

粉末冶金钛中氧标样的研制

龚章汉 张克顺 周静漪

一、前言

应用粉末冶金法制备钛中含氧标样,具有均匀、工艺简单、成品率高、成本低等特点,由于目前气体分析要求多种牌号的标样,以便满足科研生产的需要,本方法则提供一种良好的制样途径。

当前国外也报导了一些粉末冶金法,只是用于钢铁样品,而有色金属,特别是关于钛合金的报导则尚未见到。

由于航空工业中广泛使用钛合金,其中氧的数据是个重要的技术指标,含氧钛标样的使用,对于准确测定钛中氧,显得非常重要。

我们采用粉末冶金法,经过探索试验选取原材料,压制成型,烧结增加强度,以极差法判定均匀度,选取15个单位以不同方法和条件进行分析,最后定出标准值和标准偏差,其相对标准偏差小于5%。

二、制样工艺

用粉末冶金法制氧标样工艺程序

1. 原料:选用100目纯钛粉(图1)。粉末中原始氧含量: $[O]\% = 0.26$

2. 混料:将不同批号的纯钛粉置于球磨机里混匀。

3. 压制:将混合均匀的粉料压制成 $\phi 18 \times 2$ 毫米的产品(图2),压力为2.5~3吨/厘米²。

4. 烧结:众所周知,钛是一种具有很高活性的金属。钛的标准电位(-1.63)比锌(-0.7628)还负^[1],因此用粉末冶金方法制取钛中氧标样必须在高真空下进行,因为在一定的温度下钛极易与氢、氧、氮生成化合物^[2]。

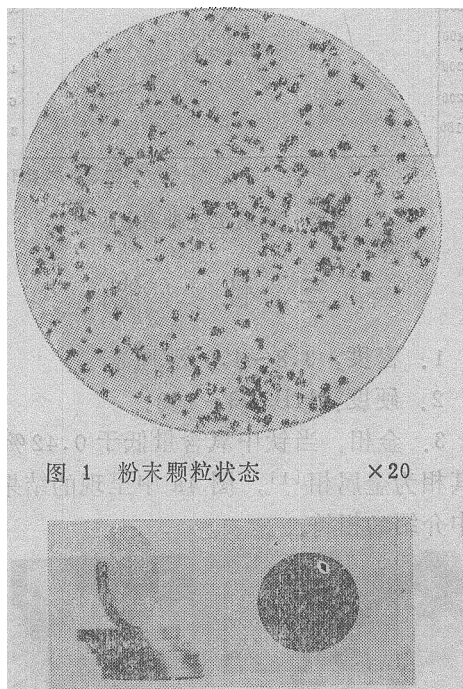


图1 粉末颗粒状态 $\times 20$

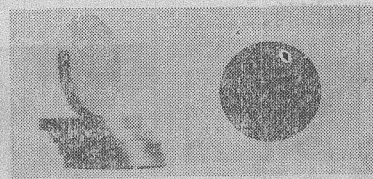


图2 成型样品图

纯钛粉在低温时置于空气中表现出显著的稳定性,甚至在 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下,其重量增加极小,这是由于粉末里微量氧相当集中地出现在粉末的表面,形成亚氧化层(Ti_2O 或 Ti-TiO),这种亚氧化层阻止钛粉的进一步氧化^[3]。但在高温下,这种阻止氧化的现象消失。将钛在氧中加热到 600°C ,在空气中加热到 1240°C ,在氮中加热到 800°C 时,钛与氧及氮化合成固溶化合物。

因此钛粉压坯的烧结必须在真空炉中进行,为了控制氧含量的增量 $< 20\%$,必须严格地控制炉膛气氛。烧结工艺曲线见图3。

由于钛粉中含有一定量的氢,加热到 $350 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 时,氢从钛中分解出来,脱氢后的钛原

子具有洁净的新鲜活性表面，从而使颗粒间钛的接触面积增大，接触频率增高，起到活化烧结的作用，提高了试样烧结效果。

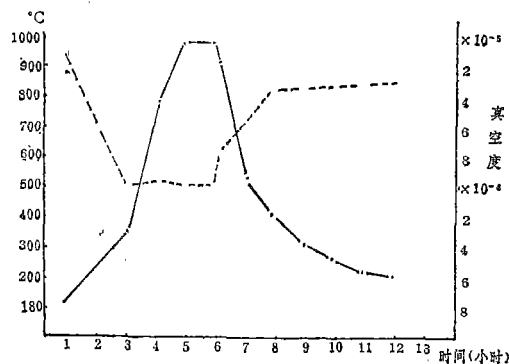


图 3 烧结工艺曲线图

三、性能

1. 密度：3.8~4.0克/厘米³；
2. 硬度：HB 103~108；
3. 金相：当钛中氧含量低于 0.42% 以下时其相为金属相^[1]，图 4a 中呈现的结果与文献中介绍的相符。



