

粉末热挤压钛材的组织与性能

廖际常 杨文龙 李甫波

(宝鸡有色金属研究所)

〔摘要〕对海绵钛粉、电解钛粉以及氢化脱氢钛粉进行了粉末热挤压的实验研究。观察了挤压材的组织结构并测定了材料的物理机械性能。结果表明,挤压材中多数孔隙由粉末中的夹杂物造成。随加工率增加,材料的孔隙率减小。当挤压比超过一定值时,孔隙率的减小对材料的机械性能影响不大。在高于钛再结晶温度下挤压时,钛材的金相组织呈等轴晶粒形。退火以后,发现材料的晶粒长大,材料的冲击韧性与延性提高。热挤压材的机械性能主要取决于粉末的氧含量,随氧含量的增加,材料强度增高,延性与冲击韧性下降。当粉末的氧含量控制在0.15%以下时,粉末热挤压钛材的性能可达到甚至超过TA1的标准。

一、前言

粉末热挤压是制取粉末冶金致密高性能材料的重要手段。粉末热挤压技术可获得成分均匀的细晶粒组织结构,避免熔铸加工材中容易出现的粗晶与成分偏析,而且与熔铸加工相比,变形抗力小,成材率高^[1-2]。因此,粉末热挤压技术在高温合金、高速钢与不锈钢材的生产中得到了迅速发展^[3-5]。近年来,钛的粉末冶金发展很快,但对粉末热挤压钛材的研究还进行得较少。本文对海绵钛粉、电解钛粉以及优质氢化脱氢钛粉的预形坯热挤压材的孔隙形貌、孔隙率、金相组织与机械性能进行

了初步探讨,发现其不仅与粉末粒度和挤压比有关,而且更主要的是与粉末中氧和夹杂物的含量与分布有关。试验所用的三种类型粉末的粒度与化学成分列于表1、表2和表3。热挤压在600吨立式挤压机上进行。

表1 钠还原海绵钛粉的化学成分

粉末粒度 μm	杂质含量 wt%					
	O	H	N	Cl	Fe	Si
90—150	0.32	0.016	0.004	0.190	0.060	<0.040
150—250	0.41	0.015	0.002	0.200	0.058	<0.040
250—425	0.21	0.017	0.002	0.220	0.060	<0.040
840— 1400	0.16	—	—	0.260	0.020	0.040

表2 电解钛粉的化学成分

粉末粒度 μm	杂质含量 wt%							
	O	H	N	C	Cl	Fe	Si	
<1000	0.15	0.0	2.0	0.30	0.010	0.136	0.002	0.030

表3 优质氢化脱氢钛粉 (HHDH) 的化学成分

粉末粒度 μm	杂质含量 wt%						
	O	H	N	C	Cl	Fe	Si
90—425	0.11	0.001	0.006	0.010	0.005	0.030	0.030
	0.13	0.002	0.007			0.031	

二、孔隙形貌与孔隙率

图1为挤压材横断面的孔隙形貌，a为电解钛粉挤压材，b为海绵钛粉挤压材。孔形均趋于规则形状。用定量图象分析仪测定孔隙尺寸以后发现，在同样工艺条件下所得到的粗粒度电解钛粉挤压材的孔隙比细粒度海绵钛粉要大得多。当挤压比为25时，粒度为 $1000\mu\text{m}$ 的电解钛粉挤压材最大孔尺寸达 $84\text{—}109\mu\text{m}$ ，而粒度为 $90\text{—}150\mu\text{m}$ 的海绵钛粉挤压材最大孔尺寸为 $38\text{—}46\mu\text{m}$ 。这是由于挤压材中的这种孔隙大都由粉末中的夹杂物所造成。预形坯中不含夹杂物的大孔隙在热挤压过程中逐渐闭合而消失，挤压后只留下细小的残余孔隙。图2是电解钛粉挤压材拉伸的宏观断口，断口上所有的大孔洞均有夹杂物，有的呈大块晶粒留在孔洞，有的被破碎留于孔洞。经扫描电镜分析，这些夹杂物是 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、与 SiO_2 。挤压材纵横面上的孔隙形貌示于图3，a为电解钛粉挤压材，b为海绵钛粉挤压材，c为海绵钛粉挤压材经轧制以后的纵截面孔隙，d为

