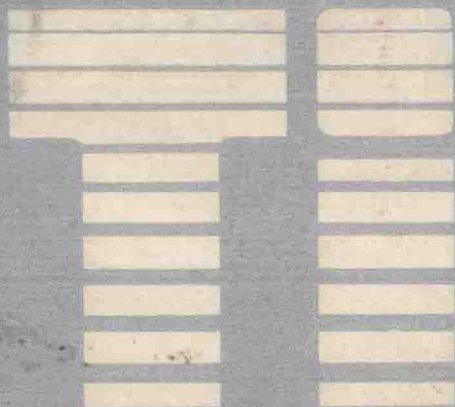




〔日本〕草道英武 等 编

程 敏

赵克德 译

屈翠芬

JINSHU TAI JIQI YINGYONG

# 金属钛 及其应用

冶金工业出版社

# 金属钛及其应用

〔日〕草道英武等 编

程敏 赵克德 屈翠芬 译

陈彰勇 校

冶金工业出版社



中国有色金属加工工业协会组织翻译

## 金属钛及其应用

〔日〕草道英武等 编

程敏 赵克德 屈翠芬 译

陈彰勇 校

责任编辑 张泉

冶金工业出版社出版发行

（北京北河沿大街嵩祝院北巷39号）

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张  $10\frac{7}{8}$  字数 283 千字

1989年8月第一版 1989年8月第一次印刷

印数00,001~1,400册

ISBN 7-5024-0308-6

TG.53 定价7.55元

## 译 者 的 话

《金属钛及其应用》一书，是日本一些从事钛的冶炼、加工多年，且经验丰富的专家、学者所编写。主编草道英武是为我国从事钛的研究、加工的广大科技人员所熟知的。

书中介绍了钛的资源、冶炼、加工、钛的性能，并以实例介绍了钛在各个领域的应用。尤其是钛在日本各民用部门的应用情况，对我国钛工业部门广大科技工作者、工人有较大参考价值。我们翻译此书，希望能对大家有所帮助。全书共21章，1~5章由程敏翻译，10~13章由屈翠芬翻译，6~9、14~21章由赵克德翻译。由于我们水平有限，译文难免有欠妥之处，欢迎广大读者批评指正。

全书经陈彰勇校阅，在此表示感谢。

译 者

1985年6月于宝鸡

## 序 言

在日本，从金属钛作为工业用材问世以来，已有30年的历史了。其间，虽几经曲折，但还是稳健地发展了。现在，钛作为各种工业的必需材料而被广泛应用，则是众所周知的。

这次，计划把有关钛的制造、特性、用途等资料收集起来写成书出版。在日本这类的参考书，有1965年出版、由当时的金属材料技术研究所所长桥本宇一先生担任出版主编的“钛、锆、钎”杂志。在被喻为钛的经典著作的这本书接近出版时，当时的钛座谈会技术委员长高尾善一郎先生指出：钛将来的问题是通过生产规模的增大和生产的合理化，来降低成本，这是当务之急。

随后，在前辈的指导和政府的领导下，经过十八年的努力到现在，研究工作有了进展，开发了用大型轧钢机生产钛材的技术，使所有形状的制品都能够稳定而大批量生产。采用上述技术和设备生产的纯钛，由于具有优良的耐蚀性，因而能大量地应用在石化工业的反应塔、食盐电解工业的阳极、发电站的冷凝器和海水淡化装置的蒸发器传热管等上，并成为支持这些工业发展的主要因素之一。关于冷凝器，由于原子能发电站将全部采用钛制传热管作为无泄漏冷凝器，因此对提高原子能发电站的安全性和开动率，作出了极大贡献。在钛促进工业发展的同时，这些工业也促进了钛本身的大量生产，这些可作为很好的例子而进行重点介绍。

