

# 钛合金低成本化技术的研究与发展

辛社伟<sup>1</sup>, 刘向宏<sup>2</sup>, 张思远<sup>1</sup>, 周伟<sup>1</sup>, 李倩<sup>1</sup>, 郭荻子<sup>1</sup>, 郭萍<sup>1</sup>, 张平祥<sup>1,2</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

**摘要:** 钛合金因具有密度小、比强度高、耐腐蚀、可焊接等性能特点, 广泛应用于航空航天、舰船、兵器、核工业等重要的工业领域。但是钛合金的高成本限制了其进一步推广和大规模应用, 是目前钛合金总体用量不高的核心原因。本文从原材料、合金制备技术、钛产业链单位协作等 3 个方面对钛合金低成本化技术研究与发展进行了归纳和评述, 在此基础上, 提出了未来低成本钛合金发展的趋势和建议。

**关键词:** 钛合金; 低成本; 应用

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-3971-10

钛合金因具有密度小、比强度高、耐腐蚀、可焊接等性能优点, 广泛应用于航空航天、舰船、兵器、核工业等重要的工业领域。军工行业对材料不断提高的应用需求推动了钛合金技术的革新和进步, 特别是航空工业, 是高端钛合金制备技术发展的源动力。由于不断追求合金的高性能, 导致合金成分越来越复杂, 由早期的三元四元合金, 发展到现在的五元以上, 甚至达到了十元<sup>[1-2]</sup>。为了追求高的强韧性匹配, 难熔 $\beta$ 稳定元素含量也越来越高, 并在传统锻造工艺基础上发展出了“近 $\beta$ ”<sup>[3]</sup>、“准 $\beta$ ”<sup>[4]</sup>等对参数有苛刻要求的锻造工艺。毫无疑问, 这些对成分和工艺的极致追求, 提高了合金的性能, 但也推高了合金的原料和制备成本, 使得钛合金价格居高不下, 限制了其进一步在兵器、建筑、汽车、体育休闲等领域的应用。目前, 钛合金无法像钢铁、铝合金一样大范围应用的最大问题就是成本问题, 一旦解决了成本, 许多行业现有的材料可以被钛合金取代, 钛合金的用量也将会呈几何倍数增加。因此, 近年来低成本研制及低成本制备技术成为当前钛合金研究热点。

针对我国钛行业的现状, 总体来说, 钛合金高成本可以从原材料、合金的制备技术以及不同单位之间的协作等 3 个方面进行考虑。本文将就以上 3 个方面评述目前钛合金高成本的原因以及低成本化技术的研究和发展, 以期对未来钛合金低成本技术的发展和應用提供指导。

## 1 原材料

### 1.1 海绵钛的提取冶炼

钛元素在地壳中的含量约为 0.6%, 是继 Al、Fe、Mg 之后含量第四丰富的结构金属元素, 也是在所有元素中含量排名第九的元素。虽然钛被归类于稀有金属元素, 但并不是因为它的含量稀少, 而是由于钛在自然界中存在的形式较为分散, 且难以被提取。德国电化学专家 Fritz Scholz 教授曾专门撰文将海绵钛的提取比喻为从封着盖子的瓶子里喝水<sup>[5]</sup>。因此, 钛的提取和冶炼工艺决定了纯钛原材料的成本。

正是因为钛冶炼提取的困难, 钛元素自被发现后, 经历了 100 余年, 才实现了实验室纯钛的制备。此后又经历了 30 余年, 卢森堡科学家 W. J. Kroll (克劳尔) 用镁还原  $\text{TiCl}_4$  制备纯钛成为工业生产海绵钛的方法, 这种制备方法也以他本人的名字命名为“克劳尔法”, “克劳尔法”将钛从实验室推向了工业应用, 正是由于这一杰出成就, 克劳尔被誉为钛工业之父。

然而直到今天, 全球工业化生产使用的金属钛生产方法仍是 20 世纪 40 年代末期建立的“克劳尔法”。即通过镁还原  $\text{TiCl}_4$  生产海绵钛。这种工艺是非连续的, 在生产过程中需要进行装料、高温加热以及卸料等操作, 能耗高、生产周期长, 并且使用大量的金属镁作为还原剂, 生产成本低。因此, 低成本连续生产纯钛工艺一直是人们追求的目标, 新工艺新方法不断涌现。主要分为基于熔盐电解法的剑桥法 (FFC)、

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3705601); 国家自然科学基金 (5207011470)

作者简介: 辛社伟, 男, 1978 年生, 博士, 教授, 西北有色金属研究院钛合金研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: nwpu\_xsw @126.com

钙热还原二氧化钛 (OS)、氧化物电解工艺 (MOE)、钛渣电解还原法 (QIT), 基于金属热还原工艺的金属钠还原四氯化钛 (Armstrong/ITP)、预成型还原工艺 (PRP)、氢气协同镁热还原法 (HAMR), 以及基于可溶性阳极电解工艺的可溶性阳极电解法 (MER)、可溶固溶体阳极电解法 (USTB) 等<sup>[6-8]</sup>, 相关工艺的具体方法和工艺原理, 可参阅海绵钛提取制备的相关专业文献, 均有报道。早期四氯化钛电解法发展迅速, 美国、日本、前苏联、意大利、法国和中国都对该方法进行了长期跟踪和深入研究。美国道-豪梅特 (D-H) 一度建厂, 进行生产。1953 年, 镁法生产海绵钛创始人 Kroll 也曾预言, 15 年后四氯化钛电解法将取代镁还原法生产海绵钛。但由于无法控制钛与氯的逆反应, 四氯化钛电解法一直处于实验室研究阶段, 无法进行工业应用, 美国所建立的生产线也无奈关闭。另一个引人注目的海绵钛生产方法是二氧化钛电解法, 又称 FFC 剑桥法<sup>[9]</sup>。是 1998 年英国剑桥大学教授提出的  $\text{TiO}_2$  在  $\text{CaCl}_2$  熔盐中电解还原制取海绵钛的新方法, 并申报了专利, 该方法曾一度引起轰动, 其发明人也多次受邀到国内西北有色金属研究院等单位进行访问和学术报告, 英国公司也开发了相应的生产线, 进行试验生产, 然而到目前为止, 该方法仍然是实验室的生产水平, 其工业化生产仍有诸多技术困难。另外值得说明的是 USTB 法, 它是由我国北京科技大学朱鸿民 (H. M. Zhu) 等人提出的一种钛碳氧固溶体熔盐电解连续制备金属钛的新工艺<sup>[10-11]</sup>, 其核心是通过二氧化钛的碳热还原制取导电性好的  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  固溶体, 以其为阳极, 熔盐电解制取金属钛。据报道在实验室研究的基础上, 进行了万安级中试验证, 电解钛电流效率达到 85% 以上, 获得海绵状钛纯度 99.9%, 氧含量低于 300  $\mu\text{g/g}$ 。以此为基础, 相关人员也申报了国家相关低成本钛合金配套项目, 目前工业化应用的最新进展尚未见报道, 因此是否具备工业化生产推广应用价值, 尚不明晰。

