



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113832369 B

(45) 授权公告日 2022.05.06

(21) 申请号 202111127782.1

C22F 1/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.26

B22F 9/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B22F 10/28 (2021.01)

申请公布号 CN 113832369 A

B22F 10/25 (2021.01)

(43) 申请公布日 2021.12.24

B22F 10/64 (2021.01)

(73) 专利权人 北京航空航天大学

B33Y 10/00 (2015.01)

地址 100191 北京市海淀区学院路37号

B33Y 40/20 (2020.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

(72) 发明人 邱春雷 陈旭 孙鹏越

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 北京天汇航智知识产权代理

CN 1740368 A, 2006.03.01

事务所(普通合伙) 11987

CN 101760668 A, 2010.06.30

专利代理师 黄川 史继颖

US 2004055675 A1, 2004.03.25

审查员 涂洵

(51) Int. Cl.

G22C 14/00 (2006.01)

G22C 32/00 (2006.01)

G22C 1/05 (2006.01)

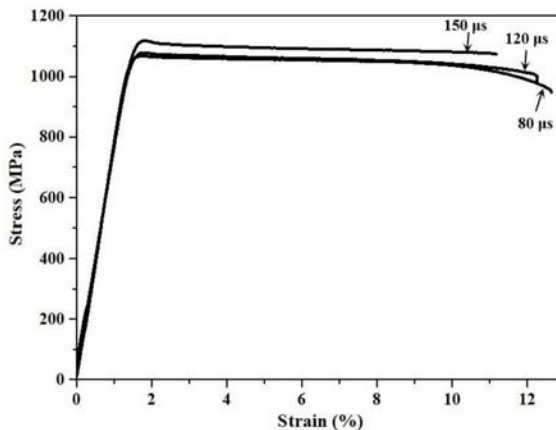
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

增材制造的具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态β钛合金

(57) 摘要

本发明提供一种增材制造的具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态β钛合金,该钛合金的Md值为2.34-2.37,Bo值为2.78-2.79;该钛合金的合金元素为Mo、Cr、Co、C,其中Mo、Cr、Co三种合金元素的质量百分比之和超过12%;该合金的屈服强度大于1000MPa,延伸率大于10%。本发明增材制造的亚稳态β钛合金具有超高的屈服强度,良好的塑性,促使该新型亚稳态β钛合金作为轻质高强的结构材料在航空航天、生物医用、国防军工等领域有望得到广泛的应用,增材制造方法克服了传统亚稳态β钛合金研发工艺途径的缺点,缩短了研发周期,降低了研发成本。



1. 一种增材制造的具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金,其特征在于,该钛合金的Md值为2.34-2.37,Bo值为2.78-2.79;该钛合金的合金元素为Mo、Cr、Co、C,其中Mo、Cr、Co三种合金元素的质量百分比之和超过12%;该合金的屈服强度大于1000MPa,延伸率大于10%;

所述亚稳态 β 钛合金采用以下制备方法制备获得:

(1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;

(2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化物粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;

(3) 用增材制造的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

(4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬;

步骤(2)中,所述碳化物为碳化铬、碳化钼或碳化钛;

步骤(4)中,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为5-15 $^{\circ}$ C/分钟,固溶温度为800-1000 $^{\circ}$ C,固溶保温时间30-120分钟。

2. 根据权利要求1所述的亚稳态 β 钛合金,其特征在于,该钛合金的成分按质量百分比计为:5-7%Mo,4.5-6.5%Cr,0.5-1.5%Co,0.05-0.15%C,余量为Ti和不可避免的杂质。

3. 根据权利要求1所述的亚稳态 β 钛合金,其特征在于,该钛合金的成分按质量百分比计为:Ti-6Mo-5.5Cr-1Co-0.1C。

4. 一种如权利要求1所述的增材制造的具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;

(2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化物粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;

(3) 用增材制造的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

(4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬;

步骤(2)中,所述碳化物为碳化铬、碳化钼或碳化钛;

步骤(4)中,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为5-15 $^{\circ}$ C/分钟,固溶温度为800-1000 $^{\circ}$ C,固溶保温时间30-120分钟。

5. 根据权利要求4所述的亚稳态 β 钛合金的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间5-10小时;步骤(2)中,高熔点纯钼粉和碳化物粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为400-700rpm,球磨时间为15-40分钟。

