



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112251637 B

(45) 授权公告日 2022.05.10

(21) 申请号 202011051888.3

G22F 1/18 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.29

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109689907 A, 2019.04.26

申请公布号 CN 112251637 A

CN 109689907 A, 2019.04.26

(43) 申请公布日 2021.01.22

CN 103210101 A, 2013.07.17

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所

CN 104946928 A, 2015.09.30

地址 110015 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

CN 111500959 A, 2020.08.07

CN 106591625 A, 2017.04.26

CN 1046565 A, 1990.10.31

(72) 发明人 王海 任玲 张书源 杨柯

JP H07150274 A, 1995.06.13

GB 8408975 D0, 1984.05.16

(74) 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限
责任公司 21001

CN 102510908 A, 2012.06.20

专利代理师 张晨

彭聪 等.《冷却速率对含Cu钛合金显微组织
和性能的影响》.《金属学报》.2017, (第53卷第10
期), 第1378-1383页.

审查员 张晓宇

(51) Int. Cl.

G22C 14/00 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

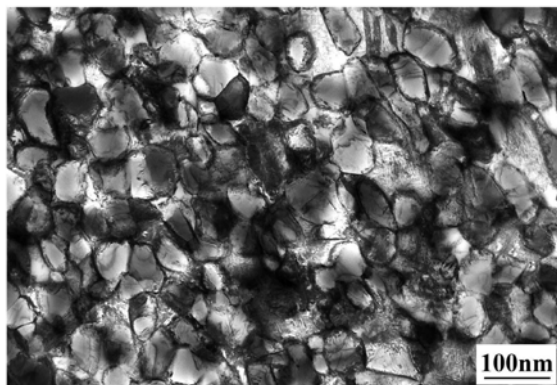
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种高热稳定性等轴纳米晶Ti-Fe合金及其
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及钛合金材料领域,具体为一种高
热稳定性等轴纳米晶Ti-Fe合金及其制备方法。
该钛合金的化学成分如下(重量%):Fe:0.01~
4.2;余量为Ti。该钛合金的制备方法如下:首先,
在860℃以上保温一段时间后,快速冷却至室温
以获得纳米板条前驱体,随后对纳米板条前驱体
在温度为670~750℃,应变速率为0.02~1s⁻¹的
范围内进行热变形,总应变量大于等于70%,使
纳米板条前驱体转变为等轴纳米晶结构。本发明
所制备的高热稳定性纳米晶Ti-Fe合金具有优异
的综合力学性能,可广泛应用于航空航天、生物
医疗、石油化工、汽车工业和海洋工程等诸多重
要领域。



1. 一种高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:按重量百分比计,该钛合金的化学成分为:Fe:0.01~4.2;余量为Ti;

所述等轴纳米晶Ti-Fe合金的制备方法为:

采用真空自耗炉熔炼多次,获得原材料铸锭,铸锭修磨后经过1000℃以上开坯锻造、精锻加工成坯,所得坯料在860℃以上保温一段时间后,快速冷却至室温,获得纳米板条前驱体,快速冷却的冷却速率在20~200℃/s之间;对所得纳米板条前驱体在温度为670~750℃,应变速率为0.02~1 s⁻¹的范围内进行热变形,总应变量大于等于70%,最终获得等轴纳米晶Ti-Fe合金。

2. 按照权利要求1所述高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:按重量百分比计,Fe含量1.9~3.4。

3. 按照权利要求1所述高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:在860℃以上保温,保温时间 $t = (3.5 \sim 4.3)D$ min,其中, D 为试样的有效厚度,单位为mm。

4. 按照权利要求1所述高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:所得坯料在860℃-1350℃保温一段时间后,快速冷却至室温。

5. 按照权利要求1所述高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:热变形温度为690~720℃,应变速率为0.06~0.2s⁻¹,总应变量为75~85%。

6. 按照权利要求1或5所述高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:制备所得纳米晶材料的显微组织为等轴 α 组织,晶粒尺寸在20~270 nm之间;在温度为650℃及以下时效3h以内,晶粒不发生粗化长大。

