

轻 合 金 丛 书

钛合金及应用

张喜燕 赵永庆 白晨光 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

轻合金丛书

钛合金及应用

张喜燕 赵永庆 白晨光 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

钛合金及应用/张喜燕, 赵永庆, 白晨光编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 3

(轻合金丛书)

ISBN 7-5025-6673-2

I. 钛… II. ①张…②赵…③白… III. 钛合金
IV. TG146. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 012227 号

轻合金丛书

钛合金及应用

张喜燕 赵永庆 白晨光 编著

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 韩庆利

责任校对: 顾淑云 周梦华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 364 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6673-2/TB·117

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内容提要

钛合金在武器装备、航空航天领域和国防工业采用的工程材料中占有极为重要的地位，在化工工业、日常生活领域等方面也有其独特的应用。本书系统地介绍了钛及钛合金的冶炼、生产、制造、加工热处理技术，钛合金新材料及其性能，以及钛合金在航空航天、化工工业、日常生活领域等方面的实际应用，并对我国钛工业，钛合金新材料、新工艺的发展前景进行了评述。在编写过程中，特别注重介绍钛合金的基础理论研究、加工制造技术的最新进展和成果。

本书可供从事钛及钛合金材料研发、生产及应用的工程技术人员使用，也可作为高等院校材料科学与工程专业学生的教学参考书。

《轻合金丛书》编委会

主 任：曾苏民
常务副主任：潘复生
副 主 任：丁文江 史文芳 韩恩厚
 赵永庆 熊柏青 谢建新
秘 书 长：张 津
委 员：丁培道 刘 庆 刘 兵
 刘 正 罗承萍 龙思远
 李焕喜 黄少东 孙东立
 王渠东 易丹青 章宗和
 张喜燕

序

铝、镁、钛等金属的密度小，分别为 2.78g/cm^3 、 1.74g/cm^3 和 4.52g/cm^3 ，通常被称为轻金属，其相应的铝合金、镁合金、钛合金则称为轻合金。铝合金导热性好、易于成形、价格较低，已经在航空航天、交通运输、轻工建材、通讯、电子等部门获得了广泛的应用，2003 年世界及我国铝产量已分别达到 3235 万吨和 540 万吨。镁合金具有比强度高、比刚度大，阻尼性、切削加工性、导热性好，电磁屏蔽能力强等优点，在交通、通讯、电子和航空航天等领域的应用前景十分广泛，2003 年世界和我国原镁产量已分别达到 51 万吨和 34 万吨，且以每年 20% 的速度迅速增长。钛合金耐蚀性好、耐热性高，比刚度、比强度高，是航天航空、石油化工、生物医学等领域的重要材料，在尖端科学和高技术方面发挥着重要作用。2003 年世界和我国的海绵钛产量分别达到 6 万多吨和 6000 多吨。

轻合金所具有的特殊优异性能和发展潜力促使世界各国越来越重视对轻合金材料的研究开发与推广应用。除了继续系统深入开展铝合金、钛合金材料的研究与产业化发展外，近年来世界各国还投入了大量人力物力加快镁及镁合金材料的研究开发和产业化推进，突破了一批关键技术，扩大了镁合金材料的应用范围，发展势头十分强劲。我国近年来轻合金材料的发展令人瞩目，除了原材料生产持续高速增长以外，轻合金材料的基础研究、加工制造和应用水平也逐年提高，特别是在镁产业发展方面，我国已成为世界上最大的原镁生产和出口国，镁合金材料的产业化发展与推广应用也取得显著成效，国家科技部倡导和力推的我国镁资源优势向经济优势的转化正顺利进行。

由于轻合金材料近年来发展非常迅速，在冶炼、加工、回收、应用和制造装备等多方面的重要研究进展，取得了大量的产业化成果；在轻金属的资源开发利用、轻合金产品的产量与工业规模、发展重点等方面也都有了很大的变化。而且，从事轻金属及合金材料的研究开发和产业化的从业