作为钛合金的核心原料, 海绵钛成本一直是钛合金成本最为重要的部分, 世界钛工业发展了近 80 年, 然而目前使用的海绵钛的制备还是“一代”技术, 没有实质的变革。虽然新的海绵钛制备技术层出不穷, 而真正具有工业化应用价值的还在探索, 这也将成为钛合金领域永恒的课题, 有待于冶金化学科学工作者和工程技术人员不断努力。

## 1.2 低成本钛合金的设计

在现有无法有效改变海绵钛提取成本的前提下, 为了降低原料成本, 材料工作者采取诸多有效手段。目前研究报道最广泛的是合金的设计, 在不降低合金性能的前提下, 利用其它更为廉价的合金元素替代较

为昂贵的元素, 从而降低合金整体成本是目前低成本钛合金设计的核心思路。

在这方面, 美国、日本等国家进行了广泛研究, 推出了众多低成本钛合金, 主要报道合金如表 1 所示<sup>[12-17]</sup>。从表 1 可以看出, 所采用的廉价合金元素多为 Fe、Mo-Fe、V-Fe、Cr-Fe 等, 因为 Fe 元素为强  $\beta$  稳定元素, 其可以起到 Mo、V 元素同等的强化作用。还可以看出, 日本在低成本钛合金设计方面覆盖全面, 从军用到民用、耐蚀、生物医用等领域都有涉及。国内在国外低成本钛合金设计思想指导下, 相关单位也都进行了低成本钛合金的设计和应用研究。宝钛集团设计出了 BTi-341、BTi-4111、Ti-Al-Fe-Si 等低成本钛合金<sup>[15]</sup>, 主要设计思路是添加了廉价 Fe 元素, 合金主要用于高尔夫球头, 汽车排气系统等民用领域。北京航空材料研究院通过多合金优化, 设计出 Ti-Al-Mo-Cr-Zr 系航空用低成本钛合金<sup>[18]</sup>, 合金具有良好的强度、塑性和断裂韧性的匹配, 可以广泛应用于航空、航天和舰船领域。

西北有色金属研究院作为国内新型钛合金研制的主要单位, 在低成本钛合金的研究和开发领域也做了很多研究工作。“九五”期间, 在 Alloy C (Ti-35V-15Cr) 合金的基础上, 通过降低昂贵元素 V 元素的含量, 开发出低成本阻燃钛合金 Ti40 (Ti-25V-15Cr-0.2Si)<sup>[19]</sup>, 其各项性能同 Alloy C 合金相当, 成本降低约 15%。“十五”期间, 利用廉价的 Mo-Fe 中间合金研制出新型高性能低成本钛合金 Ti12LC 和 Ti8LC<sup>[20]</sup>。目前该合金已经具备工业化生产能力, 制备的 Ti12LC 尾喷管等相关典型件已经在我国航空航天相关领域得到应用。Ti40、Ti8LC 和 Ti12LC 已经列入国标<sup>[21]</sup>。

除此外, 近年来涌现的低成本钛合金也很多, 部分合金如表 2 所示。可以看到, 其设计思路和早期的合金没有区别, 还主要是围绕廉价合金元素设计合金, 这些合金大都只进行了相关实验研究, 没有推广应用的报道。

纵观国内外低成本钛合金的设计, 首先, 总体思路以添加廉价合金元素为主, 然而在钛合金中, 合金元素含量较少, 因此通过添加廉价合金元素设计低成本优势不大。其次, 无论是国外还是国内, 钛合金的应用都倾向于发展主干系, 即一合金多用, 这也为未来残料的利用提供方便, 而新发展的这些具有“特殊”成分的所谓低成本钛合金和这一思想背道而驰。第三, 由于低成本钛合金大都含有 Fe 元素, 其属于易偏析元素, 容易形成“ $\beta$  斑”等缺陷<sup>[33]</sup>, 给大规格铸锭的均匀熔炼带来额外的问题。因此, 可以预期, 以所谓的利用廉价元素设计低成本钛合金是否能够真正具有商业价值、可以获得广泛应用, 还需要进一步的实践检验。