图 4

四、氧含量的分析

1. 抽出一片试样进行各部位均匀度分析，取样部位及分析结果见图 5 和表 1。

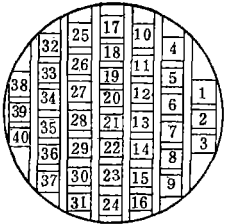


图 5 取样部位

表 1 取样部位及分析结果

序号	结果 [O] %	序号	结果 [O] %	序号	结果 [O] %	序号	结果 [O] %
1	0.294	11	0.302	21	0.332	31	0.304
2	0.308	12	0.328	22	0.337	32	0.306
3	0.307	13	0.322	23	0.325	33	0.306
4	0.320	14	0.300	24	0.312	34	0.290
5	0.300	15	0.310	25	0.320	35	0.326
6	0.316	16	0.310	26	0.306	36	0.294
7	0.312	17	0.304	27	0.336	37	0.326
8	0.302	18	0.322	28	0.327	38	0.306
9	0.300	19	0.314	29	0.334	39	0.322
10	0.298	20	0.326	30	0.304	40	0.322

平均值 $\bar{X}=0.313$
标准偏差 $S=0.013$
相对标准偏差 $\% = 4.2$

2. 压片混合后抽查分析结果：抽查 35 片的氧含量见表 2。

表 2 抽查结果

片序	分析结果 [O] %	片序	分析结果 [O] %	片序	分析结果 [O] %	片序	分析结果 [O] %
1	0.328	8	0.302	15	0.315	22	0.324
2	0.303	9	0.306	16	0.306	23	0.326
3	0.328	10	0.315	17	0.321	24	0.322
4	0.320	11	0.302	18	0.310	25	0.312
5	0.320	12	0.320	19	0.311	26	0.324
6	0.325	13	0.324	20	0.328	27	0.300
7	0.322	14	0.320	21	0.324	28	0.326
						29	0.321
						30	0.303
						31	0.304
						32	0.328
						33	0.306
						34	0.308
						35	0.315

平均值 $\bar{X}=0.316$
标准误差 $S=0.009$
相对标准误差 $\% = 2.8$

3. 标样在15个单位以17种不同仪器和分
析条件作出的分析结果见表3。

表3 各单位分析结果

分 析 单 位	分 析 方 法	平均结果 〔0〕 %	标准偏差	相对标准偏差 CV %
上海冶金所	真空—微压法	0.289	0.010	3.4
上海钢研所	西德—GA01	0.299	0.011	3.7
西安四三〇厂	真空—微压法	0.319	0.010	3.1
沈阳金属所	高频—库仑法	0.321	0.005	1.6
抚钢钢研所	高频—库仑法	0.302	0.009	3.0
宝鸡有色所	日本VK—2A	0.338	0.012	3.6
北京钢研总院	脉冲—库仑法	0.331	0.007	2.1
抚顺铝厂	脉冲—库仑法	0.317	0.016	5.0
贵州一七〇厂	脉冲—库仑法	0.324	0.006	1.9
三机部六二一所	脉冲—库仑法	0.315	0.012	3.8
上海有色所	高频—红外法	0.315	0.006	1.9
北京有色总院	美国LECO RO-18	0.318	0.006	1.9
成都四二〇厂	脉冲—红外法	0.319	0.015	4.7
三机部六二一所	脉冲—红外法	0.313	0.013	4.1
贵州一七〇厂	脉冲—色谱法	0.318	0.006	1.9
广东有色分院	美国LECO TC-30	0.324	0.010	3.1
沈阳四一〇厂	脉冲—色谱法	0.315	0.018	5.7
总平均值 \bar{X}	0.317			
标准偏差S	0.010			
相对标准偏差 %	3.2			

表4 同类标样的比较

性 能 项 目	MBS SRM355	九〇二厂 TA1-2 ¹⁷¹	六二一所 Ti-03
标准值,〔0〕 %	0.3031	0.305	0.317
标准偏差, S	0.0057*	0.011	0.010
相对标准偏差, %	—	3.6	3.2
2S内数据占比率, %	5.8**	88	94
成品率, %	—	10	>90

* 为NBS方法测定值。

** 为参考值。

五、结 论

1. 应用粉末冶金法制备钛中氧标样的性能指标、含量范围和均匀度, 均能满足制氧标样的要求。经鉴定认为本标样可靠, 可作为校准仪器和方法之用。

2. 采用粉末冶金法制备氧标样较其他方法工艺简单、均匀度好、周期短、成本低, 其成本费约为熔炼法的1/10, 对今后制备各种气体标样是个良好的途径。

3. 粉末冶金法可根据需要提供不同形状、重量和含氧量范围的标样。

参 考 资 料

- 〔1〕金属手册, 日本金属学会出版。
- 〔2〕元素的物理化学性质, 王勤和等译, 1963年7月, 工业出版社。
- 〔3〕金属材料の标准ガス分析方法チタニウム协会編, 1974年。
- 〔4〕Titanium Metal Powder by affred R Globus.
- 〔5〕A.U.S NBS SRM 355 Certificate of analysis.
- 〔6〕日本铁钢标准试料の歩み 日本铁钢协会, 1977年, P.58~60.
- 〔7〕钛合金气体标样制作技术总结 宝鸡有色金属研究所 1976年。

精铸无余量涡轮叶片工艺通过鉴定

三机部于1980年10月30日至11月4日在成都召开了鉴定会, 出席会议的有27个单位共72名代表。

会上由六二一所及各工厂的代表分别做了专题报告并传阅了有关文件。代表们对报告进行了讨论。

与会代表一致认为, 精铸无余量叶片工艺具有明显的综合技术经济效果。所研制的一整套工艺技术是稳定可靠的。所生产的精铸无余量叶片的型面尺寸精度和表面光洁度与英国斯贝发动机二级涡轮叶片水平相当, 精铸工艺居国内先进水平, 建议大力推广使用。

黎尧彦