



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114178527 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(21) 申请号 202111503324.3

(22) 申请日 2021.12.09

(71) 申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

(72) 发明人 李金山 陈彪 赵怡然 耿华瑞

万杰 寇宏超 王军 唐斌

樊江昆 赖敏杰

(74) 专利代理机构 北京众达德权知识产权代理

有限公司 11570

代理人 彭博

(51) Int. Cl.

B22F 3/02 (2006.01)

B22F 3/20 (2006.01)

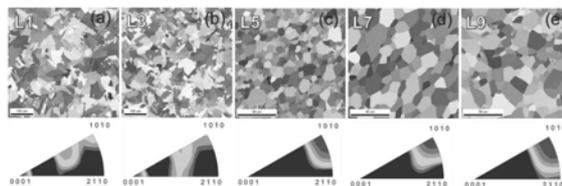
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法,包括:将高压预成型的纯钛或钛合金预热至其 $\beta$ 转变点温度以上,并进行保温,同时将挤压筒和挤压模进行预热;其中,钛合金中添加的元素需不会使钛合金的 $\alpha + \beta$ 两相区扩大;将预热的纯钛或钛合金坯料迅速转移至已预热的热挤压筒内,进行热挤压,使坯料通过热挤压模孔;其中,热挤压过程需要在跨越纯钛或钛合金坯料相变点前后的时间段内完成。所得的钛棒材整体上可以被分为两部分,即材料温度在 $\beta$ 转变温度以上挤出的部分和材料温度降到 $\beta$ 转变温度以下挤出的部分,两部分材料织构不同。本发明制备的结构连续但织构变化的钛材料,各部位可承受不同载荷,可适应变动载荷,且制备方法简单,易于推广。



1. 一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,包括:

将高压预成型的纯钛或钛合金预热至其 $\beta$ 转变点温度以上,并进行保温,同时将挤压筒和挤压模进行预热;其中,所述钛合金中添加的元素需不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大;

将预热的纯钛或钛合金坯料迅速转移至已预热的热挤压筒内,进行热挤压,使所述坯料通过热挤压模孔;其中,所述热挤压过程需要在跨越所述纯钛或钛合金坯料相变点前后的时间段内完成。

2. 根据权利要求1所述的变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述纯钛或钛合金预热温度为 $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述挤压筒和所述挤压模的预热温度为 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述热挤压过程中的挤压速率为 $1\sim 10\text{mm/s}$ 。

5. 根据权利要求1所述的变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述热挤压过程中的挤压比为 $16:1\sim 64:1$ 。

6. 根据权利要求1所述的变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述高压预成型过程具体为:将纯钛粉或包含所需元素成分的钛合金粉末装入模具中,在室温下加高压成型;其中,所述所需元素成分需不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大。

7. 根据权利要求6所述的变织构钛材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述高压预成型的压力不低于 $300\text{MPa}$ ,保压时间不低于 $1\text{min}$ 。

## 一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属材料加工的技术领域,尤其涉及一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法。

### 背景技术

[0002] 金属钛作为高强度的轻质金属,具有很好的耐腐蚀能力,强度较高。因此被广泛应用于航空航天、医疗卫生领域。

[0003] 在航空航天领域,高强度的钛合金常被作为轻量化材料来减轻航空器的重量。用作结构材料的高强度钛合金强度可达800~1200MPa,甚至更高。

[0004] 在医疗卫生领域,钛及钛合金常被植入人体内,用于替代或辅助人体内严重受损的组织结构,如骨骼、关节、心瓣和骨骼固定夹等。金属钛无毒,植入人体内后不容易与人体组织发生反应,不容易被人体体液和组织液腐蚀,对人体没有伤害,且与人体组织结合良好,具有很好的生物相容性。因此金属钛被视为“亲生物金属”之一,也是目前被广泛应用于生物医学的三大金属材料之一。

