

(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
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/094969 A1

(51) 国际专利分类号:
C22C 38/02 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) *C23C 24/10* (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/083107

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 4 日 (04.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611052058.6 2016 年 11 月 24 日 (24.11.2016) CN

(71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 蒋玮 (JIANG, Wan); 中国辽宁省大连甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。

蒋险峰 (JIANG, Xianfeng); 中国辽宁省大连甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。
李银银 (LI, Yinyin); 中国辽宁省大连甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: MICRO-NANO COMPOSITE POWDER DEDICATED TO LASER REPAIRING FOR MICRO-CRACKS ON STAINLESS STEEL SURFACE

(54) 发明名称: 一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末

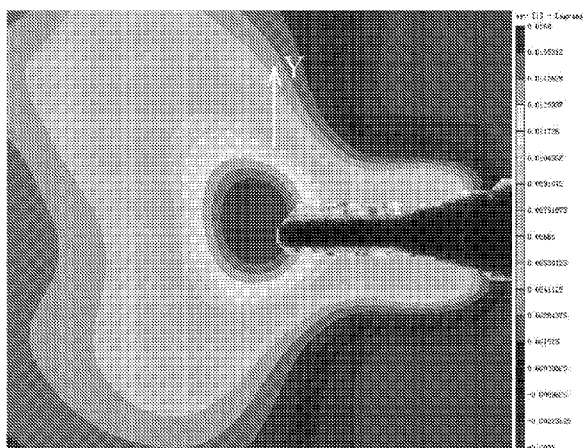


图 1

(57) Abstract: A micro-nano composite powder dedicated to laser repairing for micro-cracks on a stainless steel surface, comprises components in percentage by weight: 3-7% of nano WC; 0.5-2% of nano Al₂O₃; and micron-sized stainless steel powder as balance. The micro-nano powder is sufficiently mixed by means of mechanical milling and is further evenly mixed by means of blending by using absolute ethyl alcohol; and the stainless steel powder comprises components in percentage by weight: 0.08% of C, 0.5% of Si, 1.46% of Mn, 0.03% of P, 0.005% of S, 19% of Cr, 9.5% of Ni, 0.5% of Mo, and Fe as balance.

(57) 摘要: 一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末, 包括重量百分比为 3%-7% 的纳米 WC, 0.5%-2% 的纳米 Al₂O₃, 余量为微米级的不锈钢粉末, 微纳米粉末通过机械球磨充分混合, 然后利用无水乙醇调和后进一步混合均匀; 不锈钢粉末包含重量百分比为 0.08% 的 C, 0.5% 的 Si, 1.46% 的 Mn, 0.03% 的 P, 0.005% 的 S, 19% 的 Cr, 9.5% 的 Ni, 0.5% 的 Mo, 余量为 Fe。

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))。

一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末

[1] 技术领域

[2] 本发明属于激光修复技术领域，特别是指一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末。

[3] 背景技术

[4] 由于不锈钢高强度和优异力学性能的特点，其被广泛的用于生产各种设备和部件。然而，在制造或工件服役的过程中，微裂纹将不可避免地产生，而且微裂纹是结构部件失效的主要原因之一。裂纹的萌生和扩展降低了工件的使用寿命，甚至可能带来不可预知的灾难性风险。如果将失效的工件直接废弃，这将造成巨大的经济损失和资源浪费，相比之下，修复是最经济和环保的方式。

[5] 通常，铁基、镍基和钴基粉末主要用于激光修复钢或类似其他的材料。但是传统的复合粉末在修复的过程中也有出现一些缺陷，比如修复层中出现孔隙和裂缝等等。甚至修复层和基体的结合面融合性差导致出现缝隙，为裂纹的扩展提供了一个方便的路径。目前，没有专用于激光修复的金属粉末使修复层表现出令人满意的致密化程度，也没有专用于激光修复的金属粉末来提高断裂性能，尤其是对不锈钢零件。

