

钛及其合金 耐磨涂层与性能

丁龙先 王艳敏 编著



東北大學出版社
Northeastern University Press

钛及其合金耐磨涂层与性能

丁龙先 王艳敏 编著

中国版本图书馆CIP数据核字 (2006) 第 127993 号

东北大学出版社

地址：沈阳市和平区文化路3号巷11号

电话：024-8368567 (总机) 024-8368562 (办公室)
E-mail: neupress@neupress.com.cn

网址: <http://www.neupress.com.cn>

东北大学出版社

沈阳市和平区文化路3号巷11号

电话：024-8368567 (总机) 024-8368562 (办公室)

E-mail: neupress@neupress.com.cn

网址: <http://www.neupress.com.cn>

ISBN 7-81103-344-X

定价：25.00元

印数：0001-1000

出版日期：2006年12月

印刷日期：2006年12月

印数：0001-1000

印刷日期：2006年12月

印数：0001-1000

印刷日期：2006年12月

印数：0001-1000

印刷日期：2006年12月

印数：0001-1000

印刷日期：2006年12月

东北大学出版社

· 沈阳 ·

© 丁龙先 王艳敏 2006

图书在版编目 (CIP) 数据

钛及其合金耐磨涂层与性能 / 丁龙先, 王艳敏编著. —沈阳: 东北大学出版社, 2006.12

ISBN 7-81102-344-X

I. 钛… II. ①丁… ②王… III. ①钛—耐磨复层②钛合金—耐磨复层 IV. TG174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 157993 号

出 版 者: 东北大学出版社出版

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83680267 (社务室) 83687331 (市场部)

传真: 024—83680265 (办公室) 83687332 (出版部)

网址: <http://www.neupress.com>

E-mail: neuph@neupress.com

印 刷 者: 沈阳市政二公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 140mm×203mm

印 张: 6.25

字 数: 174 千字

出版时间: 2006 年 12 月第 1 版

印刷时间: 2006 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑: 牛连功 向 荣

责任校对: 张淑萍

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

定 价: 26.00 元

前 言

钛及其合金的工业应用始于 20 世纪 40 年代, 由于具有高的比强度、耐腐蚀和耐高温等优良的性能而被广泛应用于国民经济的各个领域。但其突出的问题是耐磨性能较差, 所以如何改善这一性能, 将钛及其合金的应用向更广泛的范围推广, 乃是近些年来科技工作者努力实现的目标。笔者近几年来从事钛及其合金表面涂层及涂层强度等方面的研究, 书中多数内容为近几年来的研究成果。

为了给从事钛及其合金表面处理及相关材料专业的科技工作者提供一部关于钛及其合金耐磨涂层, 尤其是厚的耐磨涂层的形成方法、涂层在形成过程中的冶金问题和涂层试样的力学性能方面的图书, 笔者经过整理、总结编著成此书。

笔者在博士毕业后就已经产生了撰写此书的想法。当时向合作研究者、日本广岛大学的中佐啓治郎教授(在攻读博士学位期间是笔者的指导老师)提出了这一想法, 他非常高兴, 并将他多年收集到的相关资料送给了我。与此同时, 书中涉及到的实验结果主要是笔者攻读博士学位期间在他的研究室完成的。其中部分内容还是由当时在读的本科生和硕士研究生完成的, 例如, 立山隆志参与了放电烧结陶瓷复合体覆盖层的研究, 李杰如参与了真空高频加

热熔覆的研究,井上大河参与了 Ti-Ni 合金-陶瓷复合体覆盖层的研究,栗田勉和信长祐辅参与了激光照射熔覆的研究等。笔者 2005 年 12 月回国后,得到了沈阳大学的大力支持。在笔者将这一想法与王艳敏提出后,她十分愿意编写钛及其合金的基础和一般的表面处理方法部分。

本书在简要介绍钛及其合金的基本知识基础上,阐述了钛及其合金的常见表面处理方法,着重介绍了热加工成形厚的耐磨涂层方法,涂层的力学性能和耐磨性能,涂层与基体之间的结合特性,尤其对以 Ti-Ni 合金为基弥散分布各种陶瓷颗粒的涂层与基体的结合性能和耐磨机理进行了系统的分析与讨论;对于出现的诸多实验现象,应用冶金学、力学等理论进行了详细的分析与讨论,力图反映钛及其合金表面处理方面的基础理论研究和材料加工制备方面的最新研究成果和进展。