表 1 美国和日本开发的低成本钛合金

Table 1 Low cost titanium alloy in USA and Japan

Country	Type	Nominal composition	Features of low cost	Application
USA	Timetal-LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	Replacing the more expensive Ti-10V-2Fe-3Al alloy	Aerospace
	Timetal 6-2S	Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si	Fe element replacing V element in Ti-6Al-4V alloy; with the reduction of 15%~20% in production cost	Civilian areas requiring high strength
	Timetal-125	Ti-6Mo-6V-5.7Fe-2Al	Using cheap Fe element to improve processing performance	Civil automobile field
	Timetal-CL4	Ti-5Al-3V-0.6Fe-0.17O	Fe replacing V; foundry returns available	Civilian area
	Timetal-54M	Ti-5Al-4V-0.75Mo-0.5Fe	Forming and machining ability superior to TC4 alloy	Automobiles and other civilian fields
	ATI 425	Ti-4Al-2.5V-1.5Fe-0.25O	Using cheap Fe elements; foundry returns available	Armor plates or parts of military vehicles
	RMI RM	Ti-6Al-4V-O	Recycling, titanium scrap to melt the alloy	Automobiles and other civilian fields
	RMI VM	Ti-6.4Al-1.2Fe	Fe replaced V in Ti-6Al-4V	Armor, Civilian area
Japan	Ti-Fe-O-N series	Content of Fe, O and N up to 2%, 0.6% and 0.1%, respectively; the total amount not exceeding 2.5%	Element O and N replacing Al element of Ti-6Al-4V alloy; Fe element replacing the V element	Civilian area
	KS Ti-531C	Ti-4.5Al-2.5Cr-1.2Fe-0.1C	Fe and Cr replacing V	Civilian area
	KS Ti-9	Ti-4.5Al-2Mo-1.6V-0.5Fe-0.3Si-0.03C	Mo-Fe instead of V	Civilian area
	TFC	Ti-4.3Fe-7.1Cr	Cheap Fe and Cr replacing Mo and V elements	Medical $\beta$ titanium alloy
	TFCA	Ti-4.3Fe-7.1Cr-3.0Al		
	TIX-90	Ti-1.5Fe-0.5O-0.05N	With Ti-6Al-4Pd as the target alloy; Fe replacing Pd; O and N replacing Al	Good plasticity, can be processed into thin sheets
	TiCOREX	Ti-0.5Ni-0.05Ru	Ti-0.15Pd as reference alloy, adding Ru or reducing Pd content to get the comparable cost to that of pure titanium without corrosion resistance degradation	Corrosion-resistant titanium alloy
	AKOT	Ti-0.4Ni-0.01Pd-0.02Ru-0.14Cr		
	DAT52F	Ti-3Al-2V-0.2Si-0.47Ce-0.27La	Ce and La improving the cutting performance	Using for automobile, spectacle frame, good cold working performance

表 2 近期世界各国开发的低成本钛合金

Table 2 Low cost titanium alloys recently developed around the world

Nominal composition	Characteristics of alloy	Properties	Country	Ref.
Ti-22Fe-4Si-4Cr	Containing a lot of cheap element Fe, a cast titanium alloy	Compression strength exceeding 2.5 GPa	India	[22]
Ti-6Al-5Fe-0.05B-0.05C	Obtained by the phase diagram calculation (CALPHAD) on the basis of Ti-6Al-4V; cheap Fe replacing the V element	The strength up to 1136 MPa and the elongation is 3.7%	USA	[23]
Ti-3Al-8.5Cr-2Fe	Using cheap Cr, Fe and intermediate alloys	The strength 985 MPa and the elongation 19.6%	China	[24]
Ti-5Fe-25Nb	Powder metallurgical titanium alloy, using cheap alloying element Fe	High strength, low modulus, good wear resistance	Spain	[25]
Ti <sub>84-x</sub> Cr <sub>16</sub> (ADC12) <sub>x</sub> ( $x = 6.16$ at%)	Possible addition of commercial ADC12 with a nominal composition of Al87.38Cu0.95Si10.65-Mg0.27Zn0.30Fe0.32Mn0.11Cr0.02(at%)	The strength 1015 MPa and the elongation 17.5%	South Korea	[26]
Ti-4.3Fe-7.1Cr, Ti-4.3Fe-7.1Cr-3.0Al	Inexpensive Cr-Fe intermediate alloys for medical devices	The strength exceeding 1100 MPa; good fatigue performance	Japan	[27]
Ti-35421: Ti-3Al-5Mo-4Cr-2Zr-1Fe	For TB19 alloy; the V element replaced by Fe	The strength up to 1355 MPa and the elongation 11.8%	China	[28]
Ti-6Al-1Mo-1Fe-6.9Cr	Cheap element Fe	Good matching between strength and plasticity, the strength up to 1395 MPa and the elongation 16%. When the strength is 1614 MPa, the elongation can reach 9.7%	China	[29]
Ti-4.5Al-6.9Cr-2.3Mn	Cheap elements Fe, Cr, and Mn	The strength exceeding 1200 MPa and the elongation exceeding 10%	China	[30]
Ti-2Al-9.2Mo-2Fe	Using a cheap Mo-Fe intermediate alloy	Strength 1200-1400 MPa, elongation 7.5%-12%	South Korea	[31]
Ti-6Al-1V-3Fe	Fe replacing V based on Ti-6Al-4V with 10% reduction in the raw materials cost	Good matching between strength and plasticity	South Africa	[32]

### 1.3 返回料的利用

根据以上论述,对于原材料,采用廉价合金元素设计的所谓新型低成本钛合金几乎没有意义,而在海绵钛制备技术没有突破的前提下,如何将已经制备的材料充分循环利用是降低成本最有效的思路。其实,造成目前钛产品成本居高不下的另一个主要原因是残料浪费严重,特别是航空领域。对于一般的航空零件,从投料到成品利用率平均 10% 左右,对于一些复杂薄壁件,利用率甚至不足 5%,产生大量的残料没有被利用。而国内军用钛合金标准有一个不成文的规定:不允许使用返回料。这种共识和规定导致大量的残废料无法有效利用,严重推高军用钛合金产品的成本。实际上添加返回料钛合金材料熔炼加工技术在国外已非常成熟。美国、俄罗斯等钛工业发达国家于 20 世纪 80 年代,先后开展了钛及钛合金返回料的回收利用研究工作,早已掌握了钛合金返回料回收处理及熔炼的关键技术,并形成工业化批量生产<sup>[34-36]</sup>。从返回料的利用看,俄罗斯主要通过真空自耗电弧炉及真空电弧冷床炉回收返回料、美国主要采用电子束冷床炉和等离子冷床炉添加钛合金返回料,生产的产品已经成熟应用于航空、航天等重要领域<sup>[37]</sup>。目前在美国航空领域中应用的钛合金加工材中,60% 以上添加了钛合金返回料。大多数飞机结构主承力构件以及发动机转动件的材料规范中都明确规定可以使用返回料,并形成了相应的标准(如 AMS2380 标准)<sup>[38]</sup>。国外相关生产企业对于钛合金返回料的管理非常严格,建有专用的返回料处理专用生产线。美国 20 世纪 90 年代就有五家残废料专业处理企业,如 IMT 公司、Timet 公司 Morgan 分部等,而且都取得航空级认证。欧盟 2017 年在法国的圣乔治山区设立了一家专门制造航空航天钛合金材料的回收和冶炼工厂。应用面向 Airbus 等航空部门。根据测算,熔炼料中返回钛每增加 1% 便可使钛合金锭的成本降低 0.7%,加入一半参残废料可使钛合金锭的成本降低三分之一以上<sup>[39]</sup>。由此可见,回收利用残废料可显著降低钛合金的成本,是目前从原材料上降低钛合金成本的最有效方法。

