

钛合金低成本成形技术研究进展

张新¹, 刘鸿羽¹, 车昶², 谢华生¹, 赵军¹, 刘时兵¹, 刘宏宇¹, 张爱博¹

(1. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022; 2. 空军装备部驻辽阳地区军事代表室, 辽宁沈阳 110031)

摘要: 钛合金作为一种高强度、低密度、耐腐蚀的结构材料, 在航空、航天等领域已得到了大量应用, 目前, 钛合金材料低成本化以及钛合金成形的低成本化已成为国内外钛工业领域重要的研究方向。文中首先介绍了低成本合金化的新型钛合金材料, 然后介绍了钛合金低成本熔炼及精密铸造技术, 最后介绍了钛合金短流程制备成形技术, 为钛合金材料及成形技术的低成本化提供了发展思路。

关键词: 钛合金; 低成本; 成形技术; 发展现状

作者简介:

张新(1982-), 女, 硕士, 主要从事钛合金精密铸造技术研究。E-mail: zhangxin05040@163.com

通讯作者:

刘鸿羽, 男, 硕士, 高级工程师。E-mail: 13898867243@126.com

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)10-1141-08

基金项目:

沈阳市中青年科技创新人才支持计划(RC190490); 沈阳市重大科技成果转化计划(Z19-1-003)。

收稿日期:

2021-07-05 收到初稿,
2021-08-06 收到修订稿。

钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀、耐高低温等特性, 其成形技术最开始是为适应航空航天工业的需要而发展起来的, 早期为满足研制急需, 多为政府采购, 因此具有重质量、轻成本的特点。近年来, 我国高新技术领域得到迅猛发展, 为了满足结构部件轻量化的需求, “载人航天工程” “探月工程” “大飞机” “高分卫星” 等航空航天重大工程以及新型武器装备对优质钛合金构件的需求量逐年增加, 同时, 船舶、化工、医疗、核电、消防等民用领域也逐渐开始广泛应用钛合金。然而, 目前优质钛合金部件的生产成本仍居高不下, 主要由两个方面导致: 一是熔炼过程要求苛刻, 钛在高温状态下极为活泼, 易与氧、氮、硅、碳等元素发生化学反应, 熔炼和热处理过程需要在真空或惰性气体保护下进行, 成分纯净性和均匀性控制较为困难; 二是成形困难, 钛合金本身变形能力差, 屈/弹比高, 热导率低, 采用常规冷/热加工成形较为困难。据估算^[1], 钛合金构件的整个生产流程过程中, 海绵钛原材料制备成本约占14%左右, 钛合金坯锭、板材加工成本约占36%, 而钛合金最终产品成形成本占到约50% (图1)^[1], 可见, 钛合金产品的成本构成主要来源于铸坯、板材的制备和锻造、铸造、机加等成形环节。以铸件为例, 高端军品钛精铸件的生产成本达到1 500~2 500 元/kg, 普通民品钛精铸件的生成成本也在500~800 元/kg, 而不锈钢精铸件的生产成本约在50~200 元/kg, 钛精铸件的生产成本是不锈钢精铸件的10倍以上, 高成本已成为制约钛合金制品推广应用的瓶颈。因此, 降低钛合金制品的生产成本已成为众多科研机构和生产单位不断攻关解决的重要课题之一,

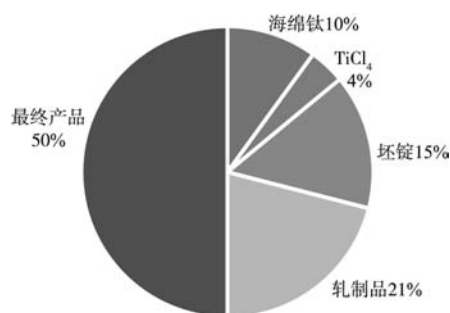


图1 钛合金制品整个生产流程成本构成及所占比例

Fig. 1 The cost structure and proportion of the whole production process for titanium alloy products

迫切需要发展低成本钛合金材料及其低成本制备成形技术。

目前, 实现钛合金材料及其成形技术的低成本化主要有三种途径, 一是采用廉价元素的合金成分设计, 设计钛合金材料时采用Fe、Si、Al、Sn等廉价元素代替V、Mo、Zr、Nb、Ta等昂贵元素, 在保持钛合金力学性能的前提下降低合金化成本; 二是进行钛料的回收利用, 残钛(残余钛料)的价格只有海绵钛价格的20%~30%, 在钛合金熔炼制备过程中添加回炉料, 可以极大降低铸坯板材的制备成本, 但回炉料中往往存在合金元素偏析、杂质元素含量高等问题; 三是开展低成本加工成形技术研究, 钛合金构件成形的高成本是其价格居高不下的主要原因, 开展成形工艺的优

化与创新是实现低成本化的重要途径, 针对钛合金铸锭, 可开展熔化、精炼一体化控制, 减少钛合金铸锭的熔炼次数, 针对钛合金变形加工, 可通过连铸连轧等短流程技术实现凝固、变形一体化控制, 针对钛合金铸造成形, 可采用廉价耐火材料替代钪稀土氧化物材料制备铸型。