一种高热稳定性等轴纳米晶Ti-Fe合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钛合金材料领域,具体为一种高热稳定性等轴纳米晶Ti-Fe合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 钛合金以其高强度、低密度、优异的耐腐蚀性能和良好的生物相容性,被广泛应用于航空航天、生物医疗、石油化工、汽车工业和海洋工程等重要领域。随着近年来经济技术的飞速发展,需要研发具有更高性能的新型钛合金材料。与传统粗晶钛合金相比,纳米晶钛合金具有更高的强度与塑性、较大的疲劳强度、高温超塑性等优异的综合力学性能,同时它还具有良好的耐磨性、极佳的生物相容性以及诸多独特的物理化学性能,这些在实际应用中极具吸引力,制备纳米晶钛合金为传统钛合金的性能优化开辟了新途径。

[0003] 目前,块体纳米晶金属材料的制备主要是通过大塑性变形 (SPD) 法来实现的。常见的大塑性变形法包括等通道转角挤压 (ECAP)、累积复合轧制 (ARB)、多向锻造 (MF) 和高压扭转 (HPT) 等,这些方法均需要依靠大功率设备及昂贵的模具,所制备材料的尺寸也较小,无法满足规模化工业生产的需要。此外,纳米晶金属材料的组织热稳定性是制约其应用与发展的另一重要瓶颈。当晶粒尺寸细化至纳米级时,材料内界面的数量将远高于传统粗晶材料,界面能的升高使组织热稳定性显著下降,某些纳米晶金属材料甚至可以在室温条件下发生组织回复和晶粒长大,使材料丧失原有优异的性能。

[0004] 本发明提供了一种高热稳定性的纳米晶Ti-Fe合金,实现了纳米晶钛合金的低成本和规模化制备,为钛工业的发展带来新的基础与机遇。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,为实现上述目标,本发明的技术方案是:

[0006] 一种高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金,其特征在于:按重量百分比计,该钛合金的化学成分为:Fe:0.01~4.2(优选为1.9~3.4);余量为Ti。

[0007] 本发明所述高热稳定性的等轴纳米晶Ti-Fe合金的制备方法为:采用真空自耗炉熔炼多次,获得原材料铸锭,铸锭修磨后经过1000℃以上开坯锻造、精锻加工成坯,后经热变形获得等轴纳米晶Ti-Fe合金。

[0008] 精锻加工所得坯料在860℃以上保温一段时间后,快速冷却至室温,获得纳米板条前驱体;对所得纳米板条前驱体进行热变形,最终获得等轴纳米晶Ti-Fe合金。

[0009] 作为优选的技术方案:

[0010] 在860℃以上保温,保温时间 $t = (3.5 \sim 4.3)D \text{ min}$,其中,D为试样的有效厚度,单位为毫米mm。

[0011] 所得坯料在860℃-1350℃保温一段时间后,快速冷却至室温。

[0012] 快速冷却的冷却速率在20~200℃/s之间。

[0013] 所述纳米板条前驱体在温度为670~750℃,应变速率为 $0.02\sim 1\text{s}^{-1}$ 的范围内进行热变形,总应变量大于等于70%。优选为:热变形温度为690~720℃,应变速率为 $0.06\sim 0.2\text{s}^{-1}$,总应变量为75~85%。

[0014] 采用本发明所述方法制备所得纳米晶材料的显微组织为等轴 α 组织,晶粒尺寸在20~270nm之间;在温度为650℃及以下时效3h以内,晶粒不发生粗化长大。

[0015] 本发明的有益效果是:

[0016] (1) 区别于现有技术的情况,本发明所提供的钛合金无需依靠大功率设备及昂贵的模具,通过常规热变形即可实现纳米晶钛合金的制备。

[0017] (2) 采用本发明所述方法可大幅提高纳米晶钛合金组织的热稳定性。

[0018] (3) 采用本发明所述方法制备块体纳米晶金属材料不受尺寸限制,与现有技术相比能够制备出更大尺寸的块体纳米晶金属材料,从而满足规模化工业生产的需要。

[0019] (4) 采用本发明所述的方法可显著提高钛合金材料的综合力学性能,可广泛应用于航空航天、生物医药、石油化工、汽车工业和海洋工程等诸多重要领域。在优选合金成分(Fe含量1.9~3.4%)与热变形条件下(热变形温度为690~720℃,应变速率为 $0.06\sim 0.2\text{s}^{-1}$,总应变量为75~85%),所制备的纳米晶Ti-Fe合金的拉伸强度高达830~1000MPa,延伸率在20~25%,维氏硬度在250~320之间。