我国在钛及钛合金加工材投入工业化生产的同时,也进行了钛残料的回收利用工作。早期国内主要钛材生产厂家,如西北有色金属研究院、宝钛、西部超导、西部钛业等单位都进行过钛合金的回收和利用,但基本都依赖真空自耗电弧炉,回收处理工艺复杂、获得的产品品质较低,只能应用于民用领域。近年来,随着我国高端设备的逐渐引进,电子束冷床炉(EB)作为回收料主要熔炼方式被广泛应用,比如国内聚能钛业、宝钛、云钛、中船 725 所等单位都不同程度利

用 EB 炉进行过残钛回收。其中青海聚能钛业已可进行 TC4、TA15、TA10 等多元合金回炉料的重熔<sup>[40-42]</sup>,宝钛也利用返回料对 TC4 等合金进行了回收重熔试验<sup>[15]</sup>。由于 EB 炉对多组元钛合金熔炼过程中,高蒸汽压合金元素蒸发烧损严重,合金成分的精确控制存在巨大困难,因此目前国内 EB 炉对钛合金回炉料的回收利用主要还局限于纯钛。但总体而言,相对于传统的真空自耗电弧熔炼,EB 炉熔炼对回收料的状态要求低、不需要破碎和压制电极,并且 EB 炉熔炼过程中有很好的精炼除杂作用,因此是未来高品质回收料生产和利用的首选工艺。但到目前为止,国内还没有一条完整的钛残废料处理专用生产线,没有统一的成分和残料收集处理标准,且完全掌握回收技术并能对残废料进行有效回收的企业较少,回收方式和熔炼设备主要以 VAR 为主。近期,西部超导公司采用真空电弧炉+返回料的方法制备的 TC4-DT 钛合金棒材,返回料添加质量分数 30%,化学成分、力学性能、超声探伤等指标与常规工艺棒材相当。但是,我国对添加返回料钛合金产品还没有用于航空、航天等重要领域用途,军工领域也未对添加返回料的钛合金材料进行考核验证及典型应用,处理的残废料仅应用于民用产品。因此,在未来残废料的回收和利用方面,中国还面临许多亟待解决的关键技术问题。

返回料除直接回收外,设计可广泛添加返回的低成本钛合金是返回料重复利用的另一种有效方法。基于这个思路,“十一五”期间西北有色金属研究院联合中国兵器科学研究院宁波分院开发出具有高效质量防护系数、低成本的装甲用 Ti-5322<sup>[43-44]</sup>钛合金,并对该合金高效率短流程加工工艺进行了研究,形成了该合金的低成本化制备技术,其作为高强韧钛合金,成本不超过 TC4 合金。“十三五”期间,在作战车辆用低成本高性能钛合金应用需求的推动下,西北有色金属研究院进一步开发出了可高效短流程加工、并可以大量添加返回料的 Ti-6432 和 RT-154 低成本钛合金<sup>[45-46]</sup>,2 种合金都可以添加 90% 以上的回炉料,原材料成本可以降至 TC4 合金的一半。利用不同返回料来设计合金的优势是可以优化组合,既充分有效利用了不同种类合金残料,避免了单一残料的不足,而且其形成的多元合金性能优于单一合金,提高性能的同时,降低成本。国内宝钛、西部材料等单位也在这方面进行了大量工作,虽然没有文献报道,但是在相关报告中多有提及。

### 1.4 其他原材料低成本化制备工艺

除利用返回料外,另一类原材料低成本化方法是绕开海绵钛的制备,从原料入手,直接通过化学法合

成合金。比如采用熔盐电解法直接制备 Ti-4.5Al-1.5Fe-6.8Mo 合金<sup>[47]</sup>,使用的原料为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_2$ 。也有企业使用高钛渣和中间合金通过化学方法直接制备 TC4 合金粉,所获得的粉末通过粉末冶金方法可以直接成型,目前尚未公开报道。尽管这些制备方法所获得的合金纯度和品质有待进一步提高,但是随着工艺的进步和应用标准的分级,这种方法具有非常大的潜力,在海绵钛成本居高不下的情况下,有望成为今后低端钛合金市场的主流方法。

## 2 合金的制备技术

钛合金产品价格昂贵的另一主要原因是加工工艺复杂,工序长,工艺要求严格,成本高。传统的钛合金半成品加工成本几乎都高于原材料成本,对于难变形钛合金或者复杂的半成品,加工成本远超原材料成本。此外,传统的成型方法材料坯料投料量富裕度大,加工到最终零件后,大量材料需要去除,不但增加加工量和加工工序,而且造成材料的巨大浪费。因此,如何针对产品的类型,设计开发钛合金的“高效短流程”加工工艺并提高材料的利用率是合金降低成本的另一有效手段。