1 低成本钛合金材料的发展

为了降低钛合金材料的生产成本, 世界各国对新型钛合金材料开展了研究, 主要途径是采用Fe、Si、Al、Sn等廉价的中间合金代替V、Mo、Zr、Nb、Ta等昂贵元素, 基于上述思路, 目前国内外研发的主要低成本钛合金如表1所示^[2-8]。

表1 国内外主要低成本钛合金
Table 1 The main low-cost titanium alloy at home and abroad

序号	合金名称	名义成分	抗拉强度/MPa	特点	国别/机构
1	Timetal 62S	Ti-6Al-2Fe-0.1Si	> 1 000	Fe代V	美国
2	Timetal LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	> 1 000	Fe代V	美国
3	Timetal CL4	Ti-5Al-3V-0.6Fe-0.17O	—	Fe代V	美国
4	ATI425	Ti-4Al-2.5V-1.5Fe-0.25O	827~965	Fe代V	美国
5	—	Ti-Fe-0.35O-0.01N	700~1 000	Fe、O、N代V	日本
6	SP700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	> 960	Fe代V	日本
7	KS Ti-531C	Ti-4.5Al-2.5Cr-1.2Fe-0.1C	—	Si、C、Fe、Cr代V	日本
8	KS Ti-9	Ti-4.5Al-2Mo-1.6V-0.5Fe-0.3Si-0.03C	—	Si、C、Fe、Cr代V	日本
9	—	Ti-7Mn-xNb	—	Mn代Nb	澳洲
10	Ti8LC	Ti-6Al-1Mo-1Fe	> 1 180	Fe-Mo代V	
11	Ti12LC	Ti-4.5Al-Fe-6.8Mo	> 1 200	Fe-Mo代V	西北有色金属研究院
12	Ti-5322	Ti-Fe-V-Cr-Al系	1 100~1 300	Fe代V	
13	—	Ti-3Al-3.7Cr-2Fe	> 890	Fe、Cr代V	北京有色金属研究院
14	—	Ti-4.5Al-6.9Cr-2.3Mn	—	Cr、Mn代V	上海交通大学
15	—	Ti-3Al-3.5Fe-0.1B	> 1 100	Fe代V	南京工业大学
16	Ti-35421	Ti-3Al-5Mo-4Cr-2Zr-1Fe	> 1 300	Fe-Mo代V	

1.1 Timetal 62S 合金

Timetal 62S (Ti-6Al-2Fe-0.1Si) 合金是美国Timetal公司设计开发的一种非航空航天用途的新型低成本钛合金, 属于 $\alpha + \beta$ 型合金。该合金设计的初衷是用于替代Ti-6Al-4V合金, 以Fe元素代替Ti-6Al-4V合金中的V元素, 适量Si的添加可细化组织, 合金性能与Ti-6Al-4V相比并不逊色, 成本降低了15%~20%, 并且具备优异的冷热加工性。该合金主要应用于高强度、抗损伤的民用领域钛合金钣金结构件, 已在气门座圈的生产中替代了Ti-6Al-4V合金^[2]。

1.2 Timetal LCB 合金

Timetal LCB (Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al) 由美国

Timetal公司开发, 属于高强度 β 合金, 该合金设计的初衷是用于替代Ti-10-2-3 (Ti10V2Fe3Al), 以Fe-Mo中间合金形式添加Fe元素以代替V元素^[9]。Timetal LCB合金强度高, 成形性好, 可以像钢一样冷加工或温加工, 性能与Ti-10-2-3相当, 成本为Ti-6Al-4V的78%。该合金中Mo为 β 稳定元素, 可形成Fe和Mo的化合物, 经过时效硬化后具有较高的拉伸强度, 已在日、美汽车零件和弹簧、悬架中应用。

1.3 ATI425 合金

ATI425合金 (Ti-4Al-2.5V-1.5Fe-0.25O) 是美国ATI Wah Chang公司开发的 β 型低成本钛合金, 以Fe元素取代部分V元素, 降低了成本, 力学性能和耐蚀

性良好, 抗拉强度可达到827~965 MPa, 屈服强度达到758~896 MPa, 伸长率达到6%~16%, 且抗弹能力与Ti6Al4V相当, 满足了当前军用装甲标准对材料性能的要求, 已用于兵器领域装甲板和军用车辆部件^[10]。

1.4 Ti-Fe-O-N 系列合金

Ti-Fe-O-N系列合金是由日本钢铁公司和东邦钛公司研制的 β 型合金, 该类合金采用Fe、O、N元素代替Ti-6Al-4V合金中的V元素, 其中0.5%~1.5% Fe、0.2%~0.5% O、0.05%~0.1% N。该合金系室温强度可达到700~1 000 MPa, 但其高温性能较差。此合金系的代表为Ti-1%Fe-0.35%O-0.01%N, 该合金拉伸强度约为800 MPa, 主要用于航空以外用途设计的合金^[11]。

