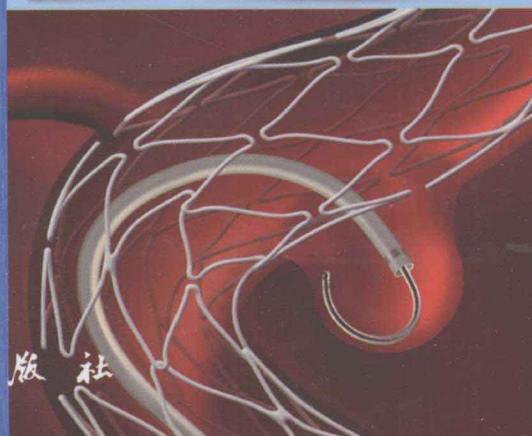
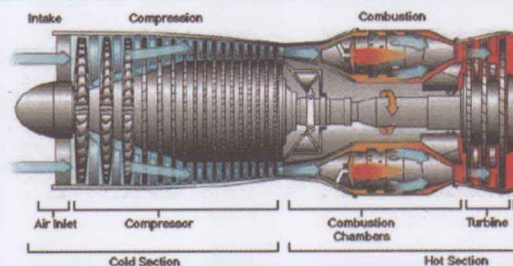
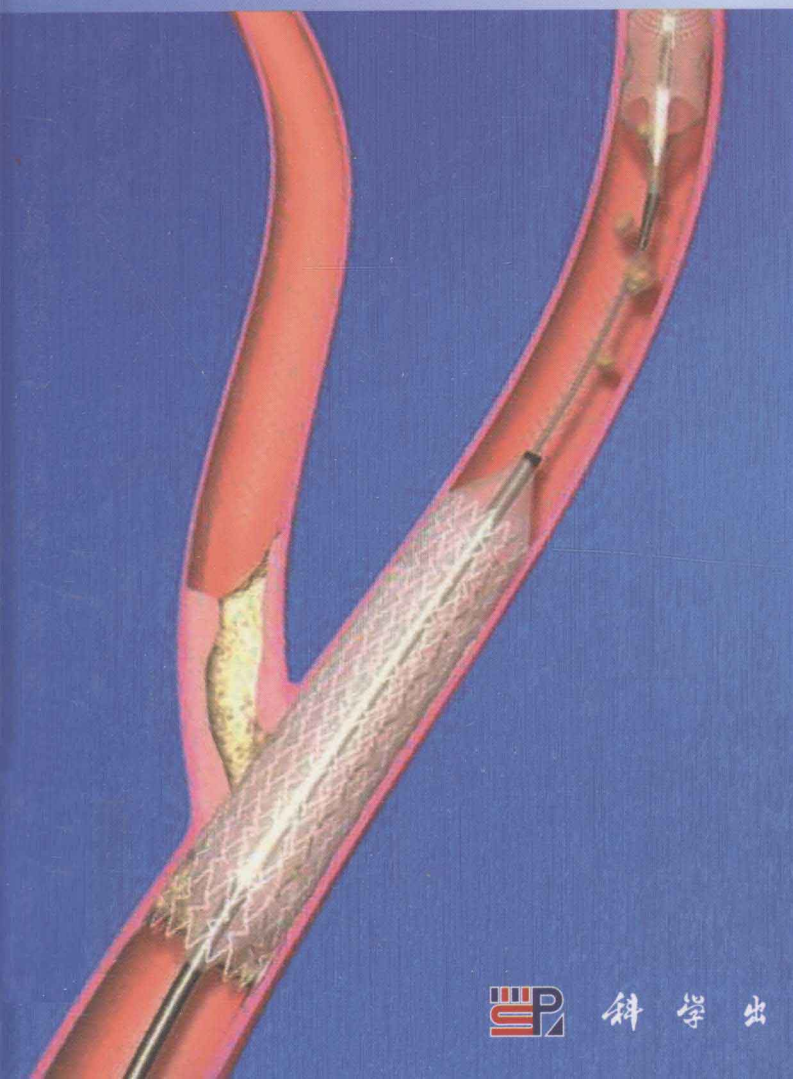


航天·医学领域钛合金材料 基础研究及应用

主 编 程 序 叶 川



科学出版社

航天·医学领域钛合金材料 基础研究及应用

主 编 程 序 叶 川

编 委 (以姓氏笔画为序)

叶 川 博士 贵阳医学院附属医院

宁 旭 博士 贵阳医学院附属医院

李 伟 博士 贵阳医学院附属医院

李 兴 博士 贵阳医学院附属医院

张思奇 博士 英国伯明翰大学冶金和材料学院

郑 凯 博士 贵阳医学院附属医院

董 强 博士 贵阳医学院附属医院

程 序 博士 英国伯明翰大学冶金和材料学院

穆 茂 博士 贵阳医学院附属医院

科 学 出 版 社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

内 容 简 介

本书由国内外9位年轻的工程及医学博士撰写而成。全书共5章,着重介绍了钛合金材料在航空航天和医学领域的研究、开发和应用,并结合作者自身的一些有益成果和应用体会,较为深入地阐述了钛合金材料在航空航天及医学领域的应用前景。

本书内容丰富,新颖实用,是一部具有较高水平的学术著作,对我国在钛合金领域的研发和应用将起到充实和促进作用,对材料学、工程学和医学等方面的科技工作者具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

航天·医学领域钛合金材料基础研究及应用 / 程序,叶川主编. —北京:科学出版社,2012.6

ISBN 978-7-03-034768-8

I. 航… II. ①程… ②叶… III. ①钛合金-航天材料-研究 ②钛合金-金属材料-应用-医学-研究 IV. ①V252.2 ②R318 ③TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第123281号

责任编辑:王颖 李国红 / 责任校对:张怡君

责任印制:肖兴 / 封面设计:范璧合

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天时彩色印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2012年6月第一次印刷 印张:10

字数:234 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

钛合金由于具有高强度、低密度、良好的生物相容性、耐腐蚀、耐高低温、无磁性等特点,自 20 世纪 60 年代以来,一直受到全世界各国政府的高度重视。经过短短半个世纪的研究和发展,钛合金已被广泛应用于航空航天、医学、轻工、冶金、机械、能源等多个领域,并展现出更为广阔的发展和应用前景,尤其在航天和医学领域较为突出。

本书在参考国内外大量钛合金研究文献和著作的基础上,首先对钛合金的发展、分类、基本属性、生产加工做了简单介绍,进而着重总结了钛合金在航空航天和医学领域的研究、开发和应用,并结合编者的应用及相关性研究,较为深入地介绍了钛合金在各领域的应用实例和经验,阐述了钛合金在航空航天领域和医学领域的具体应用前景。

我国是世界上钛资源最丰富的国家之一,钛合金研发作为新兴产业具有极大的经济和社会效益,本书撰写总结了国内外钛合金研究方面的先进技术和理论,希望能对我国在钛合金领域的研发和应用起到充实和促进作用,并能为材料学、工程学、医学等方面的科技工作者提供有益的参考。

本书的编著得到了贵阳医学院附属医院程明亮教授和科学出版社的大力支持 and 指导,在此表示诚挚的谢意!

