 冷床炉熔炼技术

冷床炉熔炼技术主要包括等离子冷床熔炼和电子束冷床熔炼，如图 2 所示。设备由等离子枪或电子枪、结晶器以及冷炉床 3 部分构成。利用这种冷床炉熔炼合金时不仅能去除易挥发的杂质，而且密度大的杂质沉底粘结在壳壁上；此外，该技术制备的钛合金组织均匀质量好，可以回收大量的钛残料，能节约能耗，降低成本。

许正芳[28]等利用等离子冷床炉通过单次熔炼制备出 Ti-2Al-1.5Mn 钛合金铸锭，铸锭化学成分可控，组织均匀性好，且加工变形后的铸锭理化性能满足生产技术要求。刘源[29]等在理论上建立了钛合金 α-TiN 夹杂溶解模型，通过研究电子束冷床炉熔炼工艺参数对钛合金铸锭夹杂溶解速率的影响，提出了 α-TiN 夹杂去除理论。

目前来看，无论从钛合金的利用率、制备技术，还是高效的冶金提取技术，均能实现钛合金低成本



(a)等离子冷床炉　　(b)电子束冷床炉

图 2 冷床炉结构示意图[26,27]
Fig.2 Schematic diagram of typical cold-hearth furnaces

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化，且性能较为优良。但是，随着社会的发展，钛合金应用的重要性越来越突出，需要创新发展钛合金，不仅要求技术上的节能高效、材料价格低廉，还需要合金性能的进一步提升。这样，钛合金的应用才能顺应时代的进步，为我国的发展做出更多的贡献。

2　低成本钛合金科技创新实用研究

国内现阶段有大量的科研院校、公司工厂或从事相关工作的机构在研究低成本高性能钛合金制备技术。科研工作者通过传统工艺上的改进、多种工艺路线结合以及材料联合等方法来实现钛合金高性能低成本化的制备。李渤渤[30]等通过电子束冷床熔炼（EBCHM）铸坯与钢厂宽幅轧机技术相结合，制备出大规格低成本的 TC4 钛合金板。其中 EB 铸坯具有短流程低成本优势，而钢厂宽幅轧机制备的合金组织均匀、性能高效。与传统的低成本钛合金制备技术路线相比，可以节约更多的钛合金板坯锻造修磨成本，获得的钛合金板幅更大、得料率更高。这种将钛钢联合与短流程工序结合的技术路线，不仅提高了合金板材的生产效率，而且制造成本显著降低。

粉末冶金作为一种传统短流程低成本化工艺，常用来制备高性能钛及钛合金。新型低成本化合金制备技术以此为依据，在工艺上改进或与其它技术相结合，有望获得性能更好、成本更低的材料。闫志巧[31]以羰基 Fe 和 HDH-Ti 两种粉末为原料，采用真空烧结以及氢致相变烧结（HSPT）对比研究 Ti-xFe 合金的密度、物相构成、组织转变和力学性能；结果表明真空烧结的合金密度更高，HSPT 烧结的合金孔隙较多；但是 HSPT 烧结的合金显微硬度更高，且合金中 α 相的显微硬度与 Fe 含量成线性关系。

金属粉末注射成形（MIM）将现代注射成形技术由塑料引入到金属粉末冶金领域，是一种新型的近净成形技术，不仅具备低成本优势，而且能缓解钛及钛合金加工难度大的问题[32]。胡凯[32]等利用价格低廉的氢化钛粉来代替球形钛粉，采用 MIM 技术制备钛材料；研究发现钛 MIM 材料组织均匀，性能良好，能有效降低材料的成本，具有良好的推广价值和应用前景。