1.5 SP700 合金

SP700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe) 是日本开发的一种超塑性钛合金材料, 在775 °C可实现超塑成形和扩散连接, 超塑性成形温度低于Ti-6Al-4V合金, 拉伸强度和疲劳强度优于Ti-6Al-4V合金, 可用于制造薄板形航空航天结构件。因为避开了钛变形抗力大、常温可塑性差的缺陷, 从而大幅度降低了钛材的变形加工成本, 日本将该合金应用于本田NSX摩托车连杆^[12], 美国RMI钛公司把这种钛合金制备成飞机结构件及转动零件。

1.6 Ti8LC 和 Ti12LC 合金

西北有色金属研究院通过合金设计、性能检测, 开发出了近 α 型Ti8LC、Ti12LC低成本钛合金, 为Ti-Al-Mo-Fe系合金, 合金中均添加廉价Fe-Mo中间合金代替Ti-6Al-4V合金中的V和Zr, 同时在熔炼过程中添加纯钛的废料(如钛屑), 以降低海绵钛的用量, 在保证性能的基础上, 原材料成本可降低10%以上, 小规格棒材的制备成本可降低达30%左右^[13-14]。两种合金经过固溶时效热处理后, 具有良好的强度、塑性及疲劳强度, 室温抗拉强度均可达到1 100 MPa以上, 强度和塑性均高于GB/T 2965中的Ti-6Al-4V合金性能, Ti12LC合金具有更高的强度和塑性匹配, 强度达到1 200 MPa, 塑性达到20%^[13], 优于Timetal 62S和Timetal LCB合金。Ti8LC和Ti12LC可制备汽车进排气阀、自行车扭力杆等, 其中Ti12LC还可用于制备航天固体火箭发动机的尾喷管。

1.7 Ti-5322 合金

Ti-5322合金是西北有色金属研究院针对非航空领域应用研发的一种Ti-Fe-V-Cr-Al系 $\alpha + \beta$ 两相钛合金。合金充分考虑廉价Fe元素以及回收钛料的应用, 添加了2% Fe代替昂贵合金元素V, 成本低于Ti-6Al-4V合

金, 该合金经过热处理后强韧性匹配良好, 室温强度达到1 100~1 300 MPa, 伸长率在7%~14%。目前该合金已应用于坦克装甲的研制^[15], 抗弹性能优于TC4合金。

1.8 Ti-35421 合金

Ti-35421合金是南京工业大学针对海洋工程对钛合金高强、耐冲击、耐腐蚀和焊接性的需求, 开发的一种新型海洋工程用高强钛合金, 抗拉强度为1 313 MPa, 屈服强度为1 240 MPa, 伸长率为8.62%, 断面收缩率为17.58%, 断裂韧性 K_{IC} 为75.8 MPa \cdot m^{1/2}, 在3.5%NaCl溶液中的应力腐蚀敏感性小, 具有较好的耐腐蚀性。该合金完善了国内1 000 MPa强度级别的船用低成本钛合金材料体系, 对于装备在设计 and 建造过程中的选型具有重要的意义^[7]。

2 钛合金低成本熔炼技术

钛合金在熔炼过程中低成本化控制主要从两个方面进行考虑。一是增加残钛的应用, 代替海绵钛。残钛主要是指在熔炼、机加工过程中产生的冒口、废屑、边角料等, 铸件在熔炼、检测、零件加工过程中产生的报废件也属于残钛, 残钛量很大, 一次残钛(半成品生产的残钛)可达到30%~50%, 二次残钛(成品加工的残钛)可达到20%~80%, 充分利用残钛可使钛制品成本大幅降低。二是提高熔炼效率和熔炼质量, 实现熔化、精炼一体化控制。目前国内应用最为广泛的钛合金真空自耗电弧熔炼技术在电极制备过程中, 由于采用氩弧焊工艺, 易引入低密度氧化物夹杂和高密度TiW夹杂^[16], 同时由于熔炼过程中成分均匀性差, 需要进行2~3次重熔, 降低了生产效率。目前, 可实现熔化、精炼一体化控制和残钛回收的熔炼技术, 主要包括冷床炉熔炼技术(Cold Hearth Remelting, CHR)和冷坩埚感应熔炼技术(Cold Crucible Induction Melting, CCIM)。

2.1 冷床炉熔炼技术

冷床炉熔炼技术主要包括电子束冷床熔炼(Electron Beam Cold Hearth Melting, EBCHR)和等离子冷床熔炼(Plasma Cold Hearth Melting, PACHM)。电子束冷床熔炼是利用电子枪发射的集中和可控稳定的电子束作为热源来熔融、精炼和重熔金属; 等离子冷床熔炼是由电子束冷床炉熔炼技术转化而来, 是利用等离子枪发射经过稳定化的等离子弧代替真空电子束, 以此作为加热源对金属进行熔化和精炼。冷床炉在结构上将熔炼过程分为原料熔炼区、精炼区和凝固区3个区域。熔炼区加热源依次对传送设备上的残钛废料进行加热熔化, 熔化后的钛液流入精炼区精

