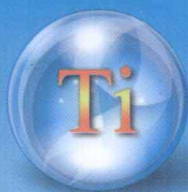
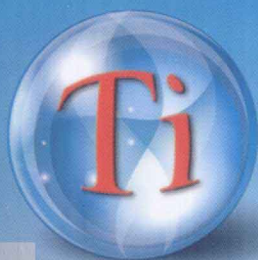


钛

(第2版)

[德] G.Lütjering [美] J.C.Williams 著

雷 霆 杨晓源 方树铭 译
华一新 校



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

北京市版权局著作权合同登记号 图字：01-2010-4501 号

Translation from the English language edition:

Titanium by Gerd Lütjering and James C. Williams,

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003, 2007

Springer is a part of Springer Science + Business Media

All Rights Reserved

图书在版编目(CIP)数据

钛/雷霆等译. —2 版. —北京: 冶金工业出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-5024-5774-7

I. ①钛… II. ①雷… III. ①钛—基本知识 ②钛—轻金属
冶金—基本知识 IV. ①O614.41 ②TF823

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 239748 号

出版人 曹胜利

地址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5774-7

北京鑫正大印刷有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 12 月第 1 版, 2011 年 12 月第 1 次印刷

155mm×235mm; 26 印张; 476 千字; 399 页

48.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

钛在地壳中的含量约为 0.63%，居地球各种元素的第 9 位，按金属元素计为第 7 位，而按金属结构材料计，则仅次于铝、铁、镁而居第 4 位。

高强度、低密度和优异的抗腐蚀性能是钛的主要特性。钛及钛合金的比强度、比刚度高，抗腐蚀性能、接合性能、高温力学性能、抗疲劳和蠕变性能都很好，具有优良的综合性能，是一种新型的、很有发展潜力和应用前景的结构材料。目前，钛及其合金主要用于航天、航空、军事、化工、石油、冶金、电力、日用品等工业生产中，被誉为现代金属。

我国是钛资源大国，储量居世界首位。2006 年，我国海绵钛和钛材的年产量均双双超过万吨，进入了世界产钛大国的行列，并且形成了持续发展的态势，但与美国、日本、俄罗斯等产钛大国相比，我国钛产业的技术水平仍有很大的差距，要成为世界钛业强国仍有很长的路要走，借鉴国外的研究成果，无疑是加快我国钛工业发展的重要途径。

译者曾有机会到美国进修，重点关注了国外在钛方面的有关论著，感觉到由施普林格（Springer）出版社出版的《Titanium》（第 2 版），很好地反映了目前世界在钛及钛合金方面研究的最新成果，于是产生了翻译该书的念头，经多方联系并得到国外学者和冶金工业出版社相关领导和专家的支持、鼓励和帮助，故翻译

了此书，期望该书能对我国钛工业的发展有所裨益。

在本书的成稿过程中，单鹏、裴崇、尚青亮及博士研究生黄世弘、李红梅、韩丰霞，硕士研究生宫伟、赵长青参与了翻译工作，对他们的辛勤劳动，译者深表谢意！同时，译者也对在美国工作的各位同仁好友对本书出版给予的帮助表示深深的感谢！

本书的翻译较为仓促，加之译者学识水平有限，译著中若存有不当之处，恳请广大读者不吝赐教。

译 者

2011 年 5 月于昆明

第 2 版序言

当邀请《钛》一书的作者准备出该书第 2 版时，首先碰到的问题便是出书时机。经约定，新版应在日本京都召开第 11 届世界钛业大会（Ti-2007 年）之前出版。本书的第 1 版是 4 年前在德国汉堡召开的 Ti-2003 大会上出版的，因此，除了修正一些明显的错误之外，作者决定完全保留第 1 版的结构和内容。在第 1 版的序言中，作者说明了写作此书的动机和目的，这在第 2 版中仍然未变。在第 2 版中，所有新增内容均以简短的二级目录编排在相关各章的后面，并以本书“第 1 版以来的新进展”为节名。这样，本书第 1 版的读者及第 2 版的新读者都能很容易了解到最近 4 年来该领域的新进展。