[6] 因此，我们有必要提供一种复合粉末用于激光修复不锈钢的表面上的微裂纹，以实现修复层与基体结合紧密，提高修复层中致密化程度，达到高强度、强韧性，改善其断裂性能。

[7] 发明内容

[8] 为了克服上述激光修复过程中的缺陷，本发明的目的是提供一种微纳米复合粉末，用于激光修复不锈钢表面微裂纹，得到无裂纹的修复层，修复层具有优越的强度和断裂性能；本发明的另一个目的是获得冶金结合的界面和含有细小晶粒的修复层。

[9] 为了达到上述目的，本发明的技术方案为：

- [10] 一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，所述的复合粉末包括重量百分比为 3%-7% 的纳米 WC，0.5%-2% 的纳米 Al_2O_3 ，0.2%-0.8% 的微米级 V 粉末，余量为微米级的不锈钢粉末；所述的不锈钢粉末包含重量百分比为 0.08% 的 C，0.5% 的 Si，1.46% 的 Mn，0.03% 的 P，0.005% 的 S，19% 的 Cr，9.5% 的 Ni，0.5% 的 Mo，余量为 Fe。
- [11] 所述纳米 WC 粉末和纳米 Al_2O_3 粉末为近乎完美的球形粒子， Al_2O_3 粉末、纳米 WC 粉末、V 粉末和不锈钢粉末通过机械球磨充分混合，然后利用无水乙醇调和后进一步混合均匀。所述的 WC 纳米粉末，粉末颗粒的粒径为 50-80nm，纯度为 99.99 %；所述的不锈钢粉末颗粒的粒径为 30-50 μm ，纯度为 99.9 %，不锈钢粉末具有与基体融合性好，性能优于基体的特性；所述的 V 粉末粒径为 20-50 μm ，纯度为 99.9 %；所述的纳米 Al_2O_3 粉末颗粒的粒径为 30-50nm，纯度为 99.99 %。
- [12] 纳米 WC 粉末在激光修复的过程中，由于激光束的高能量会熔解一部分。未熔解的纳米 WC 作为强化颗粒存在于修复层中，起着填充和桥联的作用，同时阻碍其中晶粒的长大，最终形成均匀细小的晶粒，提高了组织的致密化程度。分解的纳米 WC 颗粒，与其它元素结合，不仅净化了晶界，还会形成各种碳化物，起到固溶强化的作用。
- [13] 激光修复试件后，形状近似球形的纳米 Al_2O_3 粒子弥散分布在微细晶粒之间，均匀地分布在修复层中，起到了弥散强化的作用。同时细小的纳米 Al_2O_3 颗粒的添加也提高了成核浓度，加快了激光修复层中晶粒细化和组织致密化的进程。细小晶粒使单位体积内有更多的晶界总面积，有助于提高材料的力学性能。另外纳米 Al_2O_3 颗粒能抑制修复层中裂纹的形成。
- [14] V 粉末在激光修复的过程中主要充当活化剂的作用，还可以一定程度的细化组织晶粒。不锈钢粉末成分与基体材料成分相似，增加修复层与基体的亲和性，提高修复层与基体冶金结合的强度，使该复合粉末在不锈钢表面微小裂纹处充分均匀融合。
- [15] 本发明相比现有技术具有如下优点：
- [16] 本发明提出的上述成分的复合粉末，特别适用于有高强韧性要求的不锈钢零件

表面微小裂纹的激光修复。利用此复合粉末进行激光修复时，在无需预热和后续热处理的条件下即可获得无裂纹的激光修复涂层，修复了零件中的微小裂纹。激光修复后，复合粉末可与基材充分融合，修复层和基体的界面发生冶金结合，无裂纹、无夹杂；同时修复层中获得了均匀细小的晶粒组织，各成分均匀分布，提高了修复层的致密性。另外，经过激光修复后，材料的断裂性能得到提高。

