

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2022年2月3日 (03.02.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/021507 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C22C 14/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/110527
- (22) 国际申请日: 2020年8月21日 (21.08.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202010745072.4 2020年7月29日 (29.07.2020) CN
- (71) 申请人: 北京科技大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路30号, Beijing 100083 (CN)。
- (72) 发明人: 路新 (LU, Xin); 中国北京市海淀区学院路30号, Beijing 100083 (CN)。 徐伟 (XU, Wei); 中国北京市海淀区学院路30号, Beijing 100083 (CN)。 刘博文 (LIU, Bowen); 中国北京市海淀区学院路30号, Beijing 100083 (CN)。 吴渊 (WU, Yuan); 中国北京市海淀区学院路30号, Beijing 100083 (CN)。 于爱华 (YU, Aihua); 中国北京市海淀区学院路30号, Beijing 100083 (CN)。
- (74) 代理人: 北京辰权知识产权代理有限公司 (BEIJING CHEN QUAN INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市海淀区中关村东路66号世纪科贸大厦C座2601室, Beijing 100190 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: TITANIUM-BASED ALLOY POWDER AND PREPARATION METHOD, AND PREPARATION METHOD FOR TITANIUM-BASED ALLOY WORKPIECE

(54) 发明名称: 钛基合金粉末及制备方法、钛基合金制件的制备方法

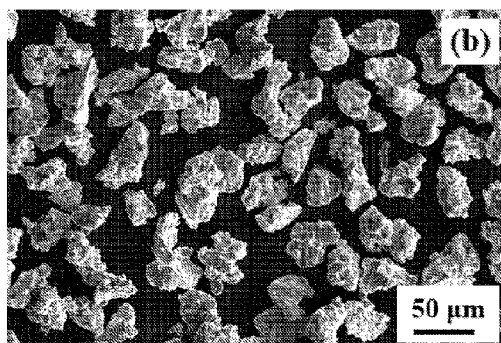


图 1b

(57) Abstract: Provided are titanium-based alloy powder and a preparation method and a preparation method for a titanium-based alloy workpiece. The titanium-based alloy powder is composed of  $Ti_aX_bM_c$ , wherein  $0 < a < 100$ ,  $0 < b \leq 5$ ,  $0 \leq c \leq 1$ , and  $a+b+c=100$ ; X is an interstitial atom, and M is at least one alloy element. The titanium-based alloy powder is obtained by shaping and micro-alloying hydrogenated dehydrogenated (HDH) titanium powder by using the interstitial atom and/or the alloy element at a certain temperature, and a prepared titanium-based alloy workpiece has an ultrafine grain structure and a nanoscale non-uniform structure, and has the characteristics of high strength and high plasticity as well. By means of high-temperature shaping, a sphericity degree and flowing performance of non-spherical HDH titanium powder are remarkably improved, alloy powder adapting to a selective laser melting process is obtained; moreover, micro-alloying the interstitial atom and the alloy element so that the mechanical property of the titanium-based alloy workpiece is remarkably improved has important application prospects in the whole metal material field.

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,  
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

---

(57) 摘要: 提供了一种钛基合金粉末及制备方法、钛基合金制件的制备方法, 该钛基合金粉末的组成为 $Ti_aX_bM_c$ , 其中:  $0 < a < 100$ ,  $0 < b \leq 5$ ,  $0 \leq c \leq 1$ , 且 $a+b+c=100$ ; X为间隙原子; M为至少一种合金元素; 所述钛基合金粉末为采用间隙原子和/或合金元素在一定温度下对氢化脱氢钛粉进行整形及微合金化得到, 所制备的钛基合金制件具有超细晶组织结构及纳米尺度非均匀结构, 同时具有高强度、高塑性的特点。通过高温整形, 显著提高非球形HDH钛粉球形度以及流动性能, 得到适配选择性激光熔化工艺的合金粉末, 同时微合金化间隙原子及合金元素从而显著提高钛基合金制件的力学性能, 对于整个金属材料领域具有重要的应用前景。

## 钛基合金粉末及制备方法、钛基合金制件的制备方法

### 技术领域

本发明涉及金属材料及其制备技术领域，具体涉及一种钛基合金粉末及制备方法、钛基合金制件的制备方法。

### 背景技术

钛是一种重要的战略金属，广泛应用于航空航天、生物医用以及军工材料领域。利用增材制造技术制备钛及其合金材料可以满足自由设计、轻量化以及快速研制的需求，可以有效解决传统方式钛合金加工困难，成本较高的缺点。然而，增材制造所需的雾化粉末不可避免的存在空心粉、收得率低（细粉收得率普遍低于 35%）等缺陷以及造价昂贵的劣势（以 Ti-6Al-4V 粉末为例，气雾化球形粉末价格普遍高于 250 万元/吨）。因此，开发适合增材制造工艺的低成本高性能钛基合金粉末具有重大意义。

另一方面，目前常用的钛基合金存在不能兼具高强度与高塑性的问题，如 Ti-6Al-4V 合金具有高强度（>1000MPa），但是其塑性低于 10%，纯钛具有较高塑性（>25%），但是其强度较低（400~600MPa）。因此，如何制备兼具高强度高塑性的钛基合金是钛及其合金制造不懈努力的方向。目前关于通过合金化的方式制备兼具高强度高塑性的钛基合金的国内外报道较少。其中，Wysocki 等通过调整选择性激光熔化工工艺气氛中 O<sub>2</sub>/Ar 比例，当 SLM-Ti 氧含