本书的第二、三章由王艳敏撰写,其余各章均由笔者撰写,并由笔者进行了最后的统稿和修订。在编写过程中,加藤昌彦副教授也对本书的内容提出了许多建设性的意见和建议。在此一并表示感谢。

由于时间和参考资料的局限,书中的疏漏和不足在所难免,恳请各位同行提出批评和宝贵意见,我们将虚心接受并愿意与大家进行交流。

丁龙先

2006 年 11 月 23 日

目 录

前 言

第一章 金属钛的矿藏和冶炼	1
1.1 钛及其矿藏	1
1.2 钛矿石与四氯化钛	4
1.3 金属钛的还原	6
本章参考文献	9
第二章 金属钛及钛合金	10
2.1 概 述	10
2.2 工业纯钛	11
2.3 钛合金	15
2.4 合金元素对钛合金组织结构和性能的影响	26
2.5 钛合金的分类及其性能	30
本章参考文献	42
第三章 常见钛及其合金的表面处理	44
3.1 表面处理前的准备	44
3.2 金属表面处理的分类	48
3.3 钛及其合金的表面热处理	50
3.4 表面喷涂技术	53
3.5 电火花沉积表面处理	56
3.6 溅射沉积技术	58
本章参考文献	59

第四章 耐磨陶瓷复合体涂层	61
4.1 概 述	61
4.2 陶瓷复合体的烧结技术	63
4.3 陶瓷复合体的化学反应及其对烧结性能的影响	71
4.4 钛合金表面的陶瓷复合体覆盖层	78
本章参考文献	79
第五章 金属(金属间化合物)-陶瓷复合体熔覆	82
5.1 概 述	82
5.2 工业纯钛表面上金属(金属间化合物)-陶瓷复合体 熔覆方法	88
5.3 熔覆试样的表面状态与组分、熔覆方法的关系	92
5.4 熔覆层的金相组织	97
5.5 熔覆边界的稳定性与化学成分的关系	111
5.6 熔覆层与基体界面及其附近的化学成分分布	112
本章参考文献	119
第六章 TiNi 超弹性合金-陶瓷复合涂层	123
6.1 TiNi 超弹性合金基础	123
6.2 化学成分对 TiNi 合金相变温度点的影响	132
6.3 TiNi 合金-陶瓷复合体的制备	133
6.4 各种材料的微小压子实验	134
6.5 TiNi 合金-陶瓷复合体的金相组织	137
本章参考文献	142
第七章 涂层的力学性能	143
7.1 概 述	143
7.2 覆盖层单体力学性能	145

7.3 表面改质试样的力学性能	151
7.4 各种改质试样力学性能综合评述	172
本章参考文献	174
第八章 涂层的耐磨性能	176
8.1 概 述	176
8.2 耐磨试验方法	177
8.3 各种改质层的耐磨性能比较	179
8.4 超弹性合金耐磨机理	181
本章参考文献	184
第九章 涂层的内应力	185
9.1 内应力概述	185
9.2 多层试样热应力产生模型	187
9.3 表面改质层与基体界面的内应力及其对改质试样 性能的影响	189
本章参考文献	192

第一章 金属钛的矿藏和冶炼

1.1 钛及其矿藏

1.1.1 钛的性能与应用

纯钛是银白色的金属，它具有许多优良的性能。钛的密度为 4.54g/cm^3 ，比钢轻 43%，力学强度却与钢相差不多。即钛的比强度(抗拉强度/密度)高，是铝的 1.3 倍、钢的 1.5 倍，在金属结构材料中，钛的比强度是最高的。钛耐高温，熔点为 1941K。钛属于化学性质比较活泼的金属，加热时能与 O_2 ， N_2 ， H_2 ，S 和卤素等非金属作用。但在常温下，钛表面易生成一层极薄的致密的氧化物保护膜，可以抵抗强酸甚至王水的作用，表现出强的抗腐蚀性。液态钛几乎能溶解所有的金属，因此可以和多种金属形成合金。由钛合金制成的飞机比其他金属制成的同样重的飞机多载旅客 100 多人；制成的潜艇，既能抗海水腐蚀，又能抗深层压力，其下潜深度比不锈钢潜艇大 80%。同时，钛无磁性，不会被水雷发现，具有很好的反监测作用。