另一方面，对钛合金的制造技术也踏实地进行了革新，作为比强度高的材料在与飞机有关的领域内的应用量正在不断增加。

这样，日本钛工业可以说已经越过制造技术的难关，而进入到开发新用途的阶段。

钛具备了工业用材料的所有条件，即它是一种比重轻、强度高、耐腐蚀的材料。因此一般认为不久的将来，在日本工业生产

中其重要性将越来越高。为使政府各部门、学术界、工业界的研究者，技术工作者广泛地了解钛的现状，特编写此书。

首先，作为基础篇、对钛的资源、冶炼、熔铸、加工以及合金的特性，由指导日本钛研究的有关先生进行解说。其次，作为应用篇，由各领域造诣较深的研究者、技术工作者，以实例为中心进行解说。另外在应用篇钛合金部分，由在飞机材料方面经验丰富的美国研究者执笔。

恰巧，与此同时美国采矿工程师协会出版了“Titanium for Energy and Industrial Applications”一书，在美国也和我们的看法一样，感到有必要广泛地报导钛的应用实例。

钛是年轻的发展中的金属，想收集其成长过程、今后发展的领域于此书之中。能出版这样的书，作为与钛有关的我个人，是件令人高兴的事。而本书若能对日本工业有点帮助，将更是令人喜出望外了。

在编辑本书时，执笔者各位给予了很多建议和帮助，在出版之际，又给日刊新闻社水野清治、辻総一郎先生添了很多麻烦，在此一并致以深切的谢意。

主编 草道英武

# 目 录

## I 基础篇

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第一章 金属钛的资源 和冶炼 .....            | 3  |
| 1.1 钛的资源 .....                  | 3  |
| 1.2 钛矿石和四氯化钛 .....              | 4  |
| 1.2.1 钛矿石的前处理 .....             | 5  |
| 1.2.2 钛矿石的氯化 .....              | 6  |
| 1.2.3 $\text{TiCl}_4$ 的精炼 ..... | 6  |
| 1.3 金属钛的还原 .....                | 8  |
| 1.3.1 克罗尔法 (镁还原法) .....         | 8  |
| 1.3.2 钠还原法 (亨特法) .....          | 11 |
| 1.3.3 电解法 .....                 | 13 |
| 1.4 高纯碘化法钛 .....                | 14 |
| 第二章 金属钛的熔炼和加工 .....             | 16 |
| 2.1 钛和钛合金的熔炼 .....              | 16 |
| 2.1.1 非自耗电极电弧熔炼法 .....          | 18 |
| 2.1.2 自耗电极电弧熔炼法 .....           | 19 |
| 2.1.3 等离子束熔炼法 .....             | 22 |
| 2.2 钛的加工 .....                  | 24 |
| 2.2.1 钛的塑性加工 .....              | 24 |
| 2.2.2 压延加工 .....                | 26 |
| 2.2.3 钛铸件 .....                 | 28 |
| 2.3 钛及钛合金的焊接 .....              | 29 |
| 2.3.1 焊接方法 .....                | 30 |
| 2.3.2 钛的施焊技术 .....              | 31 |
| 2.3.3 TIG 的焊接操作 .....           | 32 |
| 2.3.4 钛的钎焊 .....                | 33 |

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 2.4 机械加工 .....                                          | 33 |
| 2.4.1 钛的切削性 .....                                       | 34 |
| 2.4.2 工具的烧接、粘着 .....                                    | 34 |
| 2.4.3 钛的切削技术 .....                                      | 35 |
| 第三章 金属钛的性质和特征 .....                                     | 38 |
| 3.1 工业纯钛和 $\alpha$ 钛合金 .....                            | 39 |
| 3.1.1 工业用纯钛 .....                                       | 39 |
| 3.1.2 $\alpha$ 钛合金 .....                                | 43 |
| 3.2 $\alpha + \beta$ 型钛合金 .....                         | 51 |
| 3.2.1 $\alpha + \beta$ 型钛合金的组成 .....                    | 51 |
| 3.2.2 通过塑性加工、热处理来控制 $\alpha + \beta$ 型合金的显微<br>组织 ..... | 53 |
| 3.2.3 $\alpha + \beta$ 型合金的特性 .....                     | 60 |
| 3.3 $\beta$ 合金及其他 .....                                 | 64 |
| 3.3.1 $\beta$ 合金的种类 .....                               | 64 |
| 3.3.2 $\beta$ 合金的性质 .....                               | 67 |
| 3.3.3 粉末冶金 .....                                        | 72 |
| 3.3.4 新功能材料 .....                                       | 73 |

