

纯钛挤压管坯内孔铜包套破裂成因分析及预防措施

Factors Analysis and Preventive Measures of Pure Titanium Tube Blank Internal Copper Canning Cracking

谢翀博,王成长,朱梅生,马建明,陈贵曾,晁鸿涛

(西北有色金属研究院 稀有金属材料加工国家工程中心,西安 710016)

XIE Chong-bo, WANG Cheng-zhang, ZHU Mei-sheng, MA Jian-ming,

CHEN Gui-zeng, CHAO Hong-tao

(National Engineering Research Centre for Rare Metal Materials Processing,

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

摘要: 针对纯钛挤压管坯内孔铜包套破裂现象,通过金相、能谱及 XRD 分析对破裂铜包套表面的第二相进行了成分、物相和成因分析。结果表明:铜包套和纯钛锭坯相接触表面的第二相是 Cu_3Ti ;包套破裂的主要原因是挤压比增大(从 14.2 提高到 22.9)引起摩擦热和变形热增大,原半流体油基润滑剂的润滑效果不良,导致铜包套和纯钛管坯局部温度升高($>850^\circ\text{C}$),并在短时间内($<10\text{s}$)发生 Ti-Cu 反应,导致铜包套撕裂脱落。通过实验确定了预防铜包套破裂的关键措施。

关键词: 纯钛管坯;挤压;铜包套

中图分类号: TG379 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)09-0001-06

Abstract: The cracking of internal copper canning during pure titanium tube blank extruding was studied. The second phase on the cracked copper canning surface was analyzed by metallography, energy spectrum and XRD. The cause of second phase formation and its effect on the copper canning cracking was also analyzed. The results show that the compounds on the copper canning surface which contact to the internal surface of pure titanium extruded tube blank are Cu_3Ti . The friction and distortion heat increase significantly when extrusion ratio increases, leading to the failure of oil-base lubricant, the titanium reacts with copper to yield Cu_3Ti within 10s due to the elevated temperature($>850^\circ\text{C}$), leading to the cracking of internal copper canning. Following the test results, the preventive measures to avoiding the internal canning cracking and internal pits were put forward.

Key words: pure titanium tube blank; extrusion; copper canning

工业纯钛具有优异的耐蚀性能,其各种规格的无缝管材在航空、航天、化工、石油、原子能发电、海水淡化、建筑等行业中得到广泛应用^[1-8]。热挤压是纯钛无缝管材生产中的重要工序。由于钛比钢铁材料加工性差,所以热挤压生产中通常采用紫铜包套+油基石墨进行润滑^[9]。紫铜包套能减少锭坯的氧化和污染,并能阻止金属钛粘接挤压模具。紫铜包套在挤压后采用酸洗容易去除,酸液中的铜还可以回收利用,因此该工艺在国内得到广泛应用。

西北有色金属研究院工程中心的 16.3MN 双动卧式油挤压机自 2006 年安装调试后,采用 $\phi 120\text{mm}$ 挤压筒生产 $\phi 45\text{mm} \times 6\text{mm}$ 纯钛管坯 500 多吨,挤压后铜包套壁厚均匀变薄为 $10 \sim 20\mu\text{m}$,并和钛管坯紧密

贴合,完全包覆钛管坯内外表面,酸洗后钛管坯内外表面质量良好。

为了提高产品成材率和生产效率,从 2008 年开始采用 $\phi 150\text{mm}$ 挤压筒生产 $\phi 45\text{mm} \times 6\text{mm}$ 纯钛管坯,使挤压比从 14.2 提高到 22.9。生产中发现管坯内孔铜包套在挤压后破裂脱落严重。管坯酸洗后内表面出现大量点状和条形凹坑缺陷,严重者深度可达 0.4mm 以上,如图 1 所示。较深的凹坑通过轧制不能消除,导致大量管坯报废。

在内孔铜包套破裂脱落的同时还伴有挤压针粘铜粘钛、闷车和压余超标等质量问题发生。本工作以挤压过程中破裂脱落的铜包套为主线,通过金相、能谱及 XRD 分析对破裂铜包套表面银白色异物进

