



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113981261 B

(45) 授权公告日 2022.10.28

(21) 申请号 202111287435.5

(22) 申请日 2021.11.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113981261 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(66) 本国优先权数据
202111094325.7 2021.09.17 CN

(73) 专利权人 中南大学
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

专利权人 湖南大学

(72) 发明人 刘咏 汤菡纯 赵大鹏 黄千里
刘彬

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 钟丹

(51) Int.Cl.
C22C 1/04 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)
B22F 3/04 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01)
B21C 23/08 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108034846 A, 2018.05.15
EP 0484931 A1, 1992.05.13
US 2017306447 A1, 2017.10.26
CN 106191493 A, 2016.12.07

审查员 辛彩萍

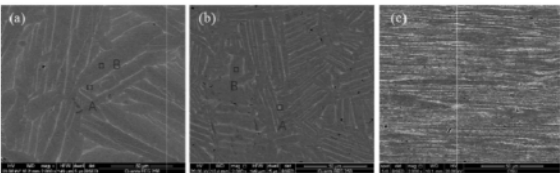
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,所述方法包括以下几个步骤:按质量比钛:锆=80~95:5~20,配钛、锆混合粉末,将钛锆混合粉未经压制成型后再真空烧结,获得 α' 马氏体相魏氏组织结构的烧结体,再将烧结体于 β 相区温度范围内进行热挤压变形,获得挤压态的Ti-Zr合金。本发明利用粉末冶金过程中形成的这一类似魏氏组织的结构,通过多次热挤压工艺进行了结构的细化,获得了一种类似魏氏组织的异质结构,具有优异的强度与塑性,该组织还具有进一步的可加工性,在 β 相区挤压之后进行中温热变形,得到变形态组织,可以进一步强化材料的强度。该方法工序简单、产品性能稳定、可制备大尺寸样品,有利于工业化量产和在医疗领域的应用。



1. 一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,其特征在于:包括如下步骤:配取钛粉、锆粉混合获得钛锆复合粉末,所述钛锆复合粉末中,按质量比计,钛:锆=80~95:5~20,将钛锆复合粉末进行压制成型获得生坯,再将生坯进行真空烧结,获得具有 α' 马氏体相魏氏组织结构的烧结体,再将烧结体于900~1200℃进行热挤压变形,获得挤压态的Ti-Zr合金;将挤压态的Ti-Zr合金于600~800℃进行中温热变形,获得变形态的Ti-Zr合金;

所述钛粉为氢化脱氢钛粉,粒径 $\leq 45\mu\text{m}$,所述钛粉的形态为不规则形状;

所述锆粉选自氢化脱氢锆粉,粒径 $\leq 75\mu\text{m}$,所述锆粉的形态为不规则形状;

所述中温热变形为热轧制,热轧制道次为2~5道次,热轧制变形率 $\geq 75\%$,热轧制完后空冷至室温。

2. 根据权利要求1所述的一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,其特征在于:所述混合在V型混料机上进行,混合时间为240 min~480 min。

3. 根据权利要求1所述的一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,其特征在于:压制成型的方式为冷等静压,所述冷等静压的压强为150 MPa ~250MPa,保压的时间为0.5 min ~5 min。

4. 根据权利要求1所述的一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,其特征在于:所述真空烧结的条件为:烧结的温度为1200℃ ~1500℃,烧结的时间为240 min~720min,真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$;真空烧结后,炉冷至室温。

5. 根据权利要求1所述的一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,其特征在于:所述热挤压条件为:温度为900℃~1200℃,保温时间为30 min ~200min,单次的挤压比为3:1~10:1,挤压道次数 ≥ 1 。

6. 根据权利要求1所述的一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,其特征在于:热挤压完成后,立即空冷至室温。

7. 根据权利要求1-6任意一项所述的粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法所制备的Ti-Zr合金。

一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法

技术领域

[0001] 本发明属于齿科医用Ti基材料制备技术领域,具体涉及一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法。

背景技术

[0002] 生物材料指的是可植入人体的结构材料,处于材料科学与生物医学的交叉领域,通常会应用于骨科和齿科的植入体及临床应用,齿科材料。齿科材料作为一种医用生物硬材料,与工业用材料不同,其特点是用量少、规格多、要求严。