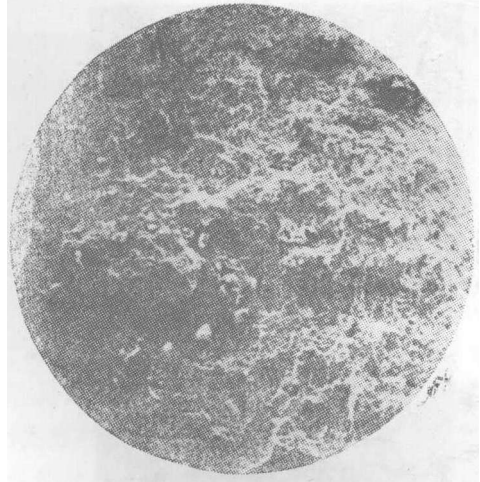


图2 电解钛粉挤压材拉伸断口 $\times 25$

优质氢化脱氢钛粉挤压材纵截面孔隙。从照片a、b可见，挤压材中的大孔隙沿挤压方向被拉长，形成长条状孔，这种孔最长达数百 μm ，进一步的压力加工也不能将其消除且挤压材经轧制以后孔隙仍无变化（图3c）。优质氢化脱氢钛粉挤压材，由于其孔隙少且小，无沿挤压方向被拉长的长条孔，挤压方向上的孔仍维持规则形状（图3d）。可见，当材料中的孔隙小到一定程度便不产生明显的变形。

图4为海绵钛粉粉末粒度与挤压材孔隙率的关系，孔隙率由定量图象分析仪测定。由图可见，粒度较小的粉末，其挤压材的孔隙率较高。这主要是由于随粉末粒度的减小，粉末的氧含量增高，使热挤压时的变形抗力增加，影响塑性流变，因而致密化困难，孔隙率增高。图5示出挤压比对挤压材孔隙率的影响。试样由 $90\text{—}150\mu\text{m}$ 的海绵钛粉（氧含量为 0.32% ）制取。随着挤压比的增加，挤压材的孔隙率下降。但挤压比越大，下降越缓慢，这一现象与某些研究结果相一致^[6]。

影响钛粉末挤压材孔隙率的因素比较复杂。除了上述因素之外，钛粉末中的夹杂物含量与颗粒大小对挤压材的孔隙率有着极为重要的影响。表4列出不同类型粉末所制得的挤压材的孔隙率。由表可知，HHDH钛粉氧含量

