



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 111172425 A

(43)申请公布日 2020.05.19

(21)申请号 202010062951.7

B22F 3/10(2006.01)

(22)申请日 2020.01.20

B22F 3/24(2006.01)

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 刘彬 郭锐 刘咏

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 钟丹 魏娟

(51)Int.Cl.

C22C 14/00(2006.01)

C22C 1/04(2006.01)

C22F 1/02(2006.01)

C22F 1/18(2006.01)

B22F 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高硅高温钛合金及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高硅高温钛合金,按质量百分比计,所述高温钛合金的化学组成为:Si:0.4~1.2%,Al:5.0~6.5%,Zr:3.5~6.5%,Sn:3~5%,Mo:0.3~1%,余量为Ti。所述制备方法为:将原料粉末充分混合均匀,将混合粉末压制成型获得压坯,将压坯进行烧结获得烧结钛合金坯料,将烧结钛合金坯料进行热加工、退火即得高硅高温钛合金。本发明通过粉末冶金处理结合高温变形实现组织均匀细小,第二相分布弥散,细化和均匀化。所提供的制备方法简单、成本低廉,所得高温钛合金材料具有优异的高温、低温力学性能。

1. 一种高硅高温钛合金, 其特征在于: 按质量百分比计, 所述高温钛合金的化学组成为: Si: 0.4~1.2%, Al: 5.0~6.5%, Zr: 3.5~6.5%, Sn: 3~5%, Mo: 0.3~1%, 余量为 Ti。

2. 根据权利要求1所述的一种高硅高温钛合金, 其特征在于: 按质量百分比计, 所述高温钛合金的化学组成为: Si: 0.6~1%, Al: 5.4~6%, Zr: 3.8~4%, Sn: 3.5~4%, Mo: 0.5~0.7%, 余量为 Ti。

3. 制备如权利要求1或2所述的一种高硅高温钛合金的方法, 其特征在于, 包括如下步骤: 按设计比例配取钛源、铝源、锆源、锡源、钼源、硅源粉末, 混合获得混合粉末, 将混合粉末压制成型获得压坯, 压坯进行烧结获得烧结钛合金坯料, 将烧结钛合金坯料进行热加工、退火即得高硅高温钛合金。

4. 根据权利要求3所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述钛源粉末选自钛粉或氢化钛粉; 铝源选自铝粉或氢化铝粉, 所述锆源选自锆粉或氢化锆粉, 所述锡源选自锡粉或氢化锡粉, 所述钼源选自钼粉或氢化钼粉, 所述硅源选自硅粉。

5. 根据权利要求3所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述混合在氩气气氛下于混料机中进行, 混合时间为4~8h。

6. 根据权利要求3所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述压制成型的方式为冷等静压成型, 所述压制成型的压力为200~250MPa, 保压时间为10~15min。

7. 根据权利要求3所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述烧结在真空气氛下进行, 真空度 $>1 \times 10^{-3}$ Pa, 烧结温度为1300~1400℃, 保温时间为120~180min。

8. 根据权利要求7所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述烧结程序为: 先升温至600~700℃, 保温90~120min, 然后升温到950~1050℃, 保温30~60min, 再继续升温至1300~1400℃, 保温120~180min, 然后炉冷。

9. 根据权利要求3所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述热加工为多道次热轧或煅烧处理, 道次间进行退火处理, 所述热加工的预热温度为900~1000℃, 预热时间为30~60min, 热加工单次变形量为10~20%, 总变形量为70~80%, 退火处理的温度为600~700℃, 时间为30~60min。

10. 根据权利要求3所述的一种高硅高温钛合金的制备方法, 其特征在于, 所述退火的温度为500~600℃, 优选为520~550℃, 时间为2~5h。

一种高硅高温钛合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高硅高温钛合金及其制备方法,属于钛合金制备技术领域。

背景技术

[0002] 钛合金由于密度低、强度高、耐高温、耐腐蚀等优点,在航空航天、汽车、船舶等领域得到了广泛的应用。高温钛合金是钛合金的重要发展方向之一,是衡量一个国家钛合金研究水平和航空技术发展水平的重要标准。随着航空航天行业的发展,对具有能耐更高温度的高温钛合金需求也不断增加。目前,限制高温钛合金发展的主要问题是高温下蠕变抗力和高温抗氧化性不够,使得600℃以上高温钛合金成为了发展的瓶颈,我国目前在开发的使用温度为600℃的钛合金Ti60和Ti600都还处于研究阶段。