行了成分和物相分析;结合挤压工艺过程,对管坯内包套破裂的原因进行了分析;通过实验确定了预防铜

包套破裂的关键措施。

1 理化检验

1.1 宏观检验

挤压后破裂铜包套的宏观形貌如图 2 所示,图 2 (a)可见破裂脱落的铜包套外表面(和钛管坯相接触的表面)呈现异常的银白色,局部有点状烧蚀孔洞,在铜包套断裂的边缘均有严重的氧化色和烧蚀孔洞。图 2 (b)可见铜包套内表面为正常的紫铜色。铜包套呈完整或不完整的短管状,最大厚度达 0.8mm(挤压前铜包套的壁厚为 1.3mm),说明在挤压过程中铜包套没有被充分挤压变形。

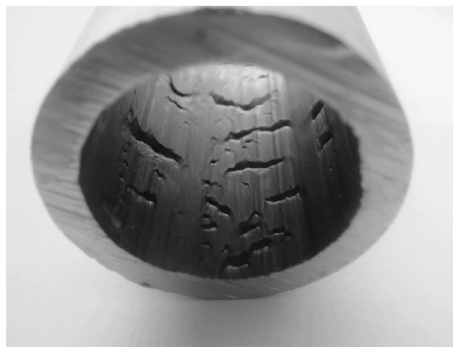


图 1 管坯内表面凹坑照片

Fig. 1 Pits on the internal surface of the tube blank

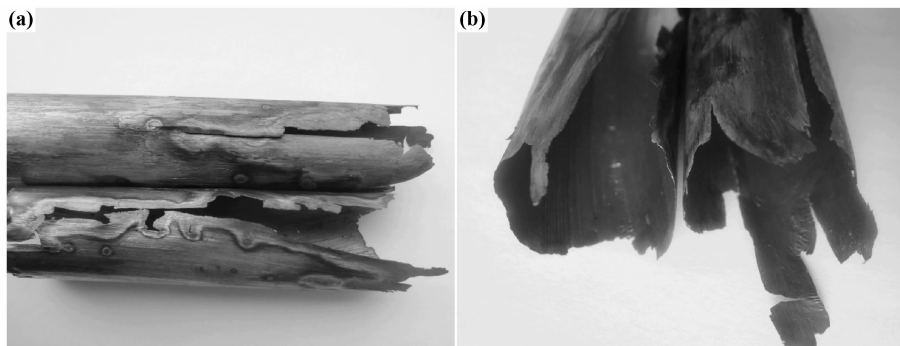


图 2 破裂铜包套照片 (a)外表面;(b)内表面

Fig. 2 Photos of the cracked copper canning (a)external surface;(b)internal surface

1.2 破裂脱落铜包套横截面的金相分析

图 3 为破裂脱落铜包套横截面金相照片。图 3 (a)中可见铜包套在银色光亮表面一侧(和纯钛锭坯相接触的表面)存在第二相,最厚处约为 $20\mu\text{m}$,表面有若干垂直裂纹直达基体。在铜包套和挤压针接触的表面没有发现第二相。图 3(b)显示烧蚀孔洞的一个侧

面(和纯钛锭坯相接触的表面)也同样存在第二相。正常情况下挤压后铜包套均匀变薄,但图 3(c)显示铜包套发生了严重的折叠。第二相深入折叠最深处,这表明折叠发生于生成第二相之后。图 3 中不同形貌的铜包套横截面有一个共同规律:铜包套和锭坯接触的表面有一层第二相,和挤压针接触的表面没有第二相。

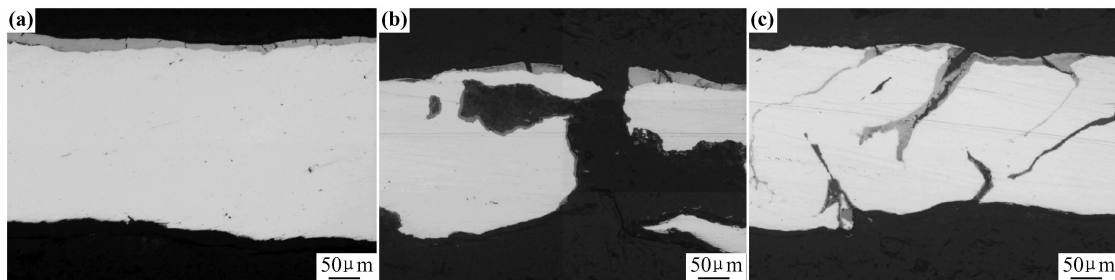


图 3 破裂铜包套的金相照片 (a)银色光亮表面横截面;(b)烧蚀孔洞横截面;(c)边缘氧化部位横截面

Fig. 3 Metallographic pictures of the cracked copper canning (a)cross-section of the silver bright surface;