### 2.1 板材“高效短流程”制备工艺

板材是用量最大的钛合金产品之一,针对钛合金板材的加工,目前最突出的成果是以电子束冷床炉(EB 炉)熔炼为标志的钛合金板、带材的“高效短流程”加工工艺。相对于传统的自耗电极熔炼(VAR),EB 炉熔炼的突出优势是:① 其熔炼方式可以比较好的消除高密度和低密度夹杂,获得细晶和组织均匀的锭坯。② 对于回炉料的回收和熔炼具有先天优势,可 100% 的利用残料作原料。③ 可一次熔炼生产扁锭,以减少板材生产加工流程。EB 炉熔炼扁锭及直轧板材如图 1 所示,扁锭直轧工艺和传统工艺对比如图 2 所示。可以看到相对于传统工艺,EB 熔炼扁锭直轧工艺降低了熔炼费用、减少了传统工艺中的板坯制备,显著缩减了板材制备流程,提高了效率。

20 世纪 80 年代末,电子束冷床炉技术在国际上得到了快速发展,德国、日本、英国、法国、乌克兰等对冷床炉及其应用都有深入的研究,乌克兰还开发出了冷阴极辉光放电电子枪,熔炼可在较低真空度下进行。俄罗斯为了使自己的钛产品进入美国市场也购置了冷床炉。到目前为止美国三大钛公司均装备了电子束冷床炉,并已经形成了 4 万吨的年产能。美国率先针对电子束冷床炉单次熔炼技术展开了研究,电子束冷床炉单次熔炼 TC4 合金铸锭直接轧制板材,并形成了 AMS 6945 标准<sup>[48]</sup>。同时,美国、俄罗斯等钛



图 1 EB 炉熔炼扁锭与直轧板材

Fig.1 EB ingot (a) and direct rolling plate (b)

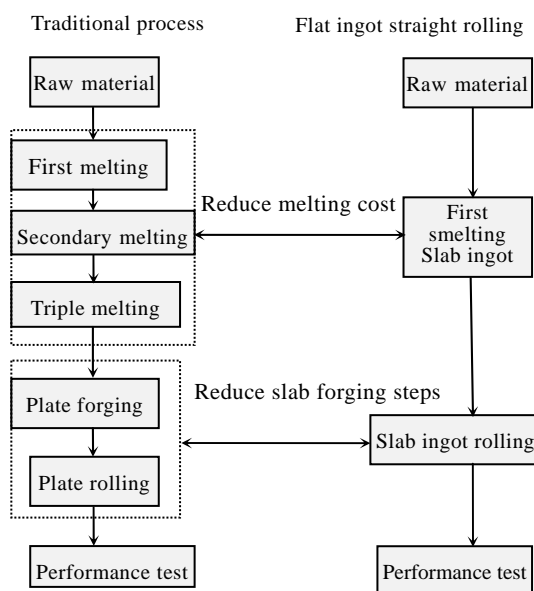


图 2 EB 炉制备扁锭直轧工艺和传统工艺对比

Fig.2 Comparison between EB ingot direct rolling process and traditional plate preparation process

工业发达国家也开展了应用 EB 炉进行钛及钛合金返回料的回收利用研究工作,目前已经掌握了钛合金冷床炉熔炼的关键技术,获得了多元钛合金返回料,形成工业化批量生产<sup>[49-51]</sup>。美国采用冷床炉添加钛合金返回料回收,生产的产品已经成熟应用于航空、航天等重要用途。

相对于国外,国内在 EB 炉熔炼合金的技术上存在差距。国内聚能钛业、宝钛、云钛、中船 725 所等单位都装备有大功率 EB 炉。由于 EB 炉对多组元钛合金熔炼过程中,高蒸气压合金元素蒸发烧损严重,合金成分的精确控制存在巨大困难,因此早期国内 EB

炉主要用于纯钛的熔炼。近年来,随着技术的进步和需求的推动,国内在多元合金的熔炼方面取得长足的进步。以云南钛业股份有限公司为牵头单位,联合 19 家单位承担了国家“十三五”首批重点研发计划项目“低成本高耐蚀钛及钛合金管材与高品质钛带制造技术开发及应用”。依托该项目,项目组开发出以 EB 炉熔炼扁锭为标志的钛带材高效短流程加工技术,极大地降低了钛带材的生产成本<sup>[52-53]</sup>。此外,国内宝钛、中船 725 所等单位也进行了 TC4 钛合金 EB 炉熔炼技术的研究,可以较好的控制相关元素的挥发,工业化制备出满足使用标准的 TC4 合金扁锭<sup>[15]</sup>。

近年来,西北有色金属研究院联合青海聚能钛业有限责任公司也进行了多元钛合金的熔炼技术。目前已经可以批量制备和生产 EB 炉一次熔炼的 TC4 合金扁锭,制备出多批次工业化 TC4 扁锭质量完全满足国家标准使用要求。同时,对 EB 炉所制备的扁锭进行了不同工艺的锻造和板材轧制<sup>[54]</sup>。所制备的合金组织和性能均匀稳定、一致性好,充分显示了 EB 炉在熔炼多元合金性能稳定性的优势。但是,也应该看到,对于薄板,由于轧制变形量大,EB 铸锭直轧板材组织和性能与传统工艺差别不大<sup>[54]</sup>。对于厚板,受限于扁锭到板材变形量,板材的组织难以获得传统工艺的等轴或双态组织。如果对组织和性能有严格要求,需要专门设计匹配性的扁锭结晶器,探索扁锭尺寸一轧制工艺一板材组织性能三者之间的关联,还需要大量的研究工作。

可以看到,电子束冷床炉在低成本制备的两大核心优势是可以熔铸成坯料进行直接成型和可以大量使用回炉料,相信随着相关标准和应用规范的逐步完善,以电子束冷床炉熔炼为标志的多元钛合金返回料的回收技术和对应的铸坯的高效短流程加工技术将是未来 10 到 20 年钛合金低成本化的主流工艺,有望大规模推广应用于舰船、武器和作战车辆。

## 2.2 管材的半连续制备工艺

目前,我国钛及钛合金年产量已突破 10 万吨,其中近 20% 钛产品为管材。钛管广泛应用于航空、航天、船舶、兵器、核工业等军工领域,传统钛合金管材的成熟制备方法主要是热挤压法,其工序主要包括坯料锻造、掏孔、包套、挤压、轧制等,存在工序长、材料利用率低等问题,导致目前钛合金管材产量低、价格高、难以推广应用,特别是在兵器、船舶和石油化工领域,低成本是其大量应用的前提。依照传统的加工工艺,钛合金管材材料(铸锭)成本和加工成本比例约为 1:5,因此降低管材的加工成本是推广管材应用的关键。目前,我国钢管已实现了连轧制管,钢管的