钛与人体接触无致敏、致癌、致畸变现象，可与骨组织、上皮、结缔组织很好地结合，因而是生物相容性最好的金属材料。因此，被广泛用于制造医疗器械，制造人造髋关节、膝关节，头盖骨，主动心瓣，骨骼固定夹。当新的肌肉纤维环包在这些“钛骨”上时，这些钛骨就开始维系着人体的正常活动。由于钛的热导率仅为金的 1/17，因此在牙科领域，钛嵌体、钛冠有保护牙髓组织免受冷热刺激的优点。

1.1.2 钛矿藏

钛在地壳中的含量约为 0.63%，位于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁和氢之后，居第 10 位。1974 年，钛矿的蕴藏量折合成 TiO_2 约为 16 亿吨^[1]。但由于不断有新的矿藏被发现，截至 2004 年，光是锐钛矿、钛铁矿和金红石三者之和就已达到了相当于 20 亿吨 TiO_2 的钛矿蕴藏量^[2]。钛矿石的种类较多(如表 1.1 所列)，目前实际生产中应用的主要为钛铁矿和金红石。图 1.1^[3]和图 1.2^[4]分别为钛铁矿和金红石的实物照片。美国地质调查局(U.S.Geological Survey)发布的资料表明，2003 年和 2004 年全世界的钛铁矿和金红石的产量总和分别约为 530 万吨和 520 万吨，而目前二者的可开采量和蕴藏量之总和分别为 7.2 亿吨和 14 亿吨，如表 1.2 和表 1.3 所列。目前世界上对钛矿的需求约 90% 是由钛铁矿提供的。2004 年美国钛矿的产值约为 5 亿美元。

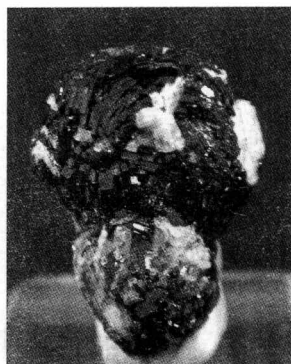


图 1.1 钛铁矿的实物照片

美国地质调查局(U.S.Geological Survey)发布的资料表明，2003 年和 2004 年全世界的钛铁矿和金红石的产量总和分别约为 530 万吨和 520 万吨，而目前二者的可开采量和蕴藏量之总和分别为 7.2 亿吨和 14 亿吨，如表 1.2 和表 1.3 所列。目前世界上对钛矿的需求约 90% 是由钛铁矿提供的。2004 年美国钛矿的产值约为 5 亿美元。

表 1.1

含有钛的矿物

矿物名称	对应的英文	化学式(组成)	TiO_2 质量分数/%	说 明
金红石	Rutile	TiO_2	100	赤褐色
板钛矿	Brookite	TiO_2	100	赤褐色
锐钛矿	Anatase	TiO_2	100	褐色
钛铁矿	Ilmenite	FeTiO_3	52.7	黑色，弱磁性
伪金红石	Pseudo Rutile	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	60	赤褐色
镁钛矿	Geikielite	MgTiO_3	66.3	褐黑色
钙钛矿	Perovskite	CaTiO_3	58.8	褐黑色
榍石	Sphene/Titanite	CaTiSiO_5	30.3	赤褐色
伪板钛矿	Pseudobrookite	Fe_2TiO_5	25.1	褐黑色
白钛石	Leucoxene			钛矿物的茶色变质物

我国的钛矿十分丰富,其中钛铁矿的蕴藏量居世界首位(参见表1.2)。其分布遍布于十多个省区。钒钛磁铁矿中的钛主要产于四川攀枝花地区。金红石矿主要产于湖北、河南、山西等地。钛铁矿砂矿主要产于海南、云南、广东、广西等地。

表 1.2 世界各国钛铁矿的产量、可开采量和蕴藏量

国家名称	产量/万吨		可开采量/万吨	蕴藏量/万吨
	2003 年	2004 年		
美国	30	30	600	5 900
澳大利亚	109	117	20 000	25 000
巴西	8.2	8.2	1 200	1 200
加拿大	76.5	72	3 100	3 600
中国	40	41	20 000	35 000
印度	27	25	8 500	21 000
挪威	36	35	3 700	6 000
南非	108	113	6 300	22 000
乌克兰	29	29	590	1 300
越南	9.1	9	2 100	7 800
其他国家	9.7	10	240	590
合 计	482.5	489.2	66 330	129 300