(b)cross-section of the ablation hole;(c) cross-section of the oxidated edge

1.3 破裂脱落铜包套横截面的能谱分析

图 4 和图 5 为铜包套表面及铜包套折叠内部第二

相的能谱分析部位及结果,由能谱曲线可见第二相中均主要含有 Ti, Cu 元素。图 6 为铜包套截面第二相的能

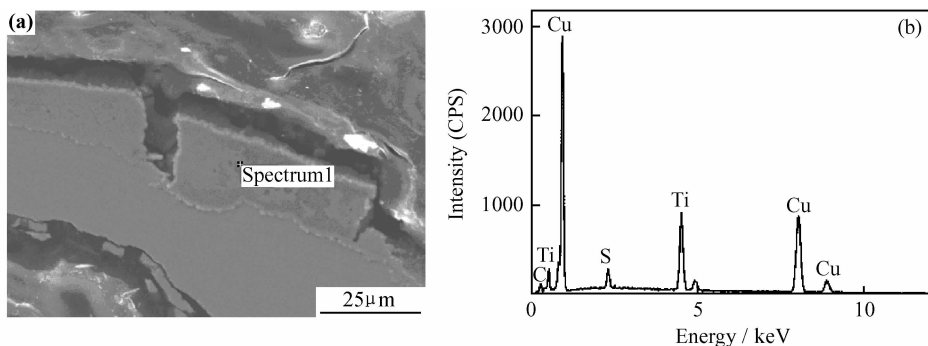


图 4 破裂铜包套表面第二相的 SEM 形貌(a)及其能谱分析(b)

Fig. 4 The SEM morphology (a) and energy spectrum analysis (b) of the second phase inside the cracked copper canning surface

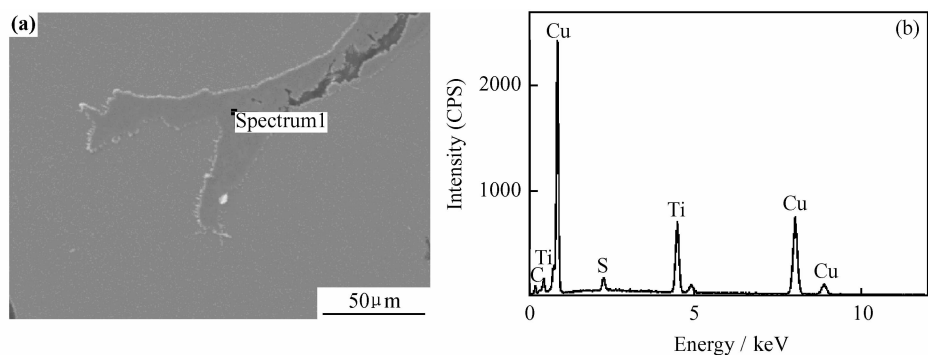


图 5 破裂铜包套折叠内部第二相的 SEM 形貌(a)及其能谱分析(b)

Fig. 5 The SEM morphology (a) and energy spectrum analysis (b) of the second phase inside the cracked copper canning folding

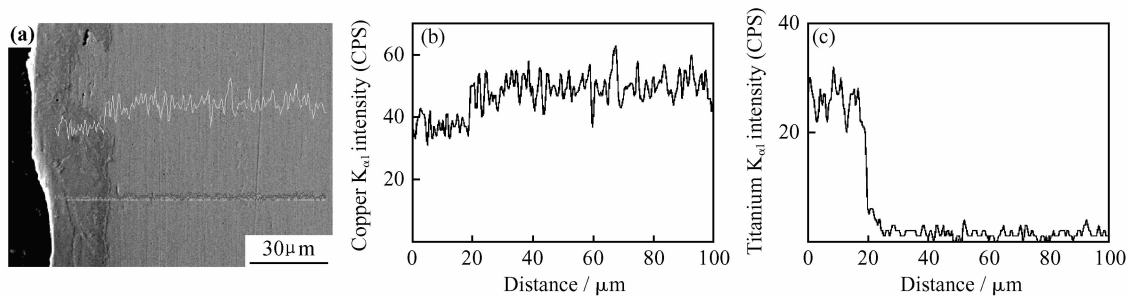


图 6 铜包套截面第二相的 SEM 形貌(a)及其 EDS 线扫描分析(b),(c)