[0003] Ti及其合金具有比强度高、弹性模量适中,及极好的生物相容性和耐腐蚀性,能最大限度地适应作为牙科材料的极苛刻的应用条件,可用作牙科材料及骨植入体材料。但目前在医学领域中广泛使用的钛合金仍是纯Ti和Ti-6Al-4V合金。但由于Al和V对人体存在毒性,因此在使用过程中仍有缺陷。

[0004] 为了避免毒性元素和获得更高的力学性能及更适宜的弹性模量,齿科钛合金研究领域主要选择具有生物无毒性的金属,如Ta,Mo,Zr,Ga,Hf,Nb,Sn等作为合金化元素。元素Zr对人体无毒副作用且不引起过敏。采用Zr元素得到二元Ti-Zr合金作为一种新型齿科医用Ti合金,还具有较高的强度、耐磨性与生物相容性,可作为齿科生物医用材料。

[0005] 20世纪90年代日本科学Kobayashi等人用非自耗真空电弧炉制备了Ti-Zr合金,并对其力学性能进行了研究,结果表明,Ti-Zr合金的强度和硬度是纯Ti或纯Zr的2~3倍,50at.%Zr含量的Ti-Zr合金具有最细的晶粒,强度、硬度最大。Ti-Zr合金具有良好的生物力学相容性,是一种潜在的生物医用材料。近年来,瑞士士卓曼公司对Ti-Zr合金牙植入体进行了较为深入的研究,获得产品“Roxolid”(13%~17%Zr)。研究发现:Ti-Zr合金具有跟纯钛相当的生物相容性,抗拉强度比纯钛高40%,高达900MPa,但屈服强度仅800MPa,延伸不足6%。目前已经有商用的和文献通常记载的Ti-Zr合金均是采用熔炼的方法得到,形成典型的针状的 α' 马氏体形貌,且Zr能够均匀的固溶在Ti-Zr合金体系当中。然而却依然性能不足,因此现有研究采用粉末冶金的方法来制备Ti-Zr合金,然而采用粉末冶金的方法,形成的结构有所不同,降温时在 α' 马氏体转变过程中会形成类似魏氏组织的结构,引起Zr元素的偏析,形成具有成分异构的网状结构。虽然双相Ti合金中魏氏组织为对塑性有害组织,将减低塑性。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的第一个目的在于提供一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法。本发明的制备方法,利用粉末冶金过程中形成的这一类似魏氏组织的结构,通过多次热挤压工艺进行了结构的细化,获得了一种类似魏氏组织的异质结构,该异质结构的富Zr区与基体的弱界面不足以引起裂纹萌生,且也能够存在一定程度的背应力效应,使材料保持较高的强度和塑性,从而得到了强度和塑性都较好的Ti-Zr合金,另外通过上述的方法所得到的结构具有再次变形的可行性,得到变形态组织,可以进一步强化材料

的强度。本发明的制备方法简单可控,为齿科医用合金提供来了一种新的方法。

[0007] 本发明的第二个目的在于提供一种兼具高强度、高塑性的Ti-Zr合金。

[0008] 为了达到上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0009] 本发明一种粉末冶金及挤压制备Ti-Zr合金的方法,包括如下步骤:配取钛粉、锆粉混合获得钛锆复合粉末,所述钛锆复合粉末中,按质量比计,钛:锆=80~95:5~20,将钛锆复合粉末进行压制成型获得生坯,再将生坯进行真空烧结,获得具有 α' 马氏体相魏氏组织结构的烧结体,再将烧结体于900~1200℃进行热挤压变形,获得挤压态的Ti-Zr合金。

[0010] 本发明提供的粉末冶金Ti-Zr合金的制备方法,先通过粉末冶金的方法,制备获得有魏氏组织结构的 α' 马氏体组织的烧结体,然后通过加热至 β 相区进行热挤压变形工艺,使得 α' 马氏体的富Zr区条纹重新固溶到 β 相Ti-Zr合金中去,在变形后的冷却过程中得到更为细小的魏氏组织富Zr条纹,形成具有成分异构的网状结构,同时Zr固溶体引起的固溶强化和细晶强化,以及挤压过程中对晶粒的细化作用等多因素的共同作用,使得Ti-Zr合金获得了很好的强度与塑性。