量提高至 0.50wt%，其抗拉强度为 830MPa，断后延伸率为 16%（Wysocki B, Maj P, Krawczynska A, Rozniatowski K, Zdunek J, Kurzydłowski K J, Swieszkowski W. Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM)[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 241:13-23.）；Wang 等利用选择性激光熔化过程 Ar/N<sub>2</sub> 混合气制备了钛制件，制件利用 0.43wt.%N 形成均质固溶体，在 N 元素的固溶强化和细晶强化作用下，其抗拉屈服强度达到 797MPa，伸长率为 17.98%（Wang D W, Zhou Y H, Shen J, Liu Y, Li D F, Zhou Q, Sha G, Xu P, Ebel T, Yan M. Selective laser melting under the reactive atmosphere: A convenient and efficient approach to fabricate ultrahigh strength commercially pure titanium without sacrificing ductility[J]. Materials Science & Engineering A, 2019, 762:138078）。然而，这些方法都是利用选择性激光熔化工艺制备过程中的气氛调控来实现钛制件的合金化，未能进一步通过微合金化元素的方法增强钛基合金。此外，在这些研究当中，所采用的粉末均为球形粉末，成本较高。

本专利提出利用氢化脱氢（HDH）钛基合金粉末制备适配选择性激光熔化工艺用粉，添加微量 N、O 等间隙原子及合金元素来提高钛基合金的强度与塑性指标，目前还未见报道。

## 发明内容

本发明的主要目的在于提供一种钛基合金粉末及制备方法、钛

基合金制件的制备方法，该钛基合金粉末呈近球形，采用间隙原子和/或合金元素在一定温度下对氢化脱氢钛粉进行整形及微合金化得到，显著提高非球形 HDH 钛粉球形度以及流动性能，满足选择性激光熔化工艺用粉要求并且制备成本低，所制备的钛基合金制件具有超细晶组织结构以及纳米尺度非均匀结构，同时具有高强度、高塑性的特点，以解决现有技术中钛基合金粉末流动性不足，且成本高的技术问题。

为了实现上述目的，根据本发明的第一方面，提供了一种钛基合金粉末。

该钛基合金粉末的组成为  $Ti_aX_bM_c$ ，其中： $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别代表 Ti、X 和 M 在所述钛基合金粉末中所占的重量百分比，并且  $0 < a < 100$ ， $0 < b \leq 5$ ， $0 \leq c \leq 1$ ，且  $a+b+c=100$ ；X 为间隙原子；M 为至少一种合金元素，且不为钛，与 K 元素不同；所述钛基合金粉末为采用间隙原子和/或合金元素在一定温度下对氢化脱氢钛粉进行整形及微合金化得到。

进一步的，所述间隙原子为 N 或 O 原子或者二者的组合。

进一步的，所述合金元素包括主族 II~VI 元素以及过渡元素。

进一步的，所述主族 II~VI 元素包括 Si、Al、P、Ga、In、Sn、Pb、Ge、As、Sb、Te、Mg 和 Ca 中的至少一种；所述过渡元素包括 V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Au、Ag、Pd、Pt、Cd、Ru、Cr、W、Mo、Y 和稀土元素中的至少一种。

进一步的，所述合金元素包括 Al 和 V 中的至少一种。

为了实现上述目的，根据本发明的第二方面，提供了一种钛基合金粉末的制备方法。

该钛基合金粉末的制备方法包括以下步骤：

S1：当  $c=0$  时，称取非球形氢化脱氢钛粉和磨球，并装入旋转管式炉中；当  $c \neq 0$  时，称取非球形氢化脱氢钛粉、合金元素粉末和磨球，并装入旋转管式炉中；

S2：向所述旋转管式炉中通入保护气体与包含所述间隙原子气体的混合气体，然后升温至所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉或者所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉以及合金元素粉末均匀反应；

S3：向所述旋转管式炉中通入保护气体，然后升温至所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉或者所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉以及合金粉末充分固溶，并随炉冷却得到钛基合金粉末。

在该过程中，N、O 间隙原子充分固溶；同时，高温下钛粉软化，在磨球的作用下，形貌不规则的氢化脱氢钛粉球化，以及粒度均匀化，增强其流动性能；合金化以及整形后的混合粉末在氩气保护气氛下，随炉冷却至室温。

进一步的，步骤 S1 中，所述管式炉以 10~60rad/min 的转速旋转；所述氢化脱氢钛粉的粒度为-325 目；所述磨球与所述氢化脱氢钛粉的质量比为 0.5~2:1；或者所述磨球与所述氢化脱氢钛粉及合金元素混合粉末的质量比为 0.5~2:1。

进一步的，步骤 S2 中，所述管式炉以 5~10°C/min 的升温速率，

升温至 140~200°C，保温 30min~3h。

进一步的，步骤 S2 中，所述包含间隙原子气体的体积分数为 0~15vol.%。在该步骤中，针对本发明中设定的升温速率、保温温度以及时间综合确定上述包含间隙原子气体的体积分数最佳范围值，当然在实际操作中可以根据需要进行相应的调整。

进一步的，步骤 S2 中，所述保护气体为氩气。

进一步的，步骤 S3 中，所述管式炉以 5~10°C/min 升温速率，升温至 450~600°C，保温 30min~3h；所述保护气体为氩气。

为了实现上述目的，根据本发明的第三方面，提供了一种钛基合金制件的制备方法。

该钛基合金制件的制备方法包括以下步骤：

选取利用上述的钛基合金粉末的制备方法制备得到的钛基合金粉末，并筛分得到粉末的粒度为-500 目；

利用选择性激光熔化 3D 打印设备制备得到钛基合金制件。

本发明创新性的通过高温球磨提高非球形 HDH 钛粉的球形度以及流动性能，得到适配选择性激光熔化工艺的合金粉末，从而降低其原料成本，同时高温球磨过程中微合金化间隙及合金元素进一步提高低成本钛基合金的力学性能，这对于整个金属材料领域具有重要的应用前景。