由于水平和时间所限,疏漏和不妥之处,恳请专家和同道批评指正,以便今后修订改进。

程 序 叶 川
2012 年 5 月

目 录

前言

第一章 钛合金的发展	(1)
一、钛合金的发现史	(1)
二、世界钛矿的分布	(1)
三、金属钛提取	(2)
四、海绵钛的制取	(3)
五、钛及钛合金的熔炼技术发展	(4)
六、钛及钛合金的成型技术	(7)
参考文献	(15)
第二章 钛及钛合金的性质	(17)
一、钛的性质	(17)
二、钛的晶体结构	(17)
三、合金元素对钛金属的影响	(18)
四、钛及钛合金的强化	(21)
五、钛合金的分类及其机械性能	(22)
六、钛合金的抗腐蚀性能	(25)
七、钛合金的生物相容性	(25)
八、一些常用钛合金简介	(26)
九、钛及其合金的应用	(31)
十、我国钛合金的发展情况	(34)
参考文献	(35)
第三章 钛合金在航空航天及汽车制造业的应用	(36)
一、钛合金在航空航天领域的应用	(36)
二、钛合金在汽车发展制造业的应用	(42)
参考文献	(44)
第四章 钛合金材料在医学领域的应用研究	(46)
第一节 钛合金材料在骨科的应用	(46)
一、骨科钛合金材料发展历程	(46)
二、低弹性模量钛合金材料在骨科领域的相关研究	(47)
三、关节骨科和创伤骨科领域钛合金的表面修饰或改性	(48)
四、形状记忆合金在骨科的应用	(52)
五、关节骨科和创伤骨科领域钛合金的功能化修饰	(58)
六、医用钛合金在脊柱骨科的应用	(59)
七、骨科钛合金材料的应用前景	(62)
八、钛合金骨科应用实例	(62)

参考文献	(72)
第二节 钛合金材料在介入放射学中的应用	(75)
一、镍钛合金材料的性能	(76)
二、临床常用的镍钛合金介入医学器材	(76)
三、镍钛合金介入医学器材在经皮经腔血管成形术中的应用	(77)
四、镍钛合金介入医学器材在非血管管腔成形术中的应用	(87)
五、镍钛合金介入医学器材在颅内动脉瘤血管内治疗中的应用	(89)
六、经颈静脉肝内门腔静脉分流术	(92)
七、下腔静脉滤器的置放术	(94)
参考文献	(95)
第三节 钛金属在口腔医学中的应用	(95)
一、口腔金属的性质	(96)
二、口腔贵金属合金	(97)
三、口腔基础金属(贱金属)合金	(97)
参考文献	(114)
第四节 钛合金材料在心血管领域的应用	(119)
一、概述	(119)
二、钛合金材料在冠心病治疗中的应用	(120)
三、钛合金在心律失常治疗中的应用	(124)
四、钛合金在先天性心脏介入治疗中的应用	(132)
五、钛合金在人工心脏中的应用	(138)
参考文献	(138)
第五节 钛合金材料在颅骨缺损修复中的临床应用	(140)
一、医用钛合金性能和用途	(140)
二、颅骨缺损综合征的病理生理	(141)
三、颅骨缺损综合征的手术指征和时机	(141)
四、颅骨缺损修补成形术的材料选择	(142)
五、钛合金材料用于颅骨缺损成形术的优缺点、注意事项及改进	(142)
六、医用钛合金颅骨修复临床典型病例报告	(143)
七、医用钛合金发展方向与展望	(144)
参考文献	(144)
第六节 钛合金材料在医学其他领域的应用	(145)
一、泌尿外科	(145)
二、胸外科	(145)
三、耳鼻喉科	(146)
参考文献	(146)
第五章 钛合金材料未来的发展趋势及其展望	(147)
一、医学领域	(147)
二、航空航天领域	(147)
中英文名词对照	(149)

第一章 钛合金的发展

由于钛及钛合金具有一系列优异特性:如密度小、比强度高、抗腐蚀性能好等,广泛应用于航空、航天等各个领域。例如,钛基合金在飞机及发动机中的使用量早在 20 世纪 80 年代就已达到 30%以上,而且随着飞机设计进入损伤容限设计时代,其用量还将增加。除了航空、航天领域,钛合金也广泛引用到轮船制造业、汽车制造业、医学领域,成为 21 世纪发展最为迅速广泛的材料之一。而对于金属元素钛的发现到最后钛合金的成型加工,经历了几乎两个世纪。

一、钛合金的发现史

18 世纪中叶,牧师 Willian Gregor 在英国的 Cornwall 地区发现了一种褐色的带有磁性的物质,在 1791 年发表的文章中^[1],Willian 命名这种新物质为碎屑钛铁矿(menaccanite)。同年,德国化学家 M. H. Klaproth 在实验中合成了金红石(rutile)。并且在接下来的物理性质分析实验中,Klaproth 发现这种金红石是一种后来被用希腊语叫做“Titan(钛)”的物质的氧化物组成的^[2]。之后的实验证明 rutile 和牧师 Willian Gregor 发现的碎屑钛铁矿同时含有金属物质“钛”。

直到 19 世纪,人们才开始从含有钛的化合物中提取金属钛,但是由于实验条件和方法,大多数得到的产品含有一些杂质(氮和氧元素)。19 世纪末,H. Moissan^[3]、Nilson 及 Pettersson^[4]成功地合成了高纯度的钛合金(95%)。美国通用公司(General Electric Company) M. A. Hunter^[5]和他的助手在合成灯丝材料的实验中第一次合成了高纯度的商用钛合金试样。在这个实验中 Hunter 将氯化钛和钠在一个真空的铁罐里进行加热,产物是富含 99.9%的高纯度钛,通过这种方法制得的金属钛在低温下易脆,而在高温下具有一定延展性,熔点大约是 1800℃,远远低于之前所估计的 6000℃,适合作为灯丝材料。

1940 年,W. L. Kroll^[6]利用熔融镁还原了四氯化钛溶液中的钛元素,从而提取制得高纯度的钛金属,而这种简单经济的方法的运用也成为近代钛合金工业生产的标志。1952 年,新的钛合金提取方法被发明,这种方法被命名为 Iodide 法,并成为之后广泛推广和应用用于分解和提纯钛合金的方法之一。这种方法正是利用了之前 Hunter 发明的利用金属元素钠还原的方法来合成钛合金的原理。在之后的 15 年里,高纯度钛合金的制备工业慢慢发展起来,科学家们开始设计一系列的实验来对钛合金的机械和物理性质进行研究。从此以后,钛金属及其合金的优越性质逐步地展现在世人面前。