炼,最后进入凝固坩埚,凝固成板坯。

冷床炉熔炼技术具有以下特点:①熔炼过程中可以较好地消除高密度和低密度夹杂,获得细晶和组织均匀的铸锭或铸件。在精炼区内钛液中高密度夹杂因重力作用落入到低温凝壳区,通过沉积去除,低密度夹杂上浮到熔池表层,经过高温加热得以熔化消除,中间密度夹杂在冷床内流动过程中,在复杂流场环境下持续加热逐渐熔化消除;②对原材料状态要求低,不需要制备电极,可以100%的利用回收残钛作为原材料,而真空自耗电弧熔炼技术一般只能利用30%以下的残钛;③可一次熔炼成合金锭,与真空自耗熔炼技术相比熔炼效率大幅提升,成分均匀性好,可节约加工成本20%~40%;④易于更换结晶器,通过调整结晶器结构,可实现扁锭、空心锭、圆锭等多种铸坯的制备,提高板材、管材生产的生产效率,降低产品成本^[17]。

国外先进企业广泛采用冷床炉进行钛合金熔炼,以解决铸锭夹杂问题,冷床炉熔炼技术是实现钛合金材料近零缺陷纯净化技术的重要途径。美国现行宇航材料标准中要求钛合金重要件必须使用冷床炉制备技术。美国GE公司于1988年开始采用冷床炉熔炼加真空自耗电弧熔炼技术生产航空发动机关键转子零件用钛合金铸锭^[16]。英国TIMET公司采用电子束冷床炉熔炼技术制备了Timetal 6-4合金锭,并制成钛合金坦克装甲,研究人员采用尾翼稳定脱壳穿甲弹对钛合金装甲进行试验,结果表明,低成本Timetal 6-4合金完全可以替代传统Ti-6Al-4V合金用于装甲车辆^[18]。宝钛集团从德国ALD公司引进2 400 kW电子束冷床熔炼炉,利用该先进设备建成国内第一条年产量5 000 t的返回料回收处理生产线,最大可添加约80%的TC4钛合金返回料,可熔炼出多种规格的TC4钛合金铸锭^[19]。

2.2 冷坩埚感应熔炼技术

冷坩埚感应熔炼技术(Cold Crucible Induction Melting, CCIM)是一种通过感应加热方式配合分瓣式水冷铜坩埚来进行熔炼的特种熔炼方法,具体是将分瓣的水冷坩埚置于交变电磁场内,利用电磁场产生的涡流热熔融金属,由于此种方法在熔炼时熔融的金属一般会在坩埚底部形成一层凝壳,也将其称为感应凝壳熔炼(Induction Skull Melting, ISM)。这种方法最大的特点是水冷坩埚侧壁被分割成20瓣以上,在交变电场下,每两块相邻坩埚瓣的间隙会产生磁场增强效应,通过磁压缩效应引起强烈搅拌,合金组分和熔液温度达到平衡,实现难熔金属的均匀熔化^[20]。同时,坩埚侧壁各瓣自身感生电流产生的磁场和物料表面的感应电流产生电磁斥力,使得物料和坩埚侧壁保持软接触或非接触状态。该技术熔炼钛合金铸锭时,原材

料形式基本不受限制,可连续重熔回收钛合金废料,不需要耐火材料作为坩埚,也不用焊接电极,所以其理论的残钛利用率为100%,可以无污染地获得高品质的钛及钛合金铸锭。CCIM设备在美国、德国、俄罗斯、法国等国家历经几十年发展,目前设备熔化量已超过200 kg(以钛计),坩埚直径达到500 mm以上,熔化温度达到3 000 °C以上^[21],国外主要设备厂家包括美国CONSARC公司、美国RETECH公司、德国ALD公司等,并已获得商业化应用,国内目前研制该设备的容量大都在50 kg以下^[21]。近年来,冷坩埚感应熔炼技术逐渐与其他材料制备技术相结合,发展了冷坩埚电磁连铸技术、冷坩埚定向凝固技术以及用冷坩埚作为辅助装置的喷雾沉积技术等。冷坩埚感应凝壳熔炼技术存在的最大问题是形成的凝壳较厚,由于坩埚底部采用整体连通结构,虽然保证了足够的坩埚强度,但熔体在坩埚底部与坩埚接触造成较大的热量损失,形成的凝壳往往超过总容积的1/3,极大地降低了熔炼效率和熔炼均匀性,特别是给多种元素合金化和高熔点材料的熔炼带来了困难^[22]。

冷坩埚悬浮熔炼技术(Cold Crucible Levitation Melting, CCLM)增加了熔体底部的电磁斥力,取消了坩埚底部连通结构,而采用上部与底部完全分瓣的锥形底坩埚结构,每瓣独立水冷,同时改变外加线圈结构,提高电磁场频率、切缝数量以及电源输入功率,实现了熔体的半悬浮或全悬浮,其原理结构如图2所示^[24]。与冷坩埚感应凝壳熔炼相比,熔炼过程中具备更好的整体搅拌效果和成分均匀性,更适合于高活性金属、多组元合金及难熔金属的制备,材料利用率高,边角料仍保持高纯度,可更大限度地降低材料的制备成本。CCLM技术要求更高,国内外从事相关开发的相对较少,国外以美国CONSARC、德国ALD等的技术最为先进,目前国内已从两国引进多台无壳悬浮熔炼炉,已报道的最大容量为20 kg(以钛计)。国内目前从事相关研究开发的主要有深圳市赛迈特悬浮冶金科技有限公司、北京钢铁研究总院、沈阳铸造研究所等单位,深圳赛迈特公司目前拥有的感应悬浮熔炼炉最大坩埚容量为25 kg(以钛计),最高熔炼温度2 600 °C^[23],沈阳铸造研究所有限公司成功研制出了坩埚容量达到30 kg(以钛计)的感应悬浮熔炼炉,目前正进行更大容量的设计开发,国内其他单位研制的钛合金感应悬浮熔炼炉容量通常小于30 kg(以钛计)。