6. 根据权利要求4所述的亚稳态 β 钛合金的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述增材制造方法包括选区激光熔化、选区电子束熔化或激光直接沉积。

7. 根据权利要求4所述的亚稳态 β 钛合金的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,对块体样品进行固溶热处理后,立即放入清水或盐水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800 $^{\circ}$ C/秒。

增材制造的具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金

技术领域

[0001] 本发明涉及钛合金制备技术领域,具体涉及一种基于增材制造方法制备的亚稳态 β 钛合金。

背景技术

[0002] 亚稳态 β 钛合金因其高的抗拉强度和高的塑性、优异的抗腐蚀性能、低密度、低弹性模量及良好的生物相容性等而备受关注。目前开发出来的常见的亚稳态 β 钛合金如Ti-12Mo和Ti-9Mo-6W等均展现出高的抗拉强度、高的应变硬化率(可达2GPa)及优异的塑性(延伸率可达35%)。但此类合金往往展现出极低的屈服强度($<500\text{MPa}$),这极大限制了该类合金的应用范围。近年来,虽然人们通过成分设计使亚稳态 β 钛合金的屈服强度有所提高,如Ti-10Cr、Ti-15Mo、Ti-10Mo-1Fe、Ti-7Mo-3Cr、Ti-6Cr-4Mo-2Al-2Sn-1Zr的屈服强度通常能达到500-700MPa。个别亚稳态 β 钛合金如Ti-4Mo-3Cr-1Fe的屈服强度更是达到了870MPa。但总体而言,亚稳态 β 钛合金的屈服强度总体低于 α 型和 $\alpha+\beta$ 型钛合金的屈服强度,后者通常都在900MPa以上。该类合金的屈服强度更是低于其他高强结构材料如高温合金。这制约了亚稳态 β 钛合金作为结构材料的应用前景。

[0003] 另外,目前亚稳态 β 钛合金的制备及开发都是基于传统的制造工艺如合金熔炼+铸造+锻造/轧制+固溶处理+水淬。该制备工艺工序多,流程复杂,确定各工艺参数周期长,利用该工艺进行新型亚稳态 β 钛合金的研制,研制周期长、成本高、能耗大、污染严重,难以快速发现和研制出高性能新型亚稳态 β 钛合金。

[0004] 大多数亚稳态 β 钛合金如Ti-12Mo和Ti-9Mo-6W具有低的屈服强度主要是由于合金的 β 相稳定性不够高,导致在拉伸形变初期发生形变诱导马氏体转变($\beta\rightarrow\alpha''$)和形变诱导孪生变形。前者依据应变率不同,在190-360MPa的应力范围内即可发生,这导致材料屈服强度极大降低。通过合金成分设计,可以提高亚稳态 β 钛合金中 β 相的稳定性,促使合金的形变机理发生变化以提高材料的屈服强度,如Ti-10Cr、Ti-15Mo及Ti-10Mo-1Fe主要以孪生和位错滑移为主,抑制了 $\beta\rightarrow\alpha''$ 马氏体转变,合金的屈服强度随之有一定的提升,但塑性则降低。近年开发的Ti-7Mo-3Cr、Ti-4Mo-3Cr-1Fe和Ti-6Cr-4Mo-2Al-2Sn-1Zr则主要以孪生变形为主,{332} \langle 113 \rangle 和{112} \langle 111 \rangle 系的孪生变形同时被启动,该类合金不仅展现了较高的屈服强度,还具有好的塑性和高的应变硬化率。但需要指出的是,以上开发的亚稳态 β 钛合金的屈服强度还不够高,无法使其推广应用到具有较高承重能力的轻质高强结构上。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明提供一种具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金,其采用增材制造方法制备,该合金用途广泛,研发效率高、研发成本低。

[0006] 上述技术效果是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种增材制造的具有超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金,该钛合金的Md值为2.34-2.37,Bo值为2.78-2.79;该钛合金的合金元素为Mo、Cr、Co、C,其中Mo、Cr、Co三种合

金元素的质量百分比之和超过12%；该合金的屈服强度大于1000MPa。

[0008] 优选的,该钛合金的成分按质量百分比计为5-7%Mo,4.5-6.5%Cr,0.5-1.5%Co,0.05-0.15%C,余量为Ti和不可避免的杂质。