制备工艺处于世界领先水平,装备方面更是具备世界上最先进的钢管连轧设备。近年来,在国家相关项目的支持下,西北有色金属研究院、中船 725 所等单位都探索了应用钢管设备,通过“斜轧穿孔+热连轧+定径轧”一步法连续制备中大口径厚壁钛管,并取得初步成功。西北有色金属研究院应用该工艺制备的 TC4、TC18 等合金的管材单根可达 25 m 以上,综合成本降低 40%,管材不同位置的尺寸精度、组织性能均匀性良好,完全满足相应的使用标准<sup>[55]</sup>。虽然该技术已取得突破,但目前还难以推广应用,最主要原因之一是需求不足,在钛合金领域,具有固定单一尺寸的厚壁管需求不足,无法支撑工业化的生产,其成本优势很难体现。但是,可以想象,未来随着通海管路、石油勘探、海水淡化等领域对低成本钛合金管材的大量需求,该技术必将成为钛合金厚壁管材制备的主流工艺,为钛合金管材更为广阔的应用开辟新天地。

## 2.3 高工艺性能合金设计

在钛合金低成本加工方面,除了设计“高效短流程”外,通过设计具有高工艺性能的新合金降低加工成本也是一个重要思路。在这方面,国内外目前最为典型例子就是日本钢管公司(NKK)研制的 SP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo)合金<sup>[56]</sup>,该合金也是目前唯一获得广泛应用的高工艺性能钛合金。其最大特点是具有良好的超塑性,SP 就是 Superplastic (超塑)的缩写。在 700 °C 下,合金延伸率超过 2000%,可在低于 800 °C 进行超塑性成形,这比其它钛合金的相应温度低 100 °C。较低的超塑性温度和良好的超塑性能明显提高合金的可成形性。对于目标零件,特别是具有复杂形状的零件,可以明显降低成形难度,增加模具的使用寿命,从而显著降低合金的加工成本。除 SP-700 外,日本、中国等国家均报道了其它相似功能的合金,比如南京工业大学常辉等人在钛合金中添加微量元素,通过细化晶粒降低加工成本<sup>[57]</sup>,但这些合金都仅限于文献研究,没有应用报道。即使如此,这种降低加工成本另辟蹊径的合金设计思路仍然为低成本的有效方法,值得不断研究。

## 2.4 其它成形工艺

除以上具有钛合金典型特征的低成本工艺思路外,和其它金属材料相似,近净成型技术也是钛合金低成本的有效方法,不但可以缩短工艺流程,而且提高材料利用率。近年来低成本钛合金粉末冶金技术发展迅速<sup>[58-60]</sup>,通过钛粉与中间合金粉末混合低温烧结,无需合金熔炼,直接制备合金,可有效减少合金成分偏析,消除粗大、不均匀的铸造组织,提高制品性能;同时无需中间锻造,直接压制零件,一次加工成型,



实现近净成形,降低资源和能源消耗。除此外,超塑成型/扩散技术、铸造、激光成型、粉末喷射成型、粉末注射成型等都可以有效缩短加工流程,提高材料利用率,节约成本。这些技术作为通用的金属材料低成本成型技术,在其他金属材料中获得一定程度应用,但是在钛合金中应用尚未得到真正推广,有待于进一步的实践和验证。

### 3 产业链单位之间的协作

目前,国内钛合金产业链企业分工和协作也是导致钛成本较高的一个重要因素。以俄罗斯的 VSMPO 为例,其拥自己的从钛精矿到之后的  $\text{TiCl}_4$  生产、海绵钛生产、钛合金的熔炼加工、钛合金锻件的加工以及到最终的成品零件的深加工和交付。具备全流程的钛产业链,可以从矿产品直接到零件,没有中间交接环节,不但可以有效控制残废料,充分回收,而且有利于整体工艺的固化和规范化,实现钛合金成品的稳定生产。此外,更重要的是其目标单一,所有的过程都是为最终锻件的质量服务,大大缩减了中间环节由于质量过渡控制而产生的不必要内耗,显著提高了生产效率,降低了成本。而国内由于产业布局和分工的问题,钛矿、海绵钛、半成品、锻件、深加工等工序分属于不同的企业。粗略统计,对于发动机盘这样的成品件,最少需要经过 6 个以上的环节,需要 6 个以上的企业进行交接和质量责任分工。这就不得不在供应链中间设置节点,并对节点进行相应的质量评判,产生了大量的加工损耗及中间质量检测损耗。目前,军工钛行业从业人员工作量超负荷,大家普遍感觉“交涉多、会议多、测试多、评审多、标准多...”,最主要的原因就是中间交接环节过多。而且,每个环节标准化的交接和分工会产生很多不必要的浪费。比如要制备某一体机承力结构件,海绵钛在制备过程中存在某些杂质的微小偏差,某些特定元素的超差不会影响后期的使用,因为在合金熔炼时还要添加该元素,但由于材料加工厂分属另外的利益团体,其对航空承力结构件用海绵钛的采购采用统一的高标准,这样不得不退货处理。当合金熔炼出来后,实际上无需经过棒材的检测,直接从铸锭可以加工成锻件,但国内材料厂和锻件厂分属两个环节,不得不先加工成标准的棒材,进行严格的检测。一般应用较为明确的是锻件的要求,但是锻件厂为了降低风险,经常按照锻件性能标准验收棒材,导致棒材过渡锻造,过渡检测,产生大量不必要的消耗。从金属学原理来讲,锻件性能要优于棒材,因为锻件是在棒材的基础上进一步变形获得的。但是目前国内很多锻件性能和棒材相当,甚至低于棒