[0003] 典型的高温钛合金体系大都以Ti-Al-Si-Zr为主,再添加Sn、Mo、Nb、V等合金元素。如国外主流600℃高温钛合金美国的Ti-1100、英国的IMI834、俄罗斯的BT36等。在高温钛合金中,Si元素是一种重要的合金化元素,因为Si能显著的提高钛合金的抗蠕变性能,现存几乎所有高温钛合金中都含有一定量的Si元素。Si在钛合金中主要以固溶态或硅化物的形式存在。固溶态Si与位错能够相互吸引,在位错处发生偏聚,形成柯氏气团,阻碍位错攀移,提高合金高温蠕变性能。当Si含量超过其在 α -Ti中的最大固溶度时,硅化物析出,析出的硅化物会阻碍位错和晶界的滑移,也可提高合金抗蠕变性能。现有的高温钛合金的Si含量一般都控制在0.45%以下(Si主要是以固溶形式存在),原因是一般认为当Si含量超过0.45%后,因其在 α 相和 β 相溶解度的差异使得析出的硅化物很难分布均匀,且尺寸粗大,使得钛合金的塑性和高温持久蠕变性能均会显著降低,如果能在提高Si含量的同时(>0.45%),获得均匀细小的硅化物相,则有可能大幅提高高温钛合金的蠕变性能。

[0004] 邹黎明等[CN201710148241.4]采用粉末冶金方法制备了高Si含量的高温钛合金,其采用等离子旋转电极雾化法制备高Si含量的高温钛合金预合金粉末,随后采用热等静压方法制备了高温钛合金坯体,最后采用等温锻造法消除钛合金残留孔隙,破碎粗大硅化物,实现硅化物的细小、弥散分布,获得了较好的高温力学性能,然而该专利制备成本高,另外一方面其还是适用600℃以下使用【说明书009段】,同时该专利所得高温钛合金在室温下延伸率过低,室温塑性不足。

发明内容

[0005] 本发明针对现有的铸造高温钛合金使用温度难以超过600℃的问题,提供一种兼具优异的高温、低温力学性能的高硅高温钛合金及其低成本的制备方法,该高温钛合金可应用于600℃以上温度。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 本发明一种高硅高温钛合金,按质量百分比计,所述高温钛合金的化学组成为:Si:0.4~1.2%,Al:5.0~6.5%,Zr:3.5~6.5%,Sn:3~5%,Mo:0.3~1%,余量为Ti。

[0008] 优选的方案,按质量百分比计,所述高温钛合金的化学组成为:Si:0.6~1%,Al:

5.4~6%, Zr:3.8~4%, Sn:3.5~4%, Mo:0.5~0.7%, 余量为Ti。

[0009] 本发明一种高硅高温钛合金的制备方法,包括如下步骤:按设计比例配取钛源、铝源、锆源、锡源、钼源、硅源粉末,混合获得混合粉末,将混合粉末压制成型获得压坯,压坯进行烧结获得烧结钛合金坯料,将烧结钛合金坯料进行热加工、退火即得高硅高温钛合金。

[0010] 优选的方案,所述钛源粉末选自钛粉或氢化钛粉;铝源选自铝粉或氢化铝粉,所述锆源选自锆粉或氢化锆粉,所述锡源选自锡粉或氢化锡粉,所述钼粉选自钼粉或氢化钼粉,所述硅源选自硅粉。

[0011] 优选的方案,所述混合在氩气气氛下于混料机中进行,混合时间为4~8h。在本发明中,混料机采用现有技术中常规的混料机即可,如V型混料机。通过4~8h的混合,使各元素充分混合均匀。

[0012] 优选的方案,所述压制成型的方式为冷等静压成型,所述压制成型的压力为200~250MPa,保压时间10~15min。

[0013] 在实际操作过程中,将混合均匀的混合粉末填充到可重复利用的橡胶套中,震实后进行冷等静压压制成型制成圆柱状或方形坯体。

[0014] 优选的方案,所述烧结在真空气氛下进行,真空度 $>1 \times 10^{-3}$ Pa,烧结温度为1300~1400℃,保温时间为120~180min。