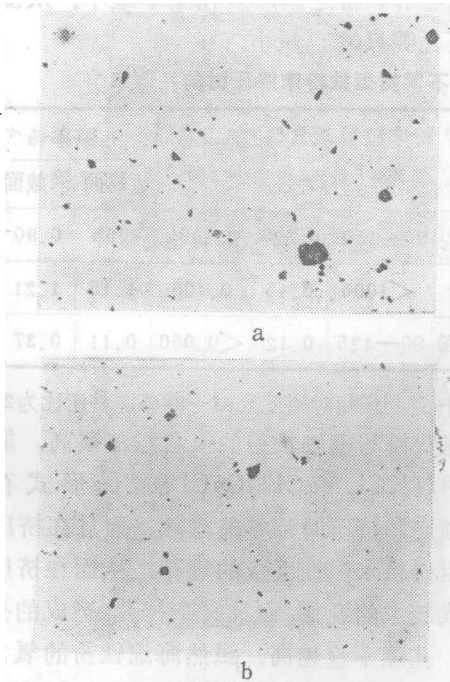


图1 挤压材横截面孔隙照片 $\times 100$

a—电解钛粉挤压材；b—海绵钛粉挤压材

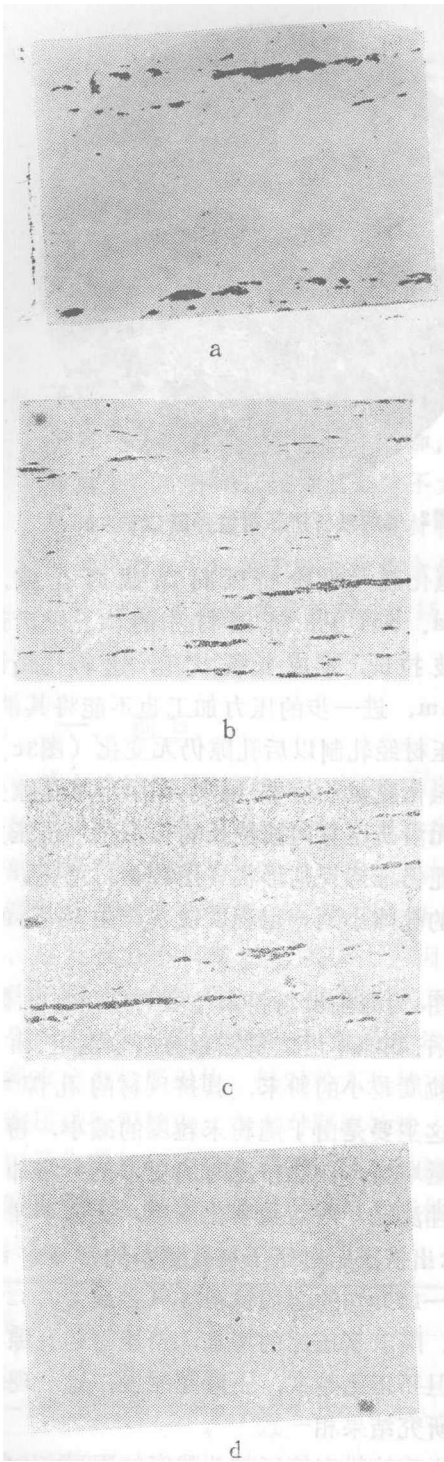


图3 挤压材纵截面孔隙形貌 ×100

- a—电解钛粉挤压材；
- b—海绵钛粉挤压材；
- c—海绵钛粉挤管制材；
- d—HHDH钛粉挤压材

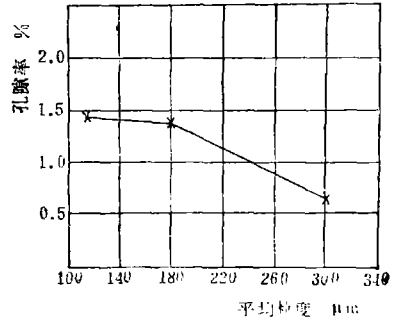


图4 挤压材孔隙率与粉末粒度的关系

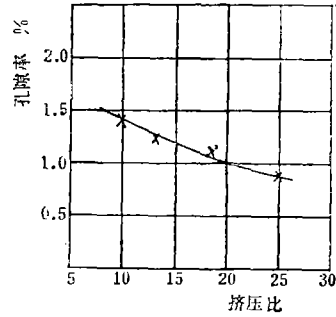


图5 孔隙率与挤压比的关系

低，氯化物夹杂量最少，尽管粉末粒级介于海绵钛粉与电解钛粉之间，但孔隙率最小。从图3d可见其孔隙尺寸也最小。

表4 不同类型钛粉末挤压材的孔隙率*

粉末类型	粉末粒级		氧含量 wt%	氯含量 wt%	孔隙率%	
	μm	wt%			纵截面	横截面
海绵钛粉	90~150	0.32	0.190	0.50	0.90	
电解钛粉	<1000	0.15	0.136	1.16	1.21	
HHDH钛粉	90~425	0.12	<0.050	0.11	0.37	

* 试样预制坯相对密度为82--86%；挤压比为25

海绵钛粉与电解钛粉的氯含量都很高，氯在粉末中以KCl, NaCl与CaCl等结晶形式存在，在预烧和挤压时都不能排除，而且在挤压时强烈阻碍粉末塑性流变的进行，从而在挤压材中造成较大的孔洞。而且夹杂越大，造成的孔洞越大，孔隙率也越高。虽然海绵钛粉的氧含量比电解钛粉高得多，氯含量也高，然而，挤压材的孔隙率却比电解钛粉挤压材低得多，其主

