



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114635056 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(21) 申请号 202210531621.7

(22) 申请日 2022.05.17

(71) 申请人 北京煜鼎增材制造研究院有限公司

地址 100096 北京市海淀区西三旗建材城  
内建中路12幢一层1205号

(72) 发明人 不公告发明人

(51) Int. Cl.

*G22C 14/00* (2006.01)

*G22C 1/04* (2006.01)

*B22F 9/04* (2006.01)

*B22F 10/25* (2021.01)

*B22F 10/64* (2021.01)

*B33Y 10/00* (2015.01)

*B33Y 40/20* (2020.01)

*B33Y 70/00* (2020.01)

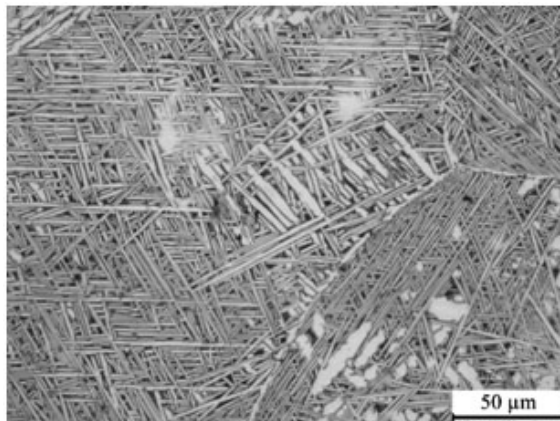
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高温高强钛合金及其增材制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高强钛合金及其增材制备方法,本发明高强钛合金按质量百分比计,包括,80-88%Ti;8%-14.5%Al;2.8-3.8%Mo;0.8-2.0%Zr;0.2-0.5%Si;1.2-1.3%Mn;0.7-1%Zn;0.1-0.3%Cu。本发明的高强钛合金采用了高能束增材制造方法进行定向沉积,通过基于TC11的特定成分设计出适合增材制造的钛合金,利用增材制造小熔池以及高冷却速率的特点降低了元素的偏析,使得合金元素分配均匀,显著提升了钛合金高温力学性能,在500℃时的屈服强度为900MPa以上,延伸率20%以上,断面收缩率60%以上。



1. 一种高温高强钛合金,按质量百分比计,包括,80-88%Ti;8%-14.5%Al;2.8-3.8%Mo;0.8-2.0%Zr;0.2-0.5%Si;1.2-1.3%Mn;0.7-1%Zn;0.1-0.3%Cu。

2. 根据权利要求1所述的高温高强钛合金,其特征在于,Al含量为11-13%。

3. 根据权利要求1所述的高温高强钛合金,其特征在于,所述钛合金在500℃时的屈服强度为900MPa以上,延伸率20%以上,断面收缩率60%以上。

4. 一种权利要求1-3任意一项所述的高强钛合金的增材制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 准备TC11粉末和铝合金粉末,以使得上述粉末混合后配比满足所述高温高强钛合金的成分要求;

2) 将上述粉末在保护气氛下放入球磨仪中进行高能球磨混合;

3) 在保护气氛下,采用高能束增材制造方式定向沉积钛合金;

4) 将增材制造得到的钛合金进行双重退火热处理。

5. 根据权利要求4所述的高温高强钛合金的增材制备方法,其特征在于,所述铝合金粉末的成分为,按质量百分比计,Mn:0.30-0.6,Zn:0.20-0.30,Cu:0.10-0.50,Si:0.10-0.5,Al余量。

6. 根据权利要求5所述的高温高强钛合金的增材制备方法,其特征在于,所述铝合金粉末是按照成分将各个元素放入球磨罐进行球磨以得到热机械固结冶金质量的预合金粉末。

7. 根据权利要求4所述的高温高强钛合金的增材制备方法,其特征在于,所述球磨和定向沉积时的氧分压低于40ppm。

8. 根据权利要求4所述的高温高强钛合金的增材制备方法,其特征在于,所述高能束增材制造方式定向沉积采用激光束,且激光功率选用1500W-1800W,扫描速度7-8mm/s,送粉速率选择70-80g/min,送气速率23-27L/min。