附图说明

[0020] 图1纳米板条前驱体TEM照片。

[0021] 图2纳米板条前驱体经热变形后形成的等轴纳米晶组织TEM照片。

具体实施方式

[0022] 为使本申请的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下参照附图并举实施例对本申请进一步详细说明。

[0023] 本发明提供一种新型钛合金,该钛合金包括0.01~4.2%的Fe,余量为钛,合金中的杂质元素含量应符合钛合金国家标准中的相应要求。

[0024] 请参阅图1~2。图1是本发明实施例6中的材料经快速冷却后形成的纳米板条前驱体,从TEM组织照片中可以看出,所有板条的宽度均在25~120nm。图2是本发明实施例7的纳米板条前驱体经热变形后形成的等轴纳米晶组织,从TEM照片中可以看出,晶粒尺寸在20~140nm之间。

[0025] 下面将通过几组具体实施例和对比例来对本申请进行说明、解释,但不应用来限制本申请的范围。

[0026] 实施例:实施例1~9为根据本发明提供的化学成分范围进行冶炼的Ti-Fe合金,其Fe元素的含量逐步提高,相应的制备工艺也在本发明规定的技术参数范围内进行适当调整。所制备的块体纳米晶金属材料的尺寸为 $120\times 120\times 20\text{mm}$ 。

[0027] 对比例:对比例1的化学成分低于本发明提供的化学成分范围下限,对比例9的化学成分高于本发明提供的化学成分范围上限,通过分别与实施例1和实施例9进行比较,说明Fe含量对纳米晶制备的影响。对比例2的应变量低于本发明提供的应变量的下限,通过与实施例2进行比较,说明应变量对纳米晶制备的影响。对比例3的应变速率高于本发明提供

的应变速率的上限,对比例4的应变速率低于本发明提供的应变速率的下限,通过分别与实施例3和实施例4进行比较,说明应变速率对纳米晶制备的影响。对比例5在热处理后缓慢冷却至室温,通过与实施例5进行比较,说明热处理后的冷却速率对纳米晶制备的影响。对比例6的热处理温度低于本发明提供的热处理温度的下限,通过与实施例6进行对比,说明热处理温度对纳米晶制备的影响。对比例7的热变形温度高于本发明提供的热变形温度的上限,对比例8的热变形温度低于本发明提供的热变形温度的下限,通过分别与实施例7和实施例8进行比较,说明热变形温度对纳米晶制备的影响。对比例10为通过ECAP工艺制备的纳米晶纯钛,通过比较实施例1~9与对比例10在高温时效过程中的组织演变,说明本发明提供的纳米晶钛合金具有良好的组织热稳定性。

[0028] 表1实施例和对比例材料的化学成分、预处理工艺及热轧工艺

[0029]

材料	化学成分 /wt. %		制备工艺
	Fe	Ti	
实施例 1	0.6	余量	940℃保温 1h 后,以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火),在 750℃,应变速率为 1s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 70%
实施例 2	1.0	余量	930℃保温 1h 后,以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火),在 740℃,应变速率为 0.8s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 70%
实施例 3	1.5	余量	920℃保温 1h 后,以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火),在 730℃,应变速率为 0.5s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 75%
实施例 4	1.9	余量	910℃保温 1h 后,以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火),在 720℃,应变速率为 0.2s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 75%
实施例 5	2.4	余量	900℃保温 1h 后,以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火),在 710℃,应变速率为 0.1s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 80%
实施例 6	2.9	余量	890℃保温 1h 后,以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬),在 700℃,应变速率为 0.08s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 80%
实施例 7	3.4	余量	880℃保温 1h 后,以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬),在 690℃,应变速率为 0.06s ⁻¹ 条件下进行热变形,总应变量为 85%

