

# 钛材降低成本的途径

杨遇春

(北京有色金属研究总院,北京 100088)

**文 摘** 降低钛及钛材加工生产成本是钛及钛材走向民用的重大问题。本文介绍了海绵钛、钛铸件、钛粉冶金产品、钛合金及残钛回收的低成本生产和加工方法,以期对推广钛的民用有所裨益。

**关键词** 钛,钛材,海绵钛,钛粉冶产品,FFC 剑桥法,金属氢化物还原法,氢化脱氢法

## Ways of Reducing the Cost for Titanium Materials

Yang Yuchun

(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088)

**Abstract** Cutting the production cost of titanium and titanium products is a significant problem for turning titanium and titanium materials into commercial application. Low cost of production and processing methods of sponge Ti, Ti casting products, Ti powder metallurgical products, Ti scrap recycling and Ti alloys are introduced in this paper. Reducing the cost surely contributes to the extent of commercial application of titanium.

**Key words** Titanium, Titanium material, Sponge Ti, Ti powder metallurgical product, FFC Cambridge method, MHR method, HDH method

### 1 前言

钛以低密度、高比强(度)、优异的耐高温、耐腐蚀性能,在对伊战争中发挥了独特的作用。F-14、F-15、F18 大黄蜂、F-117 夜鹰、B-1 轰炸机、B-2 轰炸机内钛的应用比例依次为 24%、27%、13%、25%、22%和 26%。F22 战斗机的用钛量超过 4 t,占飞机总质量的 42%。SR-71 黑鸟的机身几乎全由钛及钛合金构成。M1A2 主战坦克、布雷德利战车每辆分别用钛 1 t 和 0.5 t,榴弹炮每门用钛 3 t。钛创造了 3 马赫的飞行速度,增加了飞机、坦克载弹量,实现了制空权。估计整个战争钛投入量已超过 1 000 t,付出了高昂的代价<sup>[1]</sup>。

### 2 降低钛及钛材成本是民用推广的当务之急

钛除在不惜成本的军用中创造奇迹外,在化工冶金、能源电力、船舶汽车制造、建筑、文体用品中具有广阔的应用前景,但扩大民用市场的瓶颈是成本。

钛的提取、熔炼、加工十分困难。钛锭的生产成本约为同质量钢锭的 30 倍、铝锭的 6 倍,其中从矿石到镁还原制取海绵钛的成本约为制取同质量铁的 20 倍。目前工业纯钛成本约为 7 500 \$/t~10 000 \$/t,而航空航天用钛合金的生产,费用更大,一般约 40 000 \$/t。因此降低成本主要是降低工业纯钛生产成本及钛及其合金的制造加工成本。

### 3 FFC 剑桥法——降低海绵钛生产成本的革命

克洛尔镁还原法生产海绵钛工艺繁杂、劳动强度大、生产过程长,最后需用真空蒸馏除去残留的镁和  $MgCl_2$ ,且不能连续作业,生产成本过高。而采用电化学过程具有能耗低、易实现自动化、连续生产的优势,但由于存在技术问题未取得进展。近年来剑桥大学的弗雷、法辛和 G. Z. 陈三人没有走  $TiCl_4$  熔盐电解的老路,而是在熔融  $CaCl_2$  中将  $TiO_2$  用电化学方法直接还原为钛。这是一个钛呈固态的电解过

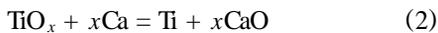
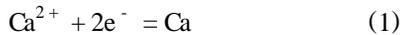
收稿日期:2003-07-29

杨遇春,1933 年出生,高级工程师,主要从事稀有金属新材料的研究工作

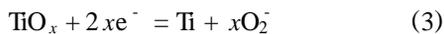
— 26 —

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

程。将  $\text{TiO}_2$  粉制成团块,置入备有石墨阳极的  $\text{Ca-Cl}_2$  熔盐内,使  $\text{TiO}_2$  阴极化,氧被电离熔入熔盐并在阳极排出,而纯钛则留在阴极上。整个过程为  $\text{TiO}_2$  (固) 电化学脱氧的过程,钙在阴极化的  $\text{TiO}_2$  表面上按式(1)及式(2)沉积