表 1.3 世界各国金红石的产量、可开采量和蕴藏量

国家名称	产量/万吨		可开采量/万吨	蕴藏量/万吨
	2003 年	2004 年		
美国	—	—	40	180
澳大利亚	16.4	16	2 200	3 400
巴西	0.2	0.2	350	350
印度	1.7	1.5	740	2 000
南非	14.3	15.2	830	2 400
乌克兰	5.7	6.7	250	250
其他国家	—	—	950	4 500
合 计	38.3	39.6	5 360	13 080

注: 1. 表中数据均折合成了 TiO_2 的含量;

2. 包含在钛铁矿之中。

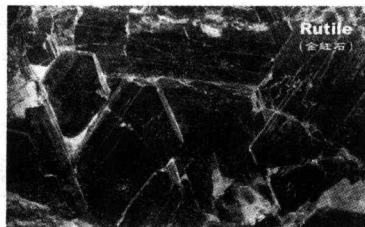


图 1.2 金红石的实物照片

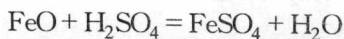
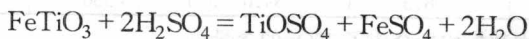
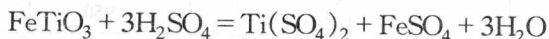
1.2 钛矿石与四氯化钛

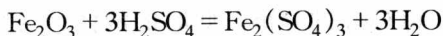
由上述钛的矿藏可知，自然界中的钛均是以钛的氧化物形式存在。然而金属钛却不是由钛的氧化物直接还原而来的。现在的各种冶炼钛的方法中都是采用一种所谓的四氯化钛(TiCl_4)过渡相的还原进行的。于是，作为一种预处理，钛矿首先要进行氯化。用于氯化的原矿石，如果是 TiO_2 含量很高的金红石等当然是最理想的。但从表 1.2 和表 1.3 可知，由于金红石的蕴藏量较少，其价格和货源都将是制约其应用的重要因素。所以，目前在实际生产中主要采用资源丰富的钛铁矿作为冶炼钛的原料。钛铁矿中的 TiO_2 质量分数只有 50% 多一点，所以在氯化之前要进行如下的浓缩处理。

1.2.1 钛矿石的预处理

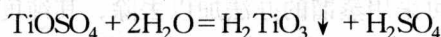
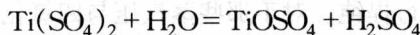
钛铁矿的浓缩处理方法很多，但基本上都是采用某种反应物质将钛铁矿中的铁分去除。下面介绍用硫酸分解钛铁矿的方法浓缩二氧化钛。

用浓硫酸处理磨碎的钛铁矿(精矿)，发生如下反应：

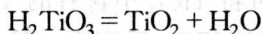




为了除去杂质 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，加入铁屑，使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，然后将溶液冷却至 273K 以下，使得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (绿矾) 作为副产品结晶析出。 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 TiOSO_4 水解析出白色的偏钛酸沉淀，反应为：



煅烧偏钛酸即制得 TiO_2 ，反应为：

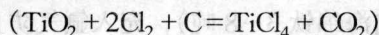
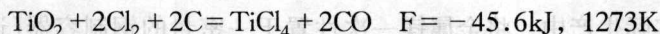


从以上结果可见，采用硫酸分解钛铁矿不仅可以获得纯二氧化钛，而且作为反应物的硫酸还可以回收再利用。

早期的浓缩二氧化钛是采用电解的方法，即在电解炉中用炭将铁还原成生铁，而钛分富集在炉渣之中达到浓缩二氧化钛的目的。但该法的缺点是不可避免地混入 Mg 和 Ca 等杂质，以及电力消耗过大。

1.2.2 钛矿石的氯化

为了获得冶炼金属钛的过渡相 TiCl_4 (熔点约为 250K，沸点约为 409K)，一般是将金红石或人造金红石与炭一起进行氯化，其反应如下：



一般采用流动氯化炉进行氯化，即将粉末状的金红石和焙烧焦炭放入一纵型反应炉里，然后从炉底吹入氯气，此时温度约为 1273K。原料中的杂质，有的以气体形式与生成的反应产物 TiCl_4 ，CO， CO_2 一起从反应炉的炉顶排出；有的未被氯化的，残留于反应炉内。排出的气体反应产物经冷凝器冷却到室温后，包括 TiCl_4 在内的氯化物 (如 FeCl_3 ， AlCl_3 ， MnCl_2 和少量的 VOCl_3) 凝聚成液

