



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113913638 A

(43) 申请公布日 2022.01.11

(21) 申请号 202111234878.8

G22C 14/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.22

G22C 32/00 (2006.01)

(71) 申请人 吉林大学

地址 130000 吉林省长春市朝阳区前进大街2699号

(72) 发明人 宋宇超 程拓 王子 邱富成 马广宇

(74) 专利代理机构 温州名创知识产权代理有限公司 33258

代理人 陈加利

(51) Int. Cl.

G22C 1/05 (2006.01)

B22F 3/02 (2006.01)

B22F 3/04 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

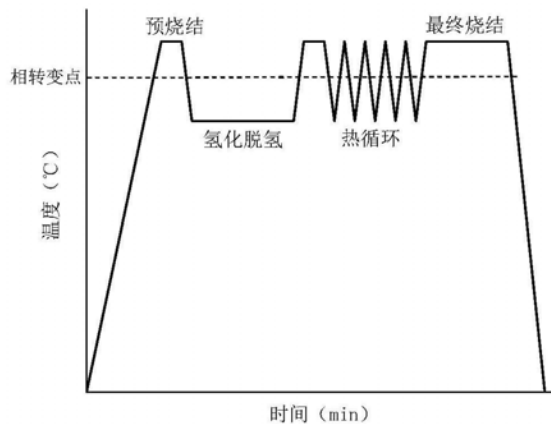
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金或钛基复合材料的方法及其产品

(57) 摘要

本发明公开一种基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金或钛基复合材料的方法及其产品,包括以下步骤:(1)将原料混粉并模压或冷等静压成型,其中原料包含钛粉或氢化钛粉中一种或两种组合、以及中间合金粉(或制备钛基复合材料还需要添加陶瓷增强相粉末);(2)热循环:在真空环境下加热至材料相变点温度以上保温进行预烧结,炉冷至材料相变点温度以下,本步骤进行一次或多次循环;(3)氢化-脱氢循环:通入高纯度氢气使氢气浓度达到30at.%以上并保温,随后抽出炉内氢气保持真空,本步骤进行一次或多次循环;本发明优点是在于实现短工艺流程制备细晶、高致密度的钛合金及钛基复合材料。



1. 一种基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将原料混粉并模压或冷等静压成型,其中原料包含钛粉或氢化钛粉中一种或两种组合、以及中间合金粉;

(2) 本步骤(2)包括步骤(2a)热循环和步骤(2b)氢化-脱氢循环,且步骤(2a)和步骤(2b)不分先后顺序进行;所述步骤(2a)热循环:在真空环境下加热至材料相变点温度以上保温进行预烧结,炉冷至材料相变点温度以下,本步骤进行一次或多次循环;

所述步骤(2b)氢化-脱氢循环:通入高纯度氢气使氢气浓度达到30at.%以上并保温,随后抽出炉内氢气保持真空,本步骤进行一次或多次循环;

(3) 加热至材料相变点温度以上保温进行最终烧结,得到钛合金成品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的真空环境为小于 1×10^{-3} pa。

3. 一种如权利要求1-2之一所述的方法所制备的钛合金。

4. 一种基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛基复合材料的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将原料混粉并模压或冷等静压成型,其中原料包含钛粉或氢化钛粉中一种或两种组合、以及中间合金粉和陶瓷增强相粉末;

(2) 本步骤(2)包括步骤(2a)热循环和步骤(2b)氢化-脱氢循环,且步骤(2a)和步骤(2b)不分先后顺序进行;

所述步骤(2a)热循环:在真空环境下加热至材料相变点温度以上保温进行预烧结,炉冷至材料相变点温度以下,本步骤进行一次或多次循环;

所述步骤(2b)氢化-脱氢循环:通入高纯度氢气使氢气浓度达到30at.%以上并保温,随后抽出炉内氢气保持真空,本步骤进行一次或多次循环;

(3) 加热至材料相变点温度以上保温进行最终烧结,得到钛基复合材料。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述的真空环境为小于 1×10^{-3} pa。

6. 一种如权利要求4-5之一所述的方法所制备的钛基复合材料。

基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金或钛基复合材料的方法及其产品

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金材料领域,具体是指一种基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金或钛基复合材料的方法及其产品。

背景技术

[0002] 钛合金及钛基复合材料因优异的机械性能被广泛应用于航空航天、军事、医疗器械等尖端科技领域。然而高昂的生产成本和复杂的制备工艺限制了这种材料大范围的应用推广和商业上的成功。在传统铸造工艺中,钛合金及钛基复合材料在熔融状态下几乎可与所有耐火材料和气体发生反应生成杂质,导致材料力学性能严重下降。因此需要在惰性气氛保护下进行真空熔炼,这不仅产生了高昂的生产费用且大量铸造缺陷的存在也需要二次加工或热处理进行调节。