二、世界钛矿的分布

钛是广泛存在于自然界的一种物质,主要分布于岩石、土壤、海洋中,是地球 4 大主要矿产中的一种。除地球以外,钛元素在太空粉尘和其他星球岩石中含量都很多。在自然状态下,钛元素主要以氧化物的形式存在。钛的氧化物主要在磁矿中被发现,以金红石(rutile)、

锐钛矿(anatase)和板钛矿(brookite)三种形式存在。由此可以推断形成这些物质的原因可能是由于岩浆的热反应产生的。金红石由于良好的性能广泛地被用在陶瓷、电磁等领域。

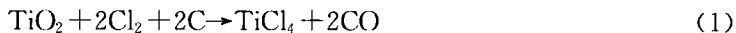
钛矿广泛分布于欧洲北部的挪威、瑞典、芬兰和美洲大陆。澳大利亚、日本、马来西亚、新西兰的储藏量也十分巨大。我国钛资源总量 9.65 亿吨,居世界之首,占世界探明储量的 38.85%,我国被探明的钛资源分布在 21 个省(自治区、直辖市)共 108 个矿区。主要产区为四川,其次有河北、海南、广东、湖北、广西、云南、陕西、山西等省(区)。其中攀西是中国最大的钛资源基地,钛资源量为 8.7 亿吨。

钛磁铁矿岩矿主要矿床分布在四川省的攀枝花和红格,米易的白马,西昌的太和;河北省承德的大庙、黑山,丰宁的招兵沟,崇礼的南天门;山西省左权的桐峪;陕西省洋县的毕机沟;新疆维吾尔自治区的尾亚;河南省舞阳的赵案庄;广东省兴宁的霞岚;黑龙江省的呼玛;北京市昌平的上庄和怀柔的新地。其中,四川省表内储量(TiO_2 储量 44256.32 万吨)占全国同类储量(TiO_2 储量 46522.83 万吨)的 95.1%,河北省(TiO_2 储量 1544.46 万吨)占 3.3%,陕西省占 0.46%,山西省占 0.35%。

金红石岩矿主要矿床分布在湖北省枣阳的大阜山;山西省代县的碾子沟;河南省新县的杨冲;山东省莱西县的刘家庄。其中湖北省金红石(TiO_2)表内储量(534.43 万吨)占全国同类储量(750.86 万吨)的 71.2%,山西省(154.79 万吨)占 20.6%,陕西省(44.4 万吨)占 5.9%。

三、金属钛提取

现有的钛金属的提纯方法多种多样,但是大多数没有得到广泛的应用。主要原因有两点:第一,氧化钛的形成吉布斯自由能很高,也就是说这种氧化物非常稳定很难被分解成钛单质,所以提取钛需要大量的能量和损耗;第二,由于钛在周期表中属于过渡元素,氧元素在此类物质中的固溶度很高,所以要提取高纯度的钛相当困难。因此,基于以上两点,工业上很难从氧化物中制备钛金属。而现代制备金属钛的方法主要是利用从非氧化物中置换出钛单质的制备的方法,而这也是之后生产钛合金的主要方法。金属钛提纯的机制反应主要是根据以下化学反应式(1),这个热化学反应主要是由 Pamfilov^[7,8]和他的助手首先发明并且开始应用的。之后这种通过利用非金属氧化物提取钛的方法成为了美国钛金属公司的生产方法。



Pamfilov 研究的方法首先将钛矿石、焦炭和煤焦油进行混合,然后将这种混合物在流态化炉中进行加热并且去除一些漂浮杂质净后制成海绵状物质,接下来这些海绵钛被放置在充满氯气的环境 800~1000℃中经过反应式(1)进行还原。纯 TiCl_4 为无色透明液体。但此过程所得的 TiCl_4 含有杂质,所以颜色一般呈红棕色。其中的杂质主要是来自于钛矿,经过反应之后这些杂质和氯气生成了一系列化合物,如 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SiCl_4 等,这些杂质的沸点和 TiCl_4 的沸点相差较大,所以可以利用分馏法将其进行分离。但一些杂质如 VOCl_3 , 它的沸点为 127.4℃和 TiCl_4 的沸点 135.9℃十分相近,因此分离这些杂质较为困难。对于这些沸点与四氯化钛相近的杂质,工业上常用分离方法有三种:①加铜或铝,使 VOCl_3 还原成高沸点的 VOCl_2 加以分离;②加硫化氢,使钛成硫氯化物,还原钒而除去;③加炭(矿物油所生成的)将钒还原成低价化合物而易于分离。三种方法各有利弊,工业上都有采用。

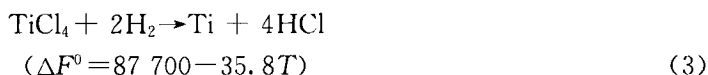
四、海绵钛的制取

四氯化钛的自身比较稳定,因此其分解成钛单质十分困难,分解反应(2)只可能发生在高温情况下:



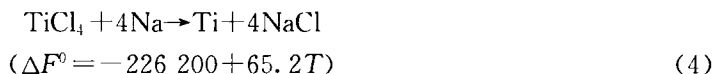
而工业上主要利用的还原剂为氢气、金属镁和钠。利用这种热还原 TiCl_4 的方法制得的金属钛为多空结构呈海绵状,工业将这种制得的金属钛上也称做海绵钛。

氢气还原氯化钛的方法是由 Jaffe 和 Pitler 发明^[9]的,在他们的实验中,干燥的氢气在室温下被通入含有氯化钛的溶液中,这时氯化钛的蒸汽压为 12.6mmHg,这些含有氯化钛和氢气的蒸汽被通入含有熔融钛的电弧炉中。当气体进入到电弧周围温度最高的地区时,还原反应(3)就发生了。



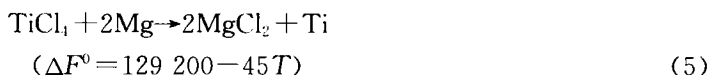
由于并不是所有的金属都能在熔融态,一些已经产生的冷却下来的金属容易和反应产物盐酸再次发生化学反应从而消耗已经产生的金属。Rem-Cru Titanium 公司随后对这一方法进行了改进,从而使这种生产钛合金的方法更加适合工业生产和应用。

钠热还原钛是较早年在工业上使用的方法之一,是由 Deville^[10]在 1855 年首先发明的,后来 Hunter^[5]在 1910 年成功推广。反应还原温度为 800~900℃,其化学反应式为(4):