本书新增内容有技术层面的，如第 3 章中：“钛生产的新方法”，“摩擦搅拌工艺”，“低塑性抛光”，“聚焦离子束仪的应用”以及“结构/性能相关性的神经网络”；也有材料层面的，如第 6 章中：“镍杂质对蠕变强度的影响”，第 8 章中：“伽玛低压涡轮叶片”以及第 10 章中的“生物医学材料”，第 7 章中有新增的一节介绍 β 合金（钛-6246，钛-5553， β 21S）。“静态疲劳强度”一节则归入第 6 章（高温合金），因为，这种现象在这类合金中最为常见。此外，作者认为本书应当有一节讨论“市场动态”并把它放在绪论（第 1 章）中。最后，值得用一节专门讨论用于建筑物外部的钛片的变色情况，这种情况很不乐观，该节冠以“相关的外观问题”并放入第 10 章中。作者在本书第 2 版中所增加的新

内容并不能囊括该领域的所有新进展，这主要受限于出版商所限定的出版篇幅。

我们要感谢以下对本书第2版的出版做出贡献的人们，他们审阅了一节或多节新增内容并进行了大有裨益的评价。他们是：R. G. Broadwell, H. L. Fraser, M. J. Mills, A. L. Pilchak, S. R. Seagle, M. J. Weimer；特别感谢 S. Neft 女士，她花了大量时间审阅所有新增内容并提出了许多宝贵的修改意见。

S. Knütel 先生打印并排版了第2版文本，L. Wang 女士绘制了所有的附图，最终的排版印刷和第1版一样是由“外行的”排版专家 F. Reinarts 先生完成的。我们感谢以上三位同仁，没有他们的鼎力相助本书就不能按时出版。

最后，衷心感谢我们的夫人，Heide 和 Joanne，感谢她们在我们为再版努力工作期间的宽容和支持。

Gerd Lütjering
James C. Williams

第 1 版序言

作者写作此书的目的是因为目前缺乏全面介绍钛的新书。本书旨在为读者介绍最新的关于钛的物理冶金及应用的概况。迄今为止，介绍此方面内容的唯一书籍是在大约 30 年前由 Zwicker 用德文撰写并出版的。本书第 1 章是绪论，主要介绍钛的发展历史；第 2 章概括了钛的基本性质；第 3 章总结了钛的技术发展；第 4 章~第 9 章，概述了从商品钛到钛基复合材料的各类钛材；最后，在第 10 章中，论述了钛的“特殊”特性和应用。

我们希望从概念上论述主题而不是提供类似能从手册中查找到的大量数据。我们的目的是本书能为对钛的应用感兴趣的材料专家和工程师提供帮助，并为学生提供阅读资料或教材。我们试图尽可能地收录有代表性的资料，以便能为对钛的特殊应用感兴趣的读者提供更多的详情。由于钛技术重要性的与日俱增，因而出现了大量关于钛的文献。虽然我们的参考资料尽量涵盖这些文献，但要提及每一篇文献是不可能的。

感谢以下各位，他们审阅了本书 1 章或多章内容，提出了使本书表述更加明晰和内容更加完善的修改建议。他们是：J. Albrecht, R. G. Baggerly, M. J. Blackburn, J. P. Blank, R. R. Boyer, J. A. Hall, D. Helm, M. C. Juhas, J. M. Larsen, H. A. Lipsitt, S. Lütjering, J. O. Peters, S. R. Seagle, R. A. Sprague。