人员数量也增长迅速。因此，特别需要出版一套图书介绍和反映轻合金材料的新进展和新应用。《轻合金丛书》的作者都是国内轻合金行业内很有成就的专家和学者。他们根据轻合金材料产业发展的需要，编写了这套系统、完整、规范的介绍现代轻合金材料的工程技术丛书。该丛书包括《镁合金及应用》、《钛合金及应用》、《铝合金及应用》、《铝箔材料》、《镁合金表面处理技术》、《高强度变形镁合金》（预计于2006年出版）、《轻合金材料新进展》（预计于2006年出版），全面总结介绍了轻合金资源状况、冶炼工艺、材料设计、加工制造和应用技术等基础知识，收集汇编了近年来轻合金材料的新工艺、新产品和发展动态等技术资料，并结合作者自己的科研成果和体会，探讨了轻合金材料产业的技术与行业发展趋势。其中，《镁合金及应用》、《钛合金及应用》和《铝合金及应用》三本书以介绍镁合金、钛合金和铝合金的基本理论、基本原理、基本工艺和重要应用为主；《铝箔材料》、《镁合金表面处理技术》、《高强度变形镁合金》和《轻合金材料新进展》四本书重点介绍最近几年的研究成果和研究进展。本丛书对从事轻合金材料研究开发及产业化的科研院所、高等院校、厂矿企业的科研与工程技术人员、在校材料及相关专业的学生有重要参考价值，对机械、能源、交通、通讯、电子、建筑等行业的相关从业人员也有一定的帮助。相信该丛书的出版发行对我国轻合金材料的研究开发和产业化发展将起到积极的促进和推动作用。

曾民

2004.5.13

前 言

自 20 世纪 50 年代以来, 钛及钛合金的发展已经历半个多世纪的历程, 钛合金的种类已从 1954 年的 Ti-6Al-4V 合金发展到数百种, 我国列入国家标准的钛及钛合金牌号就达 24 种, 尤其在高强钛合金、 Ti_3Al 金属间化合物、钛基和 TiAl 基复合材料及其相关的高新技术研究和应用方面取得了长足发展。然而, 钛合金的研究应用虽然开展得十分广泛, 这方面的专门著作却有限, 研究结果、性能数据仅散见于资料文献或部分标准手册中, 关于制造加工过程中的合金材料结构演变以及性能机理等方面的问题更少有著述。本书编写的目的在于为从事钛合金以及相关材料专业的工作者提供一本较为系统的有关钛合金基础理论、制造工艺、合金种类及性能、产品应用等方面知识的图书, 既比较实用, 也兼顾学术性。因此, 本书全面地介绍了钛及钛合金的冶炼、生产、制造、加工热处理技术, 钛合金新材料及其性能, 以及钛合金在航空航天、化学工业、日常生活领域等方面的实际应用, 并对我国钛工业、钛合金新材料、新工艺的发展前景进行了评述。在编写过程中, 特别注重钛合金及组织结构和性能之间的关系、合金化原理、加工热处理过程中材料结构演变行为和机理, 并力图反映钛合金的基础理论研究、材料制备加工技术方面的最新成果和进展。

本书除第 1 章由白晨光撰写外, 其余各章分别由张喜燕、贾冲、周世杰和赵永庆撰写, 并由张喜燕和赵永庆进行了最后统稿和修订。需要指出的是, 由于作者的侧重点所致, 各章节论述繁简也不尽相同, 是否妥当, 尚待商榷。另外, 限于时间和资料收集阅读等原因, 疏漏之处在所难免, 诚恳欢迎批评指正, 以待有机会再版时修正。

在本书撰写过程中参考了大量文献资料, 但各章后面所附参考文献仅为其中部分资料, 在此对本书引用的所有参考资料的作者表示衷心感谢。

张喜燕谨识

2004 年 12 月 7 日

目 录

第 1 章 钛资源及钛产品的冶炼生产	1
1.1 钛资源的分布及特点	1
1.2 富钛料的生产	3
1.2.1 电炉熔炼法	5
1.2.2 酸浸法	6
1.2.3 还原锈蚀法	7
1.2.4 选择氯化法	7
1.3 钛白粉的生产	9
1.3.1 概述	9
1.3.2 钛白粉的生产方法	9
1.4 海绵钛的生产	12
1.4.1 镁热还原法 (Kroll 法) 制取海绵钛	13
1.4.2 TiCl_4 电解法制取海绵钛	15
1.4.3 TiO_2 电解还原制取海绵钛	16
参考文献	19