[0009] 优选的,该钛合金的成分按质量百分比计为:Ti-6Mo-5.5Cr-1Co-0.1C。

[0010] 一种上述的超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0011] (1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;

[0012] (2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化物粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;

[0013] (3) 用增材制造的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

[0014] (4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬。

[0015] 优选的,步骤(1)中,纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间5-10小时;步骤(2)中,高熔点纯钼粉和碳化铬粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为400-700rpm,球磨时间为15-40分钟。

[0016] 优选的,步骤(2)中,所述碳化物为碳化铬、碳化钼或碳化钛。

[0017] 优选的,步骤(3)中,所述增材制造方法包括选区激光熔化、选区电子束熔化或激光直接沉积。

[0018] 优选的,步骤(4)中,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为5-15°C/分钟,固溶温度为800-1000°C,固溶保温时间30-120分钟。

[0019] 优选的,步骤(4)中,对块体样品进行固溶热处理后,立即放入清水或盐水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800°C/秒。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 本发明基于增材制造方法进行高性能亚稳态 β 钛合金的成分设计,并通过增材制造+固溶+淬火处理制备出了具有超高屈服强度的亚稳态 β 钛合金,该钛合金的屈服强度达到1060MPa以上,比目前大多数亚稳态 β 钛合金的屈服强度提高了200-500MPa,极大拓宽了亚稳态 β 钛合金作为高性能结构材料的应用前景。少量碳的添加不仅使样品沿着晶界形成碳化物颗粒,促进晶粒的细化,形变过程中晶界附近碳化物颗粒还可有效阻碍位错运动,有助于强度的提升。而且碳化物的形成从基体吸收了大量的氧,有助于提高 β 基体的稳定性。Mo、Cr、Co在基体的偏聚以及高密度超细 ω 沉淀相从基体析出进一步提升了基体的化学稳定性,促使 β 基体的形变机理以位错滑移为主,这些均有助于屈服强度的提高。同时,固溶处理促使碳化物沿晶界分布,位错可以在晶粒内部自由移动,使材料不仅获得了超高的屈服强度,还获得了良好的塑性,钛合金延伸率大于10%。

[0022] 本发明使用增材制造+固溶+淬火途径即可高效制备出高性能的亚稳态 β 钛合金,与传统制备工艺相比,合金的研发和制备周期极大缩短,制备流程极大简化。这些结合先进的合金设计理念使新型高性能亚稳态 β 钛合金的发现和研制效率极大提高。另外,本发明利用现有的粉末混合技术将不同单质粉和化合物粉末根据需要进行快速混合,使各种合金粉末均匀分布,同时用于制备块体样品所需的粉末总量较小(≤ 4 公斤)。因此,可以极

大节省新型高性能亚稳态 β 钛合金在研制过程中的材料消耗,节约新型合金的研制成本。由于激光增材制造过程不产生任何二氧化碳和其他有害气体,且后续不需要大量的热机械加工和机加工工序,因此该研发制备路径对环境友好。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1粉末颗粒的扫描电镜图。

[0024] 图2为本发明实施例1的微观结构图。

[0025] 图3为本发明实施例1的透射电镜显微图及衍射斑点。

[0026] 图4为本发明实施例1在400W功率下不同激光曝光时间制备合金的拉伸工程应力-应变曲线。

[0027] 图5为本发明实施例1样品拉伸变形后内部的位错与碳化物颗粒的交互作用及在基体的分布透射电子显微图。

具体实施方式

[0028] 为获得超高屈服强度亚稳态 β 钛合金,首先对合金进行了成分设计,确保合金含有较高的 β 稳定性元素Mo、Cr、Co,合金总体成分的Md(平均d轨道能级)值和Bo(钛与合金元素的共价键和强度)值分别为2.34-2.37和2.78-2.79,上述两个范围处于Md-Bo图位错滑移与孪生变形区的交界线上,确保合金的 β 相具有高的稳定性,从而防止形变初期发生马氏体相变。由于增材制造的金属材料本质上也是铸态的组织,在没有后续热机械加工的前提下,需要保证制备的材料具有尽量细小的晶粒以获得高的屈服强度。为此,我们在选择合金元素时还特别选定了在钛中具有高晶粒生长限制因子的元素如Co和C,以促进合金在增材制造凝固过程中实现晶粒细化及柱状晶向等轴晶的转变。C的添加还有望促进碳化物颗粒的形成,以进一步强化合金。具体的,Mo、Cr、Co三种元素的质量百分比超过12%。由此获得的增材制造的高屈服强度钛合金的屈服强度大于1000MPa。

