

专题报告

钛——跨入新千年的金属巨人

杨遇春

(北京有色金属研究总院, 北京 100081)

[摘要] 介绍了海绵钛提取及钛材生产在20世纪的兴起与发展; 论述了钛、钛材、钛合金在国民经济各主要工业部门, 特别是在高新技术领域的广泛应用与重要作用; 展望了钛工业在新千年的市场前景并提出在我国应给予重点发展和关注的建议。

[关键词] 钛; 海绵钛; 钛材; 钛工业; 钛的市场供求

[中图分类号] TF823; TG146.2+3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2002)03-0021-11

1 世界钛工业简况

美国杜邦公司于1948年率先实现了海绵钛的工业化生产, 随后英、日、前苏联分别于1951年、1952年和1954年相继建立起自己的海绵钛工业。由于钛材作为结构材料被广泛应用于飞机和航天器, 使钛的世界产量从1948年的3 t, 奇迹般地上升到1957年的25 000 t。

我国1958年实现了海绵钛的工业生产, 至60年代中期实现了钛材生产的工业化。海绵钛和钛材的工业生产分别比美国晚了10年和15年, 但在解决氢脆等诸多技术问题上有了前车之鉴。

20世纪70年代以后, 世界钛工业向设备大型化、自动化、连续化和系列化发展。至80年代末, 西方世界钛材攀升到历史的最高水平, 美、日海绵钛产量分别于1989年和1990年跃上了25 000 t的台阶。与此同时, 前苏联在俄罗斯、哈萨克斯坦与乌克兰境内建成了海绵钛产能80 000 t以上, 实际产量 $(4\sim5)\times 10^4$ t的强大钛工业, 形成了前苏联解体前美、苏、日的鼎足之势^[1-3]。至今, 这种鼎足的格局并未发生变化(表1)^[4]。我国经过40余年的努力, 至今已形成年产3 650 t海绵钛、

2 800 t钛材的生产能力, 在实际产量上仅次于美、日、俄、哈, 成为全球居第五位的生产国。

估计世界海绵钛的总生产能力为 13×10^4 t/a (包括英国的产能5 000 t/a), 实际产量在 $(6\sim8)\times 10^4$ t/a, 是其产能的50%~60%, 钛材的总产量为 $(5\sim6)\times 10^4$ t/a (表2)^[1], 1997年达到最高历史产量。

从2000年的数据看, 当前海绵钛的最大供应国依次是日本、独联体和美国; 钛材的最大供应国依次是美国、日本和独联体; 海绵钛的最大需求国是美国和日本, 钛材的最大需求地区是美国、欧洲与中国等亚洲国家(表3)^[4]。

总括说来, 世界钛工业正经历着以航空(民用和军用)航天为主要市场的单一模式, 向化工、能源、汽车等民用领域为重点发展的多元模式过渡。世界钛工业已经从基本上依赖航空工业(用钛量占总用量的60%~90%)走向航空应用占主导地位(低于总用量的50%)和民用军用并行发展与相互补充的新阶段。

2 钛与航空航天

飞机在超音速飞行时, 其表面温度随速度提升

而提高,使铝合金在航速超过 2.2 Ma 而软化;用钛合金不仅航速可超过 3 Ma,同时还能提高飞机的飞行性能,延长使用寿命,与超合金及钢材比,还有减轻自重增大有效载荷的功用。

表1 各国海绵钛的生产能力及1996年以来的产量

t/a

Table 1 Titanium sponge production capacities of the world main titanium producer and their output since 1996

	生产能力	1996年	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2001年/2000年/%
住友钛, 尼崎	15 000	11 700	15 000	14 000	10 000	10 500	14 000	133
东邦钛	10 800	9 600	10 000	10 000	9 000	9 000	10 000	111
日本共计	25 800	21 300	25 000	24 000	19 000	19 500	24 000	123
美国钛公司 (TIMET)	14 500	12 000	13 000	13 000	8 000	8 000	12 000	150
俄勒冈冶金公司 (OREMET)	6 800	6 000	6 500	6 000	4 000	4 000	—	—
美国共计	21 300	18 000	19 500	19 000	12 000	12 000	12 000	100
俄罗斯 (AVISMA)	40 000	16 000	22 000	18 000	13 000	11 000	12 000	109
哈萨克斯坦 (UKTMK)	30 000	12 000	15 000	14 000	8 000	8 000	12 000	150
独联体共计	70 000	28 000	37 000	32 000	21 000	19 000	24 000	126
遵义	2 000	1 500	1 800	1 500	1 700	1 800	1 900	106
抚顺	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	100
中国共计	3 000	2 500	2 800	2 500	2 700	2 800	2 900	104
世界共计	120 100	69 800	84 300	77 500	54 700	53 300	62 900	118

表2 全球钛材产量及近年来的变化

t

Table 2 Globle titanium mill products and their change in recent years

年份	1996	1997	1998	1999*	2000*
应用部门					
民用航空航天消费量	15 000	20 000	24 000	19 000	17 000
库存	2 000	5 000	(2 000)	(3 000)	(2 000)
工业部门	25 000	27 000	26 000	24 000	25 000
军用部门	4 000	4 000	4 000	3 000	3 000
新应用	7 000	4 000	5 000	5 000	5 000
共计	53 000	60 000	57 000	48 000	48 000

* 估计值

因此美国在海绵钛实现工业生产后,于1950年首先在F-14战斗轰炸机上使用了工业纯钛,接着于1954年又将Ti-6Al-4V用于制造涡轮机的压气机叶片和盘,大大改善了发动机的压缩性能和减轻了重量。60年代后,钛合金在发动机上的用量逐渐增加,同时也广泛用于飞机骨架、蒙皮、机身隔框和起落架。美苏对峙使钛在航空航天特别是军用飞机的用钛量至今仍居主导地位。60年代中期,钛及其合金的工业应用开始崛起,但限于钛价昂贵,其应用开发始终未能突破航空航天而独占

鳌头的消费格局,到冷战结束前后,各发达国家航空航天与工业部门钛的应用比例,美国为70:30,前苏联为50:50,西欧为60:40,日本为10:90,我国为(10~15):(90~85)。