[0030]	实施例 8	3.8	余量	870℃保温 1h 后, 以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬), 在 680℃, 应变速率为 0.04s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 90%
	实施例 9	4.2	余量	860℃保温 1h 后, 以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬), 在 670℃, 应变速率为 0.02s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 95%
	对比例 1	<0.01	余量	940℃保温 1h 后, 以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火), 在 750℃, 应变速率为 1s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 70%
	对比例 2	1.0	余量	930℃保温 1h 后, 以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火), 在 740℃, 应变速率为 0.8s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 20%
	对比例 3	1.5	余量	920℃保温 1h 后, 以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火), 在 730℃, 应变速率为 20s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 75%
	对比例 4	1.9	余量	910℃保温 1h 后, 以 80~200℃/s 的速度快速冷却至室温 (10%NaCl 水溶液淬火), 在 720℃, 应变速率为 0.002s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 75%
	对比例 5	2.4	余量	900℃保温 1h 后, 缓慢冷却至室温 (控制冷却速率 0.01℃/s), 在 710℃, 应变速率为 0.1s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 80%
	对比例 6	2.9	余量	700℃保温 1h 后, 以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬), 在 700℃, 应变速率为 0.08s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 80%
	对比例 7	3.4	余量	880℃保温 1h 后, 以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬), 在 900℃, 应变速率为 0.06s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 85%
	对比例 8	3.8	余量	870℃保温 1h 后, 以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬), 在 600℃, 应变速率为 0.04s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 90%
	对比例 9	5.7	余量	860℃保温 1h 后, 以 20~80℃/s 的速度快速冷却至室温 (水淬), 在 670℃, 应变速率为 0.02s ⁻¹ 条件下进行热变形, 总应变量为 95%
	对比例 10	<0.01	余量	在 400℃ 经 8 道次 ECAP 工艺处理制备纳米晶纯钛

[0031] 1. 硬度测试

[0032] 对实施例和对比例材料的硬度进行测试。采用HTV-1000型硬度计测量退火后材料样品的维氏硬度。测试前, 样品表面经过抛光处理。样品是尺寸为直径10mm, 厚度为2mm的薄片。试验加载力为9.8N, 加压持续时间为15s, 通过测量压痕的对角线长度, 经过计算机硬度分析软件自动计算得出硬度值。最终硬度值取15个点的平均值, 每组样品选取三个平行样。

[0033] 2. 拉伸性能测试

[0034] 采用Instron 8872型拉伸试验机对对比例和实施例材料的室温拉伸力学性能进行测试, 拉伸速率为0.5mm/min。测试前, 采用车床将材料加工成螺纹直径10mm、标距直径5mm、标距长度30mm的标准拉伸试样, 每组热处理试样取三个平行样, 实验得到的力学性能包括抗拉强度、屈服强度和延伸率, 结果见表2。

[0035] 3. 晶粒尺寸统计

[0036] 采用透射电子显微镜 (TEM) 对材料进行表征, 并利用截线法统计材料的晶粒尺寸。TEM试样的制备方法如下: 首先, 采用2000#砂纸将试样手工研磨减薄至40μm以下, 再用冲孔机制备φ3mm的薄片; 随后, 采用Tenupol-5化学双喷减薄仪对样品进行减薄, 双喷液为6%高氯酸+30%丁醇+64%甲醇, 双喷减薄的温度为-25℃。采用TECNAI20透射电子显微镜

对双喷减薄后的样品进行观察,TEM观察时的工作电压为200kV,使用双倾磁性样品台,其 α 、 β 角转动范围均为 $\pm 30^\circ$ 。在TEM照片上绘制平行定长直线,根据定长直线穿过晶粒的数目计算材料的晶粒尺寸。

[0037] 表2实施例和对比例材料的组织特征及力学性能

[0038]

材料	前驱体组织特征	变形后的组织特征	力学性能				
			σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	Ψ /%	HV30
实施例 1	纳米板条组织, 板条宽度 95~430 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 100~520 nm	702	624	31	58	212
实施例 2	纳米板条组织, 板条宽度 60~270 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 75~370 nm	743	691	29	54	216
实施例 3	纳米板条组织, 板条宽度 50~220 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 60~310 nm	802	738	27	51	233
实施例 4	纳米板条组织,	等轴纳米晶, 晶粒尺寸	839	762	25	47	250

[0039]