Zimmermann 女士打印并排版了本书，Wang 女士辛勤绘制了

有关附图。没有他们的鼎力帮助，本书很难完成。我们对他们的大力支持表示感谢。

最后，衷心感谢我们的夫人，Heide 和 Joanne，感谢她们在我们编写此书期间的宽容和鼓励。

Gerd Lütjering
James C. Williams

目 录

1 绪论	1
1.1 本书的目的	1
1.2 钛的历史	1
1.3 商业应用的开端	2
1.4 钛工业现状	3
1.5 传统和新兴应用	7
1.6 第1版以来的新进展——市场动态	11
2 基础知识	14
2.1 基本性质	14
2.2 晶体结构	15
2.3 弹性特征	15
2.4 形变模式	18
2.4.1 滑移模式	18
2.4.2 孪晶形变	20
2.5 相图	21
2.6 相变	26
2.6.1 马氏体相变	27
2.6.2 形核与扩散生长	29
2.7 合金分类	30
2.8 基本硬化机理	34
2.8.1 α 相硬化	34
2.8.2 β 相硬化	35
2.9 基本的物理化学性能	40
2.9.1 扩散性	42
2.9.2 腐蚀行为	44
2.9.3 氧化性	47
3 工艺技术知识	50
3.1 海绵钛生产	50

3.2 熔炼	55
3.2.1 真空电弧重熔	57
3.2.2 冷床熔炼	60
3.2.3 与熔炼相关的缺陷	64
3.3 主要工艺	68
3.4 部件成形	74
3.4.1 锻造	74
3.4.2 环形轧制	78
3.4.3 金属切削（机加工）	79
3.5 近净成形工艺	81
3.5.1 铸造	81
3.5.2 粉末冶金	85
3.5.3 激光成形	89
3.5.4 传统片材的成形	91
3.5.5 超塑成形和扩散黏接	92
3.6 常规的连接方法	97
3.6.1 熔焊	98
3.6.2 摩擦焊	104
3.7 表面处理	108
3.7.1 喷射硬化	108
3.7.2 激光冲击工艺	113
3.7.3 化学铣削（蚀刻）	115
3.7.4 电化学加工	117
3.8 检测方法	117
3.8.1 超声波检测	118
3.8.2 射线检测	122
3.8.3 表面侵蚀检测	122
3.8.4 涡流探伤	124
3.8.5 染色探伤	125
3.8.6 表面复形法	126
3.9 表征方法	127
3.9.1 光学显微镜	127
3.9.2 电子显微镜	130
3.9.3 X射线衍射	136
3.9.4 机械测试	137
3.10 自第1版后的新进展	139
3.10.1 钛生产的新方法	139

3.10.2 摩擦搅拌处理	141
3.10.3 低塑性抛光	145
3.10.4 聚焦离子束仪的应用	148
3.10.5 用于结构/性能相关性的神经网络	153
4 工业纯钛 (CP 钛) 和 α 合金	159
4.1 加工工艺和微结构	160
4.1.1 材料加工工艺	161
4.1.2 零件加工工艺	166
4.2 微结构、组成和性质	168
4.3 性质和应用	178
5 ($\alpha + \beta$) 合金	183
5.1 加工工艺和微结构	183
5.1.1 完全片状微结构	183
5.1.2 双相微结构	188
5.1.3 完全等轴微结构	191
5.2 微结构和力学性能	195
5.2.1 完全片状微结构	196
5.2.2 双相微结构	204
5.2.3 全等轴微结构	210
5.2.4 时效和含氧量的影响	214
5.2.5 β 相中次生 α 相的作用	217
5.2.6 晶体结构的作用	219
5.3 性质和应用	223
6 高温合金	230
6.1 加工工艺和微结构	231
6.2 微结构和力学性能	232
6.3 性质和应用	239
6.4 第 1 版以来的新进展	241
6.4.1 静态疲劳强度	241
6.4.2 镍杂质对蠕变强度的影响	248
7 β 合金	251
7.1 加工工艺和微结构	251