[0015] 进一步的优选,所述烧结程序为:先升温至600~700℃,保温90~120min,然后升温到950~1050℃,保温30~60min,再继续升温至1300~1400℃,保温120~180min,然后炉冷。

[0016] 本发明优选的烧结程序,通过600~700℃保温以去除坯体中的可挥发杂质及原料钛粉在氢化脱氢生产过程中残余的氢,通过600~700℃保温可以增加钛合金坯料的致密度,然后在950~1050℃保温对合金进行预烧结,在此处保温可以避免钛合金坯料部份区域出现元素的偏聚,最终通过1300~1400℃烧结获得烧结钛合金坯料,可实现钛合金坯料的充分致密化,均匀化。

[0017] 优选的方案,所述热加工为多道次热轧或煅烧处理,道次间进行退火处理,所述热加工的预热温度为900~1000℃,预热时间为30~60min,热加工单次变形量为10~20%,总变形量为70~80%,退火处理的温度为600~700℃,时间为30~60min。

[0018] 在本发明中将高温钛合金坯体进行热加工,调控组织组成,促进硅化物析出相在晶界以及晶内析出,热加工后的室温冷却的过程,促进针状次生 α 相的形成。在热加工过程中,通过控制预热温度,可以保证钛合金坯料的变形加工性能,同时保证获得所需的微观组织,若预热温度过低,变形抗力较大,钛合金坯料在加工过程中容易开裂,轧辊磨损也严重;预热温度过高,钛合金坯料晶粒长大甚至微观组织组成发生变化,影响最终产品的力学性能。同时发明人发现,在该过程中,总变形量需要有效的控制,若总变形量过小,孔隙无法完全消除或者第二相粒子不能均匀析出,影响最终产品力学性能;总变形量过大,样品可能出现开裂。

[0019] 优选的方案,所述退火的温度为500~600℃,优选为520~550℃,时间为2~5h。

[0020] 将经热加工后的钛合金材料进行真空去应力退火处理,完成后,随炉冷却,最终制得高Si含量的粉末冶金高温钛合金。在上述退火温度下,可以充分消除材料内部的残余应力,保证材料的塑性,同时可保证产品晶粒细小和第二相颗粒细小,分布均匀。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] 本发明提供了一种高硅含量的高温钛合金,且通过将原料粉末混合、冷等静压成形、真空烧结,结合高温变形实现组织均匀细小,第二相分布弥散,细化和均匀化。所提供的制备方法简单、成本低廉,所得高温钛合金材料具有优异的高温、低温力学性能。

[0023] 本发明的制备方法,先通过粉末冶金工艺获得高硅含量的高温钛合金坯体,粉末冶金的成形工艺中通过采用本发明优化的烧结程序,可以最大限度地减少合金成分偏聚,消除粗大、不均匀的组织。再通过进一步的热加工,调控组织组成,促进硅化物析出相在晶界以及晶内析出,在室温冷却的过程,促进针状次生 α 相的形成。最后通过退火处理消除热加工带来的残余应力,保证产品的塑性。

[0024] 本发明所制备的高温钛合金突破了传统铸造方法制备高温钛合金中Si含量受限的瓶颈,在提高高温钛合金Si含量的同时有效避免了粗大的Si化物的生成和析出,得到均匀分布的超细Si化物析出相和针状次生 α 相,细小的针状次生 α 相可以产生细晶强化的作用,而超细Si化物析出相通常主要分布在 α/β 晶界处,对位错和晶界运动产生钉扎作用从而抵抗高温下变形能力,保证了合金具有良好强韧性及高温稳定性。

[0025] 本发明所制备的高温钛合金将Ti-Al-Zr-Sn-Mo-Si系高温钛合金的使用温度提高至600~700℃,在本发明中,所得高温钛合金在700℃的抗拉强度 $\geq 630\text{MPa}$,拉伸率 $\geq 13\%$,能满足700℃高温环境的应用要求。

附图说明

[0026] 图1为实施例1所制备高Si含量粉末冶金高温钛合金的XRD物相分析图谱及扫描电镜图;

[0027] 图2为实施例1所制备高Si含量粉末冶金高温钛合金在不同温度下的拉伸曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明的制备方法作进一步说明。