要原因是海绵钛粉粒度小，夹杂物的尺寸也相应小，分布也均匀，因此挤压材的孔隙率低。

三、晶粒与晶粒度

图6为一组HHDH钛粉与电解钛粉挤压材的挤压态与退火态的金相照片。从照片可见，所有钛粉末热挤压材料的晶粒均为等轴状态，没有织构现象出现。这是由于材料在热挤压以后的温度仍高于钛的再结晶温度，挤压后的钛材立即进行了回复再结晶。从照片还可以看到，所有挤压材中晶粒度的分布极不均匀。退火以后，晶粒急剧长大，晶粒度分布仍不均匀，同时，退火也未改变孔隙的形貌和孔的分布状况。比较图6c与e还发现，同一种粉末，当采用铜包套挤压时比无包套玻璃润挤压时的晶粒度要粗大得多。这可能是由于有包套的材料在热挤压以后的温度比无包套的高，在再结晶温度下持续的时间更长。

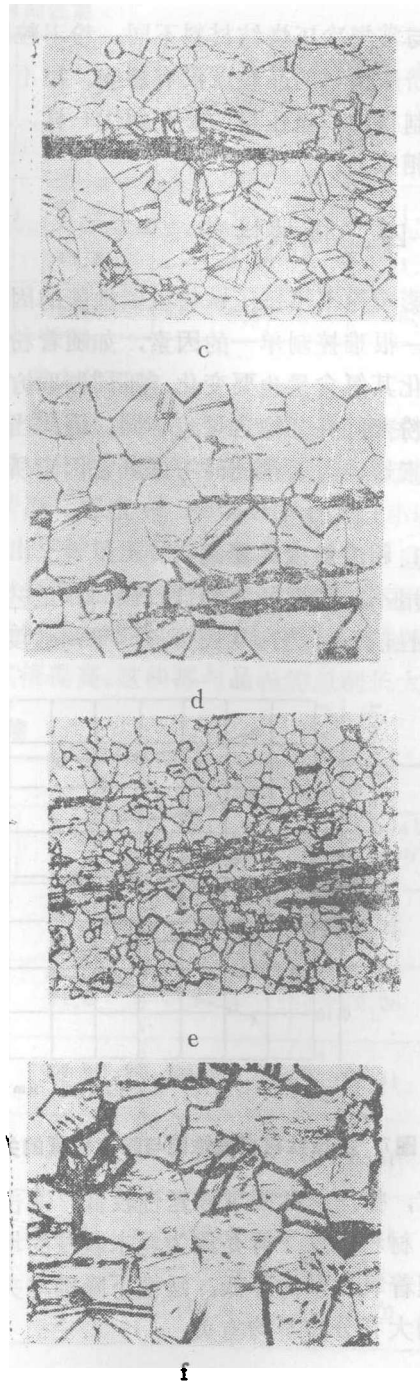
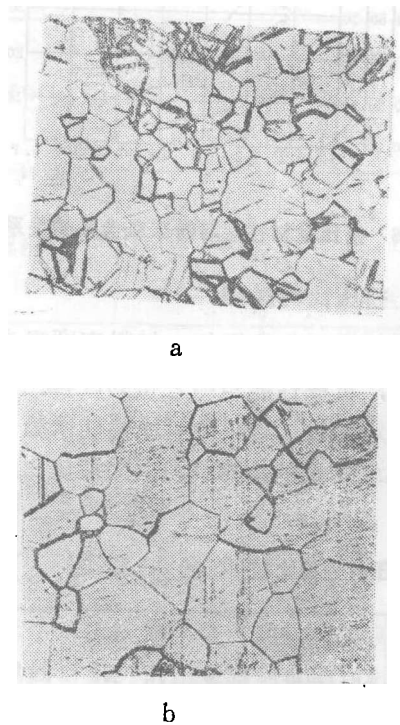