第 2 章 工业纯钛	21
2.1 钛的基本性质	21
2.1.1 物理性质	21
2.1.2 力学性能	22
2.1.3 化学性能	23
2.2 杂质元素对钛性能的影响	24
2.3 钛的组织与结构特征	29
2.4 钛的加工变形性能	30
2.4.1 纯钛的变形特点	30
2.4.2 纯钛材的冲压成形	33
2.5 工业纯钛的其他处理工艺	34
2.5.1 工业纯钛的焊接	34
2.5.2 表面化学处理	35

2.5.3 钛的表面加工强化	39
2.5.4 耐腐蚀性表面处理	42
2.6 工业纯钛的牌号、性能及用途	43
参考文献	45

第3章 钛合金及合金化原理	49
3.1 钛合金相图类型及合金元素分类	49
3.1.1 钛合金二元相图	49
3.1.2 合金元素及其作用	53
3.1.3 常用合金元素	62
3.2 合金元素对钛合金组织结构和性能的影响	63
3.3 钛合金的分类及牌号	67
3.3.1 钛合金的分类	67
3.3.2 钛合金的牌号	77
参考文献	80

第4章 钛合金的相变及热处理	81
4.1 同素异晶转变	81
4.2 β 相在冷却时的转变	86
4.2.1 β 相在快冷过程中的转变	86
4.2.2 β 相在慢冷时的转变	90
4.2.3 钛合金的亚稳相图	91
4.3 β 相共析转变及等温转变	93
4.3.1 共析转变	93
4.3.2 等温转变	94
4.4 时效过程中亚稳定相的分解	96
4.4.1 马氏体的分解过程	96
4.4.2 ω 相的分解	97
4.4.3 亚稳 β 相的分解	98
4.5 钛合金的热处理及其对性能的影响	99
4.5.1 钛合金热处理基础	99
4.5.2 钛合金热处理特点	100
4.5.3 钛合金热处理的种类	102

参考文献	120
<hr/>	
第 5 章 钛合金的高温性能	123
5.1 金属高温蠕变现象	123
5.2 钛合金高温变形时的微结构演变	126
5.3 钛合金的高温性能及影响因素	132
5.4 我国高温钛合金的研究进展	145
5.4.1 520℃和 550℃用高温钛合金	147
5.4.2 600℃和 650℃用高温钛合金	148
5.4.3 更高温度下的钛合金	149
参考文献	151
<hr/>	
第 6 章 钛及钛合金的加工和制品生产	155
6.1 钛及钛合金铸锭的制备	155
6.1.1 钛及钛合金铸锭的一般要求	155
6.1.2 钛及钛合金铸锭熔炼方法	156
6.1.3 钛及钛合金铸锭制备过程中的问题	159
6.2 钛及钛合金的铸造	161
6.2.1 造型材料	161
6.2.2 熔炼铸造方法	163
6.2.3 铸造后工序	166
6.2.4 钛铸件的显微组织与力学性能	167
6.2.5 钛及钛合金的铸造性能	168
6.3 钛及钛合金的锻造	175
6.3.1 锻造工艺对钛合金组织性能的影响	176
6.3.2 钛合金的锻造工艺特点	180
6.3.3 钛合金锻造的分类	181
6.3.4 锻造工艺过程中相关问题	186
6.4 钛合金的连接	190
6.4.1 钛合金焊接的特点和分类	191
6.4.2 材料	192
6.4.3 惰性气体保护焊	194
6.4.4 其他焊接工艺	198
6.4.5 焊接冶金的研究	203
参考文献	207

第 7 章 粉末冶金钛及钛合金复合材料	209
7.1 粉末冶金钛	209
7.1.1 钛粉的制备方法	209
7.1.2 钛粉末冶金制品的制备方法	212
7.1.3 钛粉末冶金制品力学性能的提高途径	215
7.1.4 钛粉末冶金制品的应用	217
7.2 钛基复合材料	218
7.2.1 钛基复合材料基体和增强剂的选择	219
7.2.2 钛基复合材料的制备	224
7.2.3 钛基复合材料的应用	231
参考文献	232