钠还原钛既可以分成一次性还原,也可以分成两段进行。后者在工业上叫做二段还原法。还原产物中混杂有 NaCl 和少量钠,用 0.5%~1% HCl 浸洗除去。

利用金属 Mg 还原钛的方法也称为 Kroll 法,这个方法是 1940 年 Kroll^[7]提出来的,反应方程式为(5):



使用这个方法的优点是生产的钛金属纯度较高而且还原使用的镁可以重复利用。因为金属镁的熔点是 1120℃,而氯化镁的熔点为 711℃。由于氯化钛和金属镁的反应为放热反应,所以一旦反应开始,就不需要外界再提供热,而反应的温度控制主要由控制四氯化钛的补给速度来定。反应时首先向反应器中加入 TiCl_4 、金属镁或钛渣,形成 MgCl_2 - TiCl_x ($x=2,3$) 熔体,并在反应器中富集 TiCl ,利用熔融镁热还原 TiCl 。在本工艺中由于 TiCl_2 不与金属钛反应,故反应器壁可用金属钛制作。通常情况下还原所得产物中夹有 MgCl_2 和金属镁,可用真空蒸馏法除去并回收,也有用酸浸法除去的。真空蒸馏温度为 950~1000℃,要求最后真空度为 5~10 托。但是由于金属镁还原钛的反应为放热反应,所以为了控制反应速度,反应器需要长时间地进行冷却,因此生产周期较长。由于四氯化钛对由金属钛制成的反应器壁还是有一定的腐蚀性,所以工业上一般采用不锈钢来制作反应器。

近年来,为了降低钛合金的生产成本,一些新的海绵钛制取的方法逐步发展起来,如熔

盐电解法、等离子法、金属氢化物还原法以及气相还原法等。目前研究的电解法主要有两种,第一种是在四氯化钛中直接电解,在阴极还原钛离子生成金属钛。第二种方法是 1997 年英国剑桥大学冶金系 D. J. Fray 材料化学小组研究的在熔盐中直接电解得到金属钛的方法(被称为 FFC 法)^[11]。这两种新型的制备金属钛的方法目前只停留在实验室阶段。四氯化钛电解法没有得到很好推广的原因主要有两个:第一,初步还原出来的钛为细小粉末状,极易氧化;第二,氯的污染造成钛在溶液中通常以不同价态出现。所以这种方法所制得钛的成本远远大于了 Kroll 法。利用直接电解氧化钛的 FFC 法在实际操作过程中也存在一些问题,因为 TiO_2 本身不导电,而只有在 TiO_{2-x} 状态下才能导电,所以在电解开始时需要施加很大的电流使氧原子离子化,同时在电解过程中随着氧离子的不断离去,如何控制熔盐中的其他元素沉淀也是这种方法需要解决的问题^[12, 13]。

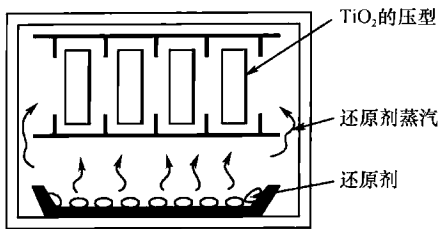


图 1-1 PRP 钛还原工艺

预制成型还原法还原氧化钛主要是利用金属蒸汽和预制成型的 TiO_2 进行反应可以有效地控制反应速度和控制反应过程中杂质含量^[14]。利用钙还原氧化钛的方法主要是氧化钛和 $CaCl_2$ 及连接剂混合,压制成型并在 1073K 烧结排除水分和连接剂,并将烧结后的产物置放在不锈钢容器中。此时通入钙蒸汽并在 1073~1273K 的温度下反应 6 小时。产物钛粉就覆盖在预制件的表面成分均

一,纯度可达 99%。PRP 钛还原工艺^[15]如图 1-1 所示。

对于纯度较高的金属钛,可以用 TiI_4 加热分解而得^[16],实际上是海绵钛的进一步提纯,此时海绵钛装在反应罐的周围,罐壁保持 250℃,已经加在罐中的碘与钛反应生成 TiI_4 气体,反应罐中悬挂,通电加热到 1250~1300℃,此时 TiI_4 气体在钛丝上热分解而沉积,产品为结晶棒状的纯钛。表 1-1 还列举了其他的还原方法^[15],这些方法主要只在实验阶段取得了成功和一定进展,并没有推广和扩展。其原因可能是设备、资源、成本等问题。

但在目前的金属工业产量上,铁达到 7 亿吨,铝约 1500 万吨,铜和不锈钢各为 1000 万吨,而钛产量却不足 10 万吨,它很有希望成为继铁、铝之后的第三种实用金属,开发利用前景十分广阔。据资料报道,钛金属发展缓慢的一个重要原因是钛合金的生产成本很高,应用的阻力较大,因此如何在富资源和大市场之间转化,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。

表 1-1 各种还原钛的方法

方法	原料	还原剂/还原方法
Al-Ti 方法	Na_2TiF_6	Al-Zn 合金
铝热还原法	TiO_2	Al
碳热还原法	TiO_2	C(在熔融 Sn 中)
Li-Ca 还原法	TiO_2	Li-Ca 合金
锰还原法	$TiCl_4$	Mn
熔融氟化物还原法	TiF_4	Na 或 K
等离子还原法	$TiCl_4$	H_2 或 Na
氮化物热分解	TiN	真空热分解
Solex 法	$FeTiO_3$	Al

五、钛及钛合金的熔炼技术发展

金属的熔炼方法、设备和工艺,都是随着科学技术和生产发展的需要,在实践中不断开发和完善的。金属材料不仅品种繁多,而且对其成分、组织、性能、规格、尺寸公差、能耗、成

本及使用寿命等都有严格的标准和需求,这为研究和开发新的熔炼技术提出了依据和动力。近年来,新的熔炼方法、设备及工艺不断涌现,材料的质量和产量也有长足的发展,但还存在耗损大、能耗高、经济技术指标较低、成本高等问题。因此,不断开发应用新的熔炼技术和工艺,有着重要的实际意义。

金属熔炼最早是从地坑炉和坩埚炉开始的,其后出现火焰反射炉及电阻炉,接下来是电弧炉和感应电炉。从20世纪40年代以来,由于真空技术和制造技术的发展,出现了真空感应炉和真空电弧炉,它促进了高温合金的发展。20世纪50年代以来,真空电子束炉、等离子炉及电渣炉也相继开发应用,也有人研究用磁悬浮技术加冷坩埚工艺来熔炼活性金属,这些为发展各种精密合金及难熔金属提供了条件^[17]。