9. 根据权利要求4所述的高温高强钛合金的增材制备方法,其特征在于,所述双重退火热处理的参数为,990℃/1h/AC+750℃/2h/AC。

## 一种高温高强钛合金及其增材制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及激光增材制造钛合金的方法,尤其是涉及一种高强钛合金及其增材制备方法。

### 背景技术

[0002] 钛合金已经在航空航天、舰船、汽车、化工、医疗器械和体育用品等领域获得广泛应用。就钛合金的使用温度而言,目前的钛合金最高工作温度已经由最初的350℃提高至650℃。

[0003] TC11钛合金是一种 $\alpha+\beta$ 型钛合金,具体成分为Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si。TC11钛合金比强度高、热加工工艺性能良好,且耐腐蚀性强、热膨胀系数低、热导率低,在500℃下可以长时间使用。但是,随着航空发动机推重比和涡前温度的不断提高,发动机零件的工作条件变得更为复杂和苛刻,所处温度也越来越高,因此TC11钛合金在使用过程中面临着严重的高温氧化等问题。

[0004] 较高的铝含量虽然一定程度上可以提高钛合金的高温强度等性能,但是过高的铝含量在合金的成型过程中很容易产生偏析等问题,从而造成内部组织缺陷,在高温使用过程中成为裂纹和氧化等起始部位而造成零部件的整体失效,同时合金在锻造中极容易发生开裂而导致成品率低。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高温高强钛合金及其增材制备方法,利用增材制造技术同时实现材料制备和成形。

[0006] 第一,本发明提供一种高温高强钛合金,按质量百分比计,包括,80-88%Ti;8%-14.5%Al;2.8-3.8%Mo;0.8-2.0%Zr;0.2-0.5%Si;1.2-1.3%Mn;0.7-1%Zn;0.1-0.3%Cu。

[0007] 进一步优选的,Al含量为11-13%。

[0008] 进一步优选的,所述钛合金在500℃时的屈服强度为900MPa以上,延伸率20%以上,断面收缩率60%以上。

[0009] 第二,本发明还提供了上述技术方案所述的高温高强钛合金的高能束增材制备方法,包括以下步骤:

1) 准备TC11粉末和铝合金粉末,以使得上述粉末混合后配比满足所述高温高强钛合金的成分要求;

2) 将上述粉末在保护气氛下放入球磨仪中进行高能球磨混合;

3) 在保护气氛下,采用高能束增材制造方式定向沉积钛合金;

4) 将增材制造得到的钛合金进行双重退火热处理。

[0010] 进一步优选的,所述铝合金粉末的成分为,按质量百分比计,Mn:0.30-0.6,Zn:0.20-0.30,Cu:0.10-0.50,Si:0.10-0.5,Al余量。

[0011] 进一步优选的,所述铝合金粉末是按照成分将各个元素放入球磨罐进行球磨以得

到热机械固结冶金质量的预合金粉末。

[0012] 进一步优选的,所述球磨和定向沉积时的氧分压低于40ppm。

[0013] 进一步优选的,所述高能束增材制造方式定向沉积采用激光束或电子束,且功率选用1500W-1800W,扫描速度7-8mm/s,送粉速率选择70-80g/min,送气速率23-27L/min。

[0014] 进一步优选的,所述双重退火热处理的参数为,990℃/1h/AC+750℃/2h/AC。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

首先,本发明的高铝含量的高温高强钛合金,可通过激光、电弧或电子束等高能热源,而传统制备技术热输入不足,难以得到致密组织,且增材制造小熔池以及高冷却速率的特点也降低了元素的偏析,使得合金元素分配均匀,整个制备过程在保护气氛环境下进行。本发明制备方式一方面保证了制备的高自由度、低成本、低周期以及便捷性,同时,确保了试样内杂质含量很低。确保合金在高温下的高强度与一定的塑韧性。