第 8 章 钛及钛合金的腐蚀性能	235
8.1 工业纯钛的腐蚀性能及影响因素	235
8.1.1 工业纯钛耐蚀原理	235
8.1.2 钛的耐腐蚀性能	237
8.1.3 影响钛耐蚀性的因素	243
8.2 钛及钛合金的腐蚀形态	247
8.2.1 缝隙腐蚀	247
8.2.2 点蚀	253
8.2.3 应力腐蚀	255
8.2.4 电偶腐蚀 (接触腐蚀)	262
8.2.5 吸氢和氢脆	262
8.2.6 高温腐蚀	272
8.2.7 着火和爆炸	272
8.2.8 磨损腐蚀	273
8.3 耐蚀钛合金	273
8.3.1 开发耐蚀钛合金的途径	273
8.3.2 耐蚀钛合金种类	278
参考文献	284

第 9 章 钛合金的应用	287
9.1 航空航天及军事上的应用	289
9.1.1 航空航天	289

9.1.2	军事用途	293
9.2	化工、汽车及能源等工业上的应用	296
9.3	日常生活领域中的应用	298
9.3.1	体育器械	298
9.3.2	医疗器械与人工器官	299
9.3.3	照相器材	301
9.3.4	其他日常生活用途	302
9.4	钛合金的发展展望	302
9.4.1	发展趋势	302
9.4.2	发展展望	303
	参考文献	305

第 1 章

钛资源及钛产品的冶炼生产

1.1 钛资源的分布及特点

金属元素钛在地壳里的分布范围比较广泛,据推算和估计,其含量是地壳质量的 4%还要多一点,世界储量约 34 亿吨,在所有元素中含量居第 10 位(氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁、氢、钛)。一般说来,由于钛与氧的结合能力比较强,在自然界很难发现钛的单质,其赋存状态主要是氧化物。目前已发现含钛矿物有 100 多种,除金红石外,还有白钛矿、钛铁矿、钙钛矿等。金红石实际上就是较纯的二氧化钛,一般含二氧化钛在 95%以上,是提炼钛的重要矿物原料,但在地壳中储量较少。白钛矿含二氧化钛 70%~92%,而钛铁矿、钙钛矿含二氧化钛较低,一般为 35%~52%。钛铁矿、钙钛矿虽然含二氧化钛量较少,但其储量非常大,是生产金属钛和钛白粉的主要原料来源。

提取金属钛的主要原料含钛矿石,根据其形成的过程,主要分为岩矿和砂矿两大类,岩矿是原生矿,结构比较致密,储量相对较大,但多是复合共生矿,所以钛矿物的品位较低,提取难度较大;砂矿属于次生矿,结构比较疏松,由于经过多年的风化和水流的冲刷,矿物相对富集,品位较高。从分布状态来说,前者主要出现在北半球,如中国、美国、加拿大、俄罗斯等国家,后者主要出现在南半球,如澳大利亚、新西兰、肯尼亚、莫桑比克、印度等国家。

公开发表的有关钛资源分布的数据,有较大的差异。国内最新资料中提供的数据见表 1-1^[1]。2004 年 1 月美国地质矿产部公布的世界主要钛资源国家储量见表 1-2^[2]。

表 1-1 钛资源分布 (按 TiO₂ 计) /10³t

地区	储 量			储量基准		
	钛铁矿	金红石与锐钛矿	小计	钛铁矿与白钛石	金红石与锐钛矿	小计
北美	22675	907	23582	72560	1541.9	74374
南美	1088.4	36280	37187	1269.8	5079.2	50792
欧洲	33559	1451.2	35373	47164	4535	51699

续表

地区	储 量			储量基准		
	钛铁矿	金红石与锐钛矿	小计	钛铁矿与白钛石	金红石与锐钛矿	小计
非洲	30838	4625.7	35373	37187	5442	42629
亚洲	41722	4535	46257	60769	5260.6	66211
澳洲	13605	4807.1	18140	15419	5442	20861
合计	145120	52606	199540	235820	72560	308380