[0005] 由于钛及钛合金的广泛运用,相应地,钛及钛合金的制备、加工和成型技术及组织调控,也吸引了研究人员的广泛关注。

[0006] 按照微观结构来分类,钛及钛合金可分为 $\alpha$ 钛、 $\beta$ 钛和 $\alpha+\beta$ 钛。平衡状态下,温度低于882℃时,钛呈现为密排六方结构的 $\alpha$ 钛;高于882℃时,钛呈现为体心立方结构的 $\beta$ 钛;通过添加合金元素和适当的热处理,可以获得两相共存的 $\alpha+\beta$ 钛。其中, $\alpha$ 钛的组织最稳定,塑性较好,强度略低; $\beta$ 钛的在未经热处理时即可表现出较高的强度,经时效处理后可以得到进一步强化,室温强度可达1300MPa以上; $\alpha+\beta$ 钛具有双相组织,组织稳定性好,有良好的韧性,热处理后的强度与退火态相比可提升50%以上。

[0007] 在三种钛中, $\alpha$ 钛和 $\alpha+\beta$ 钛使用频率最高。而 $\alpha+\beta$ 钛合金中含有 $\alpha$ 稳定元素或 $\beta$ 稳定元素,如铝、钒等。钛合金如果被植入人体内,这些元素容易扩散到周围的人体组织内,对人体造成伤害(I. Kopova, J. Strasky, P. Harcuba, M. Landa, M. Janecek, L. Bacakova, Newly developed Ti-Nb-Zr-Ta-Si-Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility, Mater Sci Eng C Mater Biol Appl 60 (2016) 230-238.)。针对这个问题,目前大致有两种解决途径,第一种是开发新的钛合金,使用对人体无害的元素作为相稳定元素;第二种是使用纯钛作为植入材料。

[0008] 另外,钛合金的强度较高,弹性模量较大,很适合被应用于航空航天工业,而与人体骨骼的强度差异较大,二者可能存在强度不匹配的问题。在人体的关节处,载荷的情况较为复杂,同一关节的不同位置所承载荷可能不同,关节变形前后所承载荷也可能不同。在航空航天器中,也存在一些各部位承载荷不同或受变化载荷的运动构件。如果在同一连续材料中的不同位置具有不同的组织,那么不同位置将具有不同的承受载荷的能力,这与人体组织和航空航天器的运动构件的受力具有更好的匹配性。现有钛及钛合金铸造、塑性变形和热处理等制备工艺致力于获得组织结构均匀的材料,未见报导在同一连续材料中呈现双

织构的研究。

### 发明内容

[0009] 纯钛中 $\alpha+\beta$ 两相区非常狭窄,几乎可以忽略,将纯钛升温至 $\beta$ 转变点以上,随即进行热加工,材料在热加工的过程中经历热流失,并跨越相变点,跨越相变点前后挤压出的材料可以获得不同的织构。

[0010] 钛合金中的中性元素,可以与钛无限固溶,不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大,如锆、钎等(如图1所示);钛合金中某些元素虽然不能与钛无限固溶,但其含量在一定限度内时,也不会使钛的两相区扩大,如镓(原子比不大于15%)、锡(原子比不大于15%)等(如图1所示)。将仅含上述元素的钛合金也进行与纯钛相似的加工,也可以在同一连续材料中获得变织构。

[0011] 为了制备出结构连续而组织变化、适应复杂载荷环境的钛材料,针对纯钛和仅加入了不会使钛的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大的元素的钛合金,本申请提出了一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法。

[0012] 本发明具体是通过以下技术方案来实现的:

[0013] 本发明提供了一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法,包括:

[0014] 将高压预成型的纯钛或钛合金预热至其 $\beta$ 转变点温度以上,并进行保温,同时将挤压筒和挤压模进行预热;其中,所述钛合金中添加的元素需不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大;

[0015] 将预热的纯钛或钛合金坯料迅速转移至已预热的热挤压筒内,进行热挤压,使所述坯料通过热挤压模孔;其中,所述热挤压过程需要在跨越所述纯钛或钛合金坯料相变点前后的时间段内完成。

[0016] 作为本发明的进一步说明,所述纯钛或钛合金预热温度为 $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 作为本发明的进一步说明,所述挤压筒和所述挤压模的预热温度为 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

[0018] 作为本发明的进一步说明,所述热挤压过程中的挤压速率为 $1\sim 10\text{mm/s}$ 。

[0019] 作为本发明的进一步说明,所述热挤压过程中的挤压比为 $16:1\sim 64:1$ 。

[0020] 作为本发明的进一步说明,所述高压预成型过程具体为:将纯钛粉或包含所需元素成分的钛合金粉末装入模具中,在室温下加高压成型;其中,所述所需元素成分需不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大。