3 钛合金低成本铸造技术

钛合金铸造技术本身就是一种提高钛合金材料利用率、控制生产成本的生产工艺技术。根据经验估算,钛合金精密铸造过程的生产成本构成如图3所示,

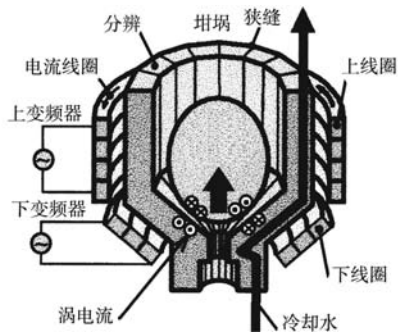


图2 感应悬浮熔炼原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of CCLM

其造型成本达到20%以上。近年来，为了满足大型复杂薄壁钛合金精密铸件的研制需求，石墨型、金属型、陶瓷型等精密铸造工艺得到了不断改进与发展，这也为低成本高效钛合金铸造工艺的进步提供了发展基础和空间。

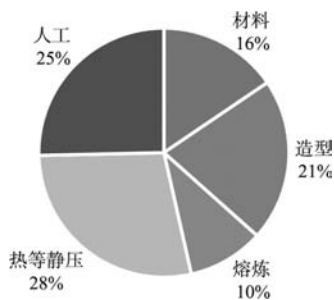


图3 钛合金精密铸件生产成本构成及所占比例

Fig. 3 The cost structure and proportion of the titanium alloy precision castings

3.1 石墨铸型工艺

钛及钛合金铸造用的造型材料必须有良好的高温稳定性，石墨材料是应用最早、性能最为稳定的造型材料之一。目前应用最为广泛的石墨型造型方法是机加石墨型工艺，该工艺方法具有操作简单、铸件内部质量较高的优点。但2017年以来，石墨电极价格飞涨，钛合金铸件的生产成本急剧上升。捣实或压制石墨砂型铸造有效克服了上述问题，该工艺是采用石墨粉通过类似砂型铸造的方法制备出石墨铸型。朱广^[25]采用机械加工石墨型造型残留的石墨粉作为耐火材料，采用酚醛树脂、无水乙醇混合制成粘结剂，通过捣实方式制备出石墨铸型，并浇注出了钛合金截止阀和离心泵铸件，铸件表面无粘砂、冷隔、裂纹等缺陷，表面污染层厚度约为0.1 mm，铸件力学性能和化学成分满足相关国标要求。国外采用该工艺制备了军用鱼雷弹射泵、大型海水泵、球阀、蝶阀等产品。与机加石墨型相比，捣实石墨型具有良好的透气性和退让性，可节约30%~40%的石墨材料，且石墨碎块经过粉

碎后可再次利用，大幅度降低了生产成本。

3.2 陶瓷铸型工艺

目前钛合金熔模陶瓷铸型工艺中应用最为广泛的是以氧化钇为代表的惰性氧化物工艺，国外如美国PCC公司、美国HOWMET公司、德国TITAL公司等，国内如沈阳铸造研究所有限公司、北京航空材料研究院、贵州安吉铸造厂等都大量采用氧化钇作为面层型壳材料，惰性氧化物面层工艺成本相对钨面层工艺尽管已有显著降低，但相对于其他普通耐火材料，氧化钇的价格仍高出30倍以上，而对于采用惰性氧化物面层材料生产的钛合金精铸件，造型材料的成本占到铸件成本的30%以上，昂贵的造型材料成本成为制约钛精铸技术迅速发展的重要因素，采用廉价氧化物耐火材料替代氧化钇已成为目前重要的研究方向。