表3 世界海绵钛及钛材的供给与需求

10³ t

Table 3 Demand and supply of titanium sponge & titanium mill products in world

	美国	日本	俄罗斯	哈萨克斯坦	中国	合计
海绵钛供给量	12	20	11	8	3	54
%	22.2	37	20.4	14.8	5.5	100
	美国	日本	欧洲	独联体	中国	合计
海绵钛需求量	20.7	14.6	7.5	7.5	3.7	54
%	38.3	27	13.9	13.9	6.9	100
	美国	日本	欧洲	独联体	中国	合计
钛材供给量	19.4	12.2	7.0	8.0	3.4	50
%	38.8	24.4	14.0	16.0	6.8	100
	美国	日本	欧洲	独联体	中国及亚洲合计	
钛材需求量	18.1	6.4	13.2	3.8	8.5	50
%	36.2	12.8	26.4	7.6	17.0	100

钛在高性能飞机上的用钛量十分可观(表4)^[5],一航约占发动机重量的22.5%,飞机骨架的6%。

表4 美欧主要机型飞机用钛量

Table 4 Titanium consumption in some major types of airplane in the western countries

民用	机型	波音 737	波音 747	波音 757	波音 767	波音 777	波音 777ER	A300/340	A300/310
用量/t		3.9	42.7	12.8	16.1	57	68	17.8	13.5
军用	机型	F-14	F-15	F-18	F-22	C-5B	B-1B	CH-53E	
用量/t		19.3	24.5	6.2	27.1	7.0	82.8	7.9	

喷气涡轮发动机是整个飞机的核心，主要由超合金、钛合金、高强度钢及铝合金制成（表5）^[6]。用钛制造的压气机盘和叶片由于能经受比钢更高的离心负荷与震动应力（钛的模量低于钢），其在高于480℃的蠕变强度优于镍基超合金且具有优异的拉伸、蠕变与疲劳强度，已成为使用温度达600℃的发动机叶片与轮盘等高温受力件的上佳材料。目前航空航天推进系统使用的高性能合金中，钛已居主导地位（表5）^[6]，其整个世界市场规模已达7×10⁸美元。

表5 美国航空航天器推进系统所用

高性能金属合金的市场规模 10⁶美元

Table 5 Market volume of metallic materials in the propulsion systems of spacecrafts of USA

材料	范围	1989年	1994年	2000年	1989-2000 年均增长/%
普通超合金					
	美国	331.3	389.7	414.4	2.0
	世界	474.0	566.6	601.9	2.2
钛材					
	美国	436.7	507.1	493.4	1.1
	世界	622.9	723.8	699.7	1.1
钢材					
	美国	41.8	49.5	49.3	1.5
	世界	62.1	73.6	72.9	1.4
铝材					
	美国	29.6	34.6	36.2	1.9
	世界	43.9	51.5	53.6	1.8

注：以1989年的为基准

在飞机骨架中用钛量最多的是铆钉、螺栓和紧固件，主要利用钛质轻且抗蚀的性能，每架飞机的用量多达数十万个。用钛起落架代替高强度钢起落架，可减轻约40%的重量。飞机骨架用钛量最高的机种是军用飞机，F-15战斗机用钛量占飞机骨架重量的35%，F-22高级教练机占33%。前苏联解体后，美国等西方国家加快了向民用飞机寻找

出路的进程，一些新型飞机如波音777，其机身骨架的用钛比已上升到10%。估计全球钛在飞机骨架上的用量（价值）为2.04×10⁸美元。

就包括航空发动机与机身骨架在内的整个飞机而言，尤其是军用飞机中钛在整个结构材料内的应用比例相当可观，F-14，F-15，F-18大黄蜂，F-117夜鹰，B-1轰炸机，B-2轰炸机内钛的比例依次为24%，27%，13%，25%，22%和26%，而F-22战斗机的用钛量竟占整个飞机重量的42%。可见，钛处于何等重要的地位。

近年来美国的F-15战斗机因弃用停产而使钛的军工市场每年有700t的缩减，特别是9.11冲击世贸中心事件导致波音公司民航客机订单的锐减，使占全球钛材消费量20%的波音公司以及几乎独占钛材世界总需求1/2的美国钛的需求与生产在近期受到严重打击，但美、欧1997年拟定的一项靠军用飞机使钛应用增长的计划必然为对付恐怖主义而实施（表6）^[11]，因此钛的需求市场估计不会有明显缩小。据该计划，钛的使用规模将达到7×10⁴t，从而更加突出了军用飞机在钛的航空航天应用中的地位。这从2001年10月27日报载美国用4000亿美元打造造价高昂、高度灵活的新一代战机即联合攻击战斗机得到印证。

表6 军用飞机生产计划与钛的用量

Table 6 Production plan of military aircrafts and titanium consumption

计划	飞机架数	钛的用量/t
欧洲战斗机（Eurofighter）	579	3 000
F-22	442	12 000
联合攻击战斗机（JSF）	3000	55 000

目前，全球投入生产的钛合金牌号已超过100种，批量生产的约30余种（包括工业纯钛6种、α-合金2种、近α-合金9种、α-β合金16种、β-合金14种），其中的3/4用作以航空结构合金为代表的结构材料，1/4用作耐蚀合金。最主要的合

金牌号是 Ti-6Al-4V, 其需求量覆盖钛合金总市场的 60%。Ti-6Al-4V 的最高使用温度为 300℃, 成形性、疲劳强度与可焊性极佳, 其性质可通过热处理控制, 是航空航天应用最广的钛合金。Ti-8Al-1Mo-1V (Ti-811), Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242), Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (BetaC), Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn (Ti-15-3) 和 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17) 等, 是制造航空航天用各种板、棒、丝、带、挤压件、锻件的主要钛合金^[1,6~10]。

有人按全球钛材的年消费增长为 3%~8% 推算, 估计到 2005 年航空航天及军用飞机对钛材的消费, 仍然是最大的消费领域 (表 7)^[1]。

表 7 世界钛材的消费量

Table 7 World consumption of titanium products

消费领域	1997 年	2005 年
民用航空航天	20 000	18 000~27 000
工业部门	25 000	32 000~41 000
军用飞机	6 000	7 000~9 000
新应用	6 000	14 000~27 000
共 计	57 000	71 000~104 000