表 1-2 世界主要钛资源国家的储量 (按 TiO₂ 计) /10³t

国家	储 量		储量基准	
	钛铁矿	金红石	钛铁矿	金红石
美国	6000	400	59000	1800
澳大利亚	200000	22000	250000	3400
加拿大	31000	—	36000	—
印度	30000	6600	38000	7700
挪威	40000	—	40000	—
南非	63000	8300	220000	24000
乌克兰	5900	2500	13000	2500
其他国家	49000	8000	84000	17000
合计	420000	48000	740000	87000

我国的钛资源也比较丰富, 岩矿和砂矿均存在, 按地区分布和几种典型的钛精矿成分分别见表 1-3 和表 1-4^[1]。

表 1-3 我国钛资源按地区分布/%

地 区	金红石总储量	钛铁矿总储量	原生钛铁矿总储量(按 TiO ₂ 计)
华北	18.01		2.69
东北		0.06	0.12
华东	2.92	3.27	0.03
中南	78.09	81.37	0.23
西南		14.40	96.49
西北	0.98	0.90	0.44

表 1-4 国内几种典型的钛精矿化学成分 (质量分数) /%

产地及类型	TiO ₂	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S	P
广西氧化砂矿	58.68	25.05	7.10	27.88	0.1	0.11	0.73	1.09	1.05			0.01	0.034
两广砂矿 A 级	51.31	36.00	38.03	9.22	0.10	0.10	0.80	0.76	1.32		0.006	0.016	3.11
两广砂矿 B 级	49.03	35.60	36.03	10.71	1.00	0.10	0.50	1.13	2.23			0.01	0.016
攀枝花矿	47.48	30.83	33.01	7.36	1.09	4.48	2.57	1.16	0.73	0.07	0.0016	0.3	0.01
承德大庙矿	46.67	35.01	40.02	5.29	0.79	1.51	1.64	1.20	0.82	0.14	0.024	0.3	0.06
云南富民砂矿	49.88	34.80	20.11	27.40	0.22	2.21	0.86	0.30	0.70	0.28	0.01	0.02	0.005

需要特别指出的是,我国攀枝花-西昌地区蕴藏着极为丰富的钒钛磁铁矿,其以红格矿为中心,南有攀枝花铁矿,北有白马矿和太和矿,南北长约300km,储量达100亿吨^[3]。攀西地区的钒钛磁铁矿是一种以Fe、V、Ti为主,并伴有少量Cr、Ni、Co、Ga、Sc及Pt族等多种可综合利用元素的复合共生矿资源。其中含有90多种矿物,主要是铁、钛、钨的氧化物和各种硅酸盐类矿物,还有少量的硫、砷化物,磷酸盐矿物等。非金属矿物主要有橄榄石、钛普通辉石、斜长石、钛普通角闪石、黑云母、磷灰石等;金属矿物主要有钛磁铁矿-钨钛磁铁矿-钨钨磁铁矿(统称钨磁铁矿)、钛铁矿、镁铝尖晶石-镁铁尖晶石-铁尖晶石系列、磁黄铁矿、黄铁矿以及少量黄铜矿、方黄铜矿、墨铜矿、毒砂、哈帕莱矿、镍黄铁矿和钴镍黄铁矿、紫硫镍矿和钴紫硫镍矿、硫钴矿和硫镍钴矿、辉钴矿和辉镍钴矿、针镍矿、砷镍矿和红砷镍矿、方钴矿、砷铂矿和硫钨矿等^[4]。开发和合理利用攀枝花钒钛磁铁矿,对于发展我国的钛工业具有重要的现实意义。

1.2 富钛料的生产

钛的产品主要是两类:第一类是海绵钛,它可以进一步加工制备各类钛材;第二类是钛白粉,它可以广泛应用在涂料、油漆等化工行业中。随着金红石和高品位钛铁矿的大量开采和使用,其资源已逐渐枯竭,而社会对钛产品的需求量有增无减,这样迫使人们不得不去利用中、低品位含钛矿物。由于含钛矿物(包括经过选矿获得的钛精矿), TiO_2 含量仍然较低,含有大量脉石、含铁矿物等杂质成分,直接进入后续工艺必然会加大其他原料消耗,增加生产成本,并且会增大后续分离、净化和处理副产物工序的负担,无法适应现行的钛白粉和海绵钛的生产工艺。因此,生产中通常需要将含钛矿物作进一步的富集处理。富钛料就是指钛铁矿等钛精矿经过富集处理后获得的含钛品位较高的物料,其 TiO_2 含量一般大于85%(质量分数)。富钛料主要包括人造金红石和高钛渣。