[0003] 基于混合元素粉末冶金(BEPM)法的压制-恒温无压真空烧结工艺已被证明可大幅度降低钛合金及钛基复合材料的生产成本。然而恒温无压真空烧结工艺烧结后的钛合金及钛基复合材料存在晶粒粗大、增强相增长难以控制、致密度较低,不规则形状的孔隙会导致应力集中等缺陷。现有技术中,通常的解决方案是提高烧结温度或延长保温时间,这些方案虽可提高致密度、提升成分均匀性,但却会导致 β 相粗化长大;反之,若降低烧结温度或缩短保温时间会导致孔隙难以愈合、成分偏析严重,通常需要额外的热机械加工来改善气孔缺陷、细化晶粒才能满足应用要求,这无疑削弱了该工艺的成本优势。

[0004] 置氢烧结工艺(HSPT)采用高温氢气气氛烧结与长时间的低温时效热处理;高温烧结中氢原子在基体中的扩散会大幅加速合金元素与钛基体的扩散速率,导致原始 β 晶粒的异常粗大,增加了烧结控制的复杂性;长时间的低温时效热处理拉长了生产周期,降低了生产效率,不利于实际生产。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的缺陷和不足:恒温无压真空烧结存在晶粒生长粗大、增强相增长难以控制、致密度较低,孔隙形状不规则导致应力集中等缺陷;置氢烧结工艺存在原始 β 晶粒粗大、工艺周期长能耗大的问题。本发明提供一种基于低成本混合元素粉末冶金法,采用氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金及钛基复合材料的方法及其产品,该方法能够实现低成本、短工艺流程制备细晶、高致密度的钛合金或钛基复合材料。

[0006] 为实现上述目的,本发明的第一个方面是提供一种基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛合金的方法,其技术方案是包括以下步骤:

[0007] (1) 将原料混粉并模压或冷等静压成型,其中原料包含钛粉或氢化钛粉中一种或两种组合、以及中间合金粉;

[0008] (2) 本步骤(2)包括步骤(2a)热循环和步骤(2b)氢化-脱氢循环,且步骤(2a)和步骤(2b)不分先后顺序进行;

[0009] 热循环:在真空环境下加热至材料相变点温度以上保温进行预烧结,炉冷至材料相变点温度以下,本步骤进行一次或多次循环;

[0010] 氢化-脱氢循环:通入高纯度氢气使氢气浓度达到30at.%以上并保温,随后抽出炉内氢气保持真空,本步骤进行一次或多次循环;

[0011] (3) 加热至材料相变点温度以上保温进行最终烧结,得到钛合金成品。

[0012] 另外本发明还提供一种基于氢化脱氢热循环烧结工艺制备钛基复合材料的方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 将原料混粉并模压或冷等静压成型,其中原料包含钛粉或氢化钛粉中一种或两种组合、以及中间合金粉和陶瓷增强相粉末;

[0014] (2) 本步骤(2)包括步骤(2a)热循环和步骤(2b)氢化-脱氢循环,且步骤(2a)和步骤(2b)不分先后顺序进行;

[0015] 热循环:在真空环境下加热至材料相变点温度以上保温进行预烧结,炉冷至材料相变点温度以下,本步骤进行一次或多次循环;

[0016] 氢化-脱氢循环:通入高纯度氢气使氢气浓度达到30at.%以上并保温,随后抽出炉内氢气保持真空,本步骤进行一次或多次循环;

[0017] (3) 加热至材料相变点温度以上保温进行最终烧结,得到钛基复合材料。

[0018] 进一步设置上述方法的所述的真空环境为小于 1×10^{-3} pa。

[0019] 另外,本发明还提供一种基于上述方法所制备的钛合金或钛基复合材料。

[0020] 本发明的创新机理和有益效果是:

[0021] 预烧结过程中,粉末压坯内的合金元素/陶瓷增强相颗粒与钛基体发生初步扩散不仅可提高材料组织均匀性,而且使压坯的粉末颗粒间彼此相通的细孔结构演变为更高密度的等轴分离孔隙,有利于后续氢气烧结中氢在基体中的扩散固溶效果。

[0022] 大量高密度的晶格缺陷可显著提高烧结活性已成为广泛共识。氢化-脱氢过程利用氢在钛中的可逆合金化使氢元素在钛基体中发生固溶/脱附行为从而引起相变、缺陷运动以及组织的改变。氢是钛的活跃 β 稳定元素,可显著降低 α/β 相变温度从而使 β_H 和 δ -TiHx显著增多。大量 β_H 和 δ -TiHx和未被氢化部分即原始 α 和 β 相之间晶格大小差异,会使钛合金晶格内部的位错等晶格缺陷数量剧烈增加;促进元素扩散加速,提高组织均匀性,细化晶粒,起到加速烧结致密进程的作用。氢在晶界扩散速度远大于晶内扩散速度,因此氢化-脱氢循环可有效愈合偏聚于晶界处的气孔。

