



(21) 申请号 202111542459.0

C22C 1/10 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.14

B22F 3/04 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C22C 14/00 (2006.01)

申请公布号 CN 114250379 A

C22C 32/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.29

(56) 对比文件

(73) 专利权人 北京科技大学

CN 113373335 A, 2021.09.10

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

CN 109554567 A, 2019.04.02

专利权人 北京科技大学顺德研究生院

CN 110791682 A, 2020.02.14

(72) 发明人 杨芳 郭丽丽 郭志猛 陈存广

US 5137565 A, 1992.08.11

隋延力 杨松 李延丽 李泽北

US 2003145685 A1, 2003.08.07

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

审查员 余守江

责任公司 11237

专利代理师 张仲波

(51) Int. Cl.

C22C 1/05 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法

(57) 摘要

一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,属于粉末冶金领域。本发明将钛粉、增强体X和粘结剂M按照一定的比例混合均匀,经压制成形后,采用氮气烧结和高温烧结二步烧结工艺,得到高性能原位颗粒强化金属基复合材料。本发明中,利用钛粉与氮气、C、B或 B_4C 间的原位反应,生成细小均匀的TiC、TiB、TiN或Ti(C,N)强化相颗粒。同时,Fe、Ni、Co作为粘结剂增加强化相与粘结相之间的湿润性,实现强化颗粒与金属基体的冶金结合,从而使金属基复合材料的韧性提高,并实现全致密,消除残余孔隙。通过粉末冶金工艺制备金属基复合材料,可以实现原位颗粒强化,且工艺简单、原料利用率高、材料形状复杂多变、生产效率高,适合大规模工业化生产。

1. 一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,其特征在于,采用粉末冶金技术,通过二步烧结工艺制备金属基复合材料,具体制备步骤如下:

(1) 将钛粉与增强体X、粘结剂M按照一定的比例进行称量,随后装入混料罐中进行混料,混合1-4h后,获得均匀的混合粉末;

(2) 将步骤(1)中所述的混合粉末装入冷等静压包套中并振实,随后将冷等包套严格密封,在200-400MPa下进行冷等静压成形,保压时间为30-120s,获得压坯试样;

(3) 初次烧结,将步骤(2)中所述压坯试样放入烧结炉中进行氮气烧结,获得钛基烧结坯;

(4) 高温烧结,将步骤(3)中所述钛基烧结坯在烧结炉中进行高温烧结,最终获得高性能原位颗粒强化金属基复合材料;

步骤(1)中所述的钛粉为市售的不规则纯钛粉,粉末粒径 $\leq 100\mu\text{m}$,氧含量 $< 0.2\text{wt.}\%$;

步骤(1)中所述的增强体X为市售C、B或 B_4C 粉末中的一种或多种,粉末粒径 $\leq 10\mu\text{m}$,纯度 $> 99.9\%$;

步骤(1)中所述的粘结剂M为市售铁粉、镍粉或钴粉,粉末粒径 $\leq 150\mu\text{m}$,纯度 $> 99.9\%$;

步骤(1)中所述的混合粉末中增强体X含量为2~10wt.%,粘结剂M含量为15~40wt.%,余量为钛粉;

步骤(3)中所述初次烧结温度1100~1250 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为2~4h,钛基烧结坯的致密度 $\geq 70\%$;

步骤(4)中所述的高温烧结,烧结温度为1300~1500 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为2~4h,烧结气氛为氮气、氩气或真空,其中真空度为 10^{-2} -10Pa。

2. 根据权利要求1所述的一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述的原位颗粒强化金属基复合材料中硬质相的颗粒尺寸为0.1~5 μm 。

一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金领域,提供了一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着现代制造产业的迅猛发展,金属基复合材料已经成为必不可少的新型材料。金属基复合材料中金属基作为基体,TiB、TiB₂、Ti(C,N)、B₄C、TiN和Si₃N₄等陶瓷颗粒作为强化相。其中TiN、TiC、TiB和Ti(C,N)等陶瓷颗粒,具有熔点高、硬度大、耐腐蚀和抗氧化性能好等优点,并具有良好的导热性、导电性和化学稳定性,适用于刀具、模具制造和航空航天等许多领域。一般通过高温固溶法、高温氮化法、溶胶凝胶法、氨解法、高温自蔓延反应法、高能球磨法及原位合成法制备TiN、TiC、TiB和Ti(C,N)陶瓷颗粒,其中原位合成法能够有效解决增强体材料与基体之间的界面反应,进而提高材料的硬度、强度、耐磨性、抗蠕变性及高循环抗疲劳性等,同时能够保持增强体表面无污染,但在制备过程中,仍存在熔点高,需使用高烧结温度来提供烧结驱动力,导致出现晶粒粗大、组织不均匀、烧结不致密或成分偏析等问题。