	板条宽度 40~180 nm	50~270 nm					
实施例 5	纳米板条组织, 板条宽度 30~150 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 40~210 nm	872	814	23	46	261
实施例 6	纳米板条组织, 板条宽度 25~120 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 30~170 nm	932	881	22	43	283
实施例 7	纳米板条组织, 板条宽度 15~100 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 20~140 nm	991	918	20	40	312
实施例 8	纳米板条组织, 板条宽度 10~70 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 15~120 nm	1035	977	14	31	328
实施例 9	纳米板条组织, 板条宽度 8~45 nm	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 10~95 nm	1092	1032	12	25	347
对比例 1	片层组织, 片层宽度 4~8 μm	粗片层组织, 片层厚度 6~12 μm	543	494	30	58	139
对比例 2	纳米板条组织, 板条宽度 60~270 nm	板条组织, 板条宽度 60~360 nm	827	789	10	25	268
对比例 3	纳米板条组织, 板条宽度 50~220 nm	板条组织, 板条宽度 70~320 nm	926	853	7	18	296
对比例 4	纳米板条组织, 板条宽度 40~180 nm	等轴组织, 晶粒尺寸 5~8 μm	609	553	32	56	168
对比例 5	片层组织, 片层宽度 12~25 μm	片层组织, 片层宽度 5~12 μm	635	543	12	34	187
对比例 6	片层组织, 片层宽度 6~10 μm	片层组织, 片层宽度 4~7 μm	703	641	9	27	213
对比例 7	纳米板条组织, 板条宽度 15~100 nm	板条组织, 板条宽度 50~180 nm	1042	1072	4	13	335
对比例 8	纳米板条组织, 板条宽度 10~70 nm	板条组织, 板条宽度 150~370 nm	903	839	5	18	289
对比例 9	等轴 β 晶粒组织, β 晶粒尺寸 60 μm	拉长的 β 晶粒组织, β 晶粒长轴尺度 50 μm , 短轴尺度 14 μm	781	727	12	26	265
对比例 10	—	等轴纳米晶, 晶粒尺寸 50~120 nm	829	753	24	50	259

[0040] 表3实施例和对比例材料在不同温度保温3h后的组织变化

材料	晶粒尺寸/mm						
	原始态	450℃	500℃	550℃	600℃	650℃	700℃
实施例 1	100~520	100~520	105~520	105~525	105~530	110~530	440~850
实施例 2	75~370	75~370	75~375	80~375	80~375	85~380	400~780
实施例 3	60~310	60~310	65~310	65~315	65~320	70~320	360~700
实施例 4	50~270	50~270	55~270	55~270	55~275	60~280	320~600
[0041] 实施例 5	40~210	40~210	45~210	45~210	45~215	45~220	290~550
实施例 6	30~170	30~170	35~170	35~175	40~175	40~180	270~480
实施例 7	20~140	20~140	25~140	25~140	25~145	30~150	240~450
实施例 8	15~120	15~120	20~120	20~125	20~130	25~140	210~420
实施例 9	10~95	12~95	15~100	15~105	15~110	20~110	160~370
对比例 10	50~120	55~135	55~140	80~185	280~585	780~1800	8500~25000

[0042] 从表2的结果可以看出,实施例1~9均为等轴纳米晶组织,这使得它们具有较高的强度、良好的塑性和较大的硬度。在本发明规定的Fe含量范围内,随着Fe含量的升高,材料的晶粒尺寸逐渐减小,它们的强度和硬度均有所提高,而延伸率和断面收缩率逐渐下降。

[0043] 对比例1的Fe含量较低,快速冷却后无法获得纳米板条前驱体,导致以该前驱体为原始组织进行热变形无法获得等轴纳米晶组织。对比例9的Fe含量较高,导致其在快速冷却后获得粗大的全 β 组织,热变形后未能制备等轴纳米晶组织。

[0044] 对比例2的应变量较小,变形后依然为纳米板条结构,未能实现等轴纳米晶组织的制备。

[0045] 对比例3的应变速率较大,未能实现等轴纳米晶组织的制备。对比例4的应变速率较小,晶粒在热变形过程中发生粗化,因此未能实现等轴纳米晶组织的制备。

[0046] 对比例5在热处理后缓冷至室温,对比例6的热处理温度较低,它们的前驱体为粗大的片层结构,而非本发明提供的纳米板条结构,因此未能实现等轴纳米晶组织的制备。