7.1.1 β 退火微结构	252
7.1.2 β 加工工艺微结构	257
7.1.3 完全转变加工工艺微结构	259
7.1.4 双相微结构	261
7.2 微结构和力学性能	264
7.2.1 加工工艺路线的影响	265
7.2.2 时效硬化影响	275
7.2.3 β 晶粒尺寸影响	279
7.3 性能和应用	281
7.4 第1版以来的最新进展	287
7.4.1 屈服应力对 Ti-6246 性能的影响	287
7.4.2 Ti-5553 性能的优化	293
7.4.3 β 21S 中 α 析出物分布	295
8 钛基金属间化合物	298
8.1 合金化和微结构	298
8.2 微结构和性能	308
8.2.1 α_2 合金和斜方晶系合金	309
8.2.2 γ 合金	314
8.3 应用	315
8.4 本书第1版以来的新进展—— γ 合金 LPT 叶片	319
9 钛基复合物	326
9.1 加工工艺	326
9.2 性质	331
9.2.1 拉伸性能	331
9.2.2 疲劳性能	332
9.2.3 蠕变性能	334
9.3 应用	336
10 钛的特殊性质和应用	340
10.1 超导性	340
10.2 阻燃性	345
10.2.1 钛燃烧现象学	346
10.2.2 降低燃烧危险的合金选择	346

10.3 储氢	348
10.4 形状记忆效应	349
10.4.1 形状记忆效应现象	349
10.4.2 形状记忆合金的应用	353
10.5 生物医学应用	354
10.6 汽车上的应用	358
10.7 体育相关的应用	360
10.8 外观相关应用	362
10.9 本书第1版以来的新进展	365
10.9.1 生物医学材料	365
10.9.2 外观的相关问题	367
参考文献	370
索引	383

1 绪 论

1.1 本书的目的

高强度，低密度和优异的抗腐蚀性能是钛的主要特性，这些特性使钛在许多领域的应用极具吸引力。例如，飞机（高强度与低密度的结合），航空发动机（高强度，低密度和高达约 550℃ 时的良好抗蠕变性能），生物医学器件（抗蚀性和高强度）以及化学处理设备的组件（耐蚀性）等。

钛相对较高的成本限制了其更广泛的应用，例如，在汽车工业中的应用。为了使钛固有的成本问题最小化，具备竞争力，获得成功应用，就必须分析钛的特殊性能，找出其有别于其他工程材料的优势。同时，还需要更深入地研究和比较钛合金和其他廉价材料，包括成本、加工方法和性能之间的相互影响。

写作本书的目的是想提供有关钛的各个方面的最新信息并试图推动钛在未来的有效应用。本书内容涵盖钛的基本特性，从矿石到最终产品的完整生产过程，不同产品的固有特性，其优异性能的有效应用。同时，还讨论了钛合金在一些应用中的选择标准。

钛合金的冶炼和应用一直是众多国际钛学术会议的主题。这些会议都出版了论文集并且每 4 年召开一次，仅有一次例外。1968 年在伦敦^[1.1]，1972 年在波士顿^[1.2]，1976 在莫斯科^[1.3]，1980 在京都^[1.4]，1984 年在慕尼黑^[1.5]，1988 年在戛纳^[1.6]，1992 年在圣地亚哥^[1.7]，1995 年在伯明翰^[1.8]，1999 年在圣彼得堡^[1.9]，2003 年在汉堡^[1.10]，2007 年在京都^[1.11]。本书尝试集成这些论文集集中的信息并将其简明扼要地表述，对更多细节感兴趣的读者应当参阅这些论文集。

希望本书能引起所有目前和潜在的钛产品用户、钛生产厂商、高性能钛产品研发团队以及材料科学与工程的学生们的极大兴趣。

1.2 钛的历史

钛在地壳中约占 0.6%，是继铝、铁、镁之后丰度第 4 的结构金属。钛的最重要矿物是钛铁矿（ FeTiO_3 ）和金红石（ TiO_2 ）。

1791 年矿物学业余爱好者 Gregor 牧师首先提出猜测：一种新的未知元

素存在于康沃尔郡 (Cornwall) (英国) 的黑色磁铁砂 (钛铁矿) 中。1795 年, 德国化学家 Klaproth 分析了来自匈牙利的金红石并且鉴别出一种与 Gregor 报道一致的未知元素的氧化物。Klaproth 根据希腊神话中曾统治世界的古老神族的名字泰坦 (Titans), 将此元素命名为钛 (titanium)。