3 钛与化工冶金

钛的民用或工业应用多与利用其抗蚀能力相关, 其中, 用量最大的是作氯碱生产的电极材料。氯碱生产是利用电解法电解饱和食盐水制取烧碱 (NaOH) 和氯气的化工过程。用涂钎钛阳极代替必须经常更换的石墨阳极, 不但将阳极使用寿命提高 10 倍以上, 而且由于电流密度较石墨阳极增加近 1 倍, 生产能力也几乎翻了一番, 同时节电 15% 并提高了烧碱质量, 有极好的经济效益。

利用钛的抗蚀、热导率和强度的性能优势, 可制成的钛冷凝器和热交换器已在化工部门广泛应用。和不锈钢比, 后者的热导率一开始虽比钛好, 但很快会生成起绝缘作用的鳞皮 (水垢), 影响了热交换, 使水的流速减慢、效率下降。

钛的抗蚀能力还使它成为制造阀门、管道、搅拌机、泵、冷却机、处理腐蚀性液体与化工过程废水所用包钛或衬钛贮槽、蒸馏塔与反应器等的首选材料。

在铜、镍、铅、锌、钼、钴、稀土金属的冶炼

过程中, 都不同程度地使用钛设备及部件。

澳大利亚在用高压酸浸法提取镍、钴的工艺过程中, 采用了 6 座直径 4.8~5.0 m、长 30~35 m 的大型高压釜。因为要在高温、高压下处理含多种金属离子的腐蚀性极强的矿浆, 故在碳钢高压釜上衬上一层钛包覆层, 包覆层厚 6~8 mm, 以抑制高压酸浸液的腐蚀。

澳大利亚的红土矿含 1.4% Ni 和 0.125% Co, 其浸煮的矿浆内还存在 Fe, Mn, Cu, Na, Al 等金属离子。对许多抗蚀的金属容器材料而言, 这些离子的存在使腐蚀率大大加快。而使用钛, 由于这些金属离子使强还原性环境 (酸浸使用的浓硫酸) 转变为强氧化环境, 钛表面生成氧化膜, 可明显减弱甚至消除腐蚀。根据高压釜的尺寸和包覆层厚度, 估计每座高压釜的用钛量约达 13~21 t。高压釜内衬包覆层使用含钽的钛材中, 工业纯钛约占 30%^[11]。

钛在低合金高强度钢、碳素钢等钢材生产中作为微合金化元素, 利用其与氮形成稳定的 TiN 颗粒, 借以抑制奥氏体晶粒粗化。同样, 钛在超合金中通过生成 γ' 相、 γ'' 相和碳化物相使合金得以强化, 也是一个颇具规模的应用市场。我国结合自身的合金元素资源, 在合金钢的生产中已形成诸如 5MnTi, 14MnVTi 等多个合金牌号, 但和国内稀土钢的应用开发比, 含钛钢的开发力度、规模、品种与效果远不能与之同日而语。

美国在钢材生产中为钛的应用开辟了一片新天地, 近年来以钛铁和残钛的形式保持年用量在 5 000 t 以上。美国 1997 年钛仅在超合金生产中的用量就有 1780 t 之多, 这个数字与我国钛的年产量已十分逼近 (表 8)。

表 8 钛在钢铁与其它合金中的消费量 (美国)

Table 8 Consumption of titanium in the field of iron and steel and other alloys (USA)

	1997 年	1998 年
碳素钢/t	3 540	3 630
不锈钢与耐热钢/t	1 510	1 410
其它合金钢/t	149	126
总计/t	5 200	5 170
超合金/t	1 780	837
其它合金/t	491	428
杂项应用/t	48	50
总消费量/t	7 520	6 480

我国钢产量 90 年代中期已连年超过 1×10^8 t, 但优质合金钢、特种(质量低合金)钢的占有比例相对较低, 在品种、质量和规格上尚不能满足高新技术的需要。因此, 利用我国丰富的钛、铁资源, 丰富我国合金结构钢的品种, 在钢铁生产走以质代量, 以少胜多的途径, 从而将使我国进入创新金属材料的新时代^[12~14]。

4 钛与能源、电力工业

4.1 油气勘探与开发

陆地与海洋油气钻探所用的阀门、油嘴、管道与井下管道已用钛制造。以井下管道为例, 当勘察到含硫气体时, 高的含硫量使其它金属制成的管道脆化, 因此管道材料只能选用钛材。钛抗井内卤水以及海水腐蚀的温度可高达 300°C , 因此是制造钻杆、海上钻探设备的理想材料。

据估算, 仅 1997—1999 年期间, 欧洲在北海油气开发方面就投入了 150×10^8 美元, 用于建造 21 个悬浮式生产作业船和 64 个固定平台。一个新平台的生命安全系统需 50~500 t 钛, 楔形应力接头需 50~100 t 钛, 可伸缩立管约需 400~1 200 t 钛, 固定式立管需 1 400~4 200 t 钛。

从 1986 年起至今, 在墨西哥湾和北海先后已有 8 个油气田使用和即将使用钛应力接头。在海上油气生产及钻探系统使用钛除明显降低生产成本外, 操作的方便也是一个主要原因。为扩大应用, 估计今后将采用钛、钢联用的混成模式。

4.2 发电与地热开发

4.2.1 热电与核电 在热电与核能发电装置中, 用钛制成的冷凝器与热交换器, 由于使用寿命长达 40 年(铜镍合金管 3 年, 铝黄铜管近 10 年), 对劣质冷却水(如海滨电厂高含盐量海水)适应能力强, 且一次性投资虽相对较高, 但运行维修成本及总成本显著低等特点, 已在沿海、沿江电厂及核电机组获得广泛应用。从而使钛以管式、板式、柜式热交换器的形式向电力、化工冶金、海上石油平台、造船及空调系统多方面渗透, 成为仅次于航空航天第二大应用领域。

热电厂冷凝管用钛量极为可观。我国 1983 年在台州电厂正式启用无缝钛管冷凝器, 1991 年后平均每年有近 2 000 MW 使用全钛冷凝管的机组投入运营, 钛管年用量平均在 250 t 以上, 截至 1998 年全国已有近 30 家电厂的 94 台机组使用钛管冷凝

器, 钛管总用量已近 3 400 t。1999 年后计划投入运营和在建的机组中, 钛管用量亦将达 1 300 t。据统计, 1 台 20×10^4 kW 火电机组用钛量约为 90 t, 一座核电站用钛量约为 80~100 t。目前我国秦山与大亚湾核电站也都选用了全钛冷凝管。