当阴极电位稍正时它也可能出现式(3)的电离



而氧则在石墨阳极上析出。FCF 法示意流程如下<sup>[2]</sup>: 钛矿粉 二氧化钛粉 混合粘结剂并烧结 阴极预成形团块 FCF 熔盐电解(钛坩埚) 海绵钛 破碎、水洗 FCF 钛粉。在原理上,该方法摒弃了过去五十年来电解法将纯钛沉积在阴极上陈旧观念(这些方法在经济上都不合算)。而代之以电解脱氧的过程,将  $\text{TiO}_2$  直接转变为金属钛,因此该法又叫电脱氧法(EDO 法<sup>[3]</sup>)。

FCF 剑桥法的优点如下:使用原料为低成本的  $\text{TiO}_2$  (如用硫酸处理钛铁矿形成的  $\text{TiO}_2$  酸性粉浆制成预成形团块),不是费用高的  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{CaCl}_2$  便宜、无毒、易购到;生产周期大为缩短,克洛尔镁还原法一般为 4 天到一周,本法用时为克洛尔法的 1/5;混入其它相关的金属氧化物可直接生产钛合金;所生产的高纯钛粉[氧含量低于  $6 \times 10^{-3} \%$  (质量分数,下同),氮含量低于  $2 \times 10^{-3} \%$ ,克洛尔海绵钛氧含量为  $5 \times 10^{-2} \% \sim 7 \times 10^{-2} \%$ ]与钛合金粉,可通过粉末冶金工艺生产价格合理的近净成形件;能实现连续生产,从而大大降低生产成本。本法还适用于生产锆、铌、铬、钒、稀土元素如钆以及铝、硼、铁等其它元素。

FCF 剑桥法尚在研发阶段,扩大生产规模估计尚需 4~5 年才能实现产业化。而我国有关研究开发机构正好利用这段时间延续已停滞多年的钛电解课题,急起直追,这将是把握我国进入钛的研发前沿的绝佳时机。

预计到 2010 年该法将使钛的生产成本降低 50% 或 50% 以上。按全球海绵钛的总产量为  $6.0 \times 10^4 \text{ t}$  计,每年有可能节约  $7.7 \times 10^8 \text{ \$}$  的生产费用<sup>[2,4,5]</sup>。

## 4 降低钛材成本的途径

### 4.1 发挥残钛降低原料成本的作用

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

残钛或钛残料是指钛在熔炼、锻造、轧制和机加工等过程中产生的废屑、边角料和等外品(生产废屑),飞机、热交换器、核潜艇上拆解下来的零部件也属于残钛(回收废品)。残钛有块状和屑状之分,残钛经辨别牌号、切割破碎、消除夹杂、分级后,符合重熔要求的可重新熔为钛锭,不符的可制成钛铁或铝钛母合金。对于熔铸钛锭而言使用海绵钛的成本为  $6\,600 \text{ \$}/\text{t} \sim 6\,900 \text{ \$}/\text{t}$  (TGI00 级,  $12 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ),而用残钛车屑作原料成本只有  $1\,400 \text{ \$}/\text{t} \sim 1\,800 \text{ \$}/\text{t}$  (到岸价格)。因此近年来残钛作为低成本的原料,在钛的生产循环中起着越来越举足轻重的作用。全球钛锭的生产,使用残钛作原料的比例已上升到 50%,海绵钛的生产和用量明显下降。如美国 2000 年消费了近  $3.0 \times 10^4 \text{ t}$  的残钛、 $2.5 \times 10^4 \text{ t}$  的海绵钛,生产钛锭  $4.0 \times 10^4 \text{ t}$ ,残钛在钛锭生产中发挥了重大作用(图 1)<sup>[6]</sup>。