由于钛比较活泼,易于和氧、氮发生反应,加之有较高的熔点约1670℃。所以钛的熔炼不同于其他金属。以下介绍几种钛及钛合金的熔炼方法。

(一) 真空电极电弧熔炼

真空电极熔炼主要分为两种,一种是真空自耗电极熔炼,另一种是非自耗电极电弧熔炼^[18]。真空自耗电极熔炼主要是由炉体、电源、水冷结晶器、送料和取锭机构、供水和真空系统控制系统组成。真空熔炼是1893年Hare开始使用,到1905年第一个真空熔炼炉开始由von Bolton^[19]设计并建造的。真空电弧炉的基本特点是温度高和精炼能力强,主要用于熔炼高温合金和各种难熔金属合金。自耗电极电弧熔铸钛及钛合金一般使用水冷铜坩埚。在电弧炉中边熔炼边在水冷坩埚中结晶成锭。在真空或惰性气氛中,自耗电极在直流电弧的高温作用下迅速被熔化,并在水冷铜坩埚内形成熔池。当液态钛以熔滴的形式,通过近5000K高温电弧区,由于挥发、分解、化合等作用使金属得到纯化。在正常的操作下,电弧区为阴极区,而阳极区位于熔池表面附近,而电弧熔炼的过程实际上就是借助于直流电弧的热能,把已知化学成分的钛及钛合金在真空或惰性气氛中进行重新熔炼,在电弧高温加热下形成熔池并搅拌,一些易挥发杂质将加速扩散到熔池表面被去除,使得合金的化学成分均匀的过程。

但是在自耗电极电弧炉熔炼过程中,电极的熔化及熔体的凝固是同时进行的,熔池中温度不均匀,花费巨大的能量损耗和物料损失也难以获取大量的高温钛液;难熔的和易挥发的合金成分难以均匀和加入;结晶速度和金相组织也难以控制;制造具有较薄横截面的复杂大型零件就难以胜任。另外,该工艺回收废料困难,生产的铸锭发生夹渣的频率很高,因而限制了它在熔炼高质量合金时的应用。

与真空自耗电极电弧熔炼一样,非自耗电极电弧熔炼技术采用的也是利用电弧的高温来熔炼金属,只是两者的区别在于电极材料的不同。最初的自耗电弧熔炼的电极材料是钨或者石墨,因为具有良好的导电性能和高熔点。但是当使用这两种材料作为电极时,常常会导致熔炼时金属的污染。水冷铜电极的发明,在一定程度上克服了这个缺点,因为铜在钛合金中的固溶度有限远低于碳和钨在钛中的溶解度。实验上使用的水冷铜电极一般被分成两种,一种是电极自旋的,一种是旋转磁场的,目的都是使弧点在电极上做旋转运动,从而避免长时间在同一点上电弧对电极的损耗。非自耗电极虽然克服了熔炼金属的污染问题,但是熔炼过程中消耗的热量较大,能效比较低,寿命短,因此在钛及钛合金的熔炼中这种方法应用得并不广泛。

(二) 电子束熔炼

电子束熔炼主要是利用电场加速的高速电子轰击金属将动能转化为热能,从而使金属被加热融化,这个方法能使金属加热到很高的温度。这种技术于 20 世纪 50 年代开发出来,用于熔炼难熔金属铌、钽和钼等。由于钛合金也具有较高的熔点,因此也可以用这种方法进行熔炼。电子束炉是由很多个电子束枪组成的,电子束的位置和移动速度可用计算机调节控制从而达到均匀加热铸锭的目的。相比于真空电极电弧熔炼,电子束熔炼有以下的几个优点:第一,可以去除一些低密度杂质;第二,可直接制渣,简化了锻造工序;第三,可直接由金属液取样分析。电子束炉可以使用碎料生产一次电极、板材或铸锭。20 世纪 90 年代初电子束炉的功率已达 3.3MW,铸锭重量达 25 吨。电子束炉熔炼可以保证合金的纯度,甚至超高纯。但电子束炉在高真空下工作(133.322×10^{-6} Pa),使蒸汽压较高的合金元素如铝、锡等蒸发损失严重,致使铸出的铸件合金成分波动大、难以控制,再加上电子束炉造价高、维护困难、成本高,因此电子束熔炼技术没被工业生产推广使用^[17]。

(三) 等离子熔炼

等离子熔炼是 20 世纪 60 年代开发的。主要是利用等离子弧做热源,具有非常高的熔炼加热温度(弧的中心温度可达 24 000~26 000K)。这种方法可以熔炼任何金属及非金属炉料,可以在大气环境下进行有渣熔炼,也可以在保护气氛中进行无渣熔炼。它常用于熔炼精密合金、不锈钢、高速工具钢及钛合金的废料回收等。

等离子炉的工作原理是利用直流电源加热非自耗电极或者中空阴极以产生电子束,将通过阴极附近的惰性气体离解,再以高度稳定的等离子弧从枪口喷到阴极炉料上使之熔化。相比之前的熔炼方法,等离子束熔炼是一种比较适合于一次熔炼的方法。其优点是将合金元素的蒸发损失控制在一个比较小的范围内,电效率高,设备费用低,便于维修等。在此过程中,等离子的气体可以循环利用,常用的气体是氦气、氩气。当氦气电离气体时,熔炼速度比用氩气时提高约 1 倍。等离子熔炼的功率可以通过设计和改进等离子枪的数量来完成。一般来说,一个等离子熔炼炉设有多个等离子枪,熔炼过程比真空自耗电极电弧炉稳定,而且可以在一定范围内工作,减少了合金元素的损失,同时能容易地去除氮、氧等元素。等离子熔炼主要为电弧炉提供一次电极,其生产的一次电极相对密度可达 98% 以上。相对独立的能量进给系统、搅动系统和送料系统,可以保证铸锭的质量,诸如良好的表面、很少的疏松、微量的偏析等。等离子枪的运动对铸锭的质量有重要的影响,已实现自动控制。

(四) 真空感应熔炼

以上介绍的多数真空熔炼技术对电极的质量、原料的要求都很高,而对于电子束炉、等离子炉来说,对电源的功率较大,从而导致生产成本较高。同时,这些熔炼方法所形成的熔池比较浅,增大熔池体积会增大熔池的比表面积,从而提高了元素的挥发损失,这些都对合金成分的控制是不利的。采用不导电的坩埚进行熔炼时,坩埚易和金属发生反应,从而污染熔炼的金属。但是,采用导电的冷坩埚熔炼金属时,由于感应电流集肤效应,坩埚本身被加热,坩埚壁上的感应电流过高,影响了炉料所吸收的功率,只能熔化熔点低于坩埚材料的金属,如用铁坩埚感应熔炼铝合金。若用水冷却坩埚,所产生的热量绝大部分被水带走,炉料难以被加热融化。通过对水冷型坩埚的技术改进,美国活性金属公司 BMI 采用的是分块