我国薄壁钛焊接管目前主要由日本等国外厂家供应。如能解决薄带轧制及大型整体钛管板、钛复合管板的生产设施与技术问题, 将进一步扩大国内这方面的市场^[16]。

在国外钛热交换器的市场也极为可观。日本 1999 年制造热交换器的用钛量为 2 100 t, 估计 2009 年将达到 5 000 t。

4.2.2 地热开发 在地热卤水的高温腐蚀性环境中, 蒸汽涡轮所用材料皆被钛所取代。用钛的优点还在于能提高采热的实收率及延长地热井的寿命。90 年代初, 美国在南加州索尔顿湖地区打了一口温度高达 300°C 的地热井, 至今已使用 Ti-6Al-4V-0.1Ru 合金热轧无缝管 227 t。估计今后 10 年内世界各地地热开发的用钛量可达到 2 400 t。我国西藏地区的羊八井地热电站, 如果采用钛材, 其面貌将大为改观^[10]。

5 钛与航海船舶建造及海水淡化

钛合金的高强度与耐蚀性能的独特结合, 使它不但在海洋油气勘探与开发领域占有突出地位, 同时在海洋船舶制造方面成为日益重要的结构材料。深海船只、耐压舰艇等的船体都以使用高强、耐高压的钛及钛合金为宜。深海潜艇也使用钛, 潜艇每下潜 10 m, 承受压力增加 0.1 MPa, 下潜到 3 000 m, 4 000 m 以下, 一般的金属材料难以承受, 必须使用钛材。据报道, 美国的钛潜艇可在 4 500 m 的深海中自由航行。目前美欧主要使用 5V 级和 23 级(ELI)等杂质含量低、以碳为合金元素的钛合金。

前苏联从 1970 年建成第一艘列宁号破冰船开始, 到 1989 年先后下水 5 艘使用钛的核动力破冰船, 他们在破冰船的蒸汽锅炉上使用了钛, 并与不锈钢锅炉材料作了对比(表 9)^[17], 指出使用钛制蒸汽锅炉由于寿命大幅度延长, 较之在同样情况下使用不锈钢成本下降了 25%~30%, 即成本减少了 60%~70%。在破冰船整个服役期间, 钛管路的金属用量只是钢管的 1/23, 是铜镍合金管的 1/18。实际上钛管路的全寿命成本仅为铜镍合金管的

1/4。因此在使用钛进行经济分析时,不能让钛的一次投入成本较高遮住长远的战略眼光。

表9 钛和不锈钢的成本与使用寿命比较

Table 9 Usage comparisons between titanium and stainless steel in cost and service life

	蒸汽锅炉材质	
	不锈钢	钛
材料和加工制造成本相对值	1	5
蒸汽锅炉使用寿命/ 10^3 h	12	120
不锈钢锅炉更换次数	9	—
把破冰船服役期间锅炉的使用寿命和更换次数考虑在内的相对成本	2.5~3.4	1

除破冰船外,前苏联所制造的6~7艘3000 t级核潜艇中,使用钛合金板制造双层壳体,每艘用钛560 t,展现了潜艇无磁性、下潜深和航速快的特点。据报道,其阿尔法级潜艇每艘用钛量高达908 t,令人对前苏联军事工业与钛工业的昔日辉煌不禁肃然起敬。

日本在民用船舶上应用钛方面走在了世界前列。1999年他们用近3 t钛制成了一艘长12.5 m,宽2.8 m,船体厚度仅2.5 mm(用铝则为5 mm)的全钛渔船,其甲板、结构件、壳体全由钛制成。优点是轻巧,燃油效率高,免维修,无需涂漆,易于从钛船壳上清除海生生物并且航速快,钛在该领域的应用已向娱乐用船舶、快艇、警察使用的高速船舶等方面推广。

和海洋及腐蚀应用相关的应用领域还包括海水淡化。海水淡化设备中的盐水加热器和蒸发器大量使用钛制管板和管道,仅一个用工业纯钛浇铸的球形阀壳就耗用2750 kg,可见其市场规模及潜力。目前全球海水淡化的淡水年产量已逾 $83 \times 10^8 \text{ m}^3$,供养人口1亿多,正以10%~30%的年增长率增长。我国水资源人均占有量不足世界人均的1/4(为 2304 m^3),为贫水国,且时空分布不均,与耕地、矿产资源不匹配,但拥有 $1.8 \times 10^4 \text{ km}$ 的海岸线, $300 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的海洋,具备了解决沿海城市供水不足的条件,故只要在海水淡化方面给予必要的投入,必将拉动我国对钛的大量需求,推动我国钛工业的发展^[12]。

6 钛与军械制造

除军用飞机外,地面军事应用随着现代战争的

高科技化,将成为钛的需求大户。

美国有一项装甲部队的军备计划,打算制造1600辆布雷德利(Bradley)战车,每辆用0.5 t钛,榴弹炮2000门,各用3 t钛,M1A2埃布拉姆斯(Abrams)主战坦克600辆,每辆约用1 t钛。

钛由于质量效率 E_m (即单位面积的质量)和弹道(即抗冲击)性能优越,已在M2布雷德利战车上用作指挥塔和顶部的保护性装甲。用Ti-6Al-4V装甲代替钢制装甲质量减轻30%~40%,有利于保持战车的生存能力,同时由于主要采用残钛(62.4% Ti-6Al-4V残料和31.6%海绵钛,其余为铝粒和钎-铝母合金)为原料及电子束冷床熔炼,使钛装甲的成本大为降低,故也在M1A2埃布拉姆斯主战坦克的后缘及其超轻型野战榴弹炮产生后座力的圆筒上使用了钛材。

克鲁赛德(Crusader)155 mm自走式榴弹炮的履带采用的是低成本的粉冶钛基复合材料。这种以氧化铝、碳化硼和碳化硅作增强剂的颗粒增强钛基复合材料提高了履带耐磨性与模量,除作履带外,还将在该种榴弹炮的复进机套筒、反冲管套筒及布雷德利战车的指挥塔上使用。其中用SiC(体积百分数占39%)增强的钛基复合材料的极限拉伸强度高达1950 MPa、杨氏模量为230 GPa,还可制造发动机连杆、曲柄销及阀门。至于钛在枪械、防弹背心、头盔上的应用更是不胜枚数。作为高科技战争的脊梁,其市场前景将极为广阔^[18]。