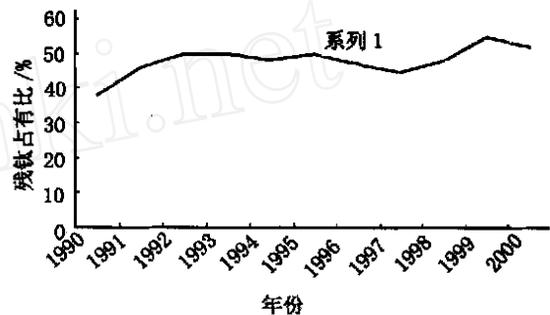


图 1 美国钛消费中残钛的占有比

Fig. 1 The consumption percentage of Ti scrap in the US

### 4.2 熔炼——降低成本的难点

海绵钛要进行真空电弧重熔,浇铸成钛锭才能进行变形处理和机械加工,制成最终的元件。电弧熔炼的缺点是必须进行二次熔炼甚至三次熔炼才能得到纯度和显微组织相宜的产品。因此出现了电子束冷炉熔炼(EBM)和等离子体冷炉熔炼两种替代方法,两法具有能保证质量、废钛屑可再生使用等优点,但设备投资高,如建造一台电子束炉投资高达  $4.0 \times 10^7 \text{ \$}$ 。因此避开熔炼铸锭(一般占钛材总成本的 15%)工序而代之以(熔模)精密铸造和粉末冶金等近净成形工艺就成为降低成本的另一条途径<sup>[2]</sup>。

### 4.3 铸造——降低成本的工艺环节

通常金属铸件的力学(机械)性能低于锻件性能,但钛铸件的使用性能大体上与钛锻件相近,因而

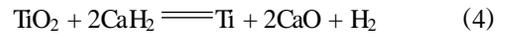
其铸造产品成为降低成本、优化工程性能的上佳选择。凝壳炉的应用和熔模精密铸造与金属造型(型壳)、陶瓷造型(型壳)工艺的发展为许多大型复杂的薄壁精密钛铸件缩短生产时间、降低成本展现了一定的空间。尤其是电脑辅助设计和电脑辅助机加工(CAD/CAM)以及过程数模化的应用,明显提高了精密铸造的能力和品质。此外,快速成形(RP)技术与CAD/CAM相结合、冷坩埚感应熔炼与离心浇铸相结合都产生了提高铸件品质、降低成本、减少废料的效果。大型薄壁精密铸造技术使钛铸件性能接近钛锻件,而成本降低约50%<sup>[2]</sup>。

#### 4.4 粉末冶金——降低成本的重要途径

粉末冶金可减少机加工量、提高材料利用率、少产生废料,因此使成本明显降低的生产复杂近净成形件的一条途径,该领域由制粉和固结两条相互关联的工艺组成。旧有的制粉工艺主要有元素混合法、预合金法、激冷法(RSP)和机械合金化等,旧有的固结方法即将钛粉固结为钛粉冶制品的方法有粉末轧制、挤压、热等静压、真空热压等。其中最关键的工艺是制粉即必须开发生产低成本、高品质钛粉与钛合金粉的新工艺。

传统的元素混合法以克洛尔(镁法)法或亨特(钠法)法生产的海绵钛粉为原料,其中含0.12%~0.15%氯化物,残余的氯盐在制品内形成孔隙,造成固结制品无法达到100%的致密化,降低了制品的

疲劳强度和延性,使制品的可焊性大为劣化。为提高钛粉品质、降低成本,俄罗斯图拉市Polema Turlachemet冶金厂目前正在采用一种金属氢化物还原法(MHR)用氯化钙按(4)式还原TiO<sub>2</sub>



制取钛粉,反应温度为1100~1200。还可以利用这个反应,以相关元素的氧化物混合物为反应物直接生产钛合金粉。由于该法不涉及四氯化钛的中间生产,氯化物含量极低,氧含量可小于0.1%,氢含量介于0.001%和0.4%之间。此种钛粉在固结过程中易于烧结和使显微组织改性。大批量的MHR钛粉每千克可低于22\$。