[0021] 作为本发明的进一步说明,所述高压预成型的压力不低于 $300\text{MPa}$ ,保压时间不低于 $1\text{min}$ 。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0023] 1. 纯钛不存在两相区,而钛合金(仅含锆、钎、镓和锡等元素)具有狭窄的两相区;钛合金(仅含锆、钎、镓和锡等元素)的 $\beta$ 转变线与两相区下界十分接近,对 $\beta\rightarrow\alpha$ 相变的影响很小。将纯钛及钛合金预热到 $\beta$ 转变点以上,在挤压过程中会因热流失而降温,在 $\beta$ 转变点以上挤压出的部分可以在挤压过程中获得晶粒择优取向的 $\beta$ 钛,该部分在热流失过程中跨越了相变点,因此冷却到相变点以下可获得晶粒取向分布较广的 $\alpha$ 钛;而冷却到 $\beta$ 转变点以下才被挤压出的部分,是在已经处于 $\alpha$ 态时完成挤压的,因此不会再发生相变,的择优取向也能保留下来。由此,可以在同一结构连续的材料上获得变化的织构。

[0024] 2.不同挤压速率、挤压比与纯钛或钛合金(仅含锆、钎、镓和锡等元素)预热温度相结合可以控制所得挤压材料不同构造构段的比例,获得满足不同需求的材料。

[0025] 3.本发明主要利用不存在两相区的纯钛及两相区狭窄的钛合金(仅含元素锆、钎、镓和锡等元素)、热挤压过程的热流失以及相变的晶粒取向变化来获得变织构材料,而可以突破除材料预热温度之外其他工艺参数的限制,如预热温度,升温速率、保温时间,挤压速率和挤压比等。

[0026] 4.本发明所述方法,不仅对纯钛适用,对于添加了不会使钛的两相区扩大的元素的钛合金同样适用,因此也可以用于加工较高强度的钛合金。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明参考的含有不会使钛两相区扩大的元素(如锆、锡、钎、镓等)对钛两相区及 $\beta$ 转变线的影响示意图。

[0028] 图2为本发明实例1中得到的挤压材料所述的分段方式。

[0029] 图3(a-e)为本发明实施例1中使用纯钛得到的挤压材料中不同段的微观组织。

[0030] 图4(a-e)为本发明实施例2中使用纯钛得到的挤压材料中不同段的微观组织。

[0031] 图5(a和b)为本发明实施例3中使用TC4得到的挤压材料中不同段的微观组织。

[0032] 图6为本发明实施例3中参考的TC4的相区示意图。

## 具体实施方式

[0033] 为了能够更清楚地理解本发明的上述目的、特征和优点,下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0034] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。

[0035] 本发明提供了一种变织构钛材料的粉末冶金制备方法,包括:

[0036] 将高压预成型的纯钛或钛合金预热至其 $\beta$ 转变点温度以上,并进行保温,同时将挤压筒和挤压模进行预热;其中,所述钛合金中添加的元素需不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大;

[0037] 将预热的纯钛或钛合金坯料迅速转移至已预热的热挤压筒内,进行热挤压,使所述坯料通过热挤压模孔;其中,所述热挤压过程需要在跨越所述纯钛或钛合金坯料相变点前后的时间段内完成。

[0038] 纯钛不存在两相区,而钛合金(仅含锆、钎、镓和锡等元素)具有狭窄的两相区;钛合金(仅含锆、钎、镓和锡等元素)的 $\beta$ 转变线与两相区下界十分接近,对 $\beta\rightarrow\alpha$ 相变的影响很小。将纯钛及钛合金预热到 $\beta$ 转变点以上,在挤压过程中会因热流失而降温,在 $\beta$ 转变点以上挤压出的部分可以在挤压过程中获得晶粒择优取向的 $\beta$ 钛,该部分在热流失过程中跨越了相变点,因此冷却到相变点以下可获得晶粒取向分布较广的 $\alpha$ 钛;而冷却到 $\beta$ 转变点以下才被挤压出的部分,是在已经处于 $\alpha$ 态时完成挤压的,因此不会再发生相变,的择优取向也能保留下来。由此,可以在同一结构连续的材料上获得变化的织构。