[17] 附图说明

[18] 图 1 为激光修复不锈钢试件裂纹尖端处 Y 方向应变值 e_{yy} 分布云图；

[19] 图 2 为未修复不锈钢试件裂纹尖端处 Y 方向应变值 e_{yy} 分布云图；

[20] 图 3 为不锈钢激光修复层与基体的界面图；

[21] 图 4 为不锈钢激光修复层中的晶粒图。

[22] 具体实施方式

[23] 下面通过具体实例对本发明作进一步的详细描述，本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[24] 实施例 1：按重量百分比计，包含 5% 的纳米 WC（50-80nm），1% 的纳米 Al_2O_3 （30-50nm），0.5% 的 V 粉末（20-50 μm ），余量为微米级的不锈钢粉末（30-50 μm ）。其中不锈钢粉末中，含有 0.08% 的 C，0.5% 的 Si，1.46% 的 Mn，0.03% 的 P，0.005% 的 S，19% 的 Cr，9.5% 的 Ni，0.5% 的 Mo，余量为 Fe。采用上述配方，将各种粉末通过机械球磨充分混合，然后利用无水乙醇调和后进一步混合均匀。

[25] 在激光修复工艺前，对复合粉末进行温度为 150℃、时间为 2h 的干燥处理；利用 400-2000 号的砂纸依次对待修复区域进行打磨，接着用无水乙醇清洗，然后烘干；将配比的复合粉末均匀预置在基体不锈钢待修复的表面微小裂纹处，预置厚度控制在 0.8-1.2mm，保证表面平整、孔隙率低；采用激光技术，修复不锈钢基体表面微小裂纹，工艺参数为：激光功率 1.5-3KW，激光修复时间为 1-2s，光斑直径 3.0-5.0mm，离焦量为 220-240mm。

[26] 经过激光修复后，各个载荷下紧凑拉伸试样的断裂参量 COD 均有所减小，其

中 20kN 的载荷下，激光修复试件与未修复试件裂纹尖端处 Y 方向应变值 e_{yy} 由数字图像相关软件测得结果分别如图 1 和图 2 所示，由图可知激光修复试件裂纹尖端处 Y 方向应变值 e_{yy} 比未修复试件裂纹尖端处 Y 方向应变值 e_{yy} 要小。经过数字图像相关分析软件 VIC-2D 的计算，试件的断裂参量 COD 减小 21.9%，表明修复后试件的断裂性能有所提高。另外，基体与预置在裂纹尖端的复合粉末呈现冶金结合，如图 3 所示，结合区无裂纹、气孔等缺陷；同时如图 4 所示，裂纹尖端修复层的晶粒得到细化，组织的致密性得到显著地提高。

[27] 实施例 2：按重量百分比计，包含 3% 的纳米 WC（50-80nm），2% 的纳米 Al_2O_3 （30-50nm），0.8% 的 V 粉末（20-50 μm ），余量为微米级的不锈钢粉末（30-50 μm ）。其中不锈钢粉末中，含有 0.08% 的 C，0.5% 的 Si，1.46% 的 Mn，0.03% 的 P，0.005% 的 S，19% 的 Cr，9.5% 的 Ni，0.5% 的 Mo，余量为 Fe。采用上述配方，将各种粉末通过机械球磨充分混合，然后利用无水乙醇调和后进一步混合均匀。激光修复裂纹方法同实施例 1。修复后界面呈现冶金结合；修复层中的晶粒得到细化，组织的致密性得到提高；在 20kN 的载荷下，试件的断裂参量 COD 减小 19.3%，断裂性能提高。