[0029] 实施例1

[0030] 以氢化脱氢Ti粉、气雾化Al粉、Zr粉、Sn粉、Mo粉和Si粉为原料,按质量百分含量分别为Al:6%,Zr:4%,Sn:3.5%,Mo:0.5%,Si:0.6%,余量均为Ti。称取各粉料,置于V型混料机中并在氩气保护下充分混合6小时,转速为30r/min。将混合粉料填充到 $d30 \times 300\text{mm}^3$ 的圆柱状橡胶管中,震动紧实后在200MPa的压力下保压12min进行冷等静压压制成型,制成圆柱状压坯。在1300℃,真空度高于 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的条件下烧结2h,烧结的具体工艺:室温 $\rightarrow$ (90min) 750℃ $\rightarrow$ (40min) 1000℃ $\rightarrow$ (120min) 1350℃ $\rightarrow$ (炉冷),得到烧结态棒材。将烧结态棒材置于电阻炉中加热至950℃保温30min,经多道次轧制后制成厚度为3mm的合金板材,每道次下压量为0.5mm,轧制总变形量为80%;道次间退火程序为650℃ $\times$ 30min,轧制完成后,冷却,然后将轧制所得板材在520℃真空环境下去应力退火2h,随炉冷却至室温后得到高Si含量粉末冶金高温钛合金板材。对所制备的钛合金板材用软质材料包装,置于洁净、干燥环境下储存。

[0031] 图1a为实施例1所得高Si含量高温钛合金的XRD物相分析图谱,结果显示该粉末冶金高温钛合金内部仅存在基体 α 和 β 相,没有出现脆性中间化合物相;图1b为相应材料的背

散射扫描电镜图,可以看到材料内部不存在残留孔隙,且初级 α 相沿着轧制方向伸长,宽度为2~5 μm ,此外,还有一些针状次级 α 相和超细硅化物析出相均匀分布于合金中。

[0032] 图2为实施例1所制备的高Si含量高温钛合金的拉伸应力-应变曲线,表1为本发明实施例所制备的高Si含量高温钛合金与传统高温钛合金在不同温度下的力学性能对比。从图2和表1中可知,与传统铸造方法制备的高温钛合金相比,本发明所采用的粉末冶金方法制备的高Si含量高温钛合金具有更高的室温强度和良好的塑性,在700℃下仍保持较高的抗拉强度,700℃高温性能接近于传统高温钛合金在600℃下的力学性能。

[0033] 实施例2

[0034] 以氢化脱氢Ti粉、气雾化Al粉、Zr粉、Sn粉、Mo粉和Si粉为原料,按质量百分含量分别为Al:5.4%,Zr:3.8%,Sn:4%,Mo:0.7%,Si:1.0%,余量均为Ti,称取各粉料,置于V型混料机中并在氩气保护下充分混合6小时,转速为30r/min。将混合粉料填充到 $d30 \times 300\text{mm}^3$ 的圆柱状橡胶管中,震动紧实后在230MPa的压力下保压10min进行冷等静压压制成型,制成圆柱状压坯。在1350℃,真空度小于 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的条件下烧结2h,烧结的具体工艺:室温 $\rightarrow$ (90min) 750℃ $\rightarrow$ (30min) 1000℃ $\rightarrow$ (120min) 1380℃ $\rightarrow$ (炉冷),得到烧结棒材。将烧结态棒材置于电阻炉中加热至900℃保温30min,经多道次轧制后制成厚度为3mm的合金板材,每道次下压量为0.5mm,轧制总变形量为80%;道次间退火程序为600℃ $\times$ 30min,轧制完成后,冷却,然后将轧制所得板材在550℃真空环境下去应力退火2h,随炉冷却至室温后得到高Si含量粉末冶金高温钛合金板材。对所制备的钛合金板材用软质材料包装,置于洁净、干燥环境下储存。

[0035] 对比例1

[0036] 原料粉末配比,混粉,压制过程和烧结过程与实施例1相同。热加工过程中,将烧结态棒材置于电阻炉中加热至850℃保温20分钟,每次下压量为0.5mm,当轧制总变形量达到50%时,样品发生严重的开裂现象,表面出现较粗的裂纹。

[0037] 对比例2

[0038] 原料粉末配比,混粉,压制过程和烧结过程与实施例1相同。热加工过程中,将烧结态棒材置于电阻炉中加热至950℃保温30分钟,每次下压量为0.5mm,轧制总变形量仅为50%。最终产品的孔隙度仍较高并且力学性能大幅度下降。