图6 粉末热挤压钛材退火前后的金相组织 $\times 200$
 a—HHDH挤压材退火前组织；
 b—HHDH挤压材退火后组织；
 c—电解钛粉带铜包套挤压材退火前组织；
 d—电解钛粉带铜包套挤压材退火后组织；
 e—电解钛粉预制坯无包套挤压材退火前组织；
 f—电解钛粉预制坯无包套挤压材退火后组织

与常规冷压烧结材料不同，粉末粒度对粉末热挤压钛材的晶粒度没有影响。用不同粉末粒度制得的热挤压材的金相组织一样，晶粒大小也相似。

四、机械性能

影响粉末热挤压钛材机械性能的因素多而复杂，很难控制单一的因素，如随着粉末粒度的变化其氧含量也要变化；不同制取方法所得到的粉末其夹杂物含量也不同。因此当讨论某一因素影响时必须同时考虑其它因素所起的作用。

1. 粉末粒度的影响

用不同粒度的海绵钛粉以同一工艺制得材料的性能示于图7。从图可见，平均粒度较大的

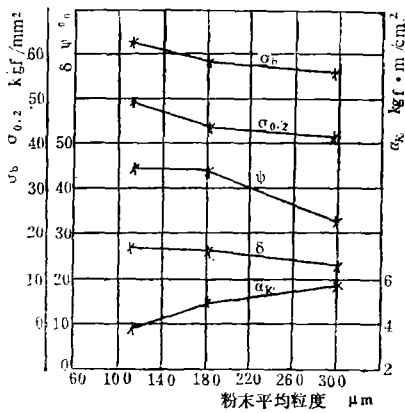


图7 挤压钛材机械性能与粉末粒度的关系

粉末，挤压材的强度和延性较低，冲击韧性较高。材料强度下降是因为粉末粒度的增大往往伴随着氧含量的降低。延性下降则与夹杂物粒度增大和分布不均有关。

2. 氧含量的影响

图8示出粒级相同而类型不同、氧含量不同的粉末热挤压试样性能与氧含量的关系。氧含量较高的粉末，其挤压材的强度较高，延性较低，冲击韧性值也显著下降。这是由于氧含量的增加使材料中整个晶粒的脆性增加所致。可见氧对粉末热挤压钛材机械性能的影响比夹杂物更显著。比较一下高氧海绵钛粉与低氧电解钛粉挤压材的性能便更为清楚（表5）。二种粉末氯化物夹杂含量相近，海绵钛粉中夹杂物粒度比电解粉小且分布更均匀，但氧含量得多，挤压材的性能也差得多。

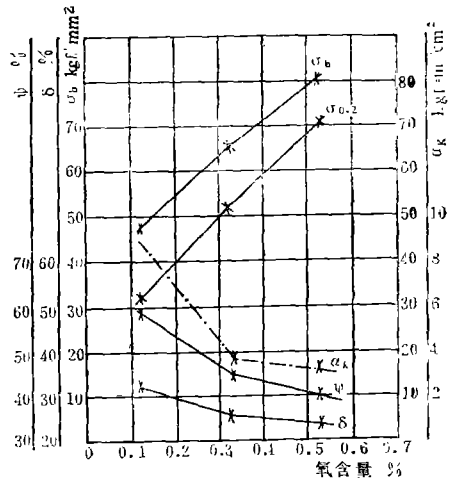


图8 挤压钛材性能与粉末氧含量的关系

3. 挤压比的影响

随着挤压比的增加，材料密度提高，孔隙率减小，机械性能也随之得到改善。但当挤压比达一定值后，材料的机械性能便趋于稳定，对于高氧含量的海绵钛粉，当挤压比超过9时，

表5

海绵钛粉挤压材与电解钛粉挤压材性能比较

粉末类型	粉末粒度 μm	粉末氧含量 %	粉末氯含量 %	σ_b kgf/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kgf/mm ²	δ %	ψ %	a_K kgf·m/cm ²
海绵钛粉	90—150	0.52	0.150	81.1	70.5	23.8	39.2	3.14
电解钛粉	<1000	0.15	0.136	42.1	29.6	33.3	61.1	7.91