Fig. 6 The SEM morphology (a) and EDS line scanning analysis (b),(c) of the second phase on the cross-section of the copper canning

谱线扫描分析,可见 Ti 的含量在整个第二相层中比较均匀,Cu 的含量明显低于基体,但也比较均匀,因此推测第二相是 Ti,Cu 的一种化合物。

1.4 破裂铜包套表面第二相的 XRD 分析

对破损铜包套表面的银色光亮部位和氧化烧蚀部位进行 XRD 分析,结果如图 7 所示。由于已通过能谱分析确定第二相主要含有 Ti,Cu 两种元素,因此通过和标准粉末衍射卡(PDF 卡号分别为 07-0107, 25-0316)对比确定铜包套表面的第二相主要为正交晶系

的 Cu_3Ti 。

1.5 钛管坯内表面酸洗后残留的共晶层

钛管坯内表面的共晶产物层较薄,在酸洗过程中易被腐蚀掉,因此在酸洗后的管坯内表面很难观察到。通过对随机抽取的 100 支酸洗管坯内孔的仔细检查,发现有一支管坯内表面局部残留有片状银色异物,如图 8 所示,其表面局部呈现皱褶状。这应是共晶反应层较厚因此未被完全腐蚀的残留物。XRD 分析结果(图 9)表明此异物的主要成分仍然是正交晶系的 Cu_3Ti 。

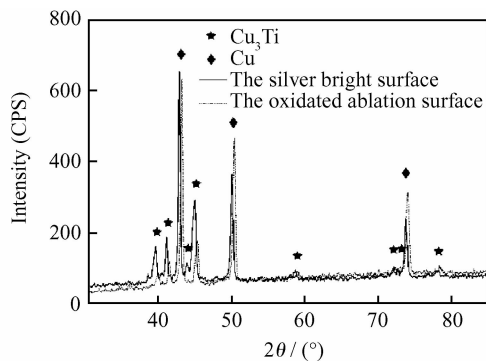


图7 铜包套表面的 XRD 分析曲线

Fig. 7 XRD analysis curve of the copper canning surface

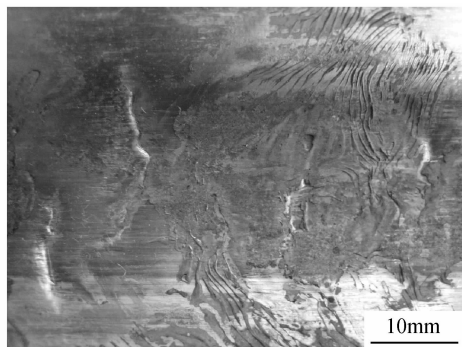


图8 管坯内表面残留的共晶层

Fig. 8 Residual eutectic layer on the tube blank internal surface

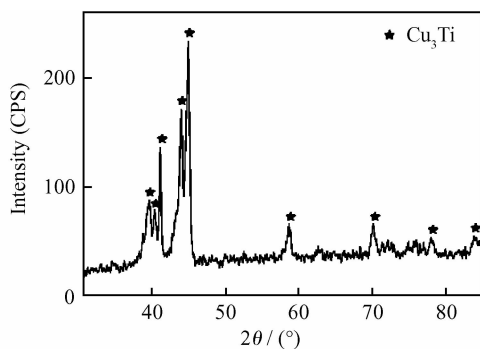


图9 管坯内表面残留共晶层的 XRD 分析

Fig. 9 XRD analysis of the residual eutectic layer on the tube blank internal surface

2 分析与讨论

2.1 在铜包套和纯钛锭坯相接触表面生成 Cu_3Ti 的原因分析

从 Ti-Cu 系二元相图^[9]中可以看出 Cu_3Ti 是 Ti, Cu 在富铜区域的共晶产物。为了防止发生共晶反应,一般包套挤压时加热温度应低于基体金属与包套材料的最低共晶温度。平衡相图中 Ti, Cu 最低共晶温度

为 850°C , 挤压加热温度一般为 $720\sim 740^\circ\text{C}$, 低于最低共晶温度 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 。生产中单个挤压过程在 10s 之内, 可视为一个不平衡过程。在这一极短的时间内发生反应, 并在冷却后形成厚度约为 $20\mu\text{m}$ 的共晶产物层, 表明其局部的实际温度应远高于 850°C , 温升至少在 110°C 以上。