[0011] 发明人意外的发现,虽然说在相变点以上经高温变形处理后,重新得到的组织仍为类似魏氏组织的形貌,但由于重新析出的组织更加细小,同时该异质结构的富Zr区与基体的弱界面不足以引起裂纹萌生,且也能够存在一定程度的背应力效应,因此使材料保持较高的强度和塑性。

[0012] 本发明改变传统熔炼Ti-Zr工艺,创新性的采用一种粉末冶金方法和热挤压工艺,利用了粉末冶金方法所形成组织的特点,并用热挤压工艺进行组织的细化,形成有利于材料性能的结构,得到了较好的力学性能。

[0013] 本发明巧妙的将现有技术中认为有害的结构进行利用,转变为有利的结构,从而达到提高Ti-Zr合金材料力学性能的效果,克服了现有技术的偏见。

[0014] 优选的方案,所述钛粉为氢化脱氢钛粉,所述钛粉的纯度 $\geq 99.9\%$,粒径 $\leq 45\mu\text{m}$,优选为 $25\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$,氧含量 $\leq 0.2\text{wt.}\%$ 。

[0015] 优选的方案,所述钛粉的形态为不规则形状。这是因为采用不规则形状粉末在冷等静压过程中的成型性能最佳。

[0016] 优选的方案,所述锆粉选自氢化脱氢锆粉,所述锆粉的纯度 $\geq 99.9\%$,粒径 $\leq 75\mu\text{m}$,优选为 $40\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$,氧含量 $\leq 1.0\text{wt.}\%$ 。

[0017] 优选的方案,所述锆源的形态为不规则形状。

[0018] 本发明选择的钛粉和锆粉不含除钛、锆以外的其他元素成分,仅有不可避免的微量氧元素。

[0019] 优选的方案,所述混合在V型混料机上进行,混合时间为240min~480min,优选为360min。

[0020] 优选的方案,钛锆复合粉末的质量比为,钛:锆=83~87:13~17。

[0021] 在实际操作过程中,将按钛粉、锆粉的置入手套箱的过渡仓中并放入球磨罐,充入氩气并封装粉末,全过程采用氩气进行保护。

[0022] 优选的方案,压制成型的方式为冷等静压,所述冷等静压的压强为150MPa~250MPa,保压的时间0.5min~5min。

[0023] 更进一步的优选为:所述冷等静压的压强为180MPa~200MPa,保压的时间为1min

~2min。

[0024] 在实际操作过程中,将钛锆复合粉末装入橡胶的包套当中,放入冷等静压的油缸内加压,压制为生坯。

[0025] 优选的方案,所述真空烧结的温度为1200℃~1500℃,真空烧结的时间为240min~720min,真空度为 1×10^{-3} Pa。

[0026] 更进一步的优选为:真空烧结的温度为1300℃~1400℃,真空烧结的时间为480min,真空度为 1×10^{-3} Pa。在高温真空烧结的条件下,粉末经过固相烧结途径进行了元素的交换与扩散,形成较为致密的块体。

[0027] 而在优选的冷等静压条件下,可以提高压坯的密度,利于压坯的成型性,保证后续烧结过程的致密度。在优选的烧结温度和时间条件下,可以提高粉末之间的结合能力,减少孔隙和其他缺陷的发生,同时保证能够形成均匀的烧结体。

[0028] 优选的方案,所述真空烧结后,炉冷至室温。

[0029] 本发明先采用粉末冶金的方式获得具有 α' 马氏体相魏氏组织结构的烧结体,发明人发现,粉末冶金工艺的烧结工艺,采用放电等离子烧结、热压烧结、真空烧结等均是能获得具有 α' 马氏体相魏氏组织结构的烧结体,但是采用冷等静压+真空烧结,同时真空烧结完成后通过炉冷所得到的组织,再经热挤压的变形所得的组织最终体现出最优异的性能。