Al_2O_3 作为耐火材料在熔模铸造领域已得到了广泛的应用，普通的 Al_2O_3 需要经过高温煅烧或电熔转化为稳定的刚玉粉。但采用刚玉粉和常规粘结剂混合制备的面层材料浇注钛合金时，浇注的钛铸件质量较差。哈尔滨工业大学的肖树龙^[26]通过自主研发一种不含 Na_2O 等杂质的粘结剂，混合刚玉粉制成了具有较好涂挂性的涂料，成功浇注出了轮廓尺寸为 $376\text{ mm} \times 205\text{ mm} \times 142\text{ mm}$ 钛合金铸件，铸件表面粗糙度达到 $1.6\sim 3.2\text{ }\mu\text{m}$ ，尺寸精度达到CT6-CT7级。CaO材料对于熔融钛的化学稳定性较好，且价格低廉。LaSall等^[27]采用碳酸钙和硅溶胶等水基碱性粘结剂混合制成涂料制备面层型壳，经 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后面层中的碳酸钙转化为氧化钙，型壳在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右保温浇注，最终铸出了质量良好的钛合金铸件，但该种型壳由于氧化钙易发生吸水受潮，因此不易于长期存放，限制了其大规模应用。 $CaZrO_3$ 一般由CaO和 ZrO_2 混合高温烧结而成，此种型壳具有较大的应用价值，而CaO价格极为低廉，来源广泛，作为活泼金属的铸型材料有巨大的发展潜力。Kim等^[28]采用 $CaZrO_3$ 制备出陶瓷型壳，此种型壳具有良好的抗水性，不会在水中潮解，并且热稳定性良好，此种型壳浇注的钛合金试样，没有发现明显的反应层。Klotz等^[29]采用 $CaZrO_3$ 型壳与二氧化硅型壳进行了比较浇注试验，结果表明 $CaZrO_3$ 型壳浇注的钛合金试样表面氧含量较小，未形成 α 层。

4 钛合金短流程制备成形技术

传统铸锭冶金工艺制备钛合金的技术路线为：海绵钛-多次真空熔炼-铸坯-多次改性锻造-锻坯-成形-深加工-钛成品，制备过程中复杂繁琐的工序大幅增加了生产成本，因此，开发钛合金短流程制备技术可以有效降低成本并提高效率。

4.1 连铸连轧技术

连铸连轧技术 (CC+HDR) 已经广泛应用于钢、铝板材的生产, 它将熔炼、凝固、变形连接起来, 并实现组织-性能-形状一体化控制, 对降低生产能耗、提高生产效率和产品成材率、改善产品均匀性等具有显著的作用。日本金属材料研究所对Ti-15-3、Ti-6242、Ti-10-2-3和NiTi进行了连铸连轧基础工艺试验研究, 研究表明^[30]: 钛在1 200 K以上时具有良好的热塑性和较低的热强度, 其高温加工性优于钢, 只要保证在温度 T_p 以上不发生弯曲变形, 传统的连铸连轧工艺就可以制备出钛合金板材。美国陆军开发了基于电子束冷床熔炼的连铸连轧技术, 并对Ti-6Al-4V合金进行应用验证, 研究发现^[31], 制备的板材成分中只有C含量略高于常规熔炼工艺, 其余成分基本相近, 试验的三种厚度板材 (24.6 mm、38.2 mm、63.6 mm) 的力学性能均高于MIL-T-9046J军用标准要求, 并具有优异的抗弹性能, 完全满足坦克装甲的使用需求。国内南京工业大学的常辉等人开展了钛合金连铸连轧的探索性研究工

作, 连铸出直径30 mm的铸坯, 连轧出直径10 mm的棒材, 目前正在对该技术进行更深入的研究。

4.2 粉末近净成形技术

粉末近净成形技术是一种以粉末为原材料, 通过注射、挤压、热等静压、冷压、激光增材制造等成形方式, 在少加工或无加工的条件下即能实现制品最终成形的技术, 具有原材料利用率高、工艺流程简单等优点^[32]。钛合金粉末近净成形技术解决了钛合金的熔炼难题, 避免了铸锭制备及其锻造过程, 是近年来发展最为迅速的钛合金短流程成形技术。一般情况下, 锻件的材料利用率仅为10%~15%, 铸件的材料利用率为45%~60%, 而粉末近净成形技术的材料利用率几乎可达到100%, 极大提高了材料利用率。表2^[33]对比了目前常用的粉末近净成形技术的优缺点, 针对这几种技术, 国内外的研究者都在不断地进行技术改进与优化。

目前, 钛合金粉末近净成形件除了在航空航天等

表2 钛及钛合金粉末成形技术的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of titanium and titanium alloy powder forming technology

成形技术	优点	缺点
热等静压成形	集热压和等静压的优点于一身, 成形温度低, 产品致密, 性能优良。	设备昂贵, 生产率低
金属注射成形	能生产出致密、具有良好力学性能及表面质量的形状复杂的机械零件, 材料利用率及生产率高。	不能生产尺寸较大的零件
激光快速成形	制造速度快、节省时间、节约成本; 采用非接触加工的方式, 没有传统加工的残余应力问题, 没有工具更换和磨损等问题, 无切割、噪音和振动等; 高度集成化。	成形件表面比较粗糙, 表面质量低; 对设备精度的控制要求较高。
冷压/温压成形	生产成本相对较低、工艺简单、密度均匀性好、压制压力和脱模压力低。	因添加润滑剂, 对成形件质量有一定影响。
高速压制	压制速度快, 压坯密度高且密度分布均匀; 弹性后效低, 脱模压力小; 生产率高, 可经济成形大型零件。	对模具各方面性能要求较高, 因而成本高。