水冷铜坩埚感应熔炼出高熔点,高活性的金属。哈尔滨工业大学于 1996 年从德国 ALD 公司引进的水冷铜坩埚真空感应熔炼炉,具有 20 世纪 90 年代世界先进水平。利用该熔化炉熔炼时,熔体温度易于控制,合金成分均匀、准确,间隙元素含量低($<3.0 \times 10^{-2}$),适合于金属间化合物的熔配,其最大容量为 8L(相当于 TiAl 合金 30kg)。感应凝壳熔炼技术不仅对合金无污染,而且合金熔体成分、温度、过热度易于控制。但水冷铜坩埚真空感应熔炼消耗热量大,能效较低。

(五) 各种熔炼方法的成本比较

F. H. Hayes^[20]总结了不同熔炼方法熔炼钛时的成本,结果见于表 1-2。

表 1-2 几种熔炼方法的成本比较

熔炼方法	熔炼能耗(KW·h/kg)	投资费用(10^6 美元)	生产费用(美元/kg)	熔炼速率(kg/h)
电渣感应熔炉熔炼	1.4	1.1	0.7	300
非自耗电极电弧炉熔炼	1.8	2.0	1.1	200
自耗电极电弧炉熔炼	1.1	1.5	0.55	320
电子束熔炼	3.3	3.0	2	200
等离子弧炉熔炼	2.2	3.0	>1.5	300

从表 1-2 可见,综合考虑各种因素,最经济的熔炼方法是自耗电极电弧炉熔炼,其次是感应熔炼,非自耗电极电弧炉熔炼的熔炼速度最慢,电子束炉、等离子弧炉熔炼的设备投资最多,生产成本也最高。

六、钛及钛合金的成型技术

(一) 锻造

锻造是指在锻压设备及工(模)具的作用下,使坯料或铸锭产生塑性变形,以获得一定几何尺寸、形状和质量的锻件的加工方法。用锻造方法加工的产品的形状比较简单,如在飞机引擎中的螺旋桨大部分使用的都是锻造的钛合金材料。而锻造的钛合金材料不仅有形状上的要求,其性能上也要求能够有比较好的组织构成,如晶粒的大小及取向^[21]。经过锻造后,样品取下时会在接近取口处造成一定量的形变,对产品的最后性能造成一定程度上的影响。另外一方面由于锻造的温度常常比较高,容易造成金属的氧化,因此为了避免金属和空气的接触,通常情况下需要一层玻璃镀层将金属与空气隔绝。此外这层玻璃层在整个锻造过程中也起到了良好的润滑作用。而在锻造过程不可避免地被氧化的金属表层(对于纯钛金属来说就是 α 层)在锻造之后应该及时去除,以避免其对产品的机械性能和腐蚀性能造成影响。

锻造使用的模具材料通常是工具钢,原因是因为工具钢具有比较高的硬度和强度。在锻造过程中模具的温度大约保持在 200°C ,而金属的预热温度为 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 。锻造的过程十分短暂以避免金属过早冷却从而对加工造成不便。过早冷却的金属使得锻造过程中的所需压力增大,并且极易形成锻造缺陷如断口等。由于引擎涡轮叶片长度为 $2\sim 75\text{cm}$ 不等,而旋翼长度大约为 25cm 。所以对于引擎涡轮叶片通常使用精密锻造直接成为叶片的形状,或者将叶片锻造得比正常尺寸稍微大一点,然后再通过机械或者是电化学对叶片进行剪薄

和精加工。大型的叶片主要是应用于飞机引擎的前方,而小型叶片主要是应用于飞机的压缩腔^[22],如图 1-2 所示。

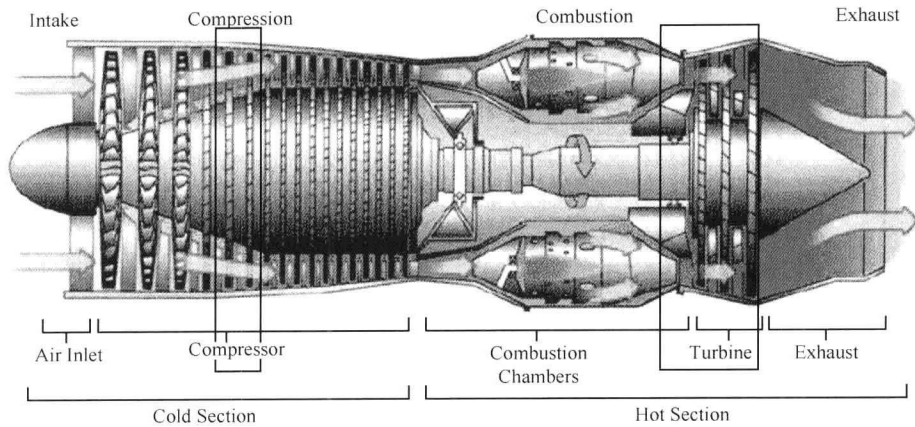


图 1-2 钛合金在飞机引擎中的应用位置

(二) 钛合金板材成型

板材的成型加工温度通常不是恒定不变的,为了使金属有更高的韧性,钛合金板材的成型温度采用的是一个逐渐升温的过程。对于一些 β 延展性较好的钛合金来说,板材加工并不需要高温。但是对于 α 钛合金和($\alpha+\beta$)合金(Ti-6Al-4V)来说金属加工必须在一个比较高的温度进行,这主要是因为 α 相的脆性比较大,冷加工容易使金属开裂。钛合金板材的加工温度一般为 $800\sim 950^{\circ}\text{C}$,在这个温度下,加工过程中的产品上的流动内应力相对较小,加工的成品精密度较高,成型效果好。为了避免钛合金在加工过程中表面的氧化,通常板材的压制过程主要是在惰性气体中完成。

(三) 钛合金的机械加工

如果不考虑到钛合金的活性(容易和加工工具发生反应)和对加工工具的粘连性,一切标准加工技术都适用于钛合金的加工。在钛合金的切削加工过程中的温度避免过高,这是由于钛合金的热导性比较低,因此,削渣容易粘连在刀具上。切削时的速度相对来说比较缓慢并且需要使用一定的润滑剂。钛合金的切削工具通常使用硬度相对较高的碳化物。在加工过程中,由于钛合金的弹性模量远远小于加工工具的弹性模量,所以在加工时钛合金杆件可能会有一点颤抖。因此控制切削速度对于钛合金加工尤为关键。之后的钛合金产品的表面加工需要使用一定的润滑剂并且打磨速度不宜较快。同时除了机械打磨以外,采用化学或电化学加工也是钛合金比较常用的加工方法。化学打磨主要是通过氢氟酸和硝酸对钛合金表面进行腐蚀,从而打磨掉金属表面的氧化层。

(四) 钛合金的铸造(失蜡铸造)