[0029] 更优的,该钛合金的成分按质量百分比计为:5-7%Mo,4.5-6.5%Cr,0.5-1.5%Co,0.05-0.15%C,余量为Ti和不可避免的杂质。

[0030] 更优的,该钛合金的名义成分为Ti-6Mo-5.5Cr-1Co-0.1C(wt.%)。

[0031] 本发明的超高屈服强度和高塑性的亚稳态 β 钛合金是采用以下步骤制备的:

[0032] (1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;

[0033] (2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化物粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;

[0034] (3) 用增材制造的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

[0035] (4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬。

[0036] 其中,步骤(1)中,纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间5-10小时;步骤(2)中,高熔点纯钼粉和碳化铬粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为400-700rpm,球磨时间为15-40分钟。将熔点相近的Ti、Co、Cr单质金属粉末以相同粒径范围(15-53微米)的形式,利用三维摆动混粉机进行优先混合。然后利用卧式高能球磨机将高熔点的Mo金属粉末颗粒和化合物

颗粒如碳化物(C主要以碳化物如碳化铬、碳化钼或碳化钛的形式加入到合金中去)以低粒径(1-3微米)的形式与高粒径的上述单质粉末颗粒进行短时高效混合。混合时间通常低于1小时,以确保将小粒径的粉末颗粒均匀组装分布到大尺寸粉末颗粒表面的同时保持大尺寸颗粒近球形的形貌,有助于保持粉末颗粒在激光增材制造过程中的良好流动性。

[0037] 增材制造方法包括选区激光熔化、选区电子束熔化或激光直接沉积。

[0038] 由于增材制造的金属材料往往经历定向和快速凝固及快速冷却,易在材料中形成高密度的位错结构及大的残余应力,为消除内应力和位错,我们在增材制造后还对合金进行了固溶热处理及水淬。在步骤(4)中,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为5-15℃/分钟,固溶温度为800-1000℃,固溶保温时间30-120分钟;水淬的工艺参数为:材料固溶处理后立即放入清水或盐水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800℃/秒。

[0039] 下面用具体实施例对本发明的增材制造超高屈服强度和高塑性的亚稳态β钛合金及其制备方法进行进一步解释说明。

[0040] 实施例1

[0041] 该钛合金的Md值为2.36,Bo值为2.78;该钛合金的成分按质量百分比计为:Ti-6%Mo-5.5%Cr-1.0%Co-0.1%C。

[0042] 其制备方法包括以下步骤:

[0043] (1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间6小时;

[0044] (2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化铬粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;高熔点纯钼粉和碳化铬粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为600rpm,球磨时间为30分钟。

[0045] (3) 用选区激光熔化的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

[0046] (4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为10℃/分钟,固溶温度为850℃,固溶保温时间40分钟;水淬的工艺参数为:材料固溶处理后立即放入清水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800℃/秒。

[0047] 制得的亚稳态β钛合金的屈服强度为1062MPa,延伸率大于10%。

[0048] 实施例2

[0049] 该钛合金的Md值为2.36,Bo值为2.78;该钛合金的成分按质量百分比计为:Ti-5%Mo-6.5%Cr-0.6%Co-0.05%C。

[0050] 其制备方法包括以下步骤:

[0051] (1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间5小时;

[0052] (2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化钛粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;高熔点纯钼粉和碳化钛粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为600rpm,球磨时间为15分钟。

[0053] (3) 用激光直接沉积的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

[0054] (4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为5

℃/分钟,固溶温度为800℃,固溶保温时间30分钟;水淬的工艺参数为:材料固溶处理后立即放入清水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800℃/秒。