[28] 实施例 3：按重量百分比计，包含 7% 的纳米 WC（50-80nm），0.5% 的纳米 Al_2O_3 （30-50nm），0.2% 的 V 粉末（20-50 μm ）余量为微米级的不锈钢粉末（30-50 μm ）。其中不锈钢粉末中，含有 0.08% 的 C，0.5% 的 Si，1.46% 的 Mn，0.03% 的 P，0.005% 的 S，19% 的 Cr，9.5% 的 Ni，0.5% 的 Mo，余量为 Fe。采用上述配方，将各种粉末通过机械球磨充分混合，然后利用无水乙醇调和后进一步混合均匀。激光修复裂纹方法同实施例 1。修复后界面呈现冶金结合；修复层中的晶粒得到细化，组织的致密性得到提高；在 20kN 的载荷下，试件的断裂参量 COD 减小 18.6%，断裂性能提高。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的复合粉末包括重量百分比为 3%-7% 的纳米 WC，0.5%-2% 的纳米 Al_2O_3 ，0.2%-0.8% 的微米级 V 粉末，余量为微米级的不锈钢粉末，微纳米粉末通过机械球磨充分混合，然后利用无水乙醇调和后进一步混合均匀；所述的不锈钢粉末包含重量百分比为 0.08% 的 C，0.5% 的 Si，1.46% 的 Mn，0.03% 的 P，0.005% 的 S，19% 的 Cr，9.5% 的 Ni，0.5% 的 Mo，余量为 Fe。
- [权利要求 2] 根据权利要求 1 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的纳米 WC 粉末颗粒的粒径为 50-80nm，纯度为 99.99 %。
- [权利要求 3] 根据权利要求 1 或 2 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的纳米 Al_2O_3 粉末颗粒的粒径为 30-50nm，纯度为 99.99 %。
- [权利要求 4] 根据权利要求 1 或 2 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的不锈钢粉末颗粒的粒径为 30-50 μm ，纯度为 99.9 %。
- [权利要求 5] 根据权利要求 3 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的不锈钢粉末颗粒的粒径为 30-50 μm ，纯度为 99.9 %。
- [权利要求 6] 根据权利要求 1 或 2 或 5 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的 V 粉末的粒径为 20-50 μm ，纯度为 99.9 %。
- [权利要求 7] 根据权利要求 3 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的 V 粉末的粒径为 20-50 μm ，纯度为 99.9 %。
- [权利要求 8] 根据权利要求 4 所述的一种专用于激光修复不锈钢表面微小裂纹