材。主要原因就是棒材的过渡锻造造成的,因为对于任何金属,其最优的组织是特定的,对应最优的晶粒尺寸、相尺寸、相比比例等参数,如果棒材过渡锻造,已经达到最优或超过最优,此后锻件的变形反而不利于性能的提升。目前,国内钛行业从业者已经意识到这种由于“内耗”而导致的成本的巨大上升,因为这涉及到了每一个企业利益。据了解,国外航空级钛合金棒材,销售到中国的价格普遍在 40 美元以下,而且利润丰厚,当然,国外供应商大量采用返回料,而国内钛产业链企业利润都极为有限,为数不多的具有较好效益的单位大都利用军品的高价格维持,这非长久之计。因此,我们预期,随着钛产业的不断发展和国家节能减排、“双碳”战略的提出,不同企业一定会为了最终产品的共同目标,消除彼此的隔阂,消除重复检验,形成战略联合体,从而进一步降低国内钛产品的价格。

## 4 钛合金低成本化的发展与建议

### 4.1 开发新的海绵钛提取技术

正如 Fritz Scholz 教授的比喻,要想真正“喝到水”,还是需要开发可行的工艺打开盖子,这是降低钛材成本的根本和源头,也是钛合金领域不变的主题。我们完全有理由相信,随着科学和技术的进步,在未来的日子,一定会产生新的可供工业化使用的廉价的海绵钛提取技术,钛的原材料价格将会显著降低。

### 4.2 开发不依赖海绵钛的合金粉末的制备技术

在无法实现海绵钛低成本制备的条件下,采用高钛渣、中间合金通过化学方法,绕过纯钛的提取,直接合成钛合金的方法,将是低成本钛合金另一主要方法。由此将催生利用化学方法制备的系列低成本钛合金,有望和粉末冶金或 3D 打印方法结合,显著降低低端钛合金的成本,在兵器和民用领域得到应用。

### 4.3 开发以电弧炉及 EB 炉熔炼为主的多元钛合金的回收和熔炼技术

从目前看,以电弧炉和 EB 炉熔炼为主要熔炼方式的多元钛合金的回收和熔炼结合短流程加工技术最有希望大规模应用于工业生产,开创真正意义低成本钛合金应用的先河。但是,目前仍然存在阻碍该技术广泛应用的难题,主要包括:① 缺乏一个通用的低成本钛合金,该合金具有较为宽泛的成分范围,可以添加现有 80% 以上不同合金的返回料进行制备。② 对于复杂多元钛合金,在成分精确控制方面还存在困难,急需攻克多元钛合金 EB 炉熔炼过程中成分控制问题。③ 急需在全行业建立不同规格,不同品质,不同合金返回料的分级分类管理制度,为原料的来源提供可靠的保障。

#### 4.4 建立低成本钛合金在不同行业使用的分级标准

众所周知, 钛合金应用主要是由航空推动的, 目前存在的所有钛合金的标准都是参考航空应用设立的。而对于兵器、作战车辆、民用等领域, 无论是成分范围、超声波探伤、显微组织, 还是力学性能, 大多都无需如此严格。因此, 急需建立针对不同行业, 不同应用对象的钛合金分级判定标准, 只有建立了相应的分级标准, 原材料、制备工艺才能有的放矢, 更有针对性, 才能真正实现低成本制备、低成本应用。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Qingjiang(王清江), Liu Jianrong(刘建荣), Yang Rui(杨锐). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 1
- [2] Zhang Jingli(张菁丽), Xin Shewei(辛社伟), Zhou Wei(周伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 299
- [3] Zhou Yigang(周义刚), Zeng Weidong(曾卫东), Yu Hanqing(俞汉清). *Strategic Study of CAE*(中国工程科学)[J], 2001, 3(5): 61
- [4] Zhu Zhishou(朱知寿), Shang Guoqiang(商国强), Wang Xinnan(王新南) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2020, 40(3): 1
- [5] Fritz Scholz. *Chem Phys Chem*[J], 2010, 11: 2078
- [6] Mo Wei(莫畏). *Titanium*(钛)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
- [7] Zhang Weishu(张文毓). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2011, 5: 74
- [8] Tian Donghua(田栋华). *The Electrochemical Extraction of Titanium by Casting Anode via USTB Process* (USTB 法熔铸致密固溶体阳极电化学提钛研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020: 6
- [9] Chen G, Fray D, Farthing T. *Nature*[J], 2000, 407: 361
- [10] Jiao S, Zhu H M. *Journal of Materials Research*[J], 2006, 21: 2172
- [11] Jiao S, Zhu H M. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2007, 438: 243
- [12] Wu Yinjiang(吴引江), Duan Qingwen(段庆文), Zhou Lian(周廉) *et al. Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2003(2): 11
- [13] Markovsky P E, Bondarchuk V I, Herasymchuk O M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 645: 150
- [14] Bolzoni L, Ruiz-Navas E M, Gordo E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 687: 47
- [15] Feng Qiuyuan(冯秋元), Tong Xuwen(佟学文), Wang Jian(王俭) *et al. Advanced Materials Industry*(材料导报)[J], 2017, 31(5): 128
- [16] Vasisht Venkatesh, Yoji Kosaka, John Fanning *et al. In* Ninomi M, Akiyama S, Ikeda M eds. *Proceeding of Ti-2007 Science and Technology*[C]. Tokyo: Japan Institute of Metals, 2007: 713
- [17] Zhang Xin(张新), Liu Hongyu(刘鸿羽), Xie Huasheng(谢华生) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2021, 70(10): 1141
- [18] Fei Yue(费跃), Zhu Zhishou(朱知寿), Wang Xinnan(王新南) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2013, 37(2): 186
- [19] Xin S W, Zhao Y Q, Zeng W D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 477: 372
- [20] Zhao Yongqing(赵永庆), Li Yuelu(李月璐), Wu Huan(吴欢) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(1): 66
- [21] *Designation and Composition of Titanium and Titanium Alloys*(钛及钛合金牌号和化学成分). GB/T 3620.1[S]. 2016
- [22] Biswajit Sengupta, Shashank Shekhar, Kaustubh N Kulkarni. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 696: 478
- [23] Zhi Liang, Jiashi Miao, Tyson Brown *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 157: 124
- [24] Jing Wang, Ziwei Qin, Fuhao Xiong *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 732: 63
- [25] Chirico C, Vaz Romero A, Gordo E *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2022, 434: 128 207
- [26] Sung Hwan Hong, Yun Jung Hwang, Sang Won Park *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 793: 271
- [27] Gunawarman B, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2005, 25: 304
- [28] Ding Can, Li Xin, Zhu Hongyu *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 14: 620
- [29] Ding Chaoyi, Liu Chun, Zhang Ligang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 901: 163 476
- [30] Chen Guangyao, Kang Juyun, Whang Shusen *et al. Materials Research Express*[J], 2018, 5: 046 533
- [31] Li C L, Narayana P L, Reddy N S *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35: 907
- [32] Michael O Bodunrin, Lesley H Chown, Josias W van der Merwe *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 791: 139 622
- [33] Yu Hanqing(俞汉清), Zeng Weidong(曾卫东), Hu Xianhong(胡鲜红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(5): 23
- [34] Clites Philip G, Beall Robert A. *Inductoslag Melting of*