[0055] 制得的亚稳态β钛合金的屈服强度为1054MPa,延伸率大于10%。

[0056] 实施例3

[0057] 该钛合金的Md值为2.35,Bo值为2.78;该钛合金的成分按质量百分比计为:Ti-7%Mo-4.5%Cr-1.5%Co-0.15%C。

[0058] 其制备方法包括以下步骤:

[0059] (1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间10小时;

[0060] (2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化钼粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;高熔点纯钼粉和碳化钛粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为600rpm,球磨时间为40分钟。

[0061] (3) 用选区电子束的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

[0062] (4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为15℃/分钟,固溶温度为1000℃,固溶保温时间120分钟;水淬的工艺参数为:材料固溶处理后立即放入盐水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800℃/秒。

[0063] 制得的亚稳态β钛合金的屈服强度为1039MPa,延伸率大于10%。

[0064] 实施例4

[0065] 该钛合金的Md值为2.35,Bo值为2.78;该钛合金的成分按质量百分比计为:Ti-6.5%Mo-6%Cr-1.5%Co-0.1%C。

[0066] 其制备方法包括以下步骤:

[0067] (1) 将球形的纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉使用三维摆动混粉机进行混粉,得到混合粉末;纯钛粉、纯铬粉、纯钴粉的粒径为15-53微米,混粉的工艺参数为:转速28rpm,混粉时间8小时;

[0068] (2) 向步骤(1)的混合粉末中加入高熔点纯钼粉和碳化铬粉末颗粒,利用卧式高能球磨机进行球磨;高熔点纯钼粉和碳化钛粉末的粒径为1-3微米,球磨的工艺参数为:球粉比为4:1,球径为5毫米,转速为600rpm,球磨时间为40分钟。

[0069] (3) 用激光直接沉积的方法,对球磨后的混合粉末进行制样,得到块体样品;

[0070] (4) 对块体样品进行固溶热处理和水淬,固溶热处理的工艺参数为:加热速率为15℃/分钟,固溶温度为900℃,固溶保温时间60分钟;水淬的工艺参数为:材料固溶处理后立即放入流动清水中冷却,直至室温,淬火冷却速率为500-800℃/秒。