7 钛与汽车材料

环境意识的普遍增强和环保法规的日益严格,要求汽车提高燃油效率和推进汽车的轻量化。目前,尽管高强度薄钢板、铝材、镁材、金属基复合材料及塑料树脂类材料在减轻汽车重量方面正在发挥作用,但钛在提高燃油效率,改进汽车发动机工作性能方面的优势引人注目。

1968年日本在赛车的发动机零件上开始使用钛材。由于钛密度低降低运动零件的惯性质量,减弱了摩擦,提高了燃油效率(或节省燃油2%~4%);钛气门弹簧减弱了车身震颤,提高了发动机转速和功率输出;钛可使相关零件减轻负载应力导致零件尺寸和发动机重量降低并使振动和噪声减弱,故钛已在发动机的气门、气门弹簧、气门座圈和连杆中推广使用。

钛在汽车车身的主要用途是用来制造弹簧，也在考虑用钛制造排气管（寿命 16×10^4 km）、驾驶盘、高强度紧固件及制造耐蚀、耐损伤下仪表板的可能性。

使用钛悬架既减轻质量又节省空间。以钢和钛相比（表 10），例如 1 个 1.36 kg 的钛盘簧比同等规格的钢质盘簧（重 4.12 kg）质量减轻 67%，所用的 Timetal LCB 钛合金为高强 β 合金，易拉制成丝并加工成弹簧。Timetal LCB 即 $\text{Ti} - 4.5\text{Fe} - 6.8\text{Mo} - 1.5\text{Al}$ 是一种性能好、价格合理的钛合金。

表 10 Timetal LCB 与钢的性能比较

Table 10 Timetal LCB properties compared to steel

性质	钢	Timetal LCB
允许应力/MPa	1 000	1 000
切变模量/GPa	80	43
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	7.82	4.78
相对密度	100	33

美国要求汽车的排气系统抗腐蚀能保证使用距离在 16×10^4 km 以上。其典型的储气箱和尾管为 409 不锈钢，重 10 kg；使用钛则质量降到只有 3.2 kg，且耐蚀性优于 409 不锈钢。

此外，工业纯钛薄板和管材还是汽车消音器与管道系统适用的材料。

日本由于钛材在航空航天工业方面的市场狭小，近几十年来主要向非航空航天方面发展，因此钛在汽车上应用的步伐比美国大。早在 1990 年日本赛车生产中已开始批量使用 $\text{Ti} - 3\text{Al} - 2\text{V}$ (La, Ce) - 0.1S 连杆，提高了车速和功率输出并减弱了发动机噪声，从 1990 年开始每年生产 25 000 个钛连杆，后来又在用冷变形 $\text{Ti} - 2.2\text{V} - 4\text{Al}$ 制造气门弹簧座圈方面取得进展，使座圈在批量生产的汽车上获得应用，该座圈比钢质座圈轻 60%，提高了发动机效率。1998 年本田开始在其 Altezza 家庭轿车的 2 000 cc 发动机的 8 个进气气门（各用 27 g）和 8 个排气气门（各用 24 g）使用钛，减轻质量 8.16 kg。估计日本目前汽车上的用钛量约 200 余 t，德国大众汽车在其 Lupo FSI 型汽车上也开始使用钛弹簧，首次用低成本的 $\text{Ti} - 4.5\text{Fe} - 6.8\text{Mo} - 1.5\text{Al}$ β 钛合金实现了弹簧的生产。

美国在技术上蓄势待发，已做好了在汽车上适量应用钛的准备。按美国年产轿车 $1\,500 \times 10^4$ 辆

推算，只要有一半汽车使用 0.4 - 1 kg 钛，就将形成一个大型的持久的市场。

钛在汽车市场的未来决定于钛材的成本。目前用钛制造的零配件如钛弹簧还仅限于在一级方程式赛车、竞赛用摩托车以及高级的法拉利轿车上应用，估计在大幅度降低钛材成本后，钛大举进入汽车市场将从日本、德国和美国开始^[19~21]。

8 钛与生物材料

钛有极佳的生物相容性、低的膨胀系数、高度的耐用且无磁性，是极佳的骨骼支撑材料。用钛及钛合金制造的植入体不与其周围的细胞组织反应。钛在其表面生成一层稳定的抗蚀氧化膜，即便出现破损，也能在人体体液内于人体的温度下再度生成。

作为植入髋关节钛的质量仅为不锈钢的一半左右，并且骨组织在生长时，还可直接粘牢在钛植入体上。膝关节、义齿再造等也使用钛合金。1998 年欧洲有 18 万例膝关节手术，其中 1.2 万例要修复和更换。英国每年有 4 万例髋关节更换手术。钴 - 铬合金、不锈钢和钛作为生物医学材料，它们之间在髋关节、膝关节等项用途上也在相互竞争，钛在欧洲市场的占有比为 40%。据统计，全世界每年作为生物植入材料的用钛量约 600 ~ 1 000 t。

瑞典的 Sulzer 最近研制出一种叫做 Wallaby III 的使用钛的镶骨板的修复系统可再造出一种稳定而无痛感的膝关节。膝盖及胫骨使用钛镶骨板的目的是抗压力负荷。钛镶骨板采用等温锻造工艺制造。

钛的轻巧还在小而复杂的关节更换中显示出优势，目前正在开发更换肩骨、指骨及肘关节的修复技术。此外，在更换软骨方面所进行的研究，也有一定的希望。

钛在磁共振层析仪（MRT）中的应用正在逐日增长，这种仪器能够拍摄软组织的图像，为避免出现谬误的图像，绝对不能使用磁性材料（甚至不能使用 316L 不锈钢），因此这给无磁性的钛带来了商机和市场。

钛除用于牙齿矫形（Ti - Ni 变形记忆合金）外，最近日本采用高强度 $\text{Ti} - 6\text{Al} - 7\text{Nb}$ 以铸件的形式制造满口的假牙骨架取得了进展。此外，还有从事将多孔钛合金用于牙科开发工作的。