表6

不同挤压比挤压钛材的性能

挤压比	σ_b kgf/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kgf/mm ²	δ %	ψ %	a_K kgf·m/cm ²	孔隙率 %
10	62.1	49.1	26.3	44.8	3.88	1.43
13	65.1	52.6	25.7	44.4	3.54	1.26
18.8	65.9	52.2	26.5	44.3	3.60	1.16
25	65.7	52.1	26.0	45.0	3.67	0.90

挤压材的机械性能趋于稳定。表6为90—150 μm海绵钛粉在不同挤压比下所获得的挤压材的物理机械性能。由表可见，挤压比大于10时，尽管材料的孔隙率随挤压比增加而减小，但机械性能没有任何变化，这也表明，当热挤压钛材中的孔隙率小到一定值时，孔隙率的变化对挤压钛材的机械性能没有显著影响。

4. 退火的影响

如前所述，粉末热挤压钛材在热挤后的温度有退火作用，现在讨论退火温度高于挤压温度的情况（挤压材于800℃下保温1小时）。表7列出三种挤压材退火前后的性能。退火以后，材料的强度略有下降，延性、冲击韧性提高，特别是电解粉预制坯无包套挤压材的冲击韧性成倍提高。这些都与晶粒的急剧长大有关。

表7

挤压钛材退火前后的机械性能

粉末类型	材料状态	机 械 性 能				
		σ_b kgf/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kgf/mm ²	δ %	ψ %	a_K kgf·m/cm ²
HHDH	挤压态	47.5	31.4	32.1	59.5	8.75
	退火态	46.9	31.9	31.4	62.4	9.26
电解粉	挤压态	42.1	29.6	33.3	61.1	7.91
	退火态	41.1	27.2	38.0	63.1	8.27
电解粉*	挤压态	40.3	27.5	35.1	63.4	8.67
	退火态	39.4	36.2	45.3	67.9	18.70

*无包套玻璃润滑挤压

五、焊接性能

粉末热挤压钛材的焊接性能主要取决于粉末中氯盐的含量。钠还原海绵钛粉和电解钛粉氯含量高，氯以氯盐形式存在，在挤压材中形成较大的孔洞，并以晶体形式分布于孔洞之

中，焊接时引起溶池的飞溅，从而形成气孔。因此，高氯含量的电解钛粉挤压材，尽管其机械性能均达到或超过TA1标准，但由于难以焊接而限制了它的使用。优质氢化脱氢钛粉挤压材中氯含量很低，焊接时不产生熔池飞溅，具有优良的焊接性能。

表8列出我国几种牌号的熔铸热挤压钛材^[7]与粉末热挤压钛材的性能。为便于比较,表中列入日本粉末热挤压钛材的资料^[8],由表可见,粉末热挤压钛材的性能达到或超过TA1的标准。

表8 熔铸热挤压与粉末热挤压钛材性能

牌 号	σ_b kgf/mm ²	δ %	ψ %	ak kgf·m /cm ²
TA1	35	25	50	8.0
TA2	45	20	45	7.0
TA3	55	15	40	5.0
电解粉挤压 钛材	42.1	33.3	61.1	7.91
HHDH粉挤压 钛材	47.5	32.1	59.5	8.75
日本粉末热 挤压钛材	40-45	40-50*	55-60	—

*计算长度为 $4\sqrt{F}$,而我国标准为 $5.65\sqrt{F}$

参考文献

- [1] Cerald Friedman, The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 16(1), 29-35, 1980
- [2] K.Lange and Schaub. Metal Powder Report, 38(6), 1983
- [3] J.J.Dunkley, R.J.Causton, The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 13(1), 13-20, 1977
- [4] J.J.Dunkley, R.J.Causton, Metals Society 1976 Powder Metallurgy Group Meeting, Eastbourne, 19, 1976.8
- [5] AD 845185
- [6] М.С.Ковальченко, Теоретические Основы Горячей Обработки Порошковых Материалов Даленнем, Киев Научовая Думка, 197-200, 1980
- [7] 中华人民共和国国家标准 GB2965-82
- [8] 左藤.充弘, 金属, 46(6), 46-48, 1976