[0023] 热循环工艺使材料在相变点温度附近反复产生相变和体积变化,影响材料颗粒内部的结构,因此可有效修复颗粒内部的孔隙缺陷并细化粗大颗粒成为若干细小晶粒组织。 α 相(hcp)和 β 相(bcc)晶体结构不同,相变过程中在宏观上会引起剧烈的体积变化,微观上形成犬牙交错的 α/β 相致密网络,促进晶体缺陷的增殖和扩展,从而加速扩散过程,提高烧结致密度。

[0024] 最终烧结过程可进一步利用组织结构中存在的缺陷提升烧结活性,使元素充分扩散均匀,有效修复愈合孔隙结构,提升组织均匀程度和致密度。

[0025] 基于上述表述可认为,基于混合元素粉末冶金法的压制-氢化脱氢热循环烧结工艺可在低成本-短流程工艺条件下,有效控制晶粒尺寸、修复愈合晶粒内部及晶界处的孔隙使材料致密度提高,机械性能得到明显改善。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,根据这些附图获得其他的附图仍属于本发明的范畴。

[0027] 图1本发明氢化脱氢热循环烧结工艺流程图;

[0028] 图2本发明实施例1的Ti6Al4V烧结态金相显微图,其中烧结工艺设置:(A) 1250°C-4h (B) HT1100;

[0029] 图3本发明实施例2的Ti6Al4V-10vol%TiB烧结态金相显微图,其中烧结工艺设置:(A) 1250°C-4h (B) HT1200。

具体实施方式

[0030] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作进一步地详细描述。

[0031] 实施例1(制备Ti6Al4V钛合金)

[0032] 采用~88um氢化钛(TiH₂)与~63um铝矾中间合金粉末按Ti6Al4V的质量比例在氩气保护下混粉6h后600Mpa模压成形送入烧结炉。当真空度达到 1×10^{-3} pa以下开始以10°C/min速度升温至1100°C保温30min;随后炉冷至850°C开始氢化脱氢循环:通入高纯氢气使氢气分压达到50kpa氢化45min后抽走氢气真空保温30min。重复两次氢化脱氢循环后以10°C/min速度升温至1100°C保温30min;随后开始热循环:炉冷至850°C以20°C/min速度升温至1100°C。重复5次热循环后在1100°C保温2h完成最终烧结。烧结工艺简称“HT1100”。另外,本实施例热循环和氢化-脱氢循环也可以换个顺序进行。

[0033] 具体烧结工艺件表1所示:

[0034] 表1

材料成分	烧结工艺	平均晶粒尺寸 (μm)	相对密	抗拉强	延伸率
			度 (%)	度 (MPa)	(%)
Ti6Al4V	1250°C-4h	108	96.3	815±23	12.5±1.4
	HT1100	65	97.9	849±27	12.3±2

[0036] 实施例2(制备Ti6Al4V/TiB钛合金复合材料)

[0037] 采用~88um氢化钛(TiH₂)、~63um铝矾中间合金粉和~15um二硼化钛(TiB₂)粉末按Ti6Al4V-10vol%TiB的质量比例在氩气保护下混粉8h后600Mpa模压成形送入烧结炉。当真空度达到 1×10^{-3} pa以下开始以10°C/min速度升温至1200°C保温30min;随后炉冷至850°C开始氢化脱氢循环:通入高纯氢气使氢气分压达到50kpa氢化45min后真空去氢30min。重复两次氢化脱氢循环后以10°C/min速度升温至1200°C保温30min;随后开始热循环:炉冷至850°C以20°C/min速度升温至1200°C。重复5次热循环后在1200°C保温2h完成最终烧结。烧结工艺简称“HT1200”。另外,本实施例热循环和氢化-脱氢循环也可以换个顺序进行。

[0038] 具体烧结工艺件表2所示：

[0039] 表2

	材料成分	烧结工艺	平均晶粒尺寸 (μm)	相对密 度 (%)	硬度 (HV)	抗压强 度 (MPa)
[0040]	Ti6Al4V-10vol%	1250°C-4h	95	93.3	253±15	1435±35
	TiB	HT1200	68	97.5	394±15	1690±30