为了从钛矿中分离出金属钛, 人们用四氯化钛 (TiCl_4) 作为一个中间步骤做了许多尝试。由于钛与氧和氮反应的趋势强烈, 实践证明, 很难生产出这种具有延展性的高纯钛。早期的实践表明, 用 Na 或 Mg 还原四氯化钛 (TiCl_4) 可产出小批量的脆性金属钛。直到进入 20 世纪 (1937 ~ 1940), 才由克劳尔 (Kroll) 在卢森堡开发出了一种具有商业吸引力的钛生产工艺。该工艺是用镁在惰性气氛中还原四氯化钛, 所得到的钛因多孔且具有海绵外观而被称为“海绵钛”。著名的克罗尔法至今仍保持不变, 是占主导地位的钛生产工艺。

值得注意的是, 在关注金属钛的开发之前, 四氯化钛的工业生产已经存在了, 这是因为四氯化钛是生产涂料用高纯二氧化钛的原料。时至今日, 仍然只有 5% 的四氯化钛用于生产金属钛。

更多的关于钛历史的详细资料可参见由 Bomberger、Froes 和 Morton 的综述性文章“钛的历史展望”^[1.12]。

1.3 商业应用的开端

在第二次世界大战之后的 20 世纪 40 年代后期和 50 年代初期, 钛的特性开始引起了人们的关注, 特别是在美国, 主要由政府资助的一些项目推动了大规模海绵钛生产厂的建设, 例如, TIMET 公司 (1951 年) 和 RMI 公司 (1958 年)。在欧洲, 大规模海绵钛的生产始于 1951 年的英国化学工业公司金属部 (就是后来的汽车工业学会和 Deeside 钛厂), 该厂后来成为欧洲主要的钛生产商。在法国, 海绵钛生产几年后, 于 1963 年停产。在日本, 海绵钛的生产始于 1952 年。到 1954 年, 两家公司——大阪钛公司和 Toho 钛公司已有相当的生产能力。苏联于 1954 年开始生产海绵钛, 其海绵钛产能的增加令人关注, 到 1979 年, 苏联已变成世界上最大的海绵钛生产国, 这可从表 1.1 世界主要海绵钛生产国产量比较中看出。

表 1.1 世界主要海绵钛生产国产量^[1.12,1.14] (t)

年 份	美 国	日 本	英 国	苏 联	中 国	总 数
1979	20800	16200	2200	39000	1800	80000
1980	25400	23200	1800	42600	1800	94800
1982	27600	27300	1400	44400	2300	103000

续表 1.1

年 份	美 国	日 本	英 国	苏 联	中 国	总 数
1984	30400	34000	5000	47200	2700	119300
1987	25400	23100	5000	49900	2700	106100
1990	30400	28800	5000	52200	2700	119100

在美国，大约在 1950 年，由于认识到添加铝能增加材料的强度，极大地促进了合金材料的发展。诞生了添加锡在高温条件下应用的早期 α 合金 Ti-5Al-2.5Sn，（除非特殊说明，本书中合金组成都以质量分数表示），添加铝作为 β 稳定元素在高强度下应用的 $\alpha + \beta$ 合金 Ti-7Al-4Mo。一个重要的突破是 Ti-6Al-4V 合金于 1954 年在美国的诞生，很快，这种集优异性能和良好生产性能于一身的合金成为了最重要的 $\alpha + \beta$ 合金，今天，Ti-6Al-4V 仍然是应用最广泛的合金。

在英国，合金的开发思路略有不同，其着重于航空发动机在高温下的应用，1956 年，诞生了 Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si 合金（即后来的 IMI550）。这标志着硅作为一种合金元素可改善材料的抗蠕变能力。