2.2 挤压过程中引起局部温升的主要因素

摩擦热和变形热是挤压过程中引起温升的两个主要因素。挤压过程中如果润滑优良则铜包套和钛管坯同时被挤压变形, 其表面之间紧密贴合, 无相对滑动, 故大量产生摩擦热的可能性很小; 铜包套和挤压针之间虽然有高速的相对滑动, 但由于挤压针温度仅为 $300\sim 400^\circ\text{C}$, 加上润滑剂的润滑、隔热作用使温升不足以引起 Ti, Cu 之间的液相反应。

采用 $\phi 150\text{mm}$ 挤压筒生产 $\phi 45\text{mm} \times 6\text{mm}$ 管坯, 使挤压比从 14.2 提高到 22.9, 挤压力也随之增加约 4MN, 这使管坯内表面与挤压针表面的正压力也大幅提高, 铜包套和挤压针之间的摩擦力也随之大幅增高。这种情况下如果润滑不良, 铜包套和挤压针之间的摩擦力就会增大, 使摩擦热大幅增加。从图 10 的挤压力曲线可以看出, 挤压过程中挤压力波动较大, 表明润滑不良。当铜包套和挤压针之间的摩擦力增大到一定程度时, 铜包套和钛管坯之间也会发生相对滑动, 使摩擦热进一步增加。和 $\phi 120\text{mm}$ 锭坯相比, $\phi 150\text{mm}$ 锭坯由于锭坯直径增大使摩擦热更不易散出。

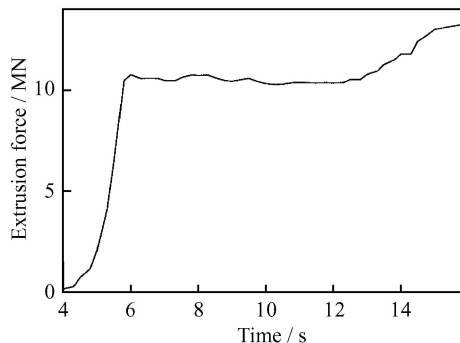


图10 润滑不良的挤压力曲线

Fig. 10 Extrusion force curve in poor lubrication condition

随着挤压比和锭坯直径的增大, 变形热也随之增大并不易散出, 也为 Ti-Cu 液相反应的发生提供了一定的温度条件。

采用有限元法分析钛及其合金挤压加工的报道很少, 研究表明锭坯直径为 65mm 的 Ti-6Al-4V 锭坯在挤压比为 10.1 时由变形和摩擦引起的温升显著, 最高可达 160°C ^[10], 间接印证了本研究中变形热和摩擦热引起的温升显著 ($>110^\circ\text{C}$) 这一事实。

2.3 挤压过程中铜包套破裂的原因分析及预防措施

Ti-Cu 的最低共晶温度为 850°C , 远低于 Ti-Fe 的最低共晶温度 1085°C , 因此在温度上升的过程中当局部的温升超过 850°C 时纯钛锭坯和紫铜包套优先发生 Ti-Cu 液相反应。在 Ti-Cu 反应最强处和摩擦力最大处铜包套就很容易被撕裂, 拉断的包套边缘接触到高温的油基润滑剂和空气, 污染后呈现出氧化色, 其余部位由于液相反应产物的存在使油基润滑剂和空气难以进入, 呈现出银白色。

3 改进措施及实验验证

3.1 改进措施

3.1.1 降低挤压速率减少变形热

原挤压速率为 $130\sim 150\text{mm/s}$, 而资料中对于钛及其合金由于其导热性差, 变形热效应又大, 当采用过高的速率进行挤压时可能使制品表面质量和性能劣化, 因此推荐采用 $50\sim 120\text{mm/s}$ 的速率进行挤压。本工作拟采用 $50\sim 55\text{mm/s}$ 的挤压速率进行实验。

3.1.2 改善润滑条件减少摩擦热

由于钛、锆及其合金在挤压过程中有强烈黏结工具的倾向, 因此正确选用润滑剂就显得非常重要。对热挤压润滑剂的要求如下: 在使用温度下摩擦因数小, 附着能力强, 高压下摩擦表面保留一定厚度的润滑层而不被挤掉; 隔热性好, 能防止金属温降过快和工具过热; 挤压后易去除; 无公害^[9]。