[0071] 制得的亚稳态β钛合金的屈服强度为1057MPa,延伸率大于10%。

[0072] 以上所述仅为本发明的具体实施方式,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

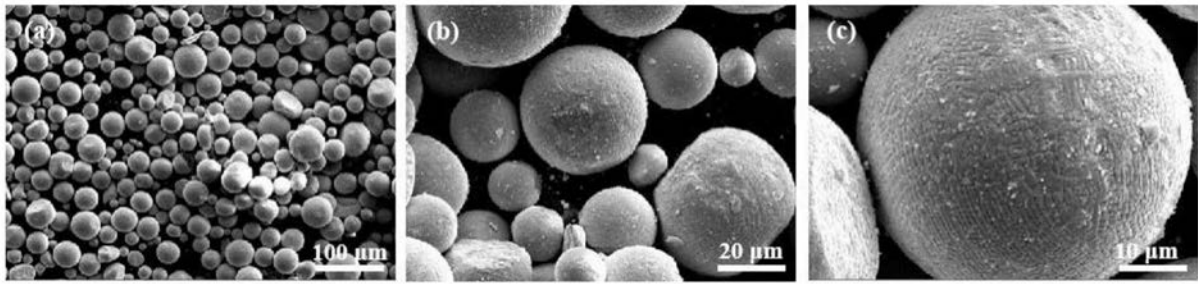


图1