[0016] 第二,本发明是一种 $\alpha$ - $\beta$ 型钛合金耐热钛合金,通过 $\alpha$ - $\beta$ 区的热变形和热处理,该合金的最高长期工作温度至少为500℃,具体是以TC11为基础,进一步提高Al含量,提高 $\alpha$ 相稳定性,获得更优的高温性能。

[0017] 第三,本发明配粉过程中,先通过特定的球磨工艺获得了热机械固结冶金质量的自制铝合金预合金粉末,而后再将自制铝合金预合金粉末与TC11进行混粉,从而保证了混粉的均匀性,最大程度避免了冶金过程中合金元素的偏析,保证了合金的性能。

[0018] 第四,本发明优化了高能束增材制造和后续热处理的工艺参数,使之与本发明的合金设计匹配,获得了优异的高温性能。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明实施例的钛合金的显微组织照片。

[0020] 图2为比较例的钛合金的显微组织照片。

## 具体实施方式

[0021] 以下将结合本发明实施例中的附图对本发明实施例中的技术方案进行描述。

[0022] 本发明首先提出了一种提出了一种以TC11钛合金为基础开发的新型高温高强钛合金。TC11钛合金的名义成分为Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si(具体成分如下表1所示),是一种 $\alpha$ - $\beta$ 型钛合金耐热钛合金,通过 $\alpha$ - $\beta$ 区的热变形和热处理,该合金的最高长期工作温度达到500℃以上。以TC11为基础,进一步提高Al含量,提高 $\alpha$ 相稳定性,获得更优的高温性能。

[0023] 表1 TC11钛合金的化学成分

| 元素       | Al      | Mo      | Zr      | Si        | Fe    | C     | N     | H      | O     | Ti |
|----------|---------|---------|---------|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|----|
| 含量(wt.%) | 5.8~7.0 | 2.8~3.8 | 0.8~2.0 | 0.20~0.35 | ≤0.25 | ≤0.08 | ≤0.05 | ≤0.012 | ≤0.15 | 余量 |

传统钛合金成分设计时以铝当量为准,铝当量计算方法如式 1-1 所示。一方面通过提高铝当量加强  $\alpha$  相稳定性和固溶强化效果,以提升合金使用温度和高温性能,另一方面避免铝当量超过上限(一般小于12),以免发生韧脆转变:

$$Al_{eq} = wt.\%Al + 1/3wt.\%Sn + 1/6wt.\%Zr + 10wt.\%O \quad (1-1)$$

从铝当量计算公式可以看出 Al 和 Sn 元素对铝当量贡献最大。这两种  $\alpha$  稳定元素在  $\alpha$  相中溶解度较大,进而固溶强化效果较好,而且能促进  $\alpha \rightarrow \alpha_2$  有序化转变,提高

合金高温性能,但负面影响是经过长期热暴露后会引引起合金塑性降低,发生韧脆转变。对比这两种元素,Sn 元素强化效果小于Al元素,可代替Al元素进行补充强化,这样能缓解 Al 浓度过高带来热稳定性的损失。中性元素Zr与Ti基体无限互溶,通过置换Ti原子进行固溶强化,同时还可有助于硅化物的沉淀析出,提升蠕变性能。除此了上述主干元素以外,合金中还添加少量 Mo等  $\beta$  稳定元素,以改善合金的热加工性能,并提升合金的热稳定性。这种设计思路还被推广到Ti-Al 基合金的研制。另外,Si 元素是高温钛合金中必不可少的微量元素,合金中添加的 Si 元素通过固溶强化和沉淀强化作用可以显著提升合金的高温性能。

[0024] 然而,Al含量很高的钛合金,锻造容易开裂,所以本发明采用混粉的方法,以TC11粉末与一种新型自制铝合金粉末(自制的目的一方面是获得设计成分的钛合金、另一方面也是为了使得合金成分混合更充分均匀避免后续发生偏析)进行混粉,然后利用激光增材制造技术进行制备,自制新型铝合金粉末成分如下表2所示。