[0039] 在一种优选的方式中,所述纯钛或钛合金预热温度为900~1500℃。

[0040] 由以上分析可知,钛材料预热温度的下限必须高于材料的 $\beta$ 转变点(纯钛为882℃)。而将钛材料的预热温度与挤压模具的预热温度、挤压速率相结合,可以制备不同长度的变织构钛材料。若想获得较长的随机取向晶粒,则温度高于相变点时挤压出的部分应该尽量长,纯钛或钛合金材料和挤压模具均应采用较高预热温度,同时采用较低挤压速率。因此,纯钛或钛合金材料预热温度的上限可逼近熔点(纯钛为1668℃)。故所述纯钛或钛合金优选预热温度为900~1500℃。

[0041] 在一种优选的方式中,所述挤压筒和所述挤压模的预热温度为300~800℃。

[0042] 由于完成挤压需要一定时间,而钛材料所需预热温度很高,因此需要控制钛材料的热流失速率来控制降温速率。为配合钛材料的预热温度和挤压速率,若需要较快的热流失速率,钛材料与挤压模的温差应较大,挤压模需要较低的预热温度;若需要较慢的热流失速率,钛材料与挤压模的温差应较小,挤压模需要较高的预热温度。故所述挤压筒和所述挤压模预热温度优选为300~800℃。

[0043] 在一种优选的方式中,所述热挤压过程中的挤压速率为1~10mm/s;所述热挤压过程中的挤压比为16:1~64:1。

[0044] 在本发明中,要获得变织构,必须通过控制工艺来保证钛材料在挤压过程中跨越相变点。钛材料的预热温度必须高于相变点,同时配合合适的模具预热温度使钛材料具有合适的热流失速率,并且控制合适的挤压速率。以上三者结合,才可以使得热挤压过程中钛材料在被挤压的同时经历热流失而刚好跨越相变点,才能在连续材料中获得变织构;钛材料预热温度、挤压模具预热温度和挤压速率的配合使用也可以控制制备出的不同织构段的长度,因此综合考虑后,优选为挤压速率为1~10mm/s;挤压比为16:1~64:1。

[0045] 在一种优选的方式中,所述高压预成型过程具体为:将纯钛粉或包含所需元素成分的钛合金粉末装入模具中,在室温下加高压成型;其中,所述所需元素成分需不会使钛合金的 $\alpha+\beta$ 两相区扩大。

[0046] 进一步的,所述高压预成型的压力不低于300MPa,保压时间不低于1min。

[0047] 以下以优选的实施例进行具体说明。

[0048] 实施例1

[0049] 本实施例使用的钛材料为纯钛。

[0050] 步骤1,高压预成型:将等效粒径为20 $\mu\text{m}$ 的纯钛粉末装入直径42mm的模具中,在室温下加600MPa高压预成型,保压1min。

[0051] 步骤2,材料和挤压模具预热:将预成型的纯钛预以2℃/s的升温速率预热至1100℃,保温5min。同时将挤压筒和挤压模预热至400℃。

[0052] 步骤3,热挤压:将预热的纯钛坯料迅速转移至已预热的内径43mm的热挤压筒内,压头以6mm/s的速率挤压,使坯料通过内径为7mm热挤压模孔,挤压比为37:1。然后使材料自然冷却。

[0053] 对上述挤压后的纯钛按照如图2所示方式分段,取每段材料观察其微观组织,其微观组织如图3所示。图3所标识的L1~L9与图2中所示一一对应。由于纯钛坯料的预热温度达到1100℃,已经达到钛的 $\beta$ 转变点以上,因此热挤压中最先被挤出的部分材料是在 $\beta$ 态被挤出,并伴随有晶粒的择优取向。随着自然冷却,该部分材料跨越 $\beta$ 转变点,转变为 $\alpha$ 钛。相变过

程中,晶粒取向发生变化,只有一部分择优取向织构被保留,且晶粒的形态发生变化,因此得到图3(a和b)所示的形状随机且晶粒取向分布较广的 $\alpha$ 钛;而冷却到 $\beta$ 转变点以下才被挤压出的部分,是在已经处于 $\alpha$ 态时完成挤压的,因此不会再发生相变,晶粒的择优取向也能保留下来,最终得到的是具有强烈择优取向的等轴晶,如图3(c-e)所示。