本发明利用高温球磨对非球形氢化脱氢（HDH）钛粉进行整形，并在整形过程中将 N、O 间隙元素及 Al、V 等合金元素进行微合金

化，从而显著提高 SLM 钛基制件的力学性能。

本发明创新性地在于粉末高温整形过程中对钛基粉末进行微合金化间隙原子及合金元素，从而显著提高 SLM 钛基制件的力学性能，尤其是  $Ti_{98.5}Al_{0.5}O_{1.0}$  钛基合金的抗拉强度达到 1500MPa，同时延伸率超过 15%，综合拉伸性能显著优于现有的钛基合金。

本发明的优势在于：

(1) 通过对氢化脱氢粉末进行合金化及高温整形，可实现钛基合金近球形粉末的制备，不仅可以适用于选择性激光熔化用粉的低成本化，以及合金化处理，还可以适用于其他粉末冶金制备方法。

(2) 在 N、O 等间隙原子及 Al、V 等元素微合金化的作用下，所制备的钛基合金制件具有超细晶组织结构以及纳米尺度非均匀结构，所制备钛基合金制件具有高强度、高塑性的特点。

(3) 适当调节合金成分，间隙原子含量，以及后续热处理等技术手段，还能适当调控获得不同的力学性能。

(4) 工艺方法简单、制备周期短，可实现数控操作，制备工艺可重复性强。

本发明提供了基于不规则钛粉高温整形及微合金化处理的一种高强度高塑性钛合金制件的制备方法，整形粉末符合选择性激光熔化工艺要求，可广泛应用于航空航天、生物医用及军工材料领域。

## 附图说明

通过阅读下文优选实施方式的详细描述，各种其他的优点和益

处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中，用相同的参考符号表示相同的部件。在附图中：

图 1a 为本发明实施例中制备得到的钛基合金粉末整形前的扫描电镜照片；

图 1b 为本发明实施例中制备得到的钛基合金粉末整形后的扫描电镜照片；

图 2a 为本发明实施例中通过选择性激光熔化（SLM）制备的莫比乌斯带制件；

图 2b 为本发明实施例中通过选择性激光熔化（SLM）制备的北京科技大学校徽制件；

图 3 为本发明实施例中制备得到的制件的拉伸曲线图；

图 4 为本发明实施例中制备得到的制件的性能对比图。

## 具体实施方式

下面将参照附图更详细地描述本公开的示例性实施方式。虽然附图中显示了本公开的示例性实施方式，然而应当理解，可以以各种形式实现本公开而不应被这里阐述的实施方式所限制。相反，提供这些实施方式是为了能够更透彻地理解本公开，并且能够将本公开的范围完整的传达给本领域的技术人员。

本发明公开了一种间隙原子强化的钛基合金粉末，该钛基合金粉末的组成为  $Ti_aX_b$ ，其中： $0 < a < 100$ ， $0 < b \leq 5$ ，且  $a + b = 100$ ；X 为间

隙原子，具体地，间隙原子为 N 或 O 原子或者二者的组合。

同时，本发明还公开了一种间隙原子强化的钛基合金粉末的制备方法，该方法具体包括以下步骤：

S100：称取非球形氢化脱氢钛粉以及磨球，并装入旋转管式炉中，并且管式炉以 10~60rad/min 的转速旋转。其中：氢化脱氢钛粉的粒度为-325 目；磨球与氢化脱氢钛粉的质量比为 0.5~2:1。

S200：向上述旋转管式炉中通入氩气与包含间隙原子气体的混合气体，管式炉以 5~10°C/min 的升温速率，升温至 140~200°C，保温 30min~3h，使得间隙原子与非球形氢化脱氢钛基合金粉末充分且均匀反应。

S300：向上述旋转管式炉中通入氩气，管式炉以 5~10°C/min 升温速率，升温至 450~600°C，保温 30min~3h，使得间隙原子与非球形氢化脱氢钛基合金粉末充分固溶，并随炉冷却得到间隙原子强化的钛基合金粉末。

进一步地，本发明公开了一种钛基合金制件及钛基合金制件的制备方法，具体地：将利用上述方法制备得到的间隙原子强化的钛基合金粉末经过筛分，得到粒度为-500 目钛基合金粉末，然后利用选择性激光熔化 3D 打印设备制备得到钛基合金制件。

本发明还公开了一种间隙原子及合金元素强化的钛基合金粉末，该钛基合金粉末的组成为  $Ti_aK_bM_c$ ，其中：0<a<100，0<b≤5，0<c≤1，且 a+b+c=100；K 为 N 或 O 原子；M 为合金元素，具体地，

M 包括主族II~VI元素以及过渡元素，主族II~VI元素包括 Si、Al、P、Ga、In、Sn、Pb、Ge、As、Sb、Te、Mg 和 Ca；过渡元素包括 V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Au、Ag、Pd、Pt、Cd、Ru、Cr、W、Mo、Y 和稀土元素。

作为本发明的优选实施方式，合金元素 M 为 Al 和 V 中的一种或多种。

同时，本发明还公开了一种间隙原子及合金元素强化的钛基合金粉末的制备方法，具体包括以下步骤：

S1：称取非球形氢化脱氢钛粉、合金元素粉末以及磨球，并装入旋转管式炉中，并且管式炉以 10~60rad/min 的转速旋转。其中：氢化脱氢钛粉的粒度为-325 目；磨球与氢化脱氢钛粉及合金元素混合粉末的质量比为 0.5~2:1。

S2：向上述旋转管式炉中通入氩气与包含间隙原子气体的混合气体，管式炉以 5~10°C/min 的升温速率，升温至 140~200°C，保温 30min~3h，使得间隙原子与非球形氢化脱氢钛粉以及合金元素粉末充分且均匀反应，得到混合粉末。

S3：向上述旋转管式炉中通入氩气，管式炉以 5~10°C/min 升温速率，升温至 450~600°C，保温 30min~3h，使得间隙原子与混合粉末充分固溶，并随炉冷却得到合金化钛基合金粉末。