在心血管修复方面亦有钛的用武之地，已用钛制成心脏瓣膜铸件。加拿大 World Heart Corp 正在

开发一种全(移)植入式的心脏辅助器(VAD),可长年帮助心脏破损患者的血液在人体内流动。该公司预测植入式心脏辅助器潜在市场巨大,他们是在援引美国心脏协会的数字才下这个结论的。美国心脏协会估计美国每年新增40万例充血性心脏病患者,并且仅美国每年就有44万人死于心脏破损。

钛已用于制造心脏起搏器的外壳。最近报道说,其最新的用途是制造起搏器的导入头,以及用 β 钛合金导入丝扩张变窄的动脉的直径,实现血管修复。

供植入人体的钛合金要有最好的断裂韧性和疲劳强度,这与同样对人的生命攸关的航空航天业的要求相同,因此医学植入用钛合金的生产都源自航空航天材料厂和大型钛厂。目前美国最常使用的Grade5(Ti-6Al-4V)和Grade23(Ti-6Al-4V),前者抗疲劳性能更好,适于长期移植。

为防止钛合金内痕量铬和铝对髋关节更换患者肾脏和肺器官的潜在毒性,美国还出现了一种医用无铝钛合金——Timetal21 SRx。此外,Ti-6Al-7Nb、Ti-3Al-2.5V亦适用于作生物医学材料^[22~23]。

9 钛与文体设施

在运动与休闲领域,高尔夫球用钛量的增长颇富戏剧性。1993年这项运动与钛还毫无瓜葛,而到1997年突发性地增长到用钛量为4000 t。原因是用钛作球棒,强度高、质地轻、击球距离平均提高18~27 m或提高15%,因此受到高尔夫球爱好者的普遍欢迎。钛球棒的出现,使美国1998年一年内增加了448个新球场,球员的数目达到2500万人(接近全世界数目的一半)。1994年只卖出500支球棒,1995年突增长到19万支,到1996和1997年猛增至 $(116\sim172)\times10^4$ 支,可见钛具有何等魅力。

钛还用于制造滑雪用的滑雪板、雪撬,爬山用的冰斧、冰爪以及潜水用于呼吸用具等维持生命的设备(诸如小刀、手表和氧气筒等)^[10,24,25]。

10 钛与建筑结构

与铜、铝等建筑用金属材料比,使用钛过于奢侈,但是钛在解决滨海城市、重污染工业城市建筑的腐蚀方面,显示了持久耐用、美观大方的风采。近年来一些国家开始在庄严肃穆的公用建筑上用上

了钛材。西班牙古根海姆的博物馆、日本福岡可伸缩的棒球露天运动场的圆顶都是用钛制造的。阿布扎比的国际机场预计其屋顶部分、建筑结构上都将使用钛材,钛材用量将达800 t。我国在都市建设现代化的大潮中也显露出英雄本色,毗邻人民大会堂的北京歌剧院仅椭圆形拱顶用的蒙皮材料就有400 t之多^[10,25]。

11 钛与功能材料

钛与其他金属形成的合金中,除作结构合金外,亦不乏具有突出物理功能与生物机能的材料。其中,开发早且工艺成熟的有铌钛系超导合金、钛镍系形状记忆合金,以及处于研发过程中的钛-铁系储氢合金。

铌钛超导合金自1962年走上应用开发阶段以来,已形成Nb-44Ti, Nb-46.5Ti, Nb-48Ti, Nb-50Ti, Nb-53Ti, Nb-55Ti等多种国际上广泛采用的合金牌号。其中,尤以Nb-46.5Ti和Nb-50Ti用量最大。

Nb-Ti超导材料已在高能加速器、核磁共振成像仪、磁悬浮列车、超导强磁选矿机、舰船的磁动力推动系统、电磁炮等军事装备上使用,在受控热核聚变、磁流体发电、贮能、输电等方面亦有诱人的应用前景。

80年代末,Nb-Ti超导合金的全球年产量为113~136 t,钛的用量仅为50~61 t。1998年Nb-Ti超导合金的用量激增到545 t。原因是欧洲核子研究中心在瑞士建造了一台巨型的Hadron对撞机,这是一台高能粒子加速器,超导合金内仅钛的用量就达300余t。

去年我国启动的超导磁浮列车计划,将推动我国Nb-Ti合金市场的扩大^[4]。

钛镍形状记忆合金是一种在某一温度下受力变形,去除外力后仍保持变形形状,但在较高温度下能自动恢复初始形状的材料。早在60年代后期,美国空军曾用这种叫做镍钛诺(nitinol)的合金做成连接器连接F-14战斗机的液压管路。此后,又在恒温器、机器人、运动器械(高阻尼的高尔夫球杆、滑雪板、滑冰运动器械)手机电话天线以及汽车、家电、建筑、玩具、服装等方面广泛渗透。

尤其是作为生物功能材料,在医疗器械方面已形成规模颇为可观的市场。从材料本身考虑,到1997年全球钛镍形状记忆合金的产量已达225000

kg, 尽管其制造与使用及销售以公斤计, 每公斤的价格高达 200 余美元, 但其总产值也不过 5 000 万美元。而这种难加工的材料一经加工制成最终产品, 就会身价陡涨, 大大提高其附加值。比如, 外科手术用于扩张血管的伸展器, 全球 2001 年的市场规模为 30 亿美元, 而钛镍记忆合金依靠其超弹性在伸展器市场上已占有一半以上的份额。目前在全球还流行一种超弹性眼镜镜框, 虽说销量只有数百万个, 但销售额已超过 3 亿美元, 可见其高技术含量带来的丰厚利润。

以钛铁为主成分形成的钛系储氢合金, 在可再充电电池的制造中, 作为阳极板材料与稀土储氢合金的性能各有千秋, 而成本则相对要低, 且不要求国家短缺的镍, 在储氢、运输、催化、燃料电池等应用领域与稀土-镍将有一争^[25]。

12 应用开发存在的成本问题

钛是具有重大战略意义的高新金属材料, 钛对于更新我国海、陆、空三军的装备, 保证领空、领海不受侵犯, 预防来自外层空间的军事威胁极端重要。近年来, 钛在民用工业部门(非航空航天)的应用推广又有了新的进展。钛在拉动国民经济生产总值的增长, 提高人民的生活质量、健康水平等方面起着越来越大的推动作用。钛已经成为推动社会进步不可或缺的元素。