[0030] 优选的方案,所述热挤压的温度为900℃~1200℃,保温时间为30min~200min,单次的挤压比为3:1~10:1,挤压道次数 ≥ 1 。

[0031] 较优选的热挤压条件为:温度为950℃~1050℃,保温时间为90min~120min,单道次挤压比为4:1~6:1,挤压道次数为1~3。

[0032] 优选的方案,热挤压完成后,立即空冷至室温。

[0033] 在本发明中,所述在 β 相变点以上进行的热挤压,根据钛锆二元相图,将温度定在Ti-Zr合金相变点(882℃)以上的 β 相区。发明人通过实验发现,将温度设置为950℃~1050℃最佳,材料可以充分的软化,减少开裂、细纹等缺陷的生成,在富Zr条纹重新固溶之后完成挤压,随后迅速冷却,抑制了晶粒和组织的长大,得到了相对于烧结体明显细化了的组织形貌。

[0034] 当然即使在 β 相区的温度,挤压温度也是要有效控制的。太低的挤压温度可能导致基体的开裂和缺陷的产生,同时无法获得理想的细化富Zr条纹的结构,而太高的挤压温度则也可能导致再结晶过于完全使得晶粒变得粗大,从而降低了材料的强度。

[0035] 挤压变形量也是需要控制的因素,若过大的挤压变形量易导致材料内部缺陷的形成,使得材料出现开裂或者失效;而过小的挤压变形量会使材料的孔隙消除不够完全,仍有缺陷。保温时间过长,则晶粒长大影响材料强度;保温时间过短,则会有材料芯部未完全加热到指定温度引起材料开裂。在热挤压的各参数条件都达到最优的条件下,能够获得具有细化后的类似魏氏组织富Zr条纹的Ti-Zr合金棒材,获得强度和塑性都较为优异的Ti-Zr合金。

[0036] 另外,发明人发现,挤压后的冷却方式也很重要,采用空冷所得组织性能最优。

[0037] 优选的方案,将挤压态的Ti-Zr合金于600~800℃进行中温热变形,获得变形态的Ti-Zr合金。

[0038] 本发明通过热挤压所得的Ti-Zr合金具有高强度高塑性,同时还具有优异的变形

能力,通过对热挤压所得棒材进一步中温热变形后所得合金得到变形态的纤维状富Zr异质结构,得到更高的强塑性,热变形为中温条件(600℃~800℃),否则无法获得理想的组织结构,最终导致性能改善不理想。

[0039] 进一步的优选,所述中温热变形为热轧制,温度为600~800℃,轧制道次为2~5道次,轧制变形率 $\geq 75\%$ 。轧制完后空冷至室温。

[0040] 更进一步的,所述热轧制为带孔的热轧制,温度为700~750℃,轧制道次为4道次,轧制变形率为90%~95%。

[0041] 本发明还提供上述的制备方法所制备的Ti-Zr合金。

[0042] 原理与优势

[0043] 本发明技术方案的关键在于,采用粉末冶金中的真空烧结工艺和后续热挤压变形方法,得到具有富Zr-贫Zr区的异质结构组织。这种组织的产生主要是由于粉末冶金Ti-Zr合金的元素粉烧结过程中,会由于发生条幅分解而出现基体内Zr的偏析。在对烧结坯进行大变形量挤压后,异质结构组织在挤压过程中重新固溶并快速的冷却,再次经过条幅分解得到细化过后的异质结构组织。这种挤压后形成的富Zr-贫Zr组织相比于烧结坯组织晶粒更加细小,富Zr条纹之间的间隙可以从烧结坯的10 μm 级降低到1 μm 级。此外,挤压变形后的快速冷却,可以进一步使得组织更加细化,获得更好的力学性能。

[0044] Zr作为典型的置换固溶元素,可以引起Ti合金的固溶强化。同时粉末冶金的方法具有氧含量高于熔炼Ti-Zr的特点,这是因为粉末的比表面积较大,可以吸附空气中的氧原子,并且这种方式进氧均匀,不会造成氧化物的颗粒残留。O在Ti-Zr体系中以间隙固溶原子的形式存在。O的强化一方面可能来自Ti-O的强键合,它阻碍了基底位错和棱柱位错的成核,并阻碍了滑移的开动。O还能与螺位错芯相互作用,影响位错滑移的模式。本工作中Ti-Zr合金,由于采用粉末冶金的方法,通过粉末中留有的O元素,提高了晶格畸变和hcp晶格结构的c/a比,把<a>类型的滑移系变为了<c+a>的混合类型,并观察到了交滑移的组织。提高了材料的B/G比,增加材料的强塑性。同时Zr与O具有更高的接合能,因此条幅分解导致的Zr偏析组织也能得到O的富集,形成在富Zr区位错开动更为困难,具有更高的强度。