进一步地，本发明公开了一种钛基合金制件及钛基合金制件的制备方法，具体地：将利用上述方法制备得到的合金化钛基合金粉末经过筛分，得到粒度为-500 目钛基合金粉末，然后利用选择性激

光熔化 3D 打印设备制备得到钛基合金制件。

以下将通过具体实施例对本发明中的  $Ti_aX_b$  系间隙原子合金化钛基合金粉末与制件以及  $Ti_aX_bM_c$  系间隙原子合金化钛基合金粉末与制件的制备工艺进行详细说明。

$Ti_aX_b$  系间隙原子合金化钛基合金粉末及制件制备过程如下所述。

### **实施例 1:**

以氢化脱氢钛粉为原料，氢化脱氢钛粉粒度为-325 目。将钛粉以及氧化锆磨球装入管式石英舟，球料质量比为 1:1，放入旋转烧结炉，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $160^{\circ}\text{C}$ ，保温 30min，整个过程在氩气与氧气（氧气体积分数 10vol%）混合气氛中进行。保温结束后将气氛更换为单纯氩气保护气氛，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率升至  $450^{\circ}\text{C}$ ，保温 60min，促使粉末中的 O 充分固溶，同时，在机械力与高温的共同作用下，氢化脱氢粉末不规则形貌球化，粒径均匀化，冷却得到合金化钛基合金粉末，粉末形貌如图 1b 所示，粉末成近球形，不规则锐角消失。

合金化钛基合金粉末经过筛分后得到-500 目粉末，利用 SLM-125 选择性激光熔化 3D 打印设备，可以制备出复杂的钛基零部件，并且无弯曲等缺陷，如图 2a 和图 2b 所示。

### **实施例 2:**

以氢化脱氢钛粉为原料，氢化脱氢钛粉粒度为-325 目。将钛粉以及氧化锆磨球装入管式石英舟，球料质量比为 0.5:1，放入旋转烧

结炉，以 10°C/min 升温至 200°C，保温 3h，整个过程在氩气与氮气（氮气体积分数 10vol%）混合气氛中进行。保温结束后将气氛更换为单纯氩气保护气氛，以 10°C/min 升温速率升至 600°C，保温 3h，促使粉末中的 N 充分固溶，同时，在机械力与高温的共同作用下，氢化脱氢粉末不规则形貌球化，粒径均匀化，冷却得到合金化钛基合金粉末，粉末成近球形，不规则锐角消失。

实施例 3~实施例 12 分别公开了一种  $Ti_aK_b$  系间隙原子合金化钛基合金粉末与制件，并且采用与实施例 1 相同的制备工艺，不同之处在于各合金粉末的合金组成不同，现将实施例 1~12 中  $Ti_aK_b$  系间隙原子合金化钛基合金粉末的合金组成进行汇总，详见表 1。

表 1

组别	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
合金成分 (wt.%)	$Ti_{99.5}O_{0.5}$	$Ti_{99}N_{1.0}$	$Ti_{99.75}O_{0.25}$	$Ti_{99}O_{1.0}$	$Ti_{98.5}O_{1.5}$	$Ti_{98}O_{2.0}$
组别	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
合金成分 wt.%	$Ti_{97.5}O_{2.5}$	$Ti_{99.75}N_{0.25}$	$Ti_{99.5}N_{0.5}$	$Ti_{98.5}N_{1.5}$	$Ti_{98}N_{2.0}$	$Ti_{97.5}N_{2.5}$

以下将对实施例 1~12 中制备得到的间隙原子合金化钛基合金制件的力学性能进行总结，详见表 2 及图 3 和图 4。

表 2

组别	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
拉伸屈服 强度 $\sigma_y$ (MPa)	939.5	1166	755	1020	1225	1359

拉伸塑性 $\varepsilon$ (%)	18.1	15.9	20.1	16.8	8.2	5.6
组别	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
拉伸屈服 强度 $\sigma_y$ (MPa)	1461	736	899	1211	1316	1565
拉伸塑性 $\varepsilon$ (%)	1.3	19.8	17.1	7.3	4.9	1.6

由表 2 以及结合图 3 可以看出, 在实施案例 1 中, 由于少量 O 间隙原子的固溶作用, 使所制备的纯 Ti 制件力学性能得到显著提高, 其抗拉强度达到 939.5MPa, 延伸率为 18.1%。其强度约为 4 级纯钛 (Grade 4 CP-Ti, 550 MPa) 1.5 倍, 达到了锻造 Ti-6Al-4V (TC4) 的强度 (923.4MPa), 且其塑性与 4 级纯钛 (18%) 基本相当, 约为 Ti-6Al-4V 的 2 倍 (10.7%)。相比选择性激光熔化钛制件 (SLM-Ti), 其在塑性基本不降低的前提下, 强度提高约 150 MPa。此外, 相比其他纯钛, 如一级纯钛 (Grade 1 CP-Ti, 240 MPa, 24%)、二级纯钛 (Grade 2 CP-Ti, 345 MPa, 20%)、三级纯钛 (Grade 3 CP-Ti, 450 MPa, 20%) 以及其他  $\alpha$  型钛合金, 如 TA19 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si, 930 MPa, 11%)、TA7 (Ti-5Al-2.5Sn, 785 MPa, 11%)、TA5 (Ti-4Al-0.005B, 680 MPa, 14%)、TA18 (Ti-3Al-2.5V, 620 MPa, 14%) 等, 本发明所制备的合金在保持塑性基本相当的时候, 强度得到了显著提高, 或者在保持强度基本相当的时候, 塑性得到了显著提高, 从而得到了兼具高强度高塑性的钛基合金, 具体如图 4 所示。