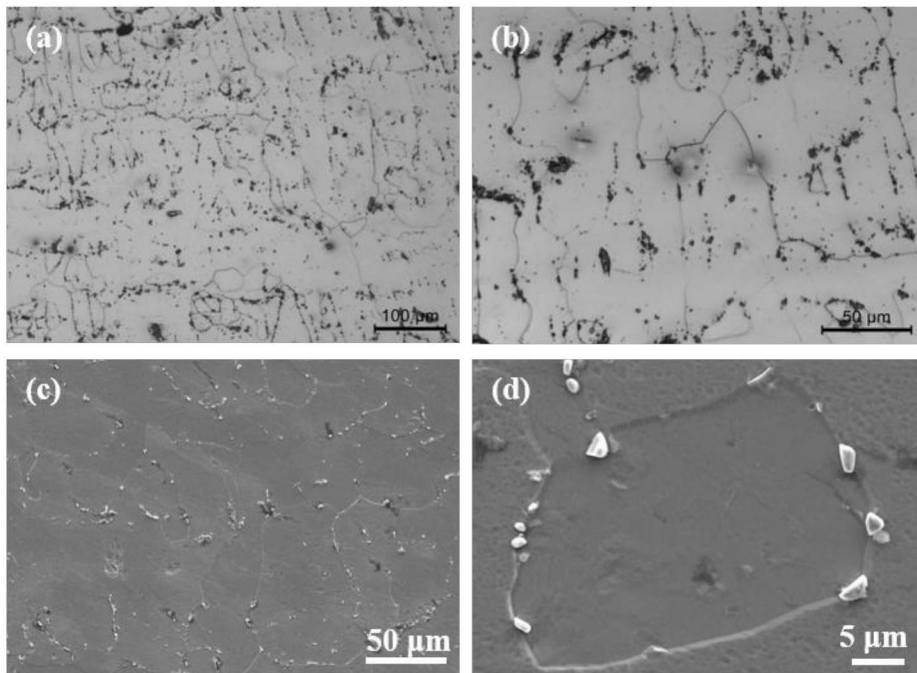


图2

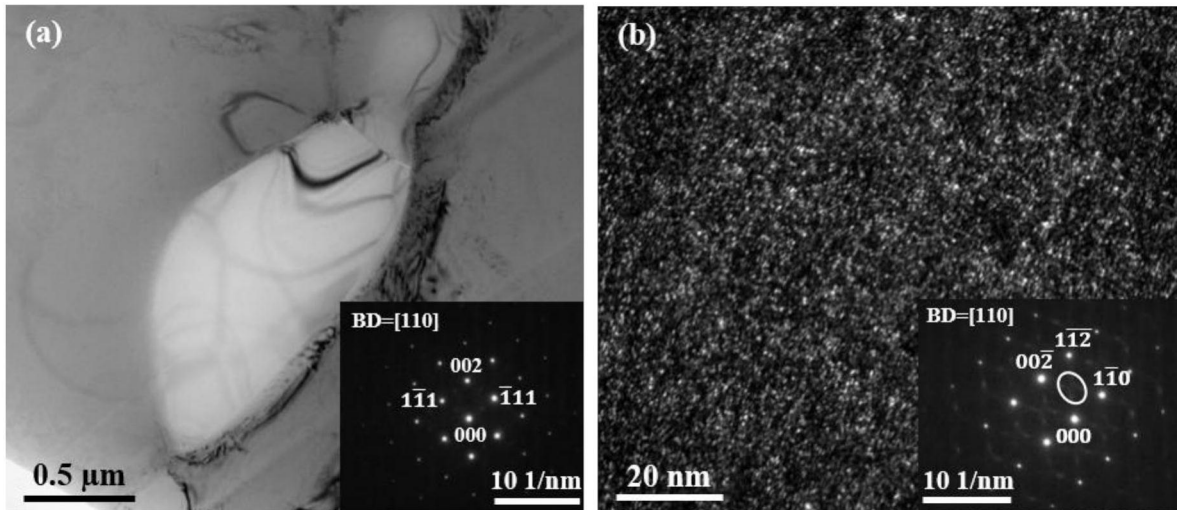


图3

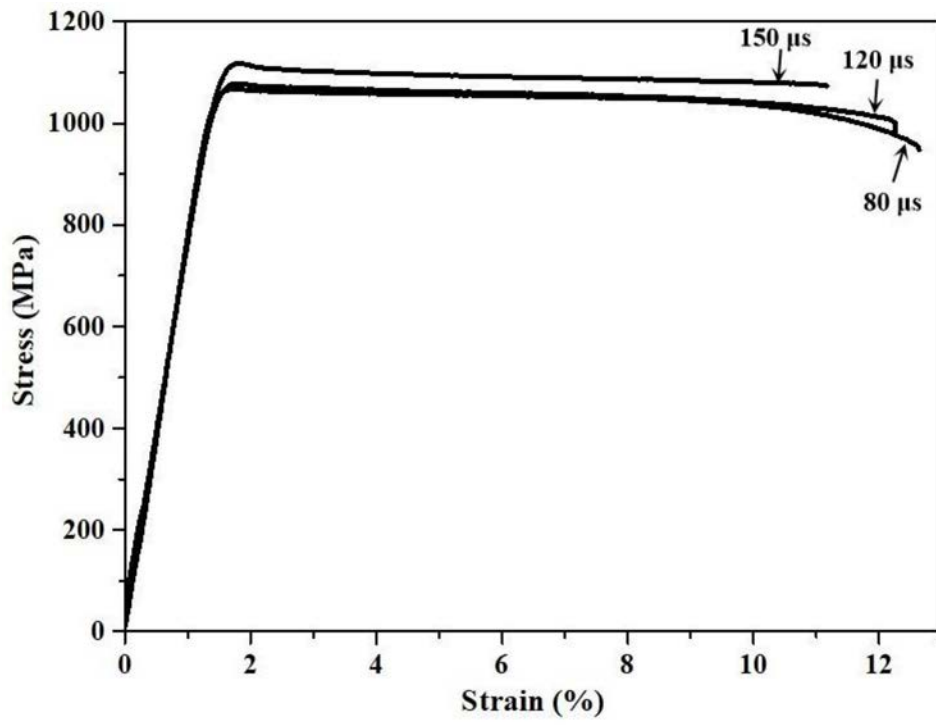


图4

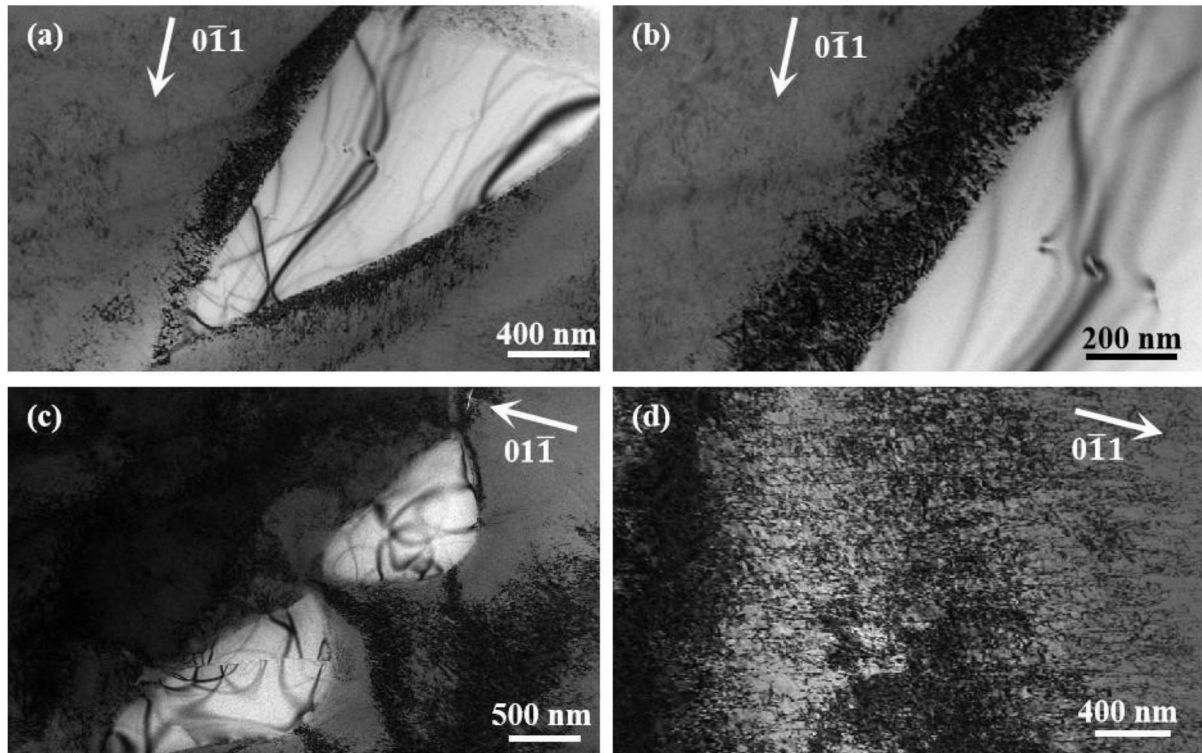


图5