[0045] 此外,挤压过程组织的细化,也会产生细晶强化。挤压变形后,孔隙率几乎降为0。因此挤压之后的材料兼具高强度与高塑性。

[0046] 由此,本发明技术方案基于粉末冶金方法制备的高强度高塑性的齿科医用Ti-Zr合金,在优选的方案中,可达到室温极限抗拉强度为870.8MPa~1022.0MPa,屈服强度为789.0MPa~1064.1MPa,总延伸率为19.2%~29.0%。与现有技术中类似的制备工艺相比,具有以下明显优势:

[0047] 1) 工艺步骤较为简单,能耗较低,原材料利用率高。

[0048] 2) 采用粉末冶金方法烧结,相对传统工艺方法,可更加准确控制材料烧结的温度和压制的压强,达到材料的快速致密化和均匀化。

[0049] 3) 制备的挤压样品具有较大的尺寸,其初始尺寸可达到150mm的大直径,采用此方法闭合了大样品中容易形成的大量孔隙,克服了样品大尺寸容易引起缺陷的困难,保证了强度和塑性。

[0050] 4) 材料的形貌类似于烧结态组织,但强度较为烧结体和铸态具有很大的提升,已经具有很好的强度和更优异的塑性。这种类似烧结体的形貌,可以经过后续中温变形,使得

组织拉长变形,得到变形后的纤维状富Zr材料。所以在此力学性能基础上可以进一步提高材料强度,且样品尺寸较大,因此具有强的后续再加工和应用生产方面的优势。

附图说明

[0051] 图1是本发明实施例2和实施例5制备Ti-Zr合金的SEM图。其中图1(a)为实施例2中所得Ti-Zr合金烧结体的SEM图,图1(b)为实施例2中所得挤压态的Ti-Zr合金的SEM图;图1(c)为实施例5中变形态Ti-Zr合金的SEM图。

[0052] 图2是本发明实施例1、2和5制备Ti-Zr合金的室温拉伸曲线图。

具体实施方式

[0053] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明内容作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0054] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0055] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0056] 实施例1:

[0057] 本发明提供了一种高强度高塑性的齿科医用Ti-Zr合金的粉末冶金制备方法,包括以下步骤:

[0058] (1)以高纯氢化脱氢钛粉($\leq 45\mu\text{m}$)和氢化脱氢锆粉($\leq 75\mu\text{m}$)为原料,合金元素粉中除少量不可避免的杂质氧元素外不含其它杂质,原料中不含除钛、锆以外的其他元素成分;将钛粉、锆粉按85:15的质量比称取,将称取的原料粉末采用V型混料机混合均匀,混合时间为360min,封装和混合的全过程采用氩气进行保护。

[0059] (2)将步骤(1)充分混合后的粉末进行冷等静压,压强为180MPa,压制时间为1min。

[0060] (3)将步骤(2)所得压坯在真空烧结炉中进行真空烧结,烧结温度为1350℃,保温时间为240min,真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,真空烧结完成后炉冷得到烧结坯体。

[0061] (3)将步骤(2)制得的烧结坯体进行 β 相区热挤压加工第一道次,挤压温度为1000℃,保温时间为60min,挤压比为4:1,热挤压完成后,立即空冷至室温,材料由 $\Phi 112 \times 120\text{mm}$ 的圆柱体变为有效部位为 $\Phi 60 \times 400\text{mm}$ 的棒材,该长度为去掉挤压头尾之后的长度。

[0062] (4)在用引伸计条件下进行室温拉伸试验,经过检测,一次挤压的Ti-15Zr的抗拉强度为870.8MPa,屈服强度为789.0MPa,延伸率29.0%,弹性模量为115.6GPa。拉伸曲线如图2所示。

[0063] 实施例2:

[0064] 本发明提供了一种高强度高塑性的齿科医用Ti-Zr合金的粉末冶金制备方法,包括以下步骤:

[0065] (1)以高纯氢化脱氢钛粉($\leq 45\mu\text{m}$)和氢化脱氢锆粉($\leq 75\mu\text{m}$)为原料,合金元素粉中除少量不可避免的杂质氧元素外不含其它杂质,原料中不含除钛、锆以外的其他元素成分;将钛粉、锆粉按85:15的质量比称取,将称取的原料粉末采用V型混料机混合均匀,混合

时间为360min,封装和混合的全过程采用氩气进行保护。

[0066] (2) 将步骤(1)充分混合后的粉末进行冷等静压,压强为180MPa,压制时间为1min。

[0067] (3) 将步骤(2)所得压坯在真空烧结炉中进行真空烧结,烧结温度为1350℃,保温时间为240min,真空度为 1×10^{-3} Pa,真空烧结完成后炉冷得到烧结坯体。

[0068] (3) 将步骤(2)制得的烧结坯体进行 β 相区热挤压,总共有两道次的挤压,加工第一道次,挤压温度为1000℃,保温时间为60min,挤压比为4:1,材料由 $\Phi 112 \times 120$ mm的圆柱体变为有效部位为 $\Phi 60 \times 300$ mm的棒材,该长度为去掉挤压头尾之后的长度。截断后,进行第二道次挤压,参数相同,热挤压完成后,立即空冷至室温,材料由变为 $\Phi 60 \times 150$ mm的棒材变为去掉头尾后 $\Phi 30 \times 320$ mm的棒材。

[0069] (4) 取步骤(2)的烧结体和步骤(3)的 $\Phi 30 \times 320$ mm的棒材进行SEM组织表征,并用能谱分析元素的分布。如图1所示,图1(a)为步骤(2)的烧结体的组织,其中A点的Zr质量比为13.34wt.%,Ti为86.66wt.%;B点的Zr质量比为5.29wt.%,Ti为94.71wt.%.因此富Zr区的Zr含量为基体的2.5倍。图1(b)为步骤(3)二次挤压态组织,A点的Zr质量比为24.13wt.%,Ti为75.87wt.%;B点的Zr质量比为9.73wt.%,Ti为90.27wt.%,富Zr区的Zr含量为基体的2.6倍。挤压态组织相对于烧结体的组织有明显细化,条纹之间的间隙可以从10 μ m级降低到1 μ m级。

[0070] (5) 在用引伸计条件下进行室温拉伸试验,经过检测,二次挤压的Ti-15Zr的抗拉强度为910.2MPa,屈服强度为820.6MPa,延伸率23.1%,弹性模量为110.3GPa。拉伸曲线如图2所示。

[0071] 实施例3:

[0072] 本发明提供了一种高强度高塑性的齿科医用Ti-Zr合金的粉末冶金制备方法,包括以下步骤:

[0073] (1) 以高纯氢化脱氢钛粉($\leq 45\mu$ m)和氢化脱氢锆粉($\leq 75\mu$ m)为原料,合金元素粉中除少量不可避免的杂质氧元素外不含其它杂质,原料中不含除钛、锆以外的其他元素成分;将钛粉、锆粉按84:16的质量比称取,将称取的原料粉末采用V型混料机混合均匀,混合时间为360min,封装和混合的全过程采用氩气进行保护。

[0074] (2) 将步骤(1)充分混合后的粉末进行冷等静压,压强为180MPa,压制时间为1min。

[0075] (3) 将步骤(2)所得压坯在真空烧结炉中进行真空烧结,烧结温度为1350℃,保温时间为240min,真空度为 1×10^{-3} Pa,真空烧结完成后炉冷得到烧结坯体。

[0076] (3) 将步骤(2)制得的烧结坯体进行 β 相区热挤压,总共有两道次的挤压,加工第一道次,挤压温度为1000℃,保温时间为60min,挤压比为4:1,材料由 $\Phi 112 \times 120$ mm的圆柱体变为有效部位为 $\Phi 60 \times 300$ mm的棒材,该长度为去掉挤压头尾之后的长度。截断后,进行第二道次挤压,参数相同,热挤压完成后,立即空冷至室温,材料由变为 $\Phi 60 \times 150$ mm的棒材变为去掉头尾后 $\Phi 30 \times 320$ mm的棒材。