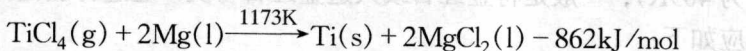
体,从而实现与 CO 和 CO₂ 的分离。此时的液体称为粗制四氯化钛。

1.2.3 TiCl₄ 的提纯

经过上述工艺获得的液体四氯化钛,由于含有其他金属的氯化物,需要对其进行提纯。对于那些蒸汽压与四氯化钛的蒸汽压相差较大的物质,可采用蒸馏的办法加以去除,其纯度可达到 99.98% 以上^[5]。但 VOCl₃ 的沸点与 TiCl₄ 的相近,上述的蒸馏法并不适用。实际生产中,采用 H₂S 可将 TiCl₄ 中含有的 VOCl₃ 部分还原。此外,加入铜粉或矿物油,与 VOCl₃ 反应而去除之。另外,及时地将蒸馏室内的固体氯化物残渣清除,以及蒸馏室内部采用氦气保护等不失为提高 TiCl₄ 纯度的有效途径。

1.3 金属钛的还原

自 20 世纪 40 年代后期可劳尔(Kroll)法(用金属镁还原四氯化钛,该法的工艺流程如图 1.3 所示)用于金属钛的工业生产以来,虽然先后有汉特(Hunter)法(用金属钠还原四氯化钛)和电解法等被采用,但现在仍以可劳尔法为主。此法是将四氯化钛在约 1173K 的温度下,与液态镁反应:



实际生产中,将金属镁一次性置于一密封的钢制容器(还原反应器)中(一般每一批次可产出海绵钛 3~8 吨),充入氩气防止高温时金属(镁或钛)的氧化。将反应器加热至约 1173K,其中的金属镁同时被加热并熔化成液体。精制的液体反应物四氯化钛从反应器的上部滴入并迅速气化后,与反应器中的液体金属镁液面上的 Mg 反应生成固体钛和液体 MgCl₂。其中, MgCl₂ 由于密度大,沉于底部并不断地将其排出;生成的固体钛以树枝状的多孔状与副产品 MgCl₂ 及少量的 Mg 沉积于反应器的侧壁和底部(此即为海绵钛)。

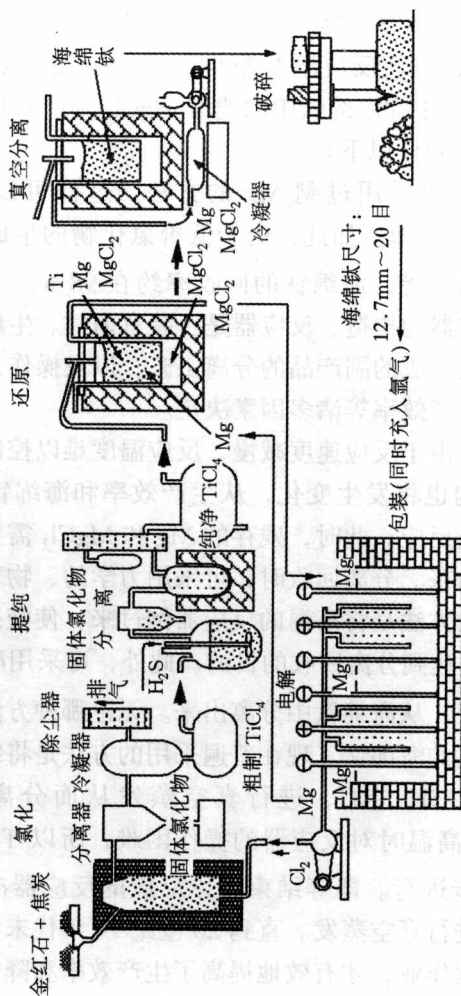


图 1.3 可劳尔法生产金属钛的工艺流程示意图

由于上述反应为放热反应, 所以, 为了防止反应器内的温度在短时间内急剧升高(其结果将引起 Mg 的沸腾和海绵钛的标称密度变化等现象, 严重的将造成海绵钛从反应器中取出困难), 必须适当控制 TiCl_4 的滴入量, 以使反应温度控制在 $1173 \sim 1233\text{K}$ (如果采用浸脱(Leaching)工艺去除海绵钛中的残留 MgCl_2 副产品和残留 Mg, 该温度应控制在 1173K 以下)。