稀有金属钛及其合金管坯挤压润滑普遍采用半流体油基润滑剂^[9]。目前采用的油基润滑剂主要组分为 $30\%\sim 40\%$ (质量分数, 下同) 石墨+汽缸油或耐热脂, 其中石墨的体积分数为 $15\%\sim 25\%$, 其余为汽缸油或耐热脂。石墨是一种优良的固体润滑剂, 摩擦因数较大, 通常为 $0.05\sim 0.19$, 其黏结膜最大可承受 70MPa 的负荷, 在空气中短时间使用的最高温度可达 1000°C ^[11]。汽缸油和耐热脂闪点低, 耐压性差, 一般用作固体润滑剂的黏合剂, 虽然仅起粘接作用, 但涂抹在 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的挤压筒、模和针表面会发生不完全燃烧, 产生大量有害烟雾。

采用 $\phi 150\text{mm}$ 挤压筒挤压 $\phi 45\text{mm}\times 6\text{mm}$ 纯钛管坯导致挤压比大幅增加, 挤压力也随之增大, 管坯内表面与挤压针表面的摩擦力也大幅增高, 需要解决更苛刻条件下的润滑问题。由于挤压时挤压锭坯和挤压针之间的间隙很小 (一般为 $0.2\sim 0.5\text{mm}$), 而油基润滑剂中石墨的体积分数仅为 $15\%\sim 25\%$, 约相当于 $0.03\sim 0.125\text{mm}$ 的石墨润滑膜, 加之基体油在高温下变稀被挤出, 实际的润滑膜层很薄, 加上挤压针难以避

免的轻微弯曲变形使局部的油基润滑膜更薄, 导致润滑效果不能满足要求。

文献表明^[9]通过改善润滑条件可以进一步提高挤压比。本工作拟采用一种水基润滑剂^[12]替代现有的油基润滑剂进行实验。每次挤压前用喷枪快速均匀喷涂在预热的挤压针表面, 其中的水分在冷却挤压针的过程中迅速蒸发。在几秒钟内其中的固体组分就在工模具表面形成一层致密、连续的混合固体润滑剂膜, 在同等条件下, 引入的润滑剂数量是油基润滑剂的 $4\sim 6.7$ 倍, 有望大幅改善润滑条件。为了降低摩擦力, 该水基润滑剂中含有一定比例的 MoS_2 。和石墨相比, MoS_2 的摩擦因数小, 为 0.06 左右, 与金属表面的结合力很强, 能形成一层很牢固的膜, $2.5\mu\text{m}$ 厚的薄膜能承受 2800MPa 以上的接触压力, 同时能承受住 40m/s 的摩擦速率, 但在大气中, 当温度升至 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 时即发生氧化, 生成硬质颗粒, 附着于摩擦表面成为磨粒, 尤其当温度高于 560°C 时, 其氧化作用急剧进行, 使润滑性能明显变差^[11]。但钛管坯挤压生产中单个挤压过程在 10s 之内, 实验发现在此过程中 MoS_2 仍能起到良好的改善润滑作用^[12]。该水基润滑剂综合了石墨的廉价性、成膜牢固性、耐温性和 MoS_2 的低摩擦性、耐压性、耐高摩擦速率性, 采用固体润滑膜替代半流体润滑膜, 最大限度地引入固体润滑剂, 使其在挤压锭坯与挤压针之间连续延展, 降低两者间的摩擦力。

3.2 实验验证

3.2.1 降低挤压速率减少变形热

采用 $50\sim 55\text{mm/s}$ 的挤压速率进行挤压实验未能改善铜包套破裂现象, 实验结果表明降低挤压速率虽然能减少变形热, 但不能阻止 Ti-Cu 反应和铜包套破裂。

3.2.2 改善润滑条件减少摩擦热

将水基润滑剂 (8% 石墨 + 14% MoS_2 + 粘接剂和水) 喷涂在预热的挤压针表面, 挤压后铜包套和钛管坯内表面紧密贴合, 内包套表面光滑, 并完全包覆钛管坯内表面 (图 11), 内包套破损、挤压针粘铜粘钛、闷车和压余超标等质量问题一并消失, 酸洗后钛管坯内表面质量良好, 无凹坑缺陷。

图 12 为采用水基润滑剂润滑挤压针的挤压力曲线, 和图 10 比较可以看出它有正常的镦粗阶段, 挤压过程中挤压力平稳, 这是润滑良好的表现。实验表明改善润滑是防止 Ti-Cu 反应和铜包套破裂的关键措施。