[0003] 粉末冶金工艺将金属及增强体粉末经过混粉、成形及烧结制得金属基复合材料,通过粉末烧结工艺,能够使增强体与基体颗粒发生聚集、粘结形成粘结面,使颗粒间的间隙尺寸和数量均大幅度减少,从而实现金属基复合材料的致密化。同时,不同的粉末冶金工艺为制备不同强化方式及不同性能的金属基材料提供了良好的前提,具有生产成本低、材料形状复杂多变、生产效率高及生产工艺简单等优势。采用粉末冶金工艺,如何获得一种全致密且原位颗粒强化的金属基复合材料具有十分重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出了一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法。该方法选用钛粉为基体粉末,与增强体X和粘结剂M按照一定的比例混合均匀压制成形后,经过二步烧结后,得到高性能原位颗粒强化金属基复合材料。一方面,初步烧结是在烧结温度为1100~1250℃的氮气烧结过程中,钛粉会与氮气发生氮化反应,生成TiN强化颗粒,并且利用钛粉的烧结活性可实现坯体的初步烧结收缩;同时,增强体C、B或B₄C颗粒在氮气气氛下会与钛粉原位生成TiC、TiB、Ti(C,N)强化相颗粒,提高材料的力学性能;另一方面,在烧结温度为1300~1500℃的高温烧结过程中,粘结剂Fe、Ni、Co可以增加强化相与粘结相之间的湿润性,实现强化颗粒与金属基体的冶金结合,并阻碍了强化相的聚集长大,使强化相分布的更加均匀,从而使金属基复合材料的韧性提高,并实现全致密,消除残余孔隙。此外,通过粉末冶金工艺制备金属基复合材料,可以实现原位颗粒强化,且工艺简单、原料利用率高、材料形状复杂多变、生产效率高,适合大规模工业化生产。

[0005] 为了获得上述的一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,其特征在于,采用粉末冶金技术,通过二步烧结工艺制备金属基复合材料,具体制备步骤如下:

[0006] (1) 将钛粉与增强体X、粘结剂M按照一定的比例进行称量,随后装入混料罐中进行混料,混合1-4h后,获得均匀的混合粉末;

[0007] (2) 将步骤(1)中所述的混合粉末装入冷等静压包套中并振实,随后将冷等包套严格密封,在200-400MPa下进行冷等静压成形,保压时间为30-120s,获得压坯试样;

[0008] (3) 初步烧结,将步骤(2)中所述压坯试样放入烧结炉中进行氮气烧结,烧结温度1100~1250℃,保温时间为2~4h,获得钛基烧结坯。

[0009] (4) 高温烧结,将步骤(3)中所述钛基烧结坯在烧结炉中进行高温烧结,最终获得高性能原位颗粒强化金属基复合材料。

[0010] 进一步地,步骤(1)中所述的钛粉为市售的不规则纯钛粉,粉末粒径 $\leq 100\mu\text{m}$,氧含量 $< 0.2\text{wt.}\%$ 。

[0011] 进一步地,步骤(1)中所述的增强体X为市售C、B或 B_4C 粉末中的一种多多种,粉末粒径 $\leq 10\mu\text{m}$,纯度 $> 99.9\%$ 。

[0012] 进一步地,步骤(1)中所述的粘结剂M为市售铁粉、镍粉或钴粉,粉末粒径 $\leq 150\mu\text{m}$,纯度 $> 99.9\%$ 。

[0013] 进一步地,步骤(1)中所述的混合粉末中增强体X含量为2~10wt.%,粘结剂M含量为15~40wt.%,余量为钛粉。

[0014] 进一步地,步骤(3)中所述烧结温度1100~1250℃,保温时间为2~4h,钛基烧结坯的致密度 $\geq 70\%$ 。

[0015] 进一步地,步骤(4)中所述的高温烧结所述的高温烧结,烧结温度为1300~1500℃,保温时间为2~4h,烧结气氛为氮气、氩气或真空,其中真空度为 10^{-2} -10Pa。