Ti<sub>a</sub>K<sub>b</sub>M<sub>c</sub> 系间隙原子合金化钛基合金粉末及制件制备过程如下

所述。

### **实施例 13:**

以氢化脱氢钛粉以及 Al 粉为原料,氢化脱氢钛粉粒度为-325 目, Al 粉末的平均粒度为 2 $\mu$ m, 以及氧化锆磨球一并装入管式石英舟, 球料质量比 1:1, 放入旋转烧结炉, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 保温 30min, 整个过程在氩气与氧气(氧气体积分数 8vol%)混合气氛中进行。保温结束后将气氛更换为单纯氩气保护气氛, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升温速率升至 500 $^{\circ}$ C。保温 60min, 促使粉末中的 O 充分固溶, 以及 Al 金属粉末与 Ti 充分合金化。同时, 在机械力与高温的共同作用下, 氢化脱氢粉末不规则形貌球化, 粒径均匀化, 冷却得到合金化钛基合金粉末。

经过筛分后得到-500 目合金化粉末, 利用 SLM-125 选择性激光熔化 3D 打印设备, 制备钛基合金制件。

### **实施例 14:**

以氢化脱氢钛粉以及 V 粉为原料,氢化脱氢钛粉粒度为-325 目, Al 粉末的平均粒度为 2 $\mu$ m, 以及氧化锆磨球一并装入管式石英舟, 球料质量比为 0.5:1, 放入旋转烧结炉, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 保温 3h, 整个过程在氩气与氮气(氮气体积分数 10vol%)混合气氛中进行。保温结束后将气氛更换为单纯氩气保护气氛, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升温速率升至 600 $^{\circ}$ C, 保温 3h, 促使粉末中的 N 充分固溶, 同时, 在机械力与高温的共同作用下, 氢化脱氢粉末不规则形貌球化, 粒径均匀化, 冷却得到合金化钛基合金粉末, 粉末成近球形, 不规则

锐角消失。

经过筛分后得到-500 目合金化粉末，利用 SLM-125 选择性激光熔化 3D 打印设备，制备钛基合金制件。

实施例 15~实施例 20 分别公开了一种  $Ti_aK_bM_c$  系间隙原子合金化钛基合金粉末与制件，并且采用与实施例 13 相同的制备工艺，不同之处在于各合金粉末的合金组成不同，现将实施例 13~20 中  $Ti_aK_bM_c$  系间隙原子合金化钛基合金粉末的合金组成进行汇总，详见表 3。

表 3

组别	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
合金成分 (wt.%)	$Ti_{98.5}Al_{0.5}O_{1.0}$	$Ti_{98.5}V_{0.5}N_{1.0}$	$Ti_{98}Al_{0.5}O_{1.5}$	$Ti_{98.5}Al_{0.5}N_{1.0}$
组别	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
合金成分 wt.%	$Ti_{98}Al_{0.5}N_{1.5}$	$Ti_{98}V_{0.5}N_{1.5}$	$Ti_{98.5}V_{0.5}O_{1.0}$	$Ti_{98}V_{0.5}O_{1.5}$

以下将对实施例 13~实施例 20 中制备得到的间隙原子合金化钛基合金制件的力学性能进行总结，详见表 4。

表 4

组别	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
拉伸屈服 强度 $\sigma_y$ (MPa)	1495	1412	1595	1477
拉伸塑性 $\varepsilon$ (%)	15.1	12.7	6.1	14.9
组别	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
合金成分 (wt.%)	1688	1644	1433	1599

拉伸塑性 $\varepsilon$ (%)	5.1	4.7	11.9	4.5
---------------------------	-----	-----	------	-----

从表 4 可以看出，实施例 13 中在 Al 合金元素的作用下，阻碍了间隙 O 原子的自由扩散，进而形成了纳米尺度非均匀结构，使所制备的制件的力学性能进一步提高，其抗拉强度为 1495MPa，延伸率 15.1%，随着氧元素的继续提高，制件的强度有所升高，但是塑性急剧降低，当添加 1.5wt%O 时，其强度为 1595MPa，延伸率为 6.1%。

以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

## 权利要求书

1.一种钛基合金粉末，其特征在于，所述钛基合金粉末的组成为 $Ti_aX_bM_c$ ，其中： $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别代表 Ti、X 和 M 在所述钛基合金粉末中所占的重量百分比，并且  $0 < a < 100$ ， $0 < b \leq 5$ ， $0 \leq c \leq 1$ ，且  $a+b+c = 100$ ；X 为间隙原子；M 为至少一种合金元素，且不为钛，与 X 元素不同；所述钛基合金粉末为采用间隙原子和/或合金元素在一定温度下对氢化脱氢钛粉进行整形及微合金化得到。

2.根据权利要求 1 所述的钛基合金粉末，其特征在于，所述间隙原子为 N 或 O 原子或者二者的组合。

3.根据权利要求 1 所述的钛基合金粉末，其特征在于，所述合金元素包括主族 II~VI 元素以及过渡元素中的至少一种。

4.根据权利要求 3 所述的钛基合金粉末，其特征在于，所述主族 II~VI 元素包括 Si、Al、P、Ga、In、Sn、Pb、Ge、As、Sb、Te、Mg 和 Ca 中的至少一种；所述过渡元素包括 V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Au、Ag、Pd、Pt、Cd、Ru、Cr、W、Mo、Y 和稀土元素中的至少一种。

5.根据权利要求 4 所述的钛基合金粉末，其特征在于，所述合金元素包括 Al 和 V 中的至少一种。

6.根据权利要求 1 所述的钛基合金粉末，其特征在于，所述钛基合金粉末的组成为 $Ti_aX_bM_c$ ，其中： $98 < a < 100$ ， $0 < b \leq 2.5$ ， $0 \leq c \leq 1$ ，且  $a+b+c = 100$ 。