美国ADMA Products公司利用陆军研究实验室小型商业创新研究(SBIR)基金与爱达荷大学合作开发的氢化脱氢(HDH)法以洗净的残钛(机加工车屑)为原料,同样也大幅度地降低了钛和钛合金粉的成本。据计算HDH钛粉的最后成本按下列工序:海绵钛(5\$/kg~10\$/kg) 氢化(10\$/kg~13\$/kg) 破碎(12\$/kg~14\$/kg) TiH粉(12.5\$/kg~14.5\$/kg) 脱氢(17.5\$/kg~19.5\$/kg) 破碎(19.5\$/kg~21.5\$/kg) 钛粉(20.5\$/kg~22.5\$/kg)大体上与金属氢化物还原法钛粉价格相当。氢化脱氢法钛粉粒形不规则、有棱角、变形能力强、氯化物含量可小于0.001%,但氧化物含量处于高端(表1)。

表1 不同方法生产的钛及钛合金粉的化学组成<sup>[7]</sup>

Tab.1 Chemical compositions of Ti and Ti alloy powders produced with different methods

材料	型号	网目	化学组成/%(质量分数)										方法	
			Ti	Al	V	O	C	N	H	Fe	Cl	Si		
工业纯钛	GA-50	-50	余量				0.065	0.01	0.007	0.004	0.039	0.002	0.019	气体雾化
	GA-100	-100	余量				0.098	0.013	0.009	0.005	0.057	0.003	0.021	气体雾化
	GA-325	-325	余量				0.14	0.025	0.011	0.007	0.06	0.003	0.032	气体雾化
Ti-6Al-4V	GA-50	-50	余量	5.5~6.75	3.5~4.5		0.13	0.019	0.022	0.005	0.12		0.032	气体雾化
	GA-100	-100	余量	5.5~6.75	3.5~4.5		0.132	0.02	0.025	0.005	0.12		0.04	气体雾化
	GA-325	-325	余量	5.5~6.75	3.5~4.5		0.183	0.025	0.026	0.0082	0.125		0.04	气体雾化
工业纯钛	HDH-50	-50	余量	0.01			0.20	0.02	0.03	0.02	0.05	0.04	0.02	氢化脱氢
	HDH-100	-100	余量	0.01			0.25	0.02	0.03	0.02	0.06	0.05	0.02	氢化脱氢
	HDH-200	-200	余量	0.02			0.35	0.03	0.035	0.02	0.08	0.06	0.03	氢化脱氢
	HDH-325	-325	余量	0.02			0.50	0.03	0.05	0.12	0.08	0.06	0.03	氢化脱氢
	HDH-500	-500	余量	0.03			0.60	0.03	0.06	0.03	0.08	0.006	0.03	氢化脱氢
工业纯钛	Prep+100	+100	余量				0.18	0.08	0.03	0.015	0.20			等离子旋转电极
Ti-6Al-4V	Prep+100	+100	余量	5.5~6.75	3.5~7.5		0.20	0.08	0.05	0.15	0.40			等离子旋转电极

气体雾化法(GA)<sup>[8]</sup>钛粉成本为 50 000 \$/t ~ 80 000 \$/t,等离子旋转电极法更高达 100 000 \$/t ~ 160 000 \$/t(球形粉)。显然,MHR 粉和 HDH 粉在成本上要优越得多,其中尤以 HDH 法钛粉应用最广,因为它更适合应用于低成本元素混合法生产粉冶钛制品。

在粉末固结方面,激光成型是一项极为重要的发展,它极适于生产高度复杂的小批量钛制品。由于钛粉输入时间短、制品高度复杂、规格适中、大大减少了机加工量,预计较普通固结工艺生产成本降低 15% ~ 30%、交货时间缩短 25%。金属粉末注射成形通过选择增塑剂(粘结剂)(不致明显提高钛的含氧量),在提高粉冶制品的密度与性能并同时降低成本方面也取得了新进展,该法通过钛粉与增塑剂混合、注塑、脱模、烧结可生产低成本的小型复杂的零件,这是一种批量生产工艺。全球钛粉末注射成形件的月产量约为 3 t ~ 5 t。