[0016] 进一步地,步骤(4)中所述的原位颗粒强化金属基复合材料中硬质相的颗粒尺寸为0.1~5 μm 。

[0017] 本发明的技术关键点在于:(1)采用二次烧结工艺。在氮气烧结过程中,增强体C、B或 B_4C 颗粒会与钛粉发生反应,原位生成细小均匀的TiC、TiB、TiN、Ti(C,N)强化相颗粒,使得颗粒间的间隙尺寸和数量不断减少,大幅度提高材料的强度和硬度。(2)利用钛粉与氮气间的相互反应,提出使用氮气烧结,不仅可以使钛粉全部氮化,原位生成细小均匀的TiN强化颗粒,还利用钛粉的烧结活性,实现生坯的初步烧结,到达部分收缩的目的,获得部分烧结的颗粒强化金属基复合材料。(3)在1300~1500℃高温烧结过程中,熔融状态的Fe、Ni、Co可以增加强化相与粘结相之间的湿润性,可以细化硬质相的晶粒,使材料冶金结合提高;同时,材料的硬度和韧性也随之提高,并实现材料的全致密。(4)为了匹配氮气烧结过程中,原位生成的TiN或Ti(C,N)颗粒占比,原料粉中钛粉、增强体X和粘结剂M的重量百分比是经过大量实验验证获得的,并同时与氮气烧结温度及烧结致密度相匹配。

[0018] 本发明的优点:

[0019] 1、该方法不仅适用于冷等静压成形制备金属基复合材料,还适用于采用凝胶注模成形和注射成形制备复杂形状金属基复合材料,具有普适性。

[0020] 2、通过粉末冶金方法将增强体C、B或 B_4C 颗粒引入钛粉基体中,原位生成TiC、TiB、TiN、Ti(C,N)强化相颗粒,分布细小均匀,有效提高金属基复合材料的力学性能。

[0021] 3、Fe、Ni、Co在高温烧结过程中可以增加强化相与粘结相之间的湿润性,实现材料冶金结合,使金属基复合材料具有高强度、高硬度,并可实现全致密。

[0022] 4、该方法制备原位颗粒强化金属基复合材料,能够解决传统外加法所出现的外加增强体被污染、浸润性差及严重的界面反应等问题。

[0023] 5、粉末冶金方法可以实现复杂形状的零件制备,设计更为自由灵活,同时,还易控制增强体的含量及分布,可近净成形。

具体实施方式

[0024] 实施例1:

[0025] 一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,具体制备步骤如下:

[0026] (1) 将55wt.%钛粉、10wt.%碳粉、35wt.%铁粉按照比例进行称量,随后装入混料罐中进行混料,混合2h后,获得均匀的混合粉末;

[0027] (2) 将步骤(1)中所述的混合粉末装入冷等静压包套中并振实,随后将冷等包套严格密封,在200MPa下进行冷等静压成形,保压时间为120s,获得压坯试样;

[0028] (3) 将步骤(2)中所述压坯试样放入烧结炉中进行氮气烧结,烧结温度1250℃,保温时间为2h,获得钛基烧结坯。

[0029] (4) 将步骤(3)中所述钛基烧结坯在真空烧结炉中进行真空烧结,烧结温度为1350℃,真空度为 10^{-2} Pa,保温时间4h,最终获得高性能原位TiC/Ti(C,N)颗粒强化金属基复合材料。

[0030] 实施例2:

[0031] 一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,具体制备步骤如下:

[0032] (1) 将75wt.%钛粉、5wt.%硼粉、20wt.%镍粉按照比例进行称量,随后装入混料罐中进行混料,混合2h后,获得均匀的混合粉末;

[0033] (2) 将步骤(1)中所述的混合粉末装入冷等静压包套中并振实,随后将冷等包套严格密封,在300MPa下进行冷等静压成形,保压时间为100s,获得压坯试样;

[0034] (3) 将步骤(2)中所述压坯试样放入烧结炉中进行氮气烧结,烧结温度1200℃,保温时间3h,获得钛基烧结坯。

[0035] (4) 将步骤(3)中所述钛基烧结坯在管式炉中进行氮气烧结,烧结温度为1450℃,保温时间为3h,最终获得高性能原位TiN/TiB颗粒强化金属基复合材料。

[0036] 实施例3:

[0037] 一种原位颗粒强化金属基复合材料的制备方法,具体制备步骤如下:

[0038] (1) 将70wt.%钛粉、10wt.% B_4C 粉、20wt.%钴粉按照比例进行称量,随后装入混料罐中进行混料,混合2h后,获得均匀的混合粉末

[0039] (2) 将步骤(1)中所述的混合粉末装入冷等静压包套中并振实,随后将冷等包套严格密封,在400MPa下进行冷等静压成形,保压时间为120s,获得压坯试样;

[0040] (3) 将步骤(2)中所述压坯试样放入烧结炉中进行氮气烧结,烧结温度1100℃,保温时间2h,获得钛基烧结坯。

[0041] (4) 将步骤(3)中所述钛基烧结坯在管式炉中进行氩气烧结,烧结温度为1500℃,保温时间为4h,最终获得高性能原位TiB/Ti(C,N)/TiN颗粒强化金属基复合材料。