[0077] (4) 在用引伸计条件下进行室温拉伸试验,经过检测,二次挤压的Ti-16Zr的抗拉强度为918.7MPa,屈服强度为826.2MPa,延伸率22.0%,弹性模量为119.5GPa。

[0078] 实施例4:

[0079] 本发明提供了一种高强度高塑性的齿科医用Ti-Zr合金的粉末冶金制备方法,包括以下步骤:

[0080] (1) 以高纯氢化脱氢钛粉($\leq 45\mu\text{m}$)和氢化脱氢锆粉($\leq 75\mu\text{m}$)为原料,合金元素粉中除少量不可避免的杂质氧元素外不含其它杂质,原料中不含除钛、锆以外的其他元素成分;将钛粉、锆粉按85:15的质量比称取,将称取的原料粉末采用V型混料机混合均匀,混合时间为360min,封装和混合的全过程采用氩气进行保护。

[0081] (2) 将步骤(1)充分混合后的粉末进行冷等静压,压强为180MPa,压制时间为1min。

[0082] (3) 将步骤(2)所得压坯在真空烧结炉中进行真空烧结,烧结温度为1350℃,保温时间为240min,真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,真空烧结完成后炉冷得到烧结坯体。

[0083] (3) 将步骤(2)制得的烧结坯体进行 β 相区热挤压,总共有三道次的挤压,加工第一道次,挤压温度为1000℃,保温时间为60min,挤压比为4:1,材料由 $\Phi 112 \times 120\text{mm}$ 的圆柱体变为有效部位为 $\Phi 60 \times 300\text{mm}$ 的棒材,该长度为去掉挤压头尾之后的长度。截断后,进行第二道次挤压,参数相同,材料由变为 $\Phi 60 \times 150\text{mm}$ 的棒材变为去掉头尾后 $\Phi 30 \times 320\text{mm}$ 的棒材。再次截断后,进行第三道次挤压,参数相同,热挤压完成后,立即空冷至室温,材料由变为 $\Phi 30 \times 100\text{mm}$ 的棒材变为去掉头尾后 $\Phi 15 \times 300\text{mm}$ 的棒材。

[0084] (4) 在用引伸计条件下进行室温拉伸试验,经过检测,三次挤压的Ti-15Zr的抗拉强度为920.4MPa,屈服强度为841.3MPa,延伸率19.2%,弹性模量为120.6GPa。

[0085] 实施例5:

[0086] 本发明提供了一种高强度高塑性的齿科医用Ti-Zr合金的粉末冶金制备方法,包括以下步骤:

[0087] (1) 以高纯氢化脱氢钛粉($\leq 45\mu\text{m}$)和氢化脱氢锆粉($\leq 75\mu\text{m}$)为原料,合金元素粉中除少量不可避免的杂质氧元素外不含其它杂质,原料中不含除钛、锆以外的其他元素成分;将钛粉、锆粉按85:15的质量比称取,将称取的原料粉末采用V型混料机混合均匀,混合时间为360min,封装和混合的全过程采用氩气进行保护。

[0088] (2) 将步骤(1)充分混合后的粉末进行冷等静压,压强为180MPa,压制时间为1min。

[0089] (3) 将步骤(2)所得压坯在真空烧结炉中进行真空烧结,烧结温度为1350℃,保温时间为240min,真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,真空烧结完成后炉冷得到烧结坯体。

[0090] (3) 将步骤(2)制得的烧结坯体进行 β 相区热挤压,总共有两道次的挤压,加工第一道次,挤压温度为1000℃,保温时间为60min,挤压比为4:1,材料由 $\Phi 112 \times 120\text{mm}$ 的圆柱体变为有效部位为 $\Phi 60 \times 300\text{mm}$ 的棒材,该长度为去掉挤压头尾之后的长度。截断后,进行第二道次挤压,参数相同,热挤压完成后,立即空冷至室温,材料由变为 $\Phi 60 \times 150\text{mm}$ 的棒材变为去掉头尾后 $\Phi 30 \times 320\text{mm}$ 的棒材。