由于钛合金在高温下延展性很低,脆性较大,熔点很高,加之具有较强的活性,能与接触的很多物质进行反应。因此机械加工成型的方法对于一些钛合金来说并不适用(特别是TiAl合金)。而利用精密铸造对钛合金构件进行一次性成型可以避免钛合金在加工过程中进行过多的污染。精密铸造主要是采用高稳定性的陶瓷模具材料的模壳对钛合金进行直

接成型的方法现在已经成为国内外最广泛使用的钛及钛合金铸件的生产方法之一。由于在整个模具生产过程中伴随着石蜡的蒸发和消失,这种方法也被称为石蜡铸造法。其次,利用粉末冶金成型的方法也可以制备复杂的钛合金铸件。

熔模精密铸造的方法特别适合铸造尺寸精度高,表面粗糙度低,形状复杂的(内腔复杂)的薄壁铸件和整体铸件。精度和粗糙度都可以达到 CT5 级和 $Ra\ 0.8\sim 1.6\mu\text{m}$ 。铸件最小薄壁为 0.5mm,最小孔径为 1mm。铸件尺寸从几十毫米到一米以上。可以制备钛的牙体移植材料、人造骨骼、航空引擎叶片等,应用范围和领域非常广。精密铸造常常用在镍基合金、钛合金等的铸造方法中。

在第二次世界大战的时候,失蜡铸造就已经开始应用于工业领域,并且很快在欧美拓展开来。第一代熔模铸造技术叶片是由美国人发明的,现在已经成为了制造叶片和航空构件的主要技术之一,同时向其他领域拓展。随着航空发动机的推重比重增加,涡轮前进口的温度以平均每年 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的速度不断增高,因此对叶片等部件的工作温度和性能提出了更高的要求。熔模精密铸造的独特工艺为发展叶片制造提供了广阔的空间。如采用复杂的中心空腔叶片的铸造,可以有效地降低叶片的工作温度。

失蜡铸造钛合金的过程^[23]主要展示如图 1-3 所示。从图上可知,首先将低熔点的有特定形状的石蜡按照铸造的工艺装配,洗干净晾干后放入浆料中,使浆料包裹之前的石蜡铸件。

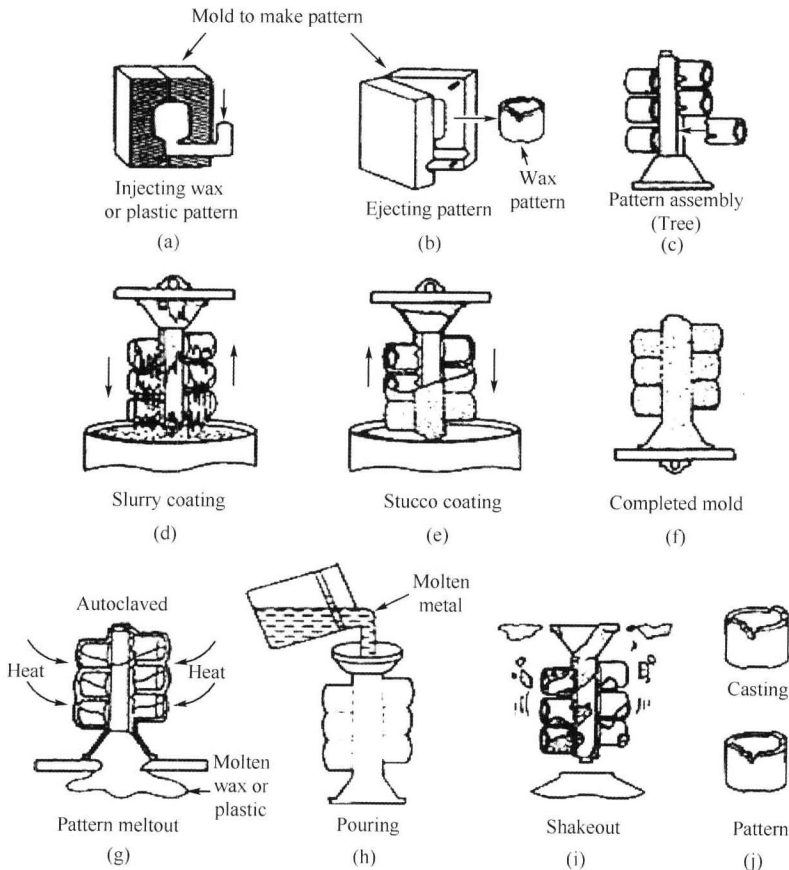


图 1-3 失蜡铸造模具加工过程

然后在杆件表面撒上一定目数的砂(石英砂、氧化锆砂等)。然后将做好的杆件放在通风橱中进行烘干,这就做好了一层陶瓷模,之后再通过相同的方法做7~8层,使最后得到的模具具有一定的强度和韧性。在此过程中,浆料的成分和种类都可以按照实际铸造的需求进行改变。做好以后,在杆件下端凿一个口,将陶瓷腔内的石蜡在180℃的温度下蒸发出去,只留下空腔。最后,将整个模具放在高温炉中进行烧结,烧结温度在1000~1400℃,烧结时间为1~3小时。做好后的模具就可以进行钛合金的铸造生产了。钛合金的铸造过程比较简单,铸造是将事先熔融的金属溶液倒入预热好的陶瓷模具中。待金属冷却之后慢慢地打开模具就可以得到钛合金的铸件了。这种方法的缺点是铸造所用的模具材料不可再回收利用,铸造的成本相对较高。

由于钛及钛合金非常的活泼,非常容易和氧发生反应。目前为止,在自然界里还没有找到一种物质完全不和钛合金发生反应,因此,陶瓷模具的材料选取显得尤为重要。最早的模具材料是用石墨,原因是石墨具有较高的熔点,成本比较低。但是石墨的稳定性较差,很容易和钛合金发生反应,从而破坏这个铸件的表面。1960年以后,具有较高热稳定性的金属氧化物铸件被应用到模具的生产过程中,其中比较有代表性的是氧化锆、氧化铝、氧化钙。

通过氧化钇模具的应用,钛合金表面的反应层厚度从使用氧化钙、氧化铝模具的200~300 μm降为3~5 μm,大大地提高了铸件的质量和机械性能。但是以氧化钇为主的模具的主要问题是氧化钇极易发生水解反应,因而氧化钇浆料的使用寿命常常都非常的短(<1.5小时)。2008年以后,为了延缓氧化钇的水解性能,一种叫做Ti-coat的连接剂被使用到氧化钇浆料中,极大地延长了浆料的使用寿命(>3小时)。这种模具烧结后的成分为氧化钇和少量氧化锆。X. Cheng^[24]的研究表明,相比于纯氧化钇的模具,新型模具并没有明显降低陶瓷磨具的稳定性,铸造产品表面并没有发现明显的氧化现象。