7.一种权利要求 1-6 任一项所述的钛基合金粉末的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1: 当  $c=0$  时, 称取非球形氢化脱氢钛粉和磨球, 并装入旋转管式炉中; 当  $c \neq 0$  时, 称取非球形氢化脱氢钛粉、合金化元素粉末和磨球, 并装入旋转管式炉中;

S2: 向所述旋转管式炉中通入保护气体与包含所述间隙原子气体的混合气体, 然后升温至所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉或者所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉以及合金化元素粉末均匀反应;

S3: 向所述旋转管式炉中通入保护气体, 然后升温至所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉或者所述间隙原子与所述非球形氢化脱氢钛粉以及合金化元素粉末充分固溶, 并随炉冷却得到钛基合金粉末。

8. 根据权利要求 7 所述的钛基合金粉末的制备方法, 其特征在于, 步骤 S1 中, 所述管式炉以  $10 \sim 60 \text{rad/min}$  的转速旋转; 所述氢化脱氢钛粉的粒度为  $-325$  目; 所述磨球与所述氢化脱氢钛粉的质量比为  $0.5 \sim 2:1$ ; 或者所述磨球与所述氢化脱氢钛粉及合金化元素混合粉末的质量比为  $0.5 \sim 2:1$ 。

9. 根据权利要求 7 所述的钛基合金粉末的制备方法, 其特征在于, 步骤 S2 中, 所述管式炉以  $5 \sim 10^\circ\text{C/min}$  的升温速率, 升温至  $140 \sim 200^\circ\text{C}$ , 保温  $30 \text{min} \sim 3 \text{h}$ 。

10. 根据权利要求 7 所述的钛基合金材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述管式炉以  $5 \sim 10^\circ\text{C/min}$  升温速率, 升温至  $450 \sim 600^\circ\text{C}$ , 保温  $30 \text{min} \sim 3 \text{h}$ ; 所述保护气体为氩气。

11.一种钛基合金制件的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：  
选取利用权利要求 7-10 任一项所述的钛基合金粉末的制备方法制备得到的钛基合金粉末，并筛分得到粉末的粒度为-500 目；  
利用选择性激光熔化 3D 打印设备制备得到钛基合金制件。