[0091] (4) 将挤压过后的棒材在750℃下保温30min,连续采用 $\Phi 25$, $\Phi 20$, $\Phi 15$, $\Phi 8$ 四道次的圆孔型热轧制,最终得到 $\Phi 8 \times 4500\text{mm}$ 的棒材,轧制变形率为93%。

[0092] (5) 对该轧制状态的组织进行SEM组织表征,材料形态发生了明显的拉长变形,形成了纤维状的异质结构组织,如图1(c)所示。

[0093] (6) 在用引伸计条件下进行室温拉伸试验,经过检测,轧制状态的Ti-15Zr的抗拉强度为1022.0MPa,屈服强度为抗拉强度1064.1MPa,延伸率23.2%。拉伸曲线如图2所示。

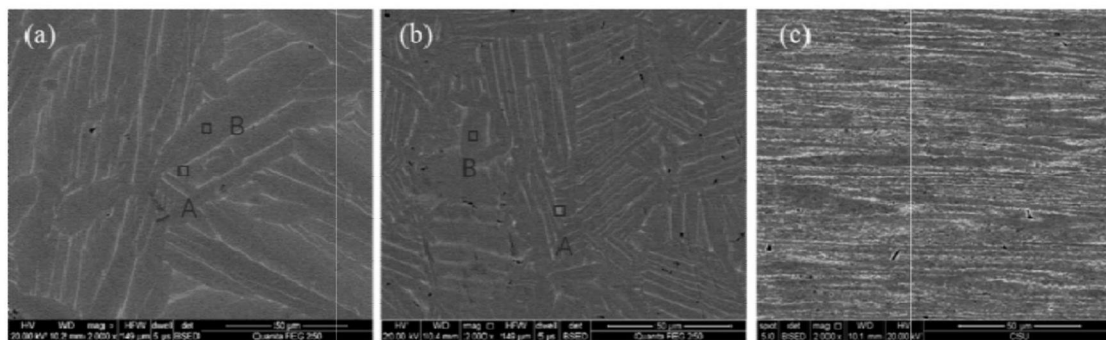


图1

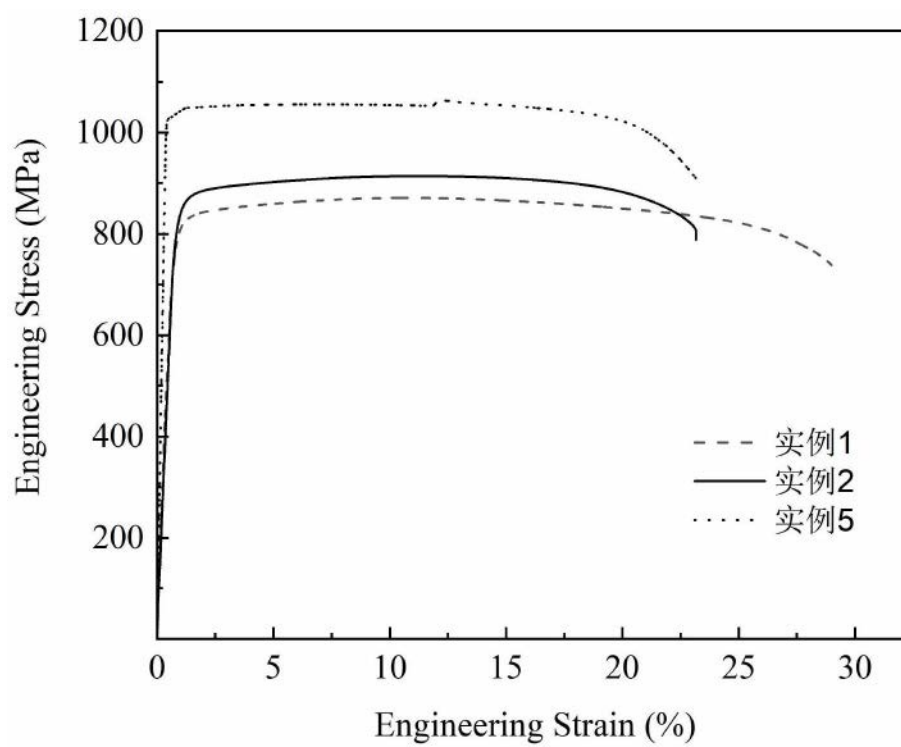


图2