[0025] 表2自制中间铝合金的化学成分

| 元素        | Mn       | Zn        | Cu        | Si       | Al |
|-----------|----------|-----------|-----------|----------|----|
| 含量 (wt.%) | 0.30~0.6 | 0.20~0.30 | 0.10~0.50 | 0.10~0.5 | 余量 |

这种自制铝合金粉末制备虽然可以先通过激光熔炼制得预合金,然后利用球磨机或气体雾化技术得到预合金粉,但此种方法制备比较困难且成本很高;本发明优选按照表2中各元素的含量比例在球磨罐中放入纯粉进行球磨以得到热机械固结冶金质量的预合金粉,然后再利用球磨机将自制铝合金粉末与TC11进行球磨混粉。

[0026] 实施步骤

1)将自制铝合金粉末按质量比1.1wt.%-8wt.%加入到TC11合金粉末或碎屑中,得到500g混合合金粉末并将其放入球磨罐中,加入500 g尺寸不等的 440C 耐磨钢球,充入氩气并密封罐体,使整个球磨过程在无氧环境下进行,避免球磨时产生的新鲜表面被快速氧化。使高能球磨机,先使用 250 转/分钟预混30 min,确保合金粉末混合均匀,再使用600转/分钟进行高能球磨50h。高能球磨时,对罐体进行风冷,同时,每球磨2.5h,暂停 15 min,以防止粉体过热,影响细化晶粒。球磨完成后,将球磨粉用 100 目筛网筛分获得0-100 目的粉末,以保证热机械固结的冶金质量。其中,自制铝合金粉末也采用上述相同的球磨工艺,不再赘述。

[0027] 2)在整个沉积过程开始前,要对成型仓内进行抽气处理,成型仓中气体的氧含量要为低于40 ppm。

[0028] 3)激光束和送粉管同步在基板(基板优选TC11钛合金板,如果考虑成本也可以使用钢板)上摆动前进(如蛇形扫描),通过激光束的热量熔化粉末形成多层相互融合的焊缝,并最终形成所需的钛合金块。

[0029] 4)激光成型的主要工艺参数为:激光功率1500-1800W,过低,会使熔池过小,过高,熔池过大,会使表面凹陷;扫描速度7-8mm/s,不易过快;送粉速度70-80g/min,过快会使熔池快速填满并溢出,过慢则会使熔池来不及被填满形成凹陷。

[0030] 5)沉积后进行双重退火热处理,热处理制度为:990°C/1h/AC+750°C/2h/AC,如此,在高温退火后,可保留部分亚稳定相,再经过低温退火时可以充分分解,即,使 $\beta$ 相充分分解,引起强化效应,可以改善 $\alpha$ 钛合金、近 $\alpha$ 型钛合金以及 $\alpha+\beta$ 钛合金的塑性、断裂韧性和组织

稳定性。

[0031] 实施例1

1) 分别将TC11粉末(400g)和自制铝合金粉末(100g,成分如表3所示)放入球磨罐中,加入500 g尺寸不等的 440C 耐磨钢球,充入氩气并密封罐体,使整个球磨过程在无氧环境下进行,避免球磨时产生的新鲜表面被快速氧化。使高能球磨机,先使用 250 转/分钟预混30 min,确保合金粉末混合均匀,再使用 600转/分钟进行高能球磨50h。高能球磨时,对罐体进行风冷,同时,每球磨2.5h,暂停 15 min,以防止粉体过热,影响细化晶粒。球磨完成后,将球磨粉用 100 目筛网筛分获得0-100 目的粉末,以保证热机械固结的冶金质量;后将自制铝合金粉末按质量比7wt.%放入三维混合机与TC11合金粉末进行充分混合,得到500g混合粉末。

[0032] 表3自制铝合金成分

| 元素        | Mn   | Zn   | Cu   | Si   | Al |
|-----------|------|------|------|------|----|
| 含量 (wt.%) | 0.30 | 0.20 | 0.15 | 0.10 | 余量 |

2) 在整个沉积过程开始前,要对成型仓内进行抽气处理,大气中的氧含量要为低于40 ppm。

[0033] 3) 激光束和送粉管同步在TC11基板上摆动前进,通过激光束的热量熔化粉末形成多层相互融合的焊缝,并最终形成所需的钛合金块,尺寸为:80mm×80mm×50mm。