## II 应用篇

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第四章 民用飞机和钛 .....            | 79  |
| 第五章 日本国产飞机和钛 .....          | 105 |
| 第六章 宇宙火箭和钛 .....            | 113 |
| 第七章 钛合金在宇宙飞船和航天飞机上的应用 ..... | 120 |
| 第八章 喷气发动机和钛 .....           | 126 |
| 第九章 喷气发动机钛合金部件的机械加工 .....   | 146 |
| 第十章 超导和钛 .....              | 153 |
| 第十一章 超导发电机和钛 .....          | 167 |
| 第十二章 用作传热管材的薄壁焊接钛管 .....    | 170 |
| 第十三章 能源和钛 .....             | 213 |
| 第十四章 用作耐蚀材料的钛和化学工业 .....    | 228 |

|             |                         |     |
|-------------|-------------------------|-----|
| 第十五章        | 电极和钛 .....              | 250 |
| 第十六章        | 表面处理工业和钛 .....          | 257 |
| 第十七章        | 深海和钛 I (深海潜水调查船) .....  | 263 |
| 第十八章        | 深海和钛 II (潜水艇和救难艇) ..... | 281 |
| 第十九章        | 钛在汽车上的应用 .....          | 291 |
| 第二十章        | 运动器具、娱乐用品、时装、装饰品 .....  | 303 |
| 第二十一章       | 钛在一般工业领域的新用途开发动向 .....  | 314 |
| <b>参考文献</b> | .....                   | 329 |

# I 基 础 篇

第一章 金属钛的资源和冶炼

第二章 金属钛的熔炼和加工

第三章 金属钛的性质和特征



# 第一章 金属钛的资源 and 冶炼

[木村啓造]①

## 1.1 钛的资源

钛在构成地壳的元素中仅次于O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg，而列为第九位（0.44~0.57%），是含量较多的元素。具体来说，作为矿物资源，以目前的技术而被利用的钛矿主要是钛铁矿（ $\text{FeTiO}_3$ ）和金红石（ $\text{TiO}_2$ ），此外还有锐钛矿（ $\text{TiO}_2$ ）、板钛石（ $\text{TiO}_2$ ）以及黑砂（低品位钛铁矿）等（如表1.1所示）。

表 1.1 含钛的矿物

| 矿物名称                   | 化学组成                                                      | TiO <sub>2</sub> % | 晶体形状 | 摘要      |
|------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|------|---------|
| 金红石 (Rutile)           | TiO <sub>2</sub>                                          | 100~95             | 正方晶  | 红褐色     |
| 板钛矿 (Brookite)         | TiO <sub>2</sub>                                          | 100~95             | 斜方晶  | 红褐色     |
| 锐钛矿 (Anatase)          | TiO <sub>2</sub>                                          | 100~95             | 正方晶  | 褐色      |
| 伪金红石 (Pseudo-rutile)   | FeO <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>                       | 60                 | 六方晶  | 红褐色     |
| 钛铁矿 (Ilmenite)         | FeTiO <sub>3</sub>                                        | 52.7               | 三方晶  | 黑色, 弱磁性 |
| 镁钛石 (Geikieite)        | (Mg·Fe)TiO <sub>3</sub>                                   | 66.3               | 三方晶  | 褐黑色     |
| 灰钛石 (Perovskite)       | CaTiO <sub>3</sub>                                        | 58.8               | 等轴晶  | 褐黑色     |
| 榍石 (Sphene) (Titanite) | CaTiSiO <sub>5</sub>                                      | 40.8               | 单斜晶  | 锥状      |
| 钛尖晶石 (Ulvöspinel)      | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (2FeO·TiO <sub>2</sub> ) | 27.9               | 等轴晶  | 强磁性     |
| 伪板钛石 (Pseudobrookite)  | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>                          | 20                 | 斜方晶  | 短粗晶状    |
| 钛磁铁矿 (Titanomagnetite) | FeTi <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                          | 2~25               | 等轴晶  | 强磁性     |
| 钛赤铁矿 (Titanohematite)  | (FeTi) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 2~16               | 三方晶  | 弱磁性     |
| 白铁石 (Leucoxene)        | —                                                         | —                  | 变质物  | 黄至褐色    |