第一种 β 钛合金 B120VCA（Ti-13V-11Cr-3Al）是 20 世纪 50 年代中期在美国作为板材合金而开发利用的。从 20 世纪 60 年代开始，这种高强度、可时效硬化的板材合金被用作奇妙的间谍侦察机 SR-71 的机壳。

除了以上持续的合金开发和钛合金在宇宙航天领域的使用不断增加外，在民用上，纯钛（CP 钛）的使用量也在稳定增长，主要作为非宇宙航空领域的耐蚀材料。除美国之外，日本的纯钛生产也引人注目，由于日本国内缺乏宇宙航天工业，故其主要用于制造和出口纯钛产品。

1.4 钛工业现状

世界钛工业的发展可分为两个阶段。第一阶段的主流始于 20 世纪 50 年代，一直持续到 80 年代中期的技术进步。在 1985 年发表的综述性文章^[1.12]中，对这一阶段的情况有详细介绍，本章 1.2 节亦有概述。第二阶段的特征是过渡到钛的工业生产（目前仍在继续），虽然技术仍很重要，但是经济成为主导因素。这一阶段的文献较少，但在新近发表的综述文献^[1.13]中有评述。

从 1980 ~ 1990 年，世界海绵钛的总产量几乎是稳定增长的（见表 1.1），仅在 1987 年有 10% 的波动。传统上，钛市场“上下起伏”的原因是对宇宙航天工业的过度依赖，特别是对军工市场的依赖。以美国为例，从表 1.2^[1.14]中可以很好地看出，海绵钛实际产量占总产能的波动比例在

41.6% ~86.9% 之间。

表 1.2 美国海绵钛产量 (t) 及占产能的百分比

年 份	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
产 量	12600	22000	21000	15800	17900	22300	25200	25000
占产能的比率/%	41.6	72.7	71.5	57.0	70.4	84.6	86.9	81.2

从 1990 ~ 1995 年，世界海绵钛的总产量锐减 25%（见表 1.3）^[1.15]，主要原因是较低的需求使美国和前苏联（独联体）减少了国防预算，从而导致了 RMI 海绵钛厂和 Deeside 钛厂（英国）的关闭。在美国，由于 RMI 的关闭所造成的产量下降，在 TIMET 公司在内华达州的亨德森（Henderson）新建的海绵钛厂（生产能力约为每年 5000t）投产后很快得到部分恢复。应当指出的是，表 1.1 和表 1.3 中，1990 年的海绵钛产量有很大的不同，事实上，真正的原因是在独联体成立之后，真实产量数据才得以公开。在苏联时期，苏联的产量数据是根据西方专家估计得出的。实际结果证明，表 1.1 中的估计数据太低。这一解释由过去 10 年间 3 个独联体国家、日本和北美的实际海绵钛生产数据（见图 1.1）所证实。可以看出，在表 1.3 中，苏联 1990 年的产量是正确的，在那个时期，苏联实际的海绵钛产量接近其产能的 100%。在 1994 年的低谷（见图 1.1）之后，世界范围内海绵钛产量的增加主要是商用飞机销售量增长的结果。

表 1.3 海绵钛生产量^[1.15] (t)

年 份	美 国	日 本	英 国	苏联（独联体）	中 国	总 数
1990	30000	29000	5000	91000	2700	157700
1995	15000	26000	—	73000	2700	116700

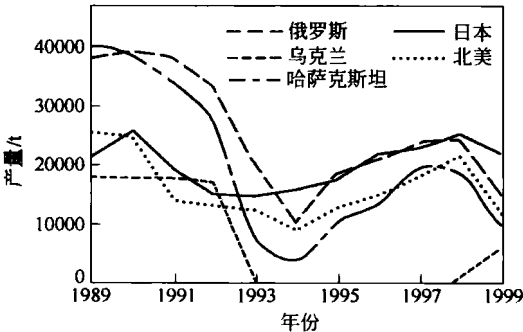


图 1.1 海绵钛生产量

（资料来源：《材料每月公告》2000 年 3 月号）