钛铁矿一般成分复杂,理论分子式为 FeTiO_3 ,它实际上是 FeO-TiO_2 组成的固溶体,属于一般的刚玉结构。在与某种试剂作用时,由于铁的氧化物比钛的氧化物更活泼,更容易与试剂反应而被去除,而钛的氧化物比较稳定,往往被富集在残渣中。这是富钛料生产的基本理论依据。

长期以来,世界各国均在不懈地研究、生产富钛料。各国根据不同的原料条件和环境条件,不断地研制出来了各种各样的生产富钛料的新工艺^[5~10],概括起来富钛料生产所有可能途径^[11]如图1-1所示。这些方法大致可以分为

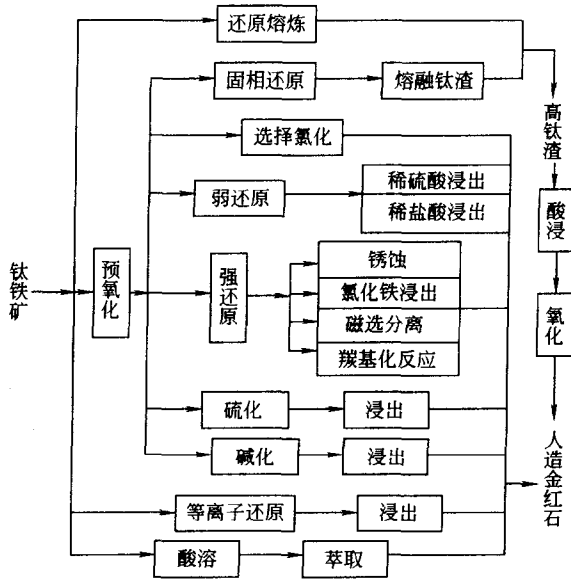


图 1-1 富钛料生产的各种途径^[1]

以火法为主（以下简称干法）和以湿法为主（以下简称湿法）两大类，干法多见于岩矿，湿法多见于砂矿，前者比较成熟，后者仍在不断完善中。其中，干法包括电炉熔炼法、选择氯化法、等离子法等；湿法包括各种各样的酸、碱浸出法。目前获得广泛应用的工业方法有电炉熔炼法、酸浸法、还原锈蚀法和选择氯化法。电炉熔炼法制取的产品为钛渣，而其他方法制取的产品为人造金红石。

由图 1-1 可见，用含钛矿石无论生产高钛渣还是生产人造金红石，有必要对钛铁矿进行预氧化处理，即用氧气或空气预先将钛铁矿中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，这样有利于提高钛铁矿的还原性。最典型的钛铁矿预氧化处理是盐酸浸出法生产人造金红石中所采用的氧化焙烧。它是将钛铁精矿放在高于 $800^{\circ}C$ 的氧化气氛中使用二级沸腾床或回转窑进行焙烧。结果发现： Fe^{2+} 基本上转化为 Fe^{3+} ，生成铁板钛矿和金红石。经预氧化的钛铁精矿（尤其是含 Fe^{2+} 量较高的钛铁精矿）较未经预氧化的易还原，特别是在较低的温度 ($<1100^{\circ}C$) 下，它们的还原速度相差较大；但在较高的还原温度 ($>1150^{\circ}C$) 下，它们的还原速度相近。经预氧化焙烧还能改善钛铁矿的还原焙烧性能，即使采用较高的还原温度，也不易发生烧结，在强还原过程中这种现象尤为明显；另外，钛铁矿经预氧化焙烧还能极大地提高矿物在浸出过程中的化学活性。因此，含 Fe^{2+} 量较高的钛铁矿在还原焙烧前常设立预氧化处理工序。