① 工学院大学

当钛在某个特定地方集聚时(钛矿)，因采掘和冶炼易于进行，因而具有经济价值，然而当分布较为分散时，则被判断为缺乏经济价值。表示埋藏量的数字，是以当前技术能力和经济价格对企业十分合算的矿石为对象的。

世界上，虽已提出如下钛资源储量：金红石约是2亿吨，钛铁矿换算成  $\text{TiO}_2$  约有14亿吨等数字，然而鉴于钛的重要性，其价格是浮动的。另外考虑到矿山技术的进步也将显著，而世界上的探矿调查不充分等原因，完全可以预料，世界钛资源的数字将有很大变化。正如表 1.2 中所示，1974年钛资源有16亿吨，而其假设的储藏量推算为36亿吨，随着勘探调查和采掘、精炼技术的进步，上述钛资源的数据可望进一步增加。

表 1.2 世界钛矿石资源 (1974年估算)

| 洲 名          | 换成 $\text{TiO}_2$<br>(百万吨) | 比例<br>(%) | 备 注                                                                                                                                                                 |
|--------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 北美        | 400                        | 25        | <div> <div>1 次矿床 (岩石型)</div> <div>纽约、明尼苏达、阿拉斯加、怀俄明</div> <div>(钛铁矿) (磁铁矿)</div> <div>2 次矿床 (海滨型)</div> <div>佛罗里达、佐治亚、南卡罗来纳、北卡</div> <div>罗来纳 (独居石, 锆石)</div> </div> |
| 2. 南美        | 200                        | 13        | 巴西、阿根廷、智利                                                                                                                                                           |
| 3. 澳大利亚, 新西兰 | 100                        | 5         | 巴布亚新几内亚、斐济、所罗门群岛                                                                                                                                                    |
| 4. 欧洲        | 200                        | 13        | 瑞典、挪威、芬兰、西班牙、苏联                                                                                                                                                     |
| 5. 非洲        | 500                        | 31        | 马拉维、坦桑尼亚、马达加斯加                                                                                                                                                      |
| 6. 亚洲        | 200                        | 13        | 北越、喀麦隆、马来西亚、缅甸、印度                                                                                                                                                   |
| 合计           | 1600                       | 100       |                                                                                                                                                                     |

(资料来源) U.S.G.S. (1973) United States Mineral Resources

(U.S.G.S. Prof Paper No. 820, pp. 662 1973)

## 1.2 钛矿石和四氯化钛

生产金属钛时，可考虑各种还原反应，但都不能从氧化物矿

石直接进行还原，所以目前怎么也得用四氯化钛作中间原料的还原方法。

钛矿石都是以氧化物形态存在的，在氯化时，不希望有钛以外的成分使氯化工艺效率降低。依此观点，矿石中以纯度大于95%  $\text{TiO}_2$  的金红石最合适。然而金红石的资源在世界上较少，随着消费量的增加，出现了价格上涨，不能稳定供应等问题。

### 1.2.1 钛矿石的前处理

钛铁矿因含铁量多， $\text{TiO}_2$  纯度低（约为50%），然而其埋藏量丰富，价格也便宜，因此采用由钛铁矿除铁而浓缩  $\text{TiO}_2$  的前处理，制造所谓合成金红石（或叫浓缩金红石），或高钛渣等，尽管精炼成本增加，但对钛精炼是合算的。