除制粉和固结的新发展对推动粉冶制品降低成本有相当大的空间外,传统粉冶技术的发展也是不容低估的因素,元素混合法很可能成为生产钛粉冶制品成本最低的方法。由于使用氢化法钛粉,其烧结件不经热等静压即可致密到真密度超过 99%,明显提高了制品的工作性能。如在无氯的氢化脱氢法钛粉内掺入 Al - 40V 母合金粉,已生产出全致密的 Ti - 6Al - 4V 工件。工件的疲劳性能明显改善,达到锻造产品的水平。此外,无氯金属氢化物还原法钛粉制造的粉冶零件的机械性能也可同样达到了可与钛锻件媲美的程度。丰田汽车公司已用元素混合法生产 Altezza 家庭轿车用的阀门,另一些公司则用来生产高尔夫球球头和垒球棒,这表明由钛制造的粉冶零件(制品)在成本上已能和普通零件相竞争,发挥其质轻或密度低的特长<sup>[1,7]</sup>。

#### 4.5 低成本合金

为降低材料的制造成本,美、日相继推出一些新牌号的钛合金。如 Timetal LCB (Ti - 4.5Fe - 6.8Mo - 1.5Al)用钼铁母合金代替钒,成本仅及 Ti - 6Al - 4V 的 78%;Timetal 62S (Ti - 6Al - 2Fe - 0.1Si)以铁代钒,在成本上低于 Ti - 6Al - 4V 而性能并不逊色;SP700 (Ti - 4.5Al - 3V - 2Mo - 2Fe)在 775 °C 可实现超塑成形和扩散连接,制造薄板形钛航空航天结构件。因为避开了钛变形抗力大、常温可塑性差的缺陷,从而大幅度降低了钛材的变形加工成本。

开发 - 钛合金即发展适于作结构材料的冷变形钛合金,发挥该类合金塑性好、便于加工成形的特长已成为降低成本的一条可行途径,美国钛金属公司开发的 Timetal LCB 钛合金就是一种低成本 - 钛合金,这种合金强度高、挠性好,且成形特性极佳,已在日、美汽车的弹簧、悬架中应用,钛簧较钢簧质量减轻 70% 以上,并有很强的抗蚀性。

#### 5 结语

低成本钛的生产及钛粉末冶金等加工制造技术,已有可能将钛的应用从航空航天领域延伸到汽车行业等民用部门。用钛制造的弹簧已开始在一方程式赛车上、竞赛用摩托车以及最高级的法拉利赛车上应用,用钛制造的发动机零件,提高了汽车的马力和扭力,改善了燃油经济,解决了噪声、振动等问题,并适于制造长使用寿命的汽车和摩托车排放系统。日本 1997 年钛在汽车上的用量不到  $2.0 \times 10^4$  kg,由于采取了多项降低钛材成本的措施,2002 年钛在汽车上的用量估计为  $6.50 \times 10^5$  kg。美国 1995 年钛在汽车中的用量为  $1.0 \times 10^5$  kg,预计 2002 年在汽车、卡车、摩托车中的用量达  $1.1 \times 10^6$  kg。这表明钛大举进入汽车市场已从日本和美国起步,而随着钛价的进一步降低,钛在今后一、二十年内将全面进入民用市场。

#### 参考文献

- 1 杨遇春. 钛——跨入新千年的金属巨人. 中国工程科学, 2002;4(3):21~31
- 2 Hurless B E, Froes F H (Sam). Cutting the cost of titanium. *Advanced Materials & Processes*, 2002;(12):37~40
- 3 Word-close C M et al. Cost reduction in Ti production and processing. *Materials Science Forum*, 2003;426~432:4 629~4 634
- 4 Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 2000;407(6 802):361~363
- 5 Flower H M. A moving oxygen story. *Nature*, 2000;407(6802):305,306
- 6 Anon. Titanium. *MBM*, 2002;(2):37
- 7 Anon. New cost effective titanium powders. *Materials Technology & Advanced Performance Materials*, 2002;17(3):138~150
- 8 Moxson V. Powder developments reduce the cost and boost the market for titanium parts. *Advanced Materials & Processes*, 2000;15(3):185~196

(编辑 任涛)