高端装备领域获得小规模应用外, 仍未实现大规模替代锻件、铸件的产业化生产, 究其原因, 一方面由于产品内部质量及力学性能仍未全面获得行业性认可, 另一方面则由于成本较高, 而影响其成本的主要因素在于高性能钛粉制备技术及成形技术的居高不下。目前, 高品质钛粉主要通过气雾化和旋转电极等方式制备^[34], 呈球形或近球形, 但球形粉末的烧结性较差, 要通过加压烧结或激光烧结才能获得高致密的钛合金构件, 大大增加了粉末冶金的生产成本。氢化脱氢 (HDH) 钛粉制备工艺通过将海绵钛进行氢化-破碎-脱氢的方法制得不规则形状钛粉, 该工艺简单、成本低、易形成规模化生产, 但因其不规则形貌, 流动性和泊松比相对较差^[35]。郭志猛等^[36]开发了超细低氧

HDH钛粉制备技术, 并通过冷等静压技术和真空烧结技术实现了粉末低成本压制成形, 所用超细低氧钛粉大幅降低了烧结激活能, 显著提高了烧结致密度, 真空烧结后制得相对密度 $\geq 99\%$ 的不同规格TC4铸件。

5 展望

(1) 国内外对低成本钛合金材料的研究重点主要集中于采用廉价的Fe、O、N等元素代替合金中的昂贵金属, 但材料的综合性能也因此受到局限, 很难满足日益发展的航空航天高端钛合金装备的使用需求, 尤其在抗疲劳强度、高损伤容限性能上仍存在问题, 因此, 需要更深入地成分设计开展高端、高性能、低成本钛合金材料的相关研究, 扩大其在航空航天高端产

品领域的应用范围。

(2) 钛合金废料的回收率仍较低, 回收方法单一, 表面污染层严重, 杂质含量高, 成分控制困难, 成分均匀性较差, 需要进一步开展更为系统、深入地相关熔炼工艺研究, 形成一整套具有可操作性的残钛回收再利用工艺方法, 建立完善的钛合金废料回收处理生产线。

(3) 开发大容量感应悬浮熔炼技术。目前国内外钛合金感应悬浮熔炼技术受装备技术能力所限, 熔化量均较小, 难以满足工程化实际需求, 因此需要开发新型大容量感应悬浮熔炼技术, 实现大容量钛合金的高洁净回收与精密成形。

(4) 开发稳定的低成本熔模陶瓷型壳制备技术。目前 Al_2O_3 、 $CaZrO_3$ 等低成本陶瓷型壳材料仍处于实验室研究阶段, 未在钛合金熔模精密铸造中获得批量应用, 需要对其物相结构、微观形态等展开深入研究, 配合中性粘结剂, 真正实现复杂结构的高惰性、高致密、高稳定面层型壳的制备, 满足实际生产需求。

(5) 开发高适应复合制造成形技术。单一类型的近净成形技术受限于自身的局限性, 无法满足所有高端装备制造所需的高性能、低成本钛合金构件, 因此需要结合多种成形技术工艺特点, 如精密铸造+激光增材制造/粉末冶金, 实现复杂结构部件的高精度、高效率、高性能成形。

参考文献:

- [1] WITHERS J C, SHAPOVALOV V, STORM R, et al. There is low cost titanium componentry today [J]. *Key Engineering Materials*, 2013, 551 (3): 11-15.
- [2] 朱知寿, 商国强, 王新南, 等. 低成本高性能钛合金研究进展 [J]. *钛工业进展*, 2012, 29 (6): 1-5.
- [3] 张文毓. 高性能低成本钛合金研究进展 [J]. *航空制造技术*, 2011 (5): 74-76, 19.
- [4] WANG Z G, CAI H J, HUI S X. Microstructure and mechanical properties of a novel Ti-Al-Cr-Fe titanium alloy after solution treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 640 (8): 253-259.
- [5] BOLZONI L, RUIZ-NAVAS E M, GORDO E. Evaluation of the mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-7Nb alloy [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 67 (3): 110-116.
- [6] NAKAI M, NIINOMI M, AKAHORI T, et al. Microstructural factors determining mechanical properties of laser-welded Ti-4.5Al-2.5Cr-1.2Fe-0.1C alloy for use in next-generation aircraft [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 550: 55-65.
- [7] 常辉, 董月成, 淡振华, 等. 我国海洋工程用钛合金现状和发展趋势 [J]. *中国材料进展*, 2020, 39 (7): 585-590.
- [8] 刘畅, 董月成, 方志刚, 等. 新型高强韧Ti-Al-Fe-B系钛合金组织和性能研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49 (5): 1607-1613.
- [9] KOSAKA Y, FOX S P, FALLER K, et al. Properties and processing of TIMETAL LCB [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14 (6): 792-798.
- [10] 冯秋元, 佟学文, 王俭, 等. 低成本钛合金研究现状与发展趋势 [J]. *材料导报A*, 2017, 31 (5): 128-134.
- [11] KOSAKA Y, FALLER K, FOX S P. Newly developed titanium alloy sheets for the exhaust systems of motorcycles and automobiles [J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2004, 56 (11): 32-34.
- [12] 杨遇春. 钛材降低成本的途径 [J]. *宇航材料工艺*, 2004, 34 (1): 26-29.
- [13] ZHAO Y Q, ZHOU L. Current research situation of titanium alloys in China [J]. *广东有色金属学报*, 2005, 15 (2): 82-91.
- [14] 赵永庆, 周廉. 西北院创新研制的部分钛合金 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34 (Z3): 686-689.
- [15] 赵永庆, 葛鹏. 我国自主研发钛合金现状与进展 [J]. *航空材料学报*, 2014, 34 (4): 51-61.
- [16] 雷文光, 赵永庆, 韩栋, 等. 钛及钛合金熔炼技术发展现状 [J]. *材料导报A*, 2016, 3 (30): 101-106, 124.
- [17] 董和泉, 国子明, 毛协民, 等. 低能耗节约型钛及钛合金熔炼技术的发展趋势 [J]. *材料导报*, 2008, 22 (5): 68-73.
- [18] BURKINS M. Ballistic performance of thin titanium plates [C]//23rd International Symposium on Ballistic, SPAIN, 2007: 973-980.
- [19] 赵永庆, 李月璐, 吴欢, 等. 低成本钛合金研究 [J]. *稀有金属*, 2004, 28 (1): 66-69.
- [20] 蒋炳玉. 冷坩埚感应熔炼活性金属的发展与应用 [J]. *稀有金属材料与工程*, 1993, 22 (2): 1-6.
- [21] 宋青竹, 张哲魁, 孙足来, 等. 冷坩埚真空感应熔炼设备进展 [J]. *真空*, 2014, 51 (4): 19-21.
- [22] 冯涤, 骆合力, 邹敦叙, 等. 冷坩埚感应悬浮熔炼技术 [J]. *钢铁研究学报*, 1994 (4): 24-30.
- [23] 李砦, 张森, 元少勇, 等. 熔炼难熔金属的新技术-真空悬浮熔炼技术 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2016, 36 (4): 435-437.
- [24] ARIMICHI M, HISAO F, HIDEAKI T, et al. Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 280: 208-213.
- [25] 朱广. 低成本钛及钛合金铸件生产方法的研究 [J]. *中国材料科技与设备*. 2012 (6): 71-75.
- [26] 肖树龙. 钛合金低成本氧化物陶瓷型壳熔模精密铸造技术研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 116-117.
- [27] LASALLE J C, FANELLI A J, BARRY E J, et al. Inert calcia facecoats for investment casting of titanium and titanium-aluminide alloys.

- United States Patent, 5, 766, 329 [P]. 1998-6-16.
- [28] KIM M G, KIM S K, KIM Y J. Effect of Mold Material and Binder on Metal-Mold Interfacial Reaction for Investment Casting of Titanium Alloys [J]. Materials Transactions, 2002, 43 (4): 745-750.
- [29] Klotz U E, Legner C, Bulling F, et al. Investment casting of titanium alloys with calcium zirconate moulds and crucibles [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 103: 343-353.
- [30] KAWABE Y. Research activities on cost effective metallurgy of titanium alloys in Japan [C]//Proc of 9th world conference on titanium, Russia, 1999: 1275-1282.
- [31] CRIST E, YU K, BENNETT J, et al. Manufacturing of PAM-Only Processed Titanium Alloys [C]//10th World Conference on Titanium, Hamburg, Germany, 2003.
- [32] QIAN M, FROES F H. Titanium powder metallurgy [M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015: 5-33.
- [33] 王涛, 龙剑平, 杨绍利, 等. 钛及钛合金粉末近净成形技术研究进展 [J]. 钛工业进展, 2015, 32 (5): 7-12.
- [34] SUN P, FANG Z Z, ZHANG Y, et al. Review of the methods for production of spherical Ti and Ti alloy powder [J]. JOM, 2017, 69 (10): 1853-1860.
- [35] 陈刚, 路新, 章林, 等. 钛及钛合金粉末制备与近净成形研究进展 [J]. 材料科学与工艺, 2020, 28 (3): 98-108.
- [36] 郭志猛, 张策, 王海英, 等. 基于氢化脱氢钛粉制备低成本高性能钛合金 [J]. 钛工业进展, 2019, 36 (5): 41-46.

Development Status of Low Cost Titanium Alloy Processing Technology

ZHANG Xin¹, LIU Hong-yu¹, CHE Chang², XIE Hua-sheng¹, ZHAO Jun¹, LIU Shi-bing¹, LIU Hong-yu¹, ZHANG Ai-bo¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Limited Company, State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Military Representative Office of the Air Force Equipment Department in Liaoyang, Shenyang 110031, Liaoning, China)

Abstract:

Titanium alloys are widely used in the aerospace field because of their high specific strength, low density and excellent corrosion resistance. The low-cost titanium alloys and processing techniques have become an important research direction at home and abroad. In this paper, the novel titanium alloys with low cost are introduced. Additionally, cost-effective melting and investment casting techniques are summarized. And finally, the short-flow preparation processing techniques for titanium alloys are discussed. The paper provides a new idea for future development of low-cost titanium alloys and processing techniques.

Key words:

titanium alloy; low cost; processing techniques; development status