经过一年多的生产考核, 共采用 $\phi 150\text{mm}$ 挤压筒生产 $\phi 45\text{mm}\times 6\text{mm}$ 纯钛管坯 200 余吨, 产品质量稳定, 内铜包套包覆完好率达 100% 。



图 11 采用水基润滑剂润滑挤压针后
管坯内表面光滑良好

Fig. 11 The smooth surface of titanium tube after spraying
water-base lubricant on extrusion needle surface

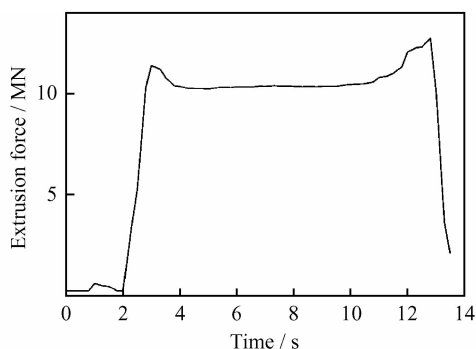


图 12 水基润滑剂润滑挤压针的挤压力曲线

Fig. 12 Extrusion force curve after spraying water-base
lubricant on extrusion needle surface

4 结论

(1) 纯钛挤压管坯内孔铜包套破裂的主要原因是挤压比增大后(从 14.2 提高到 22.9)引起变形热和摩擦热增大,导致铜包套和纯钛管坯局部温度升高($>850^{\circ}\text{C}$),在短时间内($<10\text{s}$)发生 Ti-Cu 共晶反应所致。

(2) 改善润滑减少摩擦热是防止 Ti-Cu 反应和铜包套破裂的关键措施。利用一种水基润滑剂在挤压针表面所形成的固体润滑膜替代油基润滑剂所形成的半流体润滑膜,大幅改善了润滑条件,彻底解决了挤压比增大后内包套破损及内表面凹坑等质量问题。

参考文献

- [1] 余存烨. 钛在炼油化工行业的应用前景[J]. 钛工业进展, 2004, (3): 9-13.
- [2] 郭宇洲. 钛材在舰船通信天线中的应用[J]. 钛工业进展, 2003, (6): 37-38.
- [3] 周佳宇, 哈军. 钛合金材料在舰船管系上的应用[J]. 材料开发与应用, 2006, (3): 40-42.
- [4] 日本钛协会. 钛材料及其应用[M]. 周连在, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [5] 马丽欣, 高兴国, 杨建军, 等. 钛管材在换热器中的应用[J]. 钛工业进展, 2003, (4-5): 109-110.
- [6] 邓永生, 何瑜, 郝斌. 纯钛管在我国电站的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(增刊): 511-513.
- [7] 杨世杰. 钛在纯碱工业中的应用[J]. 钛工业进展, 2003, (4-5): 95-97.
- [8] 高兴国. 我国钛制 PTA 生产装置的研制与应用现状[J]. 稀有金属快报, 2008, (3): 6-9.
- [9] 稀有金属材料加工手册编写组. 稀有金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 13, 607-623.
- [10] 姜燕. 钛合金热挤压的有限元模拟[J]. 热加工工艺, 2003, (1): 39-41.
- [11] 王毓民, 王恒. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 439-446.
- [12] 朱梅生, 谢翀博, 陈贵曾, 等. 一种热挤压用水基润滑剂及其制备方法和使用方法[P]. 中国专利: 201010583994. 6, 2010-12-12.

收稿日期: 2011-05-30; 修订日期: 2012-03-13

作者简介: 谢翀博(1977-), 男, 硕士, 主要从事稀有金属挤压研究工作, 联系地址: 陕西西安市未央路 96 号西北有色金属研究院工程中心(710016), E-mail: npuxcb@163.com

欢迎订阅《材料工程》

《材料工程》主要刊登有关材料科学与工程方面的学术论文, 同时刊登综合性评述, 报道新材料, 新工艺, 新产品信息, 及时准确反映国内材料领域的新成就和新进展。

《材料工程》是美国工程索引(EI)收录期刊, 是中国科技论文统计分析用刊, 同时入选《中文核心期刊要目总览》、中国科学引文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、中国学术期刊(光盘版)、万方数据网和中国期刊网。欢迎国内外厂商刊登广告, 价格优惠。