[0047] 对比例7和对比例8对纳米板条前驱体进行热变形的温度范围超出了本发明提供的范围,未能实现等轴纳米晶组织的制备。

[0048] 从表3的结果可以看出,实施例1~9在650℃及以下时效过程中具有良好的组织热稳定性,晶粒尺寸在时效后未发生显著的变化。而对比例10晶粒发生显著的粗化长大。

[0049] 以上所述仅为本申请的实施方式,并非因此限制本申请的专利范围,凡是利用本申请说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本申请的专利保护范围内。

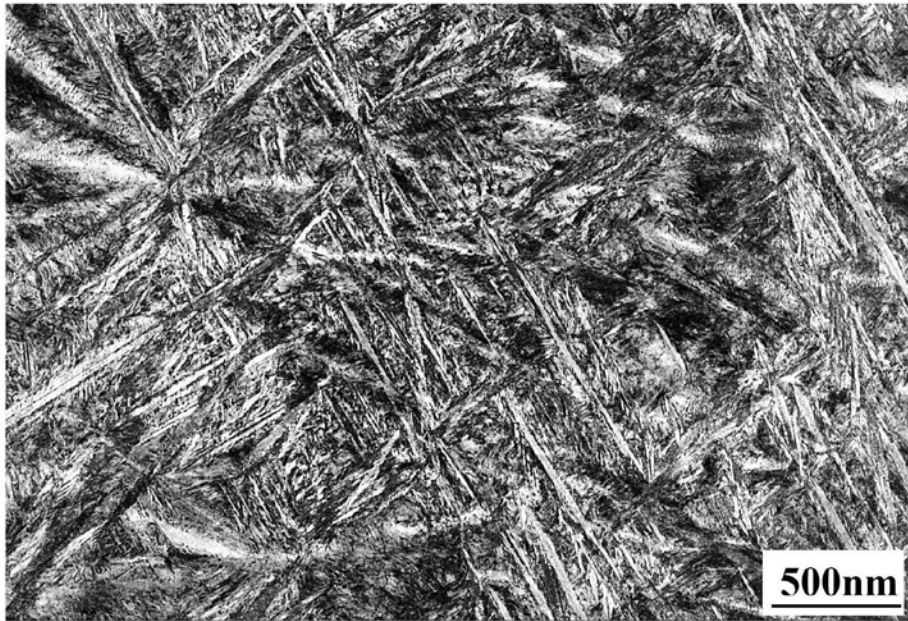


图1

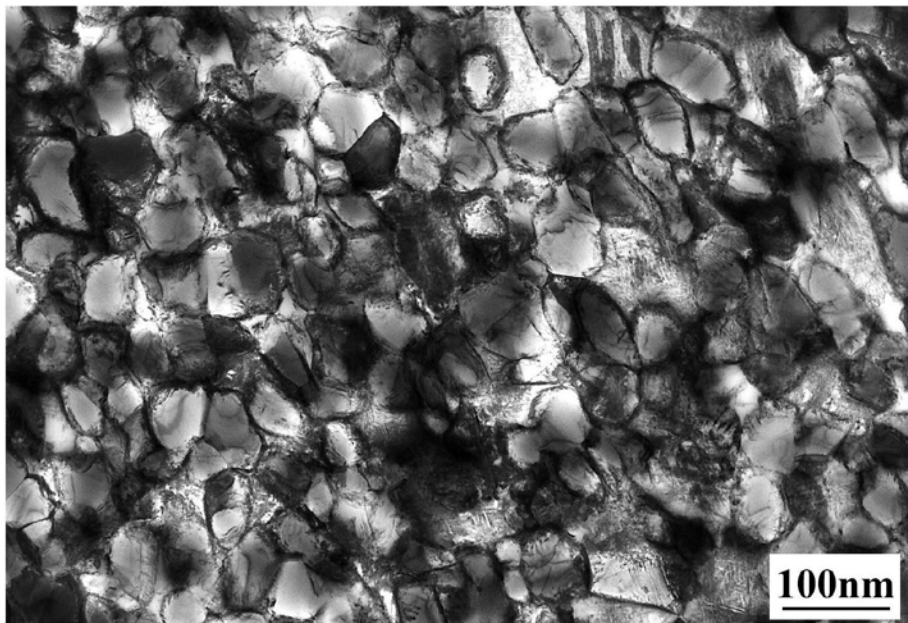


图2