[0039] 对比例3

[0040] 原料粉末配比,混粉,压制过程与实施例1相同。在压坯烧结过程遵照如下烧结程序:升温至600℃,保温30min,再继续升温至1300℃,保温180min,然后炉冷。烧结样品与遵照优选烧结程序烧结样品相比,孔隙度明显增加,且在部分区域出现元素未完全固溶造成的偏聚。

[0041] 对比例4

[0042] 原料粉末配比改为,按质量百分含量分别为Al:5.4%,Zr:3.8%,Sn:4%,Mo:0.7%,Si:2.0%,余量均为Ti。混粉过程,压制过程,烧结过程,热加工和热处理过程与实施例1相同。由于硅的含量过高,影响样品的加工性能,在热轧制过程中,当总变形量达到30%左右时,样品出现开裂。

[0043] 对比例5

[0044] 原料粉末配比,混粉,压制过程,烧结过程,热加工与实施例1相同。但未进行退火

处理。最终产品的塑性严重下降。

[0045] 表1实施例所得高温钛合金与常见高温钛合金在不同温度下的拉伸性能对比

[0046]

材料种类	制备方法	温度(°C)	屈服强度(MPa)	抗拉强度(MPa)	延伸率(%)
实施例 1	烧结+轧制	25	1023	1190	10
		500	778	968	12
		700	510	651	13
实施例 2		25	1048	1210	9
		500	754	934	11
		700	497	637	13
Ti1100 合金	铸造+锻造	25	887	971	11
		600	535	644	23
IMI834 合金	铸造+锻造	25	980	1098	7
		600	538	666	12
Ti600 合金	铸造+锻造	25	979	1062	12
		600	520	635	21

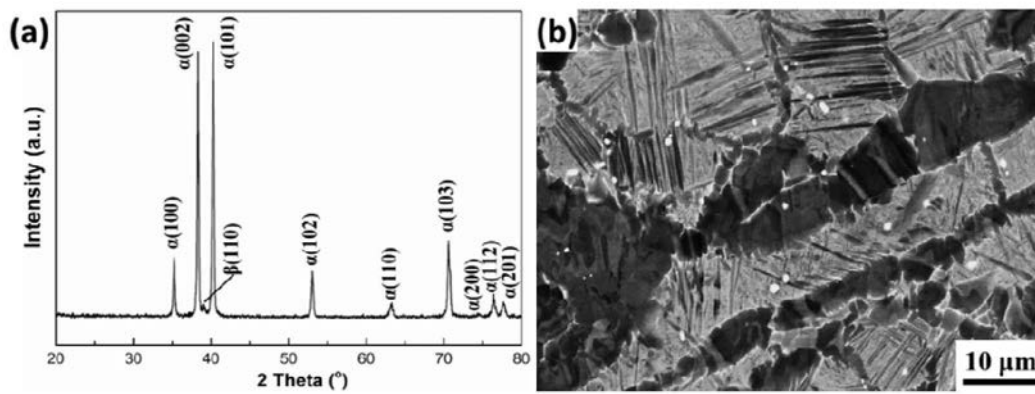


图1

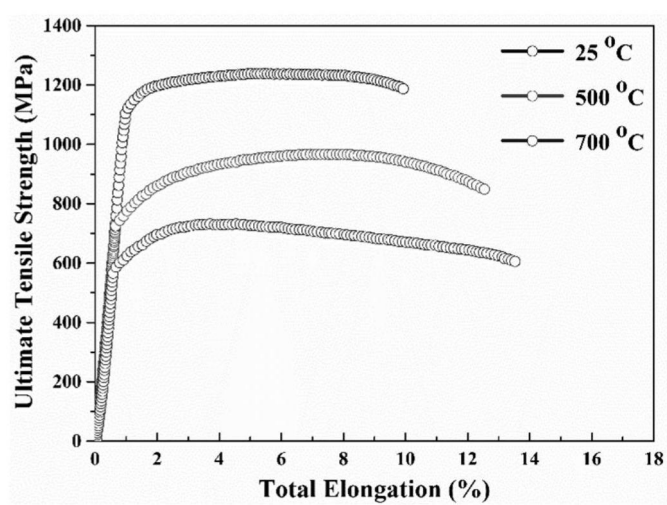


图2