[0041] 以上所揭露的仅为本发明较佳实施例而已，当然不能以此来限定本发明之权利范围，因此依本发明权利要求所作的等同变化，仍属本发明所涵盖的范围。

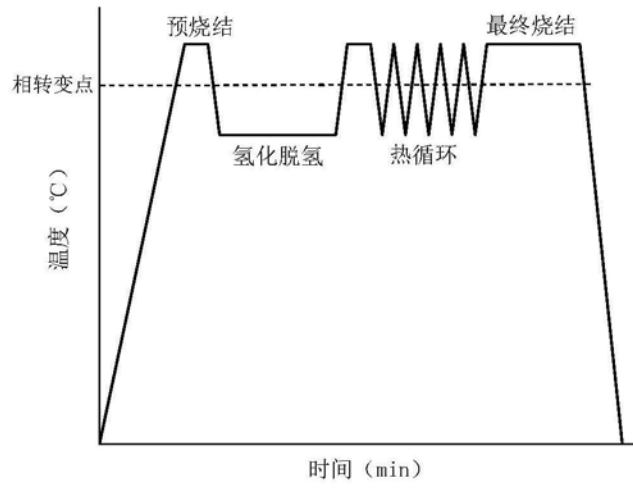


图1

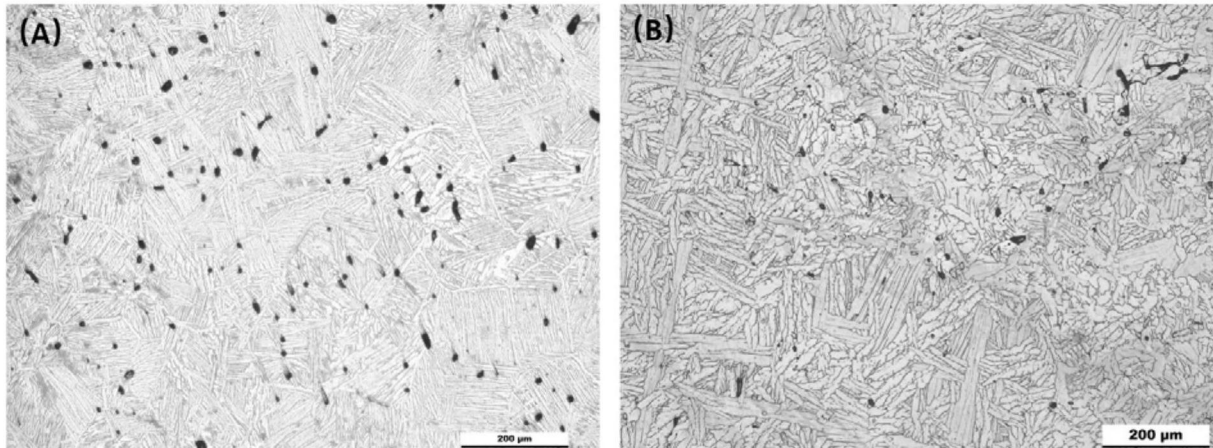


图2

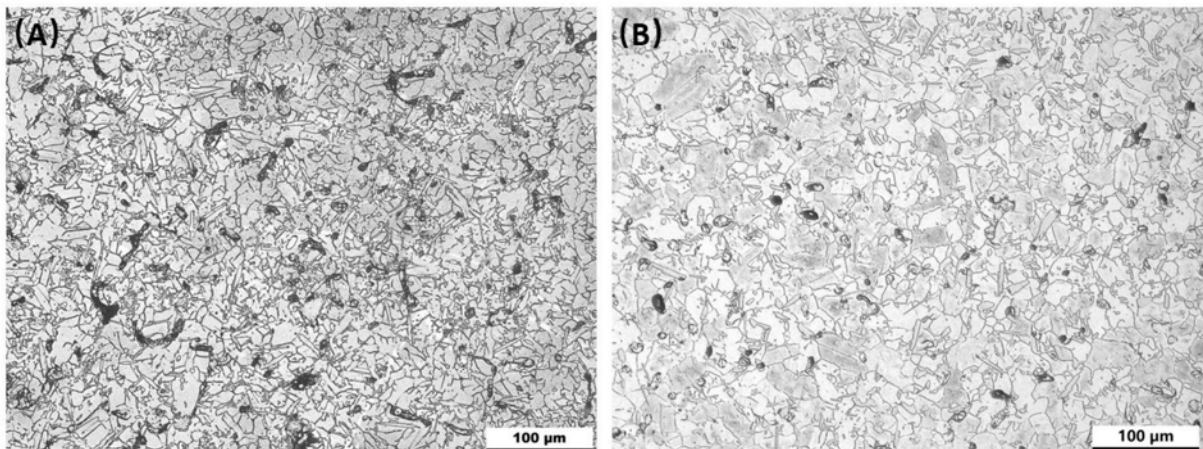


图3