这些钛铁矿的浓缩工艺，有各种各样的方法。无论用什么方法，其原理都是用某种媒介物除去钛矿中的铁成分，把剩余部分浓缩成  $\text{TiO}_2$ 。实用时，从成本和环境的立场出发，必须使浓缩反应的媒介物能够回收并循环使用，或靠别的系统配合，而达到同样的效果。

具体来说，Luberk 法（石原产业），是把硫酸作为媒介物的方法，它已在工业化上得到了成功，该法本身不能回收硫酸，而由别的废硫酸铁处理工厂进行处理。三菱法是把钛铁矿中的氧化铁作为氯化铁使其挥发的选择氯化法，由矿石预氧化处理，选择氯化， $\text{FeCl}_3$  的氧化，粉尘处理及氯气的液化工艺等组成，反应媒介物的氯气能回收再使用。此外 Benelite 法和 Murso 法在反应媒介物中使用了盐酸，但在盐酸萃取之前，用回转炉将铁质部分地还原成二价铁，然后用18~20%的盐酸进行萃取。盐酸能回收再使用，铁分可作  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  而再使用。

早期进行的浓缩法，是把钛铁矿在电炉中用碳进行还原，使铁分以生铁而除去，而将钛浓缩于渣中。该法存在有：因杂质 Ca、Mg 的作用而影响氯化反应效率，电力成本上涨等问题。

Western Titanium NL 法，把煤作燃料，采用回转炉，在第一阶段把大部分铁分还原成金属铁，从物理上进行分离，然

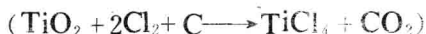
后在第二阶段，在吹入空气的水中，用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为催化剂，在阳极处溶解除去剩下的铁，浓缩  $\text{TiO}_2$ ，最后再加上酸洗、干燥工艺。

### 1.2.2 钛矿石的氯化

金属钛中间原料  $\text{TiCl}_4$  的制造，主要是在金红石或合成金红石中加碳，进行氯化而成，其反应式如下（参照图1.1）：



$$\Delta F = -10.9 \text{ 千卡, } 1000^\circ\text{C}$$



氯化现在采用流动氯气炉，这是在立式炉中把金红石和再干馏石油焦以原有的粉状投入，氯气从炉底吹入，操作温度约  $950^\circ\text{C}$ 。从上部取出反应生成物，在冷凝器中分离粗  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  气体，由于冷却到约  $30^\circ\text{C}$ ，除  $\text{TiCl}_4$  外，还凝集有  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MnCl}_2$  以及少量  $\text{VOCl}_3$  等杂质。

直至1977年，作为氯化炉虽然使用了金红石和碳混合的团矿，但该法已发展为以高钛渣为原料的一系列方法。但由于原料的变迁，效率及公害等问题，现在几乎没有采用。此外，关于处理含有大量对流动氯化有坏影响的  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  的矿石的对策，据报导苏联提出的方法是：在熔盐中（碱和碱土族的混合盐）混入上述的矿石粉和碳粉，然后吹入氯气进行氯化。

另外，对由钛铁矿直接氯化而得到  $\text{TiCl}_4$  的方法也进行了研究，这是在约  $700^\circ\text{C}$  温度下仅仅使铁分氯化，然后利用在  $850^\circ\text{C}$  下钛被氯化的方法。由第一阶段的氯化而分离的  $\text{FeCl}_3$ ，在  $650 \sim 700^\circ\text{C}$  靠氧化焙烧，使反应介质的氯回收和再使用。

### 1.2.3 $\text{TiCl}_4$ 的精炼

为了维持金属钛的纯度， $\text{TiCl}_4$  的纯度是重要的，所以采用蒸馏法精炼。虽然蒸汽压差大的杂质容易去掉，然而因为  $\text{VOCl}_3$ （钒氧氯化物）的沸点和  $\text{TiCl}_4$  的沸点很接近，在蒸馏之前为了先改变其形态，用  $\text{H}_2\text{S}$  把  $\text{TiCl}_4$  中的  $\text{VOCl}_3$  部分地还原，或者加铜粉或矿物油先与  $\text{VOCl}_3$  进行反应。此外，对四氯化钛的杂质，