英国伯明翰大学的陶瓷研究组在2000年开始进行钛合金铸造陶瓷模具的研究。研究主要针对模具的浆料稳定性,模具的烧结及其强度进行了大量的实验研究^[25~27]。为了提高模具的强度,高分子化合物被添加到模具的表层材料中,当浆料凝固之后,模具的表层强度明显增加,而这些高分子在高温烧结中挥发,无残留物存在于模具表层。同时,高分子材料的加入也提高了模具的烧结性能。在2006年以后,模具的开发方向主要是研究钛合金铸造模具表层浆料的研究,在这个研究过程中,以氧化钇、氧化铝、氧化锆等高稳定氧化物的模具稳定浆料开始研发,其化学稳定性(与钛铝合金反应)通过一种新型的液滴实验(sessile drop test)进行测试。X. Cheng, C. Yuan利用钛铝合金和陶瓷模具反应之后的湿润性改变,计算和预测了钛合金在各种陶瓷模具表面的反应性,通过简单的实验预测了各种陶瓷模具的稳定性。现阶段铸造钛铝合金陶瓷模具的浆料及模具材料研究工作主要是围绕着氧化钇浆料稳定性,高温烧结性能的提高。

除此之外,另一个限制钛合金迅速发展的原因是钛及钛合金具有较差的流动性,因此为了保证钛合金铸件质量,在铸造之前钛合金会过热加温,铸造的模具也会事先加热到一定温度,避免表层金属的快速冷却导致的缩孔、气泡等缺陷的产生。早期的钛合金铸造时利用重力铸造的方法,这种方法直接导致的结果是金属在浇注过程中带入大量的气泡,铸造产品的质量较差,如图1-4所示^[28]。

英国伯明翰大学的铸造组的R. A. Harding教授从2001年开始就对铸造钛合金的缺

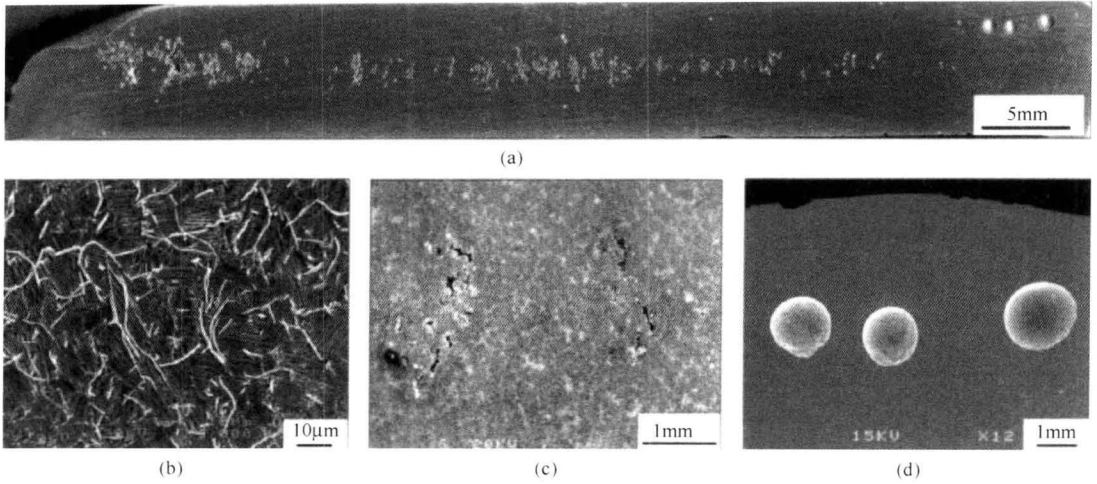


图 1-4 铸造钛合金杆件样品抛光表面
(a) 整体宏观结构; (b) 微观结构; (c) 孔洞(缩孔); (d) 气泡

陷产生机理进行研究^[29~32]。他发现钛合金铸造时产生的缺陷主要出现在铸造厚度比较薄的产品上,其主要原因是由于熔融钛合金的流动性能较差,因此溶液还没有填充完杆件时早已凝固了。由于钛合金的铸造不同于其他的合金,而采用离心铸造方法,利用离心力将熔融钛合金填满铸件,通过这种方法可以大大提高钛合金(钛铝合金)铸件的成品率。2011年,Harding 及其研究小组改进了钛合金的铸造方法,发现利用倾斜铸造可以极大地降低铸品中的缺陷,是一种非常好的铸造方法,如图 1-5 所示^[30]。

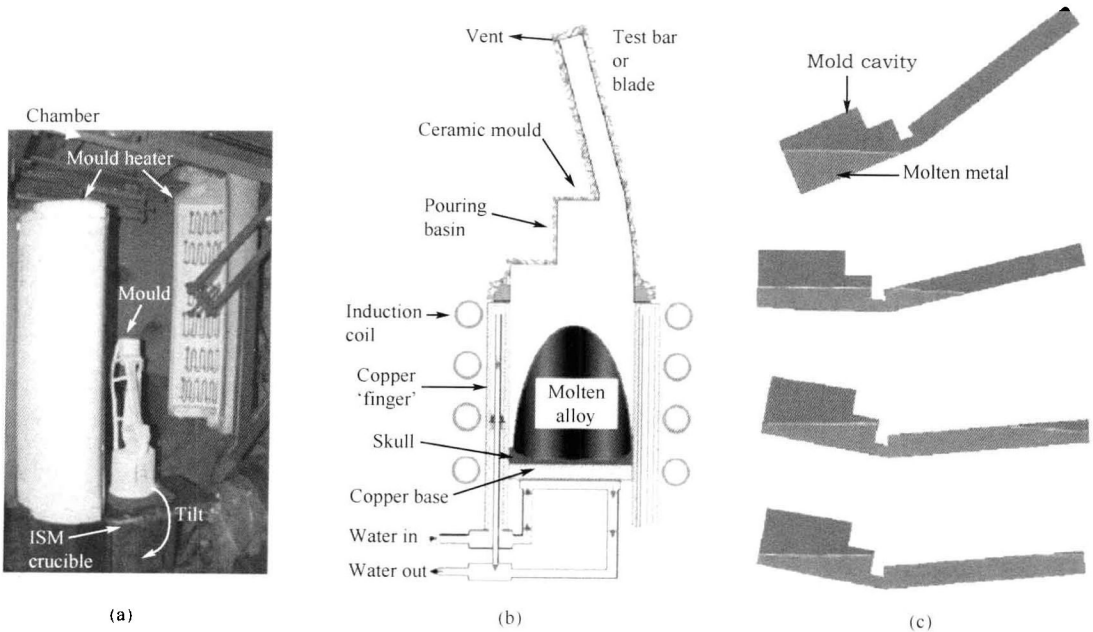


图 1-5 钛合金倾斜铸造的方法简图
(a) 实验所使用的熔炉; (b) 熔炉内部结构示意图; (c) 倾斜铸造过程