但是, 钛的优异综合性能与无限的应用潜力之间, 全球区区 $(6 \sim 8) \times 10^4$ t/a 的产量与社会需求之间存在着极大的反差。钛是不锈钢的竞争对手, 就密度、耐蚀性及生物相容性而言, 不锈钢远不及钛优越, 但钛的产量太少。许多人从钛的应用与重要性考虑, 认为钛在金属材料中的位置应摆放在铝合金与不锈钢之间或者不锈钢与铜合金之间。目前, 全球铝合金的年产量约为 $2\,400 \times 10^4$ t, 不锈钢约为 $1\,400 \times 10^4$ t, 铜材或铜合金约为 $1\,200 \times 10^4$ t, 因此, 依据钛的重大战略价值和在国民经济中的地位估算钛的产量为数百万吨也不为过。假若不是过高的生产成本, 合乎逻辑的产量应是 100×10^4 t; 实际上, 世界各国生产能力的总和也不过才 12×10^4 t。

1998 年 10 月 4~8 日在摩纳哥蒙特卡罗召开的第 14 届世界钛会议上, H.H.Kellogg 对钛工业的未来作出了预测, 他认为采纳目前沿用的克劳尔法, 世界总产能可达 20×10^4 t; 一旦出现一种革

命性的技术途径, 世界钛工业将达到 40×10^4 t 的规模。前提是开发新应用, 按时交货, 保证质量, 达到合理的价格及增强研发能力。他预计 2013 年全球钛的年产量为 10×10^4 t (40 % 用于航空航天, 40 % 工业应用, 20 % 新应用)。他还指出, 通过如下步骤: 成本降低 20 %~25 %, 使钛有可能代替其它材料; 开发能大量消费钛的新的应用领域; 研制低成本的非航空航天用钛合金, 不间断地开发和应用新的熔炼技术(如等离子熔炼和电子束熔炼等新技术), 可使世界钛的年产能达到 25×10^4 t 的目标。

钛是一个高投入低产出的产业, 添置设备或扩大生产都要投入大量资金, 俄勒冈冶金公司(Oremet)仅建造一台电子束炉的代价几乎高达 $4\,000 \times 10^4$ t 美元。可见从开发到生产必须假以时日, 投入大量资金。制取钛的理想原料为金红石, 全球的储量有限, 大型矿床极少。故钛铁矿已成为钛工业的主要资源。我国和俄罗斯等国用钛铁矿制取高钛渣或人造金红石的技术路线制取富钛料, 然后通过氯化直接获得四氯化钛, TiCl_4 再用镁进行金属热还原即克劳尔法生产海绵钛。工艺过程繁复, 劳动强度大, 整个生产过程需时 4 天, 还要把残留的 MgCl_2 设法蒸馏除去, 因此成本高, 每吨工业纯钛的成本约为 7 500~10 000 美元。航空航天用钛合金的生产, 加工制造费用占的比例大(表 11)^[24], 一般每吨的成本为 40 000 美元。

表 11 Ti-6Al-4V 的生产成本构成 %

Table 11 Production cost component of Ti-6Al-4V alloy

金红石 (96 % TiO_2)	4
氯化法制造 TiCl_4	9
镁(或钠)还原生产海绵钛	25
电弧熔炼: 加母合金	12
最后熔炼	3
制造 25 mm 厚的 Ti-6Al-4V 板材	47

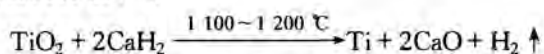
因此, 降低成本应主要是降低工业纯钛制造成本及加工制造成本。Nature 杂志 2000 年 9 月刊登了一篇在熔融氯化钙中用电化学方法将 TiO_2 直接还原为钛的论文^[22], 燃起了降低材料成本之火。这是一种电化学方法, 在氯化钙熔盐内置入固态 TiO_2 , 使 TiO_2 阴极化, 氧被电离溶入熔盐并在阳极排出, 而纯钛则留在阴极上。该法简便、快捷,

经初步推算,全球 $(5 \sim 6) \times 10^4$ t 的总产量如果改由该电化学方法生产,每年将节省 7.7 亿美元的生产费用。这确是一个有巨大市场号召力的方法,但要建成几个相关的工厂并开始运作,还需要 4~5 年的时间。

另外,在降低材料制造成本方面,美、日相继推出了一些新牌号的钛合金,如 Timetal LCB (Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al) 用钼铁母合金代替钒,成本仅及 Ti-6Al-4V 的 78%; Timetal 62S (Ti-6Al-2Fe-0.1Si) 以铁代钒,在成本上低于 Ti-6Al-4V 而性能并不逊色; SP700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe) 在 775 ℃ 可实现超塑成形和扩散连接。向开发 β 钛合金即冷变形钛合金发展,借以减少成形的阻力,从而亦可降低成本。

钛及钛合金在塑性加工过程中,由于变形抗力大,常温塑性低,变形回弹大及易与模具粘结等缺点,加工十分困难,造成了过高的加工成本。为此,近年来开发了多种净成形与近净成形工艺(如超塑成形、扩散连结、铸造、粉末冶金和近成形锻造等)以降低成本。

其中值得称道的是一些新开发的粉末冶金工艺,发展粉末冶金的前提是生产钛粉。俄罗斯图拉化工冶金厂以 TiO_2 为原料,采用氢化钙还原生产钛粉的方法,即



因不涉及 TiCl_4 作用中间产物,故钛粉内氯根的含量极低。用此法生产的 Ti-6Al-4V (掺入 Al-40V 母合金) 合金粉经冷等静压、真空烧结与热等静压技术制成的工件,其性能与 Ti-6Al-4V 锻件相同,并大大改善了抗疲劳性能并降低了成本。美国以残钛为原料制成钛粉,再走粉末冶金途径制成最后工件,也达到了降低成本的目的。

从上述钛工业的发动动向看,降低成本使全球钛工业进入一个新的发展阶段并不是不可能的^[28]。

我国拥有全球 60% 的钛资源并已形成 3 000 t/a 的海绵钛生产能力,经过多年的应用推广工作,我国钛的民用已深深地植根于国民经济的各个部门。化工部门已成为钛的最大用户,220 个氯碱厂、61 个苏打厂、50 个醋酸厂和大约 1 000 家化肥厂已成为钛材的受益者。全国钛材的实际消费量已攀升到 3 000 t/a。根据中央拉动国内消费、启动开发大西北(如南水北调、青藏铁路……)的战略决策,我国钛工业大有发展的潜力,我国正在形