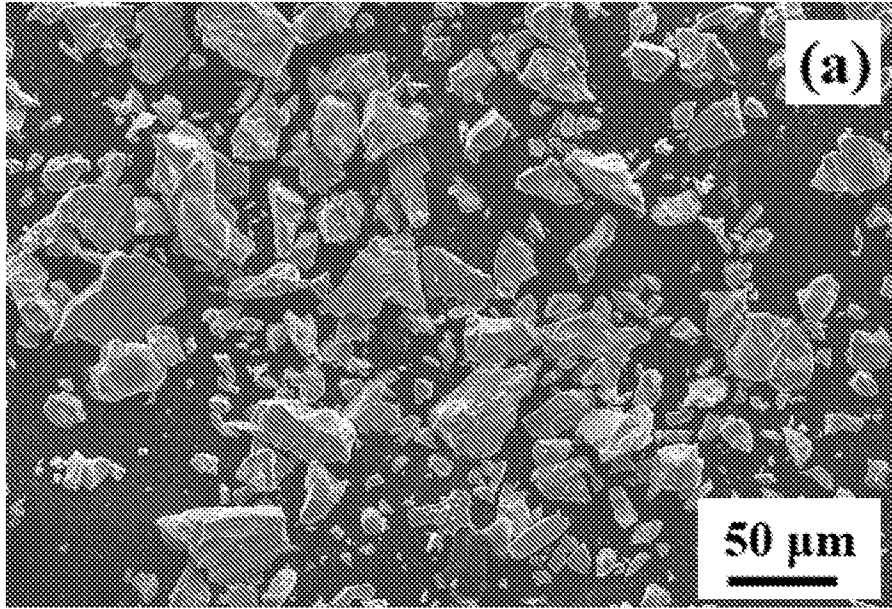


图 1a

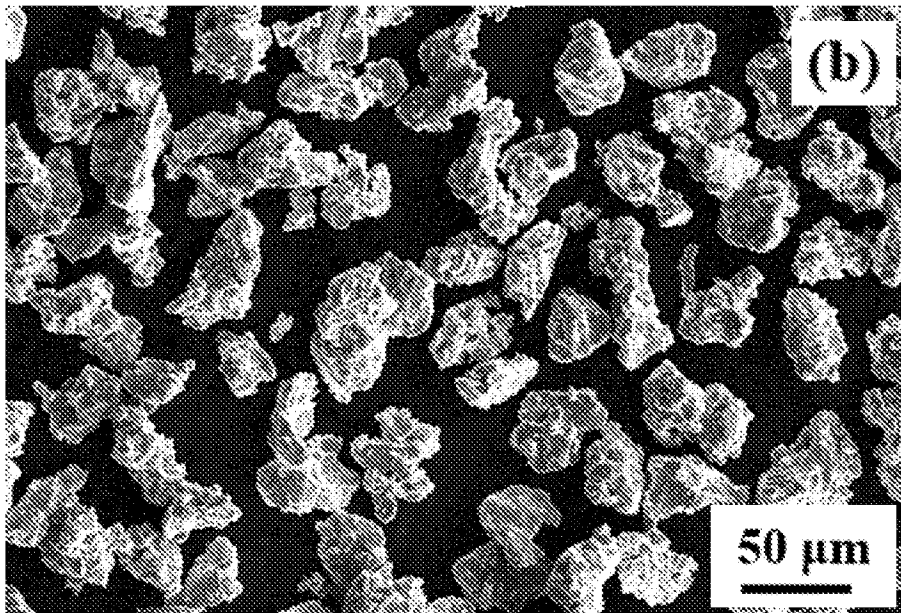


图 1b

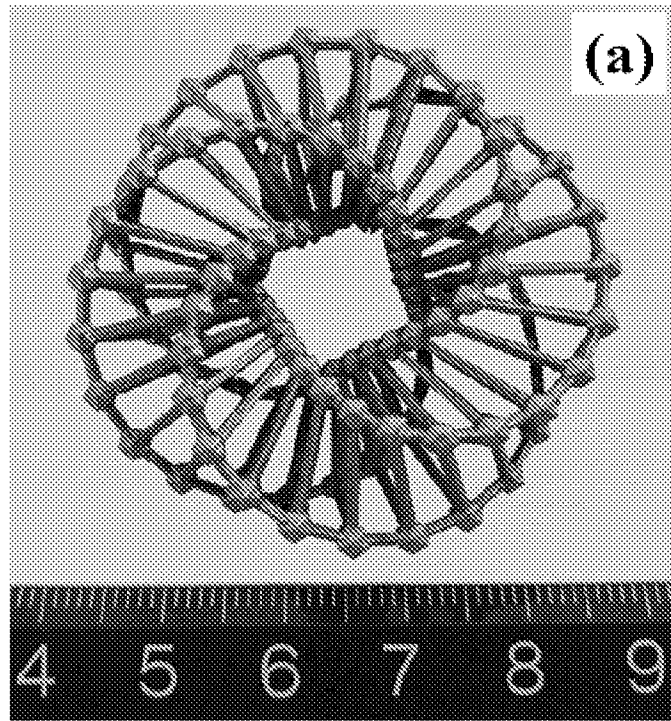


图 2a

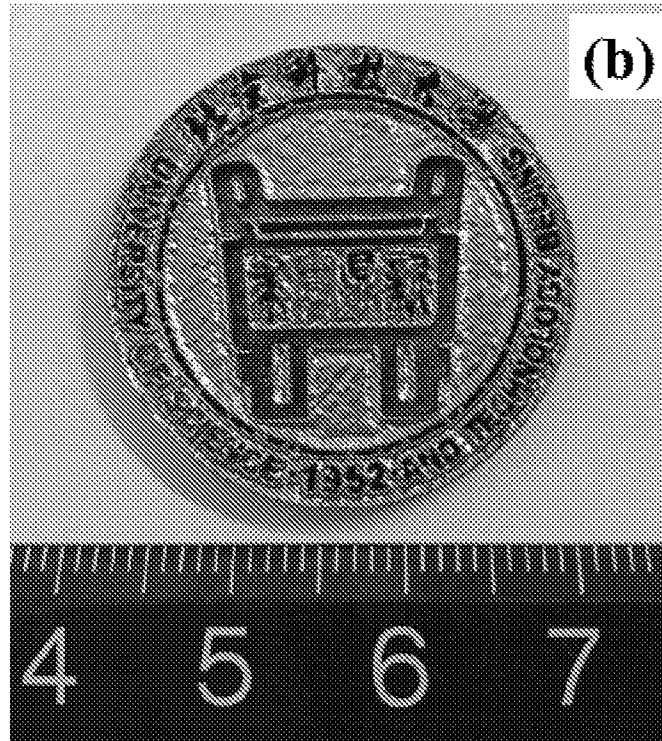


图 2b

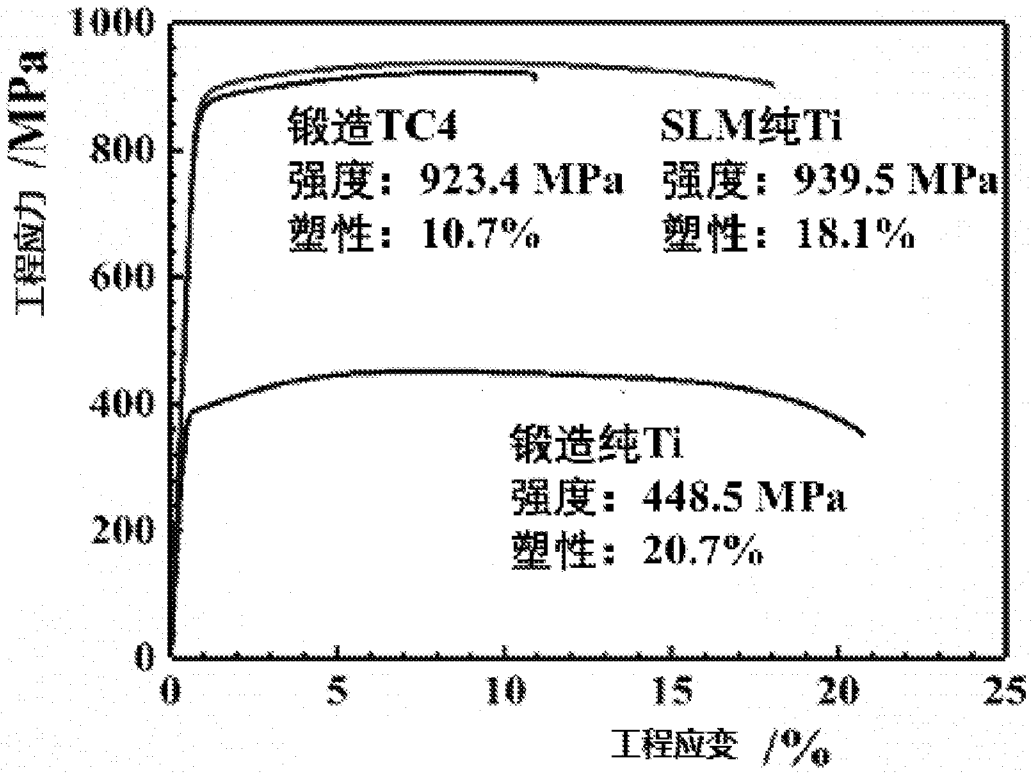


图 3

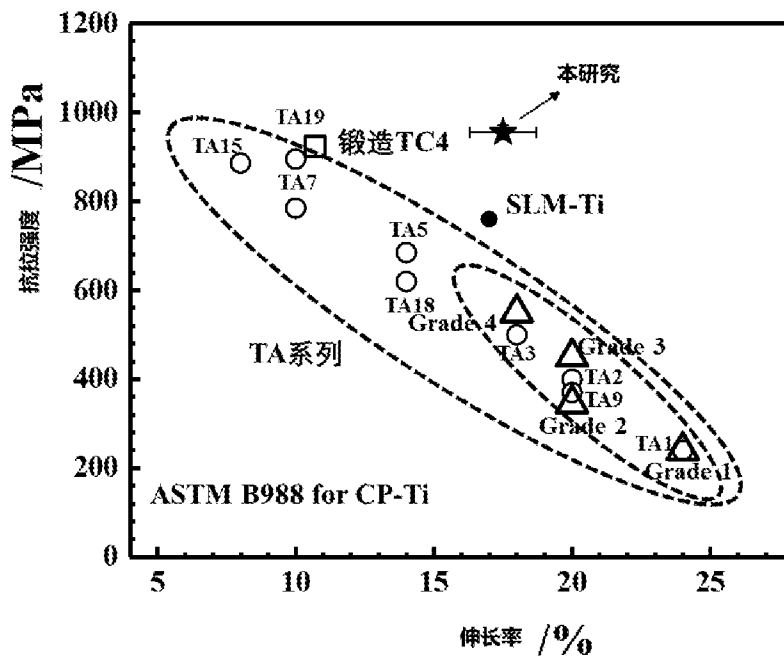


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/110527

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C22C 14/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C14/-  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, TWABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, WOTXT, JPTXT, EPTXT, USTXT, STN, 中国期刊网全文数据库, 万方, 超星, 读秀, Elsevier Science Direct: 北京科技大学, 路新, 徐伟, 刘博文, 吴渊, 于爱华, 张嘉振, 张策, 潘宇, 曲选辉, 氢化脱氢, 合金, 合金化, 整形, 间隙原子, HDH, 氮, N, 氧, O, 铝, AL, 钒, V, titanium, hydride, dehydride, ball, mill+, SLM, selective laser melting		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109877329 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 14 June 2019 (2019-06-14) description paragraph 0004, description abstract	1-6
Y	CN 109877332 A (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF MATERIALS) 14 June 2019 (2019-06-14) claims 1-5	1-6
A	CN 103572084 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 12 February 2014 (2014-02-12) entire document	1-11
A	US 2019218650 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 July 2019 (2019-07-18) entire document	1-11
A	CN 108080621 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 29 May 2018 (2018-05-29) entire document	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>13 April 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 May 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China</b> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer   Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/110527

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109865833 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 11 June 2019 (2019-06-11) entire document	1-11
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2020/110527**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109877329	A	14 June 2019	CN	109877329	B	15 December 2020
				WO	2020211402	A1	22 October 2020
-----							