现阶段还是利用 Kroll 冶炼法来制备钛及钛合金，即采用镁还原四氯化钛制取金属钛的过程。还原过程需要在高温、保护气氛中进行，还原产物一般是真空蒸馏法分离出金属镁和 $MgCl_2$，从而获得海绵状金属钛。在 Kroll 冶炼法的基础上开展新的冶炼法是一个重要的研究方向。利用金属的热还原法来制备金属钛是一种清洁制备钛合金的低成本化技术，但是该种还原方法还难以做到热力学脱氧还原极限。“多级深度还原”是一个新型的概念，根据金属离子的不同价态与电子亲和力大小程度不同，利用氧化物中离子价态的不同选择电负性强弱不同的还原剂以达到“多级还原”的目的[33]。张廷安发明了镁热及铝热多级还原制备钛与钛合金技术，成功制备出高纯度钛粉和钛合金铸锭，研究成果已经转化为实际应用，且还原钛粉工业示范基地试车成功，制备的金属及合金成本降低在 30%以上，该技术为钛及钛合金低成本化奠定工业基础[33]。

在工业应用中，机加石墨型是最早的用于钛铸造的铸型。石明星[34]将高成本的机加石墨铸造钛合金工艺改良，研究石墨重复利用以此来降低成本的方法，从熔炼浇注、模具设计、系统设计以及固定角度进行优化设计，实现了石墨回收利用，不仅降低了铸造成本，并且缩短了生产周期。

新型低成本化钛合金制备技术与传统的制备技术相比，在能耗上节约更多，合金性能更加优良。但是大部分还是以添加返回料、短流程制备、低成本合金化和冷床炉熔炼四种手段为依托，在该基础上结合改进以此来实现目的，所以有必要将研究的范围扩大及方法增多，使得钛材料有更广阔的应用前景。

3　结束语

目前实现钛及钛合金低成本化的方式是添加返回料、短流程制备、低成本合金化和冷床炉熔炼三种制备手段。Kroll 冶炼法常用来冶炼钛及钛合金，在国内许多工厂都具备成熟的技术路线和设备来生产钛材料。可在 Kroll 冶炼法的基础上开展新的冶炼法。此外，钛合金低成本化不仅可以从技术上考虑，还可以从企业的经营管理模式出发，将钛材料产品定位，细化使用方向，也能节约成本。

参考文献：

[1] 蔡雨升，吉海宾，雷家峰，等. 热处理对激光选区熔化 TC4 钛合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 钛工业进展，2020，37(01)：9-16.

[2] Lee D G, Lee S H, Lee C S, et al. Effects of microstructural morphology on quasi-static and dynamic deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy [J].Metallurgical and Materials Transactions A, 2001，32 (2): 315-324.

[3] Lee D C，Lee Y H, Lee S H, et al. Dynamic deformation behavior and ballistic impact properties of Ti-6Al-4V alloy having equiaxed and bimodal microstructures [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35 (10): 3103-3112.

[4] Jena P K, Mishra B, Babu M R, et al. Effect of heat treatment on

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

mechanical and ballistic properties of a high strength armour steel [J]. International Journal of Impact Engineering, 2010, 37 (3): 242-249.

[5] 许明方,陈玉华,陈伟,等. Ti-6Al-4V 组织相变研究进展[J]. 精密成形工程,2020,12(2):93-97.

[6] 董春林,谭锦红,林志成,等. 钛合金增材制造技术研究进展[J]. 金属加工(热加工),2020(7):16-21.

[7] 原国森,兖利鹏,韩艳艳. 钛合金的应用进展[J]. 热加工工艺,2017,46(4):13-16.

[8] 马忠贤,冯军宁,胡志杰. 钛及钛合金型材研究进展[J]. 世界有色金属,2016(24):52-53.

[9] 金和喜,魏克湘,李建明,等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报,2015,25(2):280-292.

[10] 朱知寿,商国强,王新南,等. 低成本高性能钛合金研究进展[J]. 钛工业进展,2012,29(06):1-5.

[11] 彭昂, 毛振东. 钛合金的研究进展与应用现状 [J]. 船电技术,2012,32(10):57-60.

[12] 刘鸿羽,龚燚,赵军,等. 钛合金低成本成形技术研究进展与发展趋势[C]//2019 中国铸造活动周论文集. 2019:6.

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

[14] 赵永庆,李月璐,吴欢,等. 低成本钛合金研究[J]. 稀有金属,2004,28 (1):66-69.

[15] 朱知寿,商国强,王新南,等. 低成本高性能钛合金研究进展[J] 钛工业进展,2012,29 (6):1-5

[16] 郑超,朱秀荣,辛海鹰,等. 高强度低成本 Ti5322 合金的抗弹性能及其抗弹机理研究[J]. 钛工业进展,2020,37(02):14-20.