- Titanium*[R]. Washington, DC: Department of the Interior, Bureau of Mines, 1969
- [35] *Usage of Titanium and Its Compounds with Comments on Scrap and Sponge*[R]. American: National Research Council, 1969
- [36] Zhang Hongsheng(张洪升). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1982, 11(4): 44
- [37] Huang Jinchang(黄金昌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1993, 22(5): 1
- [38] Xu Jinzhang(徐金璋), Yang Shuhua(杨淑华), Li Mingfang(李明芳). *Journal of Shanghai Iron and Steel Research*(上海钢研)[J], 1983(4): 46
- [39] Jerry J Gray. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1971, 8(6): VM65
- [40] Du Bin(杜彬), Zhang Zhibin(张志斌), Cao Shoulin(曹寿林) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2021, 38(1): 13
- [41] Du Bin(杜彬), Tang Zenghui(唐增辉), Zhang Zhibin(张志斌) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(12): 2989
- [42] Du Bin(杜彬), Zhang Zhibin(张志斌), Lei Yunqing(雷云清) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(11): 2706
- [43] Ge Peng(葛鹏), Zhou Wei(周伟), Mao Xiaonan(毛小南) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009(S1): 154
- [44] Zheng Chao(郑超), Zhu Xiurong(朱秀荣), Xin Haiying(辛海鹰) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2020, 37(2): 14
- [45] Xin Shewei(辛社伟), Zhou Wei(周伟), Li Qian(李倩) et al. *A High-Performance, Low-Cost Titanium Alloy*(一种高性能、低成本钛合金), ZL201910703219.0[P]. 2021
- [46] Xin Shewei(辛社伟), Zhou Wei(周伟), Li Qian(李倩) et al. *A High-Performance, Low-Cost High-Strength Titanium Alloy*(一种高性能、低成本高强钛合金), ZL202010457493.7[P]. 2021
- [47] Du Jihong(杜继红), You Lei(游磊), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2191
- [48] AMS. *Titanium Alloy, Single Melt, Sheet, Strip, and Plate Ti-6Al-4V Annealed*, AMS6945C[S]. 2018
- [49] Vojislav Petrovic, Rubén Niñerola. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*[J], 2015, 87(2): 147
- [50] Vassileva V, Vutova K. *Machines Technologies Materials* [J], 2016, 10(5): 58
- [51] Vutova K, Donchev V, Vassileva V et al. *Regeneration of Materials by Electorn Beam Melting and Refining of Refractory Metals and Alloys in Vacuum*[R]. Bulgaria: Bulgarian Academy of Sciences, 2012
- [52] Zhao Shuai(赵帅), Xiao Han(肖寒), Qin Tiechang(秦铁昌) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4053
- [53] Xiao Han(肖寒), Ding Ping(丁平), Zhang Hongyu(张宏宇) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2021, 42(4): 175
- [54] Tang Zenghui(唐增辉), Xin Shewei(辛社伟), Hong Quan(洪权) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2018, 37(3): 520
- [55] Xin Shewei(辛社伟), Qu Lei(屈磊), Du Yu(杜宇) et al. *A High-Strength TC18 Titanium Alloy Seamless Pipe High-Efficiency and Low-Cost Processing Method*(一种高强 TC18 钛合金无缝管材高效低成本加工方法), CN114101372B[P]. 2022
- [56] Huang Jinchang(黄金昌). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 1998(3): 58
- [57] Niu Jingzhe, Dai Guoqing, Guo Yanhua et al. *Composites Part B: Engineering*[J], 2021, 216: 108 854
- [58] Zhao Qinyang, Chen Yongnan, Xua Yiku et al. *Materials and Design*[J], 2021, 200: 109 457
- [59] Bolzoni L, Ruiz-Navas E M, Gordo E. *Materials and Design*[J], 2016, 110: 317
- [60] Bolzoni L, Ruiz-Navas E M, Gordo E. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 687: 47

## An Overview on Research and Development of Low Cost Titanium Alloys

Xin Shewei<sup>1</sup>, Liu Xianghong<sup>2</sup>, Zhang Siyuan<sup>1</sup>, Zhou Wei<sup>1</sup>, Li Qian<sup>1</sup>, Guo Dizi<sup>1</sup>, Guo Ping<sup>1</sup>, Zhang Pingxiang<sup>1,2</sup>

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** Due to excellent mechanical properties combined with low density, good corrosion resistance and weldability, titanium alloy acts as attractive structural materials for aerospace, ship navigation, weaponry and nuclear industry now. However, its high cost hinders the wide application of titanium alloy in different fields, and it is the key factor of low. In the present paper, we summarized the research on low-cost titanium alloy from the perspective of raw materials, preparation technology and cooperation of titanium industry chain. Finally we proposed some suggestions for the development of low-cost titanium alloys.

**Key words:** titanium alloy; low cost; application

---

Corresponding author: Xin Shewei Ph. D., Professor, Titanium Alloy Research Institute, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: nwpu\_xsw@126.com