#### [0054] 实施例2

[0055] 本实施例使用的钛材料为纯钛。

[0056] 步骤1,高压预成型:将等效粒径为 $45\mu\text{m}$ 的纯钛粉末装入直径 $30\text{mm}$ 的模具中,在室温下加 $650\text{MPa}$ 高压预成型,保压 $5\text{min}$ 。

[0057] 步骤2,材料和挤压模具预热:将预成型的纯钛预以 $4^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速率预热至 $1000^\circ\text{C}$ ,保温 $15\text{min}$ 。同时将挤压筒和挤压模预热至 $400^\circ\text{C}$ 。

[0058] 步骤3,热挤压:将预热的纯钛坯料迅速转移至已预热的内径 $30\text{mm}$ 的热挤压筒内,压头以 $3\text{mm}/\text{s}$ 的速率挤压,使坯料通过内径为 $7\text{mm}$ 热挤压模孔,挤压比为 $18:1$ 。然后使材料自然冷却。

[0059] 对上述挤压后的纯钛按照如图2所示方式分段,取每段材料观察其微观组织,其微观组织如图4所示。图4所标识的L1~L9与图2中所示对应。由于纯钛坯料的预热温度达到 $1000^\circ\text{C}$ ,已经达到钛的 $\beta$ 转变点以上,因此热挤压中最先被挤出的部分材料是在 $\beta$ 态被挤出,并伴随有晶粒的择优取向。随着自然冷却,该部分材料跨越 $\beta$ 转变点,转变为 $\alpha$ 钛。相变过程中,晶粒取向发生变化,只有一部分择优取向织构被保留,且晶粒的形态发生变化,因此得到图4(a和b)所示的形状随机且晶粒取向分布较广的 $\alpha$ 钛;而冷却到 $\beta$ 转变点以下才被挤压出的部分,是在已经处于 $\alpha$ 态时完成挤压的,因此不会再发生相变,晶粒的择优取向也能保留下来,最终得到的是具有强烈择优取向的等轴晶,如图4(c-e)所示。

[0060] 综合实施例1和实施例2,可以印证从 $\beta$ 转变点以上开始对纯钛进行热挤压,随着热流失的进行和相变的出现,在挤压材料的不同部分可以得到不同织构。

#### [0061] 实施例3

[0062] 本实施例作为实施例1的对比例。

[0063] 本对比例使用的钛粉为等效粒径为 $20\mu\text{m}$ 的TC4(Ti-6Al-4V)粉末;所用其他工艺参数与实施例1相同。所得的挤压棒材按照图2所示的分段方式取样,对其微观结构进行表征,其微观组织如图5所示。图5所标识的L1和L9与图2中所示对应。

[0064] TC4同时含有 $\alpha$ 稳定元素和 $\beta$ 稳定元素,其 $\alpha+\beta$ 两相区拥有很大的温度区间,如图6所示。TC4的 $\beta$ 转变温度为 $995^\circ\text{C}$ ,当其从预热炉中转移到挤压模具的过程中,由于热流失,其温度已经降到 $\alpha+\beta$ 双相区;在挤压的全过程中,TC4也始终处于 $\alpha+\beta$ 双相区的温度区间内。由于整个挤压棒材在挤压的全过程中都处于同一个相区,当TC4最终降至室温时,所得到的织构也是相同的,如图5所示。

[0065] 对比实施例1和实施例3,可以印证,在加入了 $\alpha$ 稳定元素或 $\beta$ 稳定元素的钛合金中,由于在热挤压过程中同一连续材料始终处于同一相区,最终得到的织构是相同的,不能得到变织构的材料。