CN	109877332	A	14 June 2019	None			
-----							
CN	103572084	A	12 February 2014	CN	103572084	B	12 August 2015
-----							
US	2019218650	A1	18 July 2019	CA	3088876	A1	18 July 2019
				WO	2019139773	A1	18 July 2019
				AU	2018400804	A1	16 July 2020
-----							
CN	108080621	A	29 May 2018	CN	108080621	B	27 September 2019
-----							
CN	109865833	A	11 June 2019	CN	109865833	B	21 July 2020
-----							

<b>A. 主题的分类</b> C22C 14/00 (2006.01) i  按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
<b>B. 检索领域</b> 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22C14/-  包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献  在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, TWABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, WOTXT, JPTXT, EPTXT, USTXT, STN, 中国期刊网全文数据库, 万方, 超星, 读秀, Elsevier Science Direct: 北京科技大学, 路新, 徐伟, 刘博文, 吴渊, 于爱华, 张嘉振, 张策, 潘宇, 曲选辉, 氢化脱氢, 合金, 合金化, 整形, 间隙原子, HDH, 氮, N, 氧, O, 铝, AL, 钒, V, titanium, hydride, dehydride, ball, mill+, SLM, selective laser melting		
<b>C. 相关文件</b>		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 109877329 A (北京科技大学) 2019年 6月 14日 (2019 - 06 - 14) 说明书0004段, 说明书摘要	1-6
Y	CN 109877332 A (上海材料研究所) 2019年 6月 14日 (2019 - 06 - 14) 权利要求1-5	1-6
A	CN 103572084 A (中南大学) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文	1-11
A	US 2019218650 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2019年 7月 18日 (2019 - 07 - 18) 全文	1-11
A	CN 108080621 A (北京科技大学) 2018年 5月 29日 (2018 - 05 - 29) 全文	1-11
A	CN 109865833 A (北京科技大学) 2019年 6月 11日 (2019 - 06 - 11) 全文	1-11
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2021年 4月 13日		国际检索报告邮寄日期 2021年 5月 6日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 马娜 电话号码 86-(10)-53962684

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/110527

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109877329	A	2019年 6月 14日	CN 109877329 B WO 2020211402 A1	2020年 12月 15日 2020年 10月 22日
CN	109877332	A	2019年 6月 14日	无	
CN	103572084	A	2014年 2月 12日	CN 103572084 B	2015年 8月 12日
US	2019218650	A1	2019年 7月 18日	CA 3088876 A1 WO 2019139773 A1 AU 2018400804 A1	2019年 7月 18日 2019年 7月 18日 2020年 7月 16日
CN	108080621	A	2018年 5月 29日	CN 108080621 B	2019年 9月 27日
CN	109865833	A	2019年 6月 11日	CN 109865833 B	2020年 7月 21日