[0034] 4) 激光成型的主要工艺参数为激光功率1800W、扫描速度8mm/s和送粉速度80g/min,送气速率25L/min。

[0035] 5) 为提高其韧性,将得到的块状试样进行双重退火热处理,热处理制度为:990℃/1h/AC+750℃/2h/AC。

[0036] 从图1可以看出热处理后新型高温高强钛合金组织为网篮组织,并伴有部分初生 $\alpha$ 相,组织致密无缺陷。

[0037] 表4为实施例1在500℃时测试的力学性能参数,可以看出新型高温高强钛合金在500℃时的强度和韧性均远优于TC11锻件。

[0038] 表4新型钛合金500℃的拉伸性能

| 试样      | $R_m$ /Mpa | A/%   | Z/%   |
|---------|------------|-------|-------|
| 新型钛合金   | 927.6      | 20.76 | 64.32 |
| TC11锻件  | 773        | 17.3  | 53.6  |
| TC11增材件 | 792        | 18.2  | 55.8  |

比较例1:

比较例1中,与实施例1主要不同在于自制铝合金粉的添加量为10%,如图2所示,显微组织中明显看到有脆性相析出。

[0039] 比较例2:

比较例2中,与实施例1主要不同在于自制铝合金粉的添加量为0.6%,测得其钛合金的性能参数如下表5所示,可以看到其与TC11锻件相比性能没有任何优势。

[0040] 表5新型钛合金500℃的拉伸性能

| 试样    | $R_m$ /Mpa | A/%  | Z/%  |
|-------|------------|------|------|
| 新型钛合金 | 775        | 16.8 | 54.2 |

|        |     |      |      |
|--------|-----|------|------|
| TC11锻件 | 773 | 17.3 | 53.6 |
|--------|-----|------|------|

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。

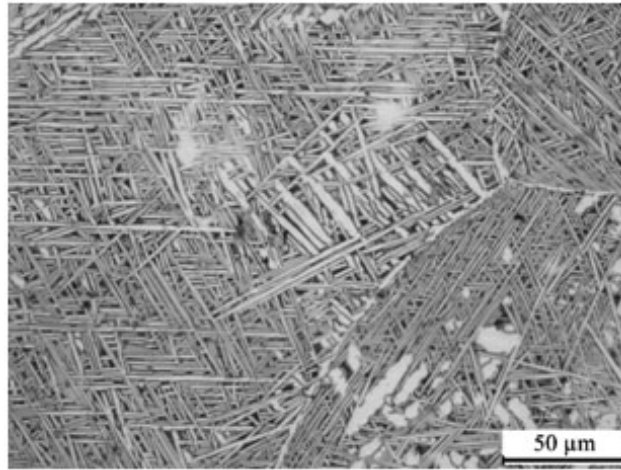


图1

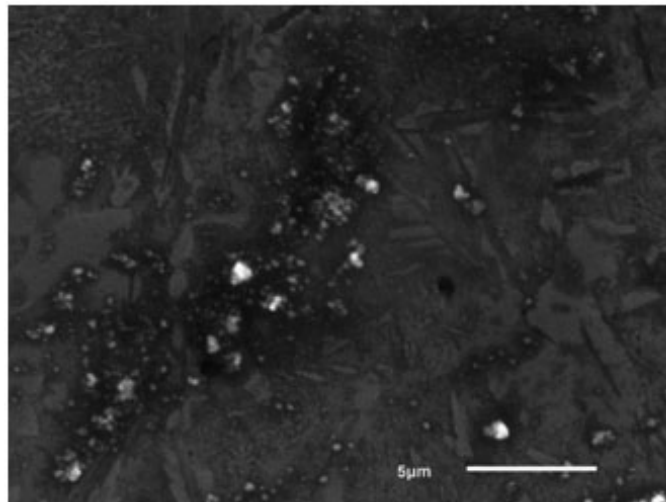


图2