[0066] 最后应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围。

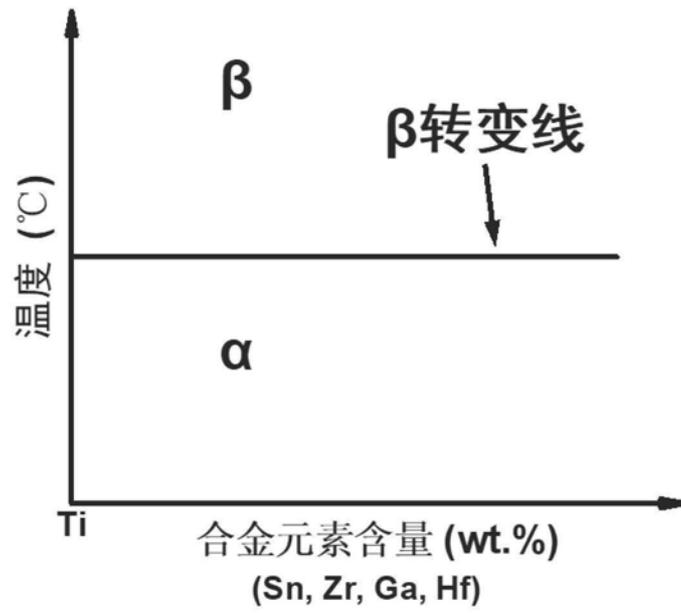


图1

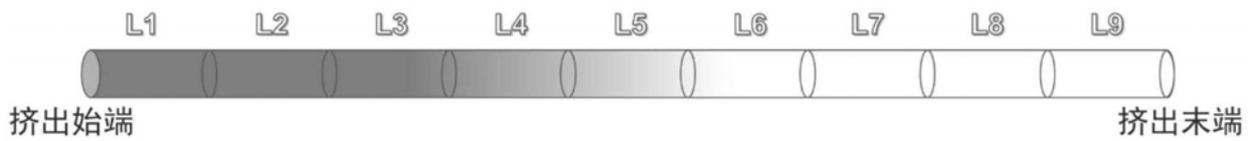


图2