六、结论

1.粉末热挤压钛材中的孔隙大小与形貌主要取决于粉末中夹杂物的含量与尺寸;孔隙率除与夹杂物有关外,还随粉末粒度的增大和挤压比的增大而减小;

2.在高于钛材再结晶温度下挤压时,钛材的晶粒呈等轴状,晶粒大小与粉末粒度无关。材料在高于热挤压温度下退火以后,晶粒急剧长大,并伴随材料强度的略微下降,延性增加和冲击韧性提高;

3.对粉末热挤压钛材机械性能影响最大的因素是粉末的氧含量,当粉末的氧含量降至0.15%以下时,粉末热挤压钛材的性能可达到并超过TA1的标准。氯化物夹杂的存在降低了钛材的焊接性能。

STRUCTURES AND PROPERTIES OF P/M HOT EXTRUDED TITANIUM MATERIALS

Liao Jichang, Yang Wenlong and Li Pubo

(Baoji Research Institute of Non-ferrous Metals)

ABSTRACT The present paper describes the experimental investigations on

the hot extrusion of sponge, electrolytic and HDH titanium powders. The structures were observed and physical and mechanical properties of extruded materials were determined. The experimental results show that most of the pores in extruded titanium are caused by inclusions in powder. The porosity in materials decreases with the increase of extruding reduction ratio, while the extruding ratio is up to a given value, the influence of decreasing porosity on the properties of materials can be neglected. Equiaxed crystal structure was observed when titanium was extruded at above the recrystallization temperature. After annealing coarse grain structure was observed and the impact ductility and the elongation of materials increased. The mechanical properties of titanium depends mainly on the oxygen contents of powder. The strength of material increases with increase of oxygen content, but elongation and impact ductility decrease. The properties of P/M titanium produced by hot extrusion may achieve, or even exceed TAI Standard, if the oxygen content of powder is controlled less than 0.15%.

动态

上海粉末冶金厂与英国AE集团BRICO公司进行技术座谈

应上海市对外科学技术交流中心邀请,英国AE集团成员于84年12月3—7日到沪进行技术交流。

AE集团是当前欧洲最大的内燃机零部件制造厂商之一。本次有五个专业公司来沪,其中有BRICO工程公司。该公司采用粉末冶金技术生产内燃机的气门座、活塞环,气门导管。12月6日BRICO公司总经理约翰·阿塞·契阿特威工程师到上海粉末冶金厂参观并座谈。

BRICO公司有75年历史,用粉末冶金技术生产活塞环、气门座、气门导管已有四十年历史。该公司现有职工70人,一周的产量为:活塞环100万件,气门座30万件,气门导管50万件,后者主要用铸铁材料机加工制取,销售额国内占40%,国外占60%,其中10%销售欧洲。该公司侧重对耐磨耐热粉末冶金材料的研制,对材料性能试验工作极为重视,其气门座,活塞环采用混料—压制—烧结—机加工—后处理工艺生产。气门座的台架试验超过2000小时,使用寿命达40万公里。该公司自动化生产程度较高,大多采用组合机床加工,生产成本较低,如用于小功率汽油机的气门座的售价约0.5—0.7元/只,用于大功率柴油机的约223元/只。

与BRICO公司相比,我国在材料性能方面特别是对气门座一类耐磨耐热材料的研究较差。我国的气门导管的生产技术,已达到国际水平。本次来访的BRICO公司总经理,对上海粉末冶金厂生产的各种细长气门导管的工艺颇感兴趣,用该公司的样品与之交换,并表示回国后采用粉末冶金方法来生产各类气门导管。

(本刊通讯员 张华诚供稿)

启事

凡在本刊登载过广告的厂家、本刊可免费为该厂登载“厂家介绍”,请这些厂家将本厂的情况介绍寄本刊编辑部,字数不超过600字,