反应过程中一般采用过剩 Mg 的方法, 这样可以使送入的 TiCl_4 得到充分反应。即便如此, 由于低价氯化物的生成和海绵钛在反应器壁上的黏附等, 海绵钛的回收率约在 98%, 主要由各个批次的大小、反应器的构造、反应器是否装有内衬、生成的海绵钛的处理工艺、反应生成的副产品的分离工艺, 以及操作工的操作手法、作业时间和生产效率等诸多因素决定。

在反应后期, 由于反应速度减慢, 反应温度难以控制, 生成的海绵钛的微观结构也将发生变化, 从生产效率和海绵钛的结构考虑, 应该适时终止反应。此时, 残存的 Mg 和 MgCl_2 需要从海绵钛孔洞中分离回收出来。分离回收时, 可采用力学的、物理的或化学的方法。最基本的方法是将高温的反应器倒过来, 使液态的 Mg 和 MgCl_2 流淌出来而达到分离回收的目的。此外, 可采用酸浸脱的方法, 将 Mg 和 MgCl_2 从海绵钛中分离出来。无论哪种方法, 都难以获得高质量高纯度的海绵钛。现在普遍采用的方法是将结束反应的反应器加热到 1273K 左右, 进行真空蒸发从而分离出 Mg 和 MgCl_2 。最初由于高温时对反应器的操作困难, 所以 TiCl_4 的还原和真空蒸发分两步进行。即等结束还原反应的反应器冷却下来之后, 再重新加热进行真空蒸发。直到 20 世纪 70 年代末期, 实现了还原与分离的连续作业, 才有效地提高了生产效率和降低了能源消耗。此外, 可一次产出重达 10 吨的海绵钛的不锈钢反应器投入了使用, 实现了海绵钛的高纯化^[5]。

近年来, 由于航空发动机用材料要求有低含量的 Fe, Ni, Cr

的钛材, 为了避免因不锈钢反应器而引起的 Ni 和 Cr 的污染, 采用了不锈钢反应器内衬一个碳钢囊。此外, 为了适应电子工业的需要(一般要求 99.999% 的纯度), 首先从原材料的选择入手, 在蒸馏、还原、破碎等各个环节上仔细地去除杂质和防止污染, 现在已提炼出了纯度高达 99.995%~99.999% 的纯钛^[5]。

本章参考文献

- [1] 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, ら. 金属チタンとその応用[M], 東京: 日刊工業新聞社, 1983: 3.
- [2] U.S.Geological Survey. Mineral Commodity Summaries[EB/OL]. 2005-01-06. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2005/mcs2005.pdf>.
- [3] Fabre Minerals[DB/OL]. 1996-2006. http://www.fabreminerals.com/LargePhoto.php?FILE=specimens/s_images35/TL26.jpg&CODE=TL26&NAME=Ilmenite.
- [4] 郭克毅, 周正. 矿物珍品, 北京: 地质出版社, 1996.
- [5] 草道英武, ら. 日本チタン産業とその新技術[M], 東京: AGNE 技術中心, 1996.

項目	単位	値	単位	値	項目	単位	値
純度	%	99.995	純度	%	99.999	純度	%
密度	g/cm ³	4.54	密度	g/cm ³	4.54	密度	g/cm ³
熔点	°C	1668	熔点	°C	1668	熔点	°C
沸点	°C	2550	沸点	°C	2550	沸点	°C
硬度	莫氏	6.5	硬度	莫氏	6.5	硬度	莫氏
晶系		四方晶系	晶系		四方晶系	晶系	
晶形		板状、柱状	晶形		板状、柱状	晶形	
解理		完全	解理		完全	解理	
断口		贝壳状	断口		贝壳状	断口	
光泽		金属光泽	光泽		金属光泽	光泽	
颜色		银白色	颜色		银白色	颜色	
条痕		银白色	条痕		银白色	条痕	
比重		4.54	比重		4.54	比重	