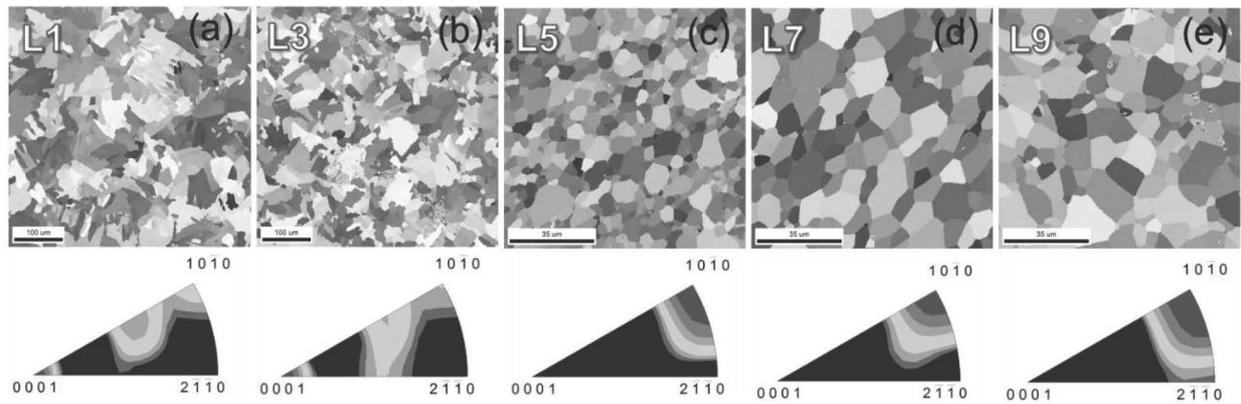


图3

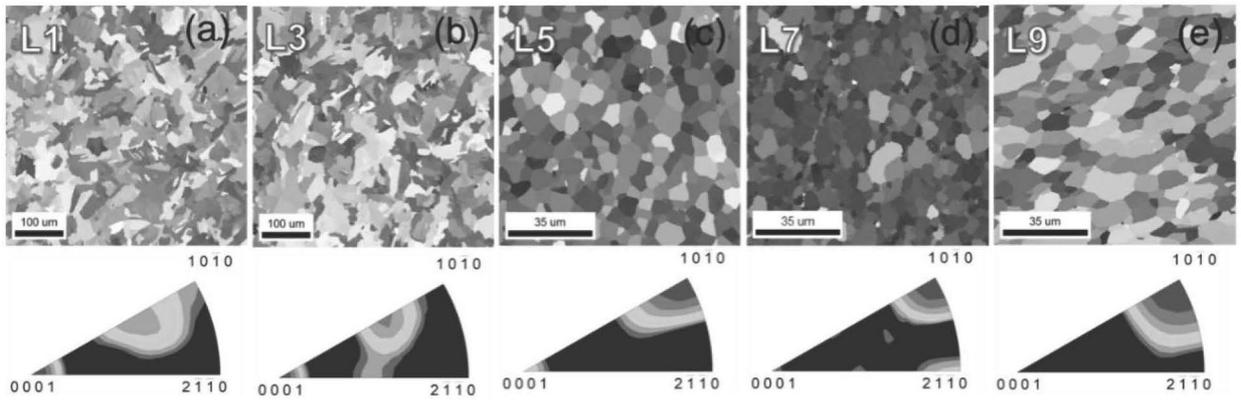


图4

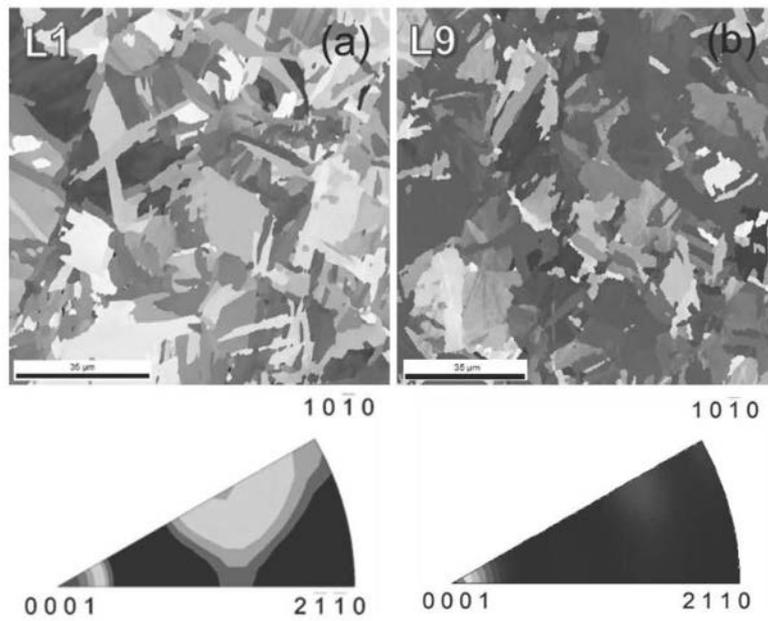


图5

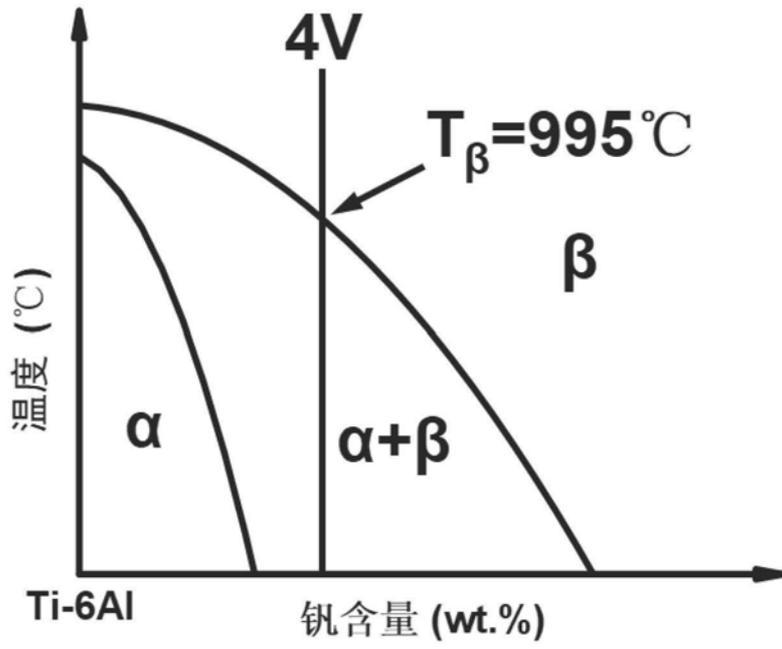


图6