成一个潜力巨大的钛产品应用市场。

实际上钛已成为向国民经济各部门广泛渗透的常用金属,但在有色金属工业“十五”规划中,对世界科技界公认的作用巨大的第三金属,我国在全球排第五位的钛的工业发展未来并未提及。规划中 10 种常用金属的总量调控目标为 800×10^4 t,其中铜、铝、铅、锌、锡、锑、钨、稀土氧化物分别为 $(170, 350, 90, 170, 6, 6, 1.2, 67) \times 10^4$ t。若把锑换成钛,先在这 10 种常用金属中进行结构调整,根据它们在国防、国民经济的重要地位,我国相应工业的规模、现状和该金属的发展趋势作出综合考虑和排名,并在政策上、资金上给予一定的扶持和关注,将有利于在新材料这个迅速发展的庞大产业中,位居金属材料之首的钛的发展。我国钛工业的背后有有色及黑色金属系统、化工部门、航空航天部门、科学院系统的诸多研究单位为后援,这样强大的研发力量是一般有色金属不能望其项背的^[29,30]。

从钛的原料开采、生产规模和钛白等钛系化工产品的产量、用量、应用范围之广,以及它们在国际贸易中的重要地位、营销总金额看,钛的地位绝不亚于锑,因此,把钛既作为战略金属、新金属材料加大应用的研发力度,同时又作为常用金属在降低冶炼、生产成本的创新工艺上给予资金等方面的大力扶持,估计我国以钛为前导的新金属材料产业将会进入一个新的发展阶段。

参考文献

- [1] Froes F H. Fifteenth international titanium association applications conference[J]. Light Metal Age, 2000, 58 (3,4): 76~79
- [2] Gambogi J. Minerals yearbook metals and minerals [M], 1998 Vol. 1, Washington: USGS, 1998
- [3] as[2], 1996, 915~921
- [4] 佚名. 航空機の急回復でスポンジ供給ガひっ迫[J]. シアメタルニュース, 2001, (2040): 6~7
- [5] 遯福生, 何 瑜, 郝 斌. 世界钛工业现状及今后发展趋势[J]. 世界有色金属, 2000, (12): 16~21
- [6] Bryant R W. Materials for aerospace/aircraft propulsion systems[J]. Materials and Processing Report, 1990, 4 (12): 5~7
- [7] Nurse M. There are special demands in the air [J]. Metal Bulletin Monthly, 1997, 3: 90~93
- [8] Trickett A. Titanium markets sink below par [J]. Metal Bulletin Monthly, 1999, 2: 31~37

- [9] Gambogi J. Minerals Commodity Summaries [M]. 1999 US Geological Survey, 1999, 182~183
- [10] Froes F H. Fourteenth international titanium application Conference and Exhibition[J]. Light Metal Age, 1999, 57(1,2): 117~121
- [11] Grauman J S, Say T. Titanium for hydrometallurgical extraction Equipment[J]. Advanced Materials & Processes, 2000, 157(3): 25~29
- [12] Gambogi J. Titanium——consolidation continues through[J]. 1999, EM/J, 2000, April, 42~44
- [13] Gambogi J. Titanium [J], EMJ, 2001, 4: 46~48
- [14] 金属材料卷编委会编. 中国冶金百科全书: 金属材料卷[M], 北京: 冶金出版社, 2001, 147~152
- [15] Schutz R W, Baxter C F, Boster P L. Applying titanium alloys in drilling and offshore systems [J]. JOM, 2001, 53(4): 33~35
- [16] 吴建社, 徐秀茹, 朱昱. 新能源开发用钛现状及发展前景[J]. 世界有色金属, 1999, (12): 12~15
- [17] Gorynin I V. Titanium'98 Proceeding of Xi'an International Titanium Conference [M]. Vol. 1, Beijing: Intern. Academic Publishers, 1999, 20~27
- [18] Montgomery J S, Wells M G H. Titanium armor applications in combat vehicles[J]. JOM, 2001, 53(4): 29~32
- [19] 杨遇春, 王燕. 低成本钛合金与汽车制造 [J]. 稀有金属, 1997, 21(5): 371~378
- [20] Peacock D. Titanium springs forward. [J]. Materials World, 1997, 5(10): 580~583
- [21] Faller K, Froes F H. The use of titanium in family automobiles: Current trends[J]. JOM, 2001, 53(4): 27~28
- [22] Barrett R. Titanium is tops for implants-but too dear for some[J]. MBM, 1999, (346): 48~53
- [23] Donachie M. Biomedical Alloys [J]. Advanced Materials & Processes, 1998, 154(1): 63~65
- [24] 吴树椿, 何嵩平, 杨遇春, 等. 金属王国的第二集团军 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2001
- [25] Froes F H. The titanium image: Facing the realities of life [J]. JOM, 2000, 52(5): 12
- [26] Brown M. Shape memory alloys, [J], High-Tech. Materials Alert, 1999, 16(4): 5~6
- [27] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407(6802): 361~363
- [28] Moxson V. Powder developments reduce the cost and boost the market for titanium parts [J], Mat, Tech & Adv. Perf. Mat, 2000, 15(3): 185~196
- [29] Zhou Lian, Deng Ju. Titanium'98 Proceedings of Xi'an Intern. Titanium Conf. Vol. 1, Beijing: Intern Academic Publishers, 1999, 52~64
- [30] 佚名. 有色金属工业“十五”规划[J]. 世界有色金属, 2001(9): 4~12

Titanium: The Metal Giant in the New Millennium

Yang Yuchun

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

[Abstract] The rise and development of the extraction of titanium sponge and the manufacture of titanium mill products in the last century are introduced. The wide application and important role of metallic titanium, titanium products and titanium-based alloys in the major industrial sectors of the national economy, especially in the new and high technical fields, are described. The market prospect for titanium industry in the new millennium is forecast and some suggestions on the better development of titanium industry are put forward.

[Key words] titanium; titanium sponge; titanium products; titanium industry; market demand and supply of titanium