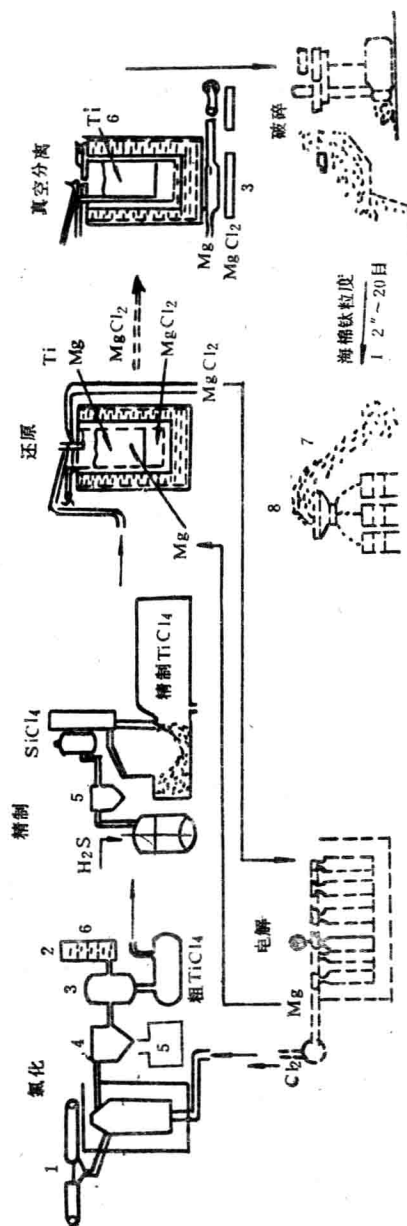


图 1.1 用克罗拉法制造海绵钛的流程图

1-金红石 + 焦炭; 2-洗涤器; 3-冷凝器; 4-分离器; 5-固体氯化物; 6-海绵钛; 7-充入氩气; 8-混合包装

通过能自动处理残留在蒸馏釜内的固体氯化残渣的连续蒸馏，以提高生产率和质量，还可以利用冷凝热，预热原液而节省能量。

另外，由于  $\text{TiCl}_4$  纯度对钛的质量有影响，因此必须考虑到将蒸馏系统内的空气置换成氮等惰性气体进行操作。

### 1.3 金属钛的还原

在现在工业中，把作为中间原料的  $\text{TiCl}_4$  还原成金属钛的方法，大致分为（1）克罗尔法（Kroll），即镁还原法（参阅图 1.1）；（2）亨特法（Hunter），即钠还原法，（3）电解法，即熔盐电解。此外，在理论上虽然也有  $\text{TiCl}_4$  高温氢还原反应法，但在能源、成本、炉子构造以及材料和质量问题上是不实用的。另外还有碘化法，即由  $\text{TiI}_4$  热分解生成高纯钛（晶棒），此外还进行将氧化物作为原料直接还原成金属的试验，但还没有达到实用阶段。

#### 1.3.1 克罗尔法（镁还原法）

使  $\text{TiCl}_4$  和约  $900^\circ\text{C}$  的熔融镁进行反应（参阅图 1.2），根据下式这是放热反应。和一般金属精炼不同的地方是：在反应气氛中，哪怕是有极少量的氧气混入的话，也会使海绵钛受到污染，因而纯度下降。



为此，反应是在密封的钢制容器中进行，所以操作过程为批式的。现在规模以 3~8 吨为一批，在操作上把必要的 Mg 全量装入钢制反应容器中，把容器内空气用惰性的氩气置换后，加热升温，采取从上部送入  $\text{TiCl}_4$  液体的方式。反应生成物钛的熔点为  $1668^\circ\text{C}$ ，由于比反应温度高，在反应容器的侧面和底面，附着树枝状多孔质的固体钛，最终形成海绵钛块。又因在  $900^\circ\text{C}$  的自由能是  $-76.2$  千卡/克分子，所以几乎不会发生可逆反应。

因还原反应是放热反应，反应随着  $\text{TiCl}_4$  的送入而进行。然