[17] 丁长勤,高博,魏寿庸,等. 添加返回炉料 TA15 钛合金材料的基础研究 [C]// 第 14 届全国钛及钛合金学术交流会论文集 (上册). 2010:4.

[18] 丁长勤,高博,魏寿庸,等. 添加返回炉料 TA15 钛合金材料的基础研究[J]. 中国有色金属学报,2010,20(S1):21-24.

[19] 刘睿. 低成本 TC4 钛合金板材动态力学性能研究[C]// 第 16 届全国疲劳与断裂学术会议会议程序册. 2012:1.

[20] 魏寿庸.《添加返回料 TC4 钛合金在航空结构件上的应用》研究通过鉴定[J]. 钛工业进展,1993(6):40-41.

[21] 杨英丽,赵彬,苏航标,等. 钛棒线材短流程制备新技术[J]. 钛工业进展,2009,26(6):39-43.

[22] 李重河,王宁,鲁雄刚,等. 一种短流程钛合金 Ti-Ni-Nb 的制备方法:CN102965529A[P]. 2013-03-13.

[23] 陈朝轶,张曼,李军旗,等. 含钛渣短流程直接制备钛及其合金[J]. 武汉科技大学学报,2014,37(04):250-253, 268.

[24] 李海峰. 低成本合金化对钛合金组织与性能的影响[D]. 沈阳:沈阳工业大学,2017.

[25] 吴桂兰,许晓静,戈晓岚,等. TC4 钛合金表面激光合金化制备 Ti-Si 涂层[J]. 稀有金属材料与工程,2017,46(7):1949-1953.

[26] 李莹莹. 等离子冷床炉冶炼钛合金去除夹杂物的研究 [J]. 铸造技术,2020,41(2):132-134.

[27] 马立蒲,刘为超. 电子束熔炼技术及其应用[J]. 有色金属加工,2008,37(6):28-31, 36.

[28] 许正芳,石磊,徐锋. 等离子冷床炉单次熔炼制备 Ti-2Al-1. 5Mn 合金[J]. 特种铸造及有色合金,2020,40(4):441-445.

[29] 刘源, 岑孟江, 陈祥, 等. 钛合金电子束冷床炉熔炼过程中硬 α-TiN 夹杂的溶解去除理论分析[J]. 铸造,2020,69(8):791-796.

[30] 李渤渤,张强,刘茵琪,等. 钛钢联合低成本 TC4 钛合金宽幅板研制[J]. 材料开发与应用,2019,34(6):40-43, 69.

[31] 闫志巧,陈峰,许荣君,等. 真空烧结和氢致相变烧结制备 Ti-xFe (x=1%,5%,10%,15%)合金的组织演变过程和性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2020,49(3):1031-1037.

[32] 胡凯,邹黎明,胡可. 低成本钛注射成形的微观组织和性能研究[C]// 第 17 届全国钛及钛合金学术交流会,宝鸡:2020,788-791.

[33] 张廷安,豆志和. 钛及钛合金的低成本清洁制备新技术[C]// 第 17 届全国钛及钛合金学术交流会,宝鸡: 2020,793-797.

[34] 石明星,焦海峰,马林芝,等. 低成本钛合金石墨型铸造工艺研究[C]// 第 17 届全国钛及钛合金学术交流会,宝鸡: 2020,799-801.

新书邮购

《消失模铸造工艺学》

《消失模铸造工艺学》由化学工业出版社2019年5月20日出版发行。（书号:ISBN978-7-122-34175-4）

《消失模铸造工艺学》作者刘立中，历经三十多年现场实践经验的总结和理论的升华。全书总结136个案例，选用1718帧彩色照片，撰写583千字创造性的提出了消失模铸造“三场理论”，详细解读在“流场、热场、负压场”理论指导下的“消失模铸造浇注系统设计原则”，提出了“借用型腔做浇道，极致简化浇注系统”新的理念，在国内外均属首创。奠定了消失模铸造的理论基础，提出了消失模铸造研究与发展的方向。

定价：498元

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071　　微信：13991824906

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net