的微纳米复合粉末，其特征在于，所述的 V 粉末的粒径为 20-50 μm ，纯度为 99.9 %。

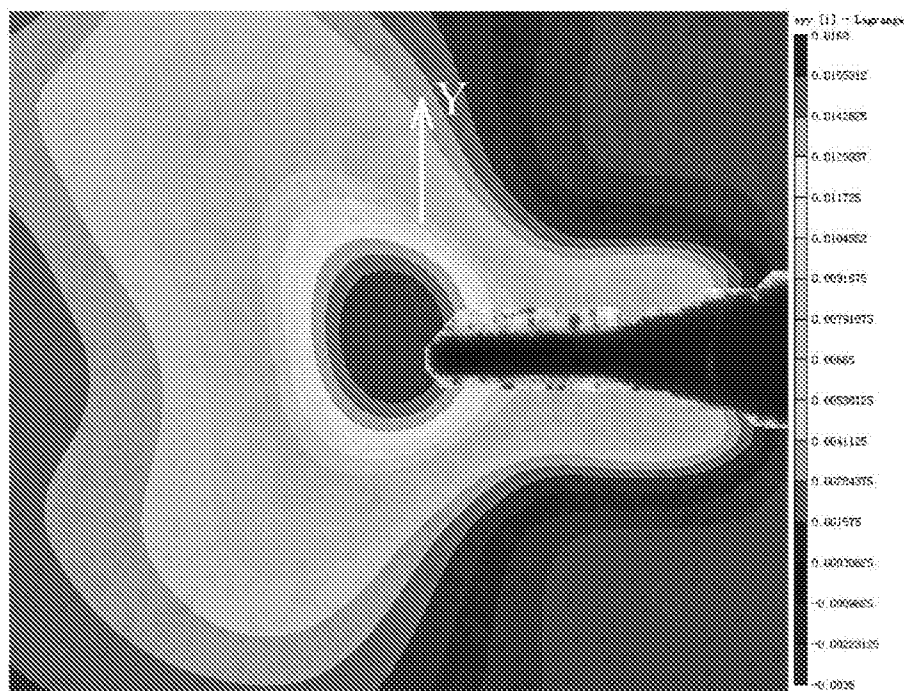


图 1

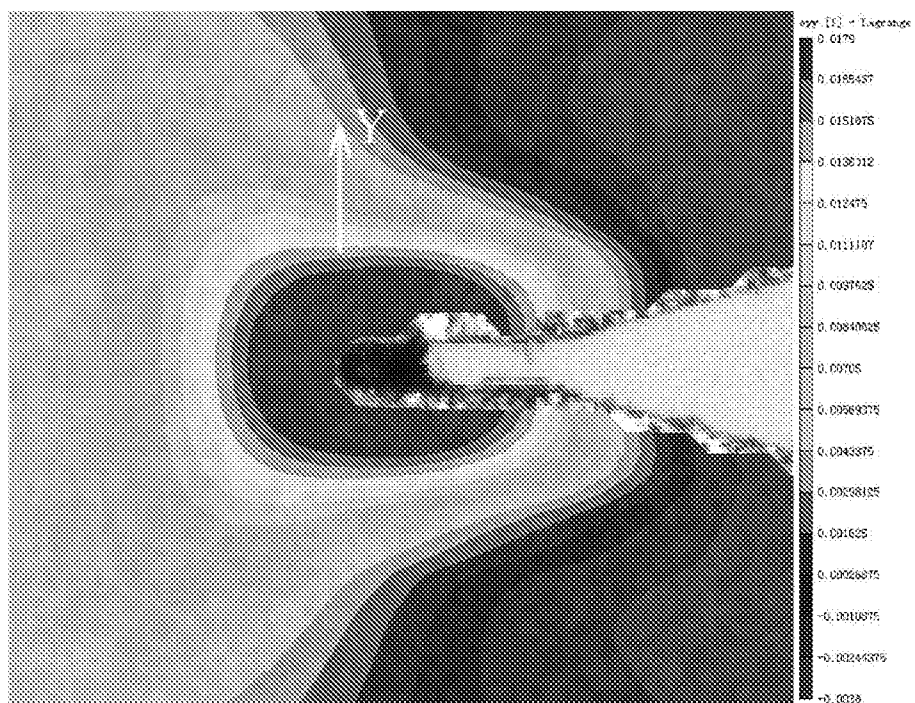


图 2

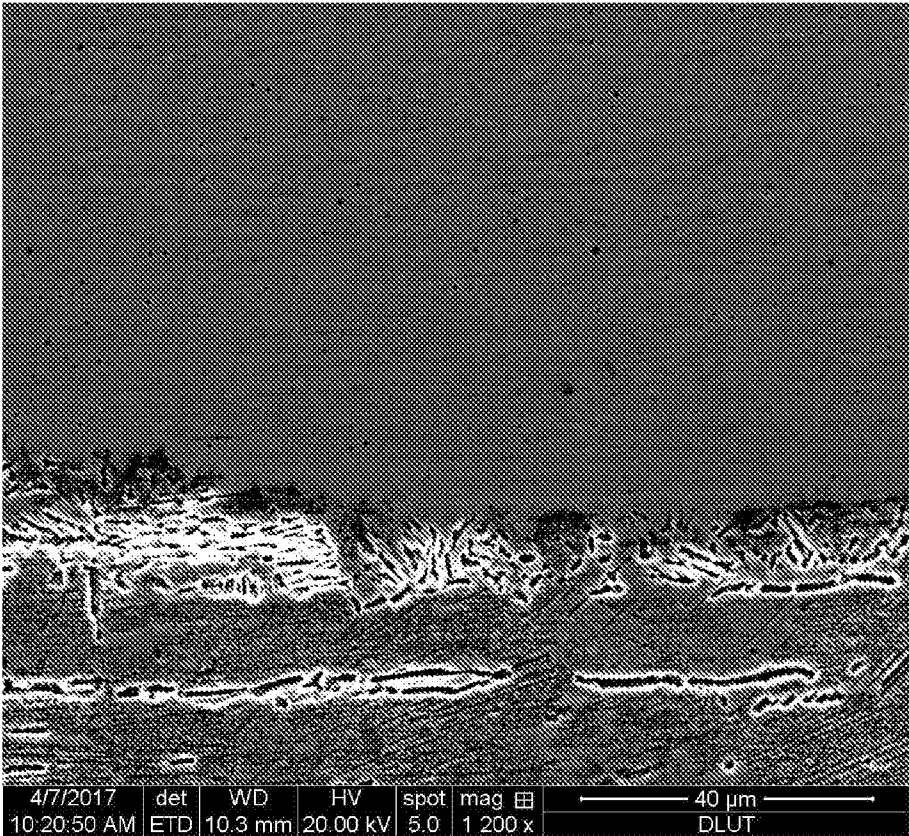


图 3

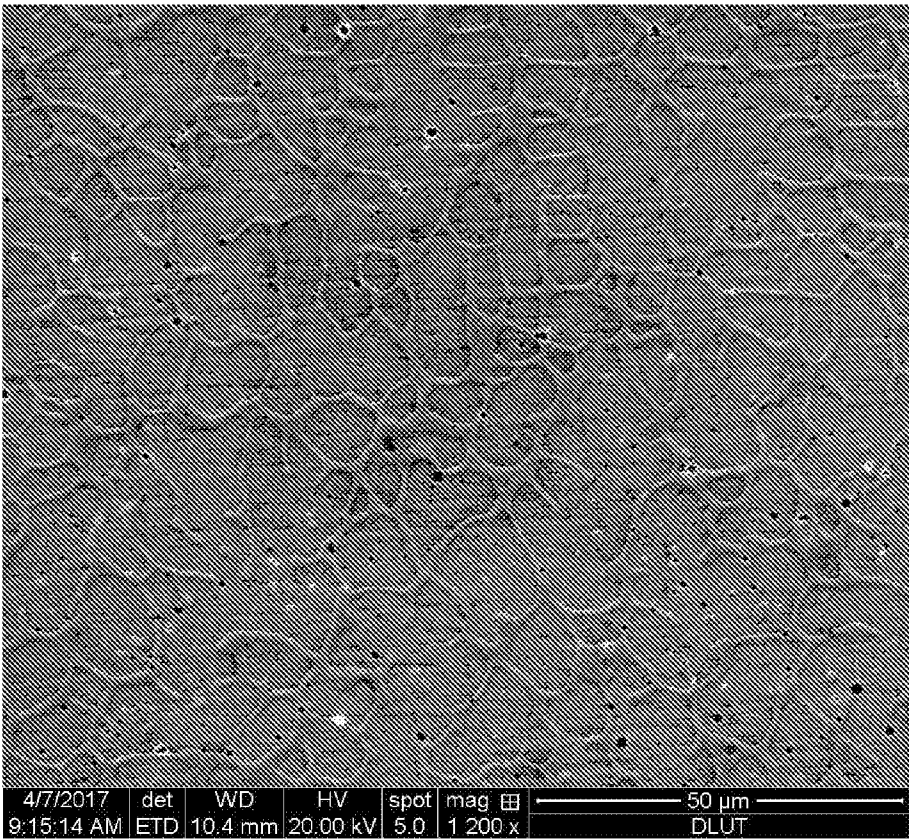


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/083107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/02 (2006.01) i; C22C 38/04 (2006.01) i; C22C 38/44 (2006.01) i; B22F 1/00 (2006.01) i; C23C 24/10 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38; B22F 1; C23C 24

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)

DWPI, SIPOABS, CN-PAT, CNKI: 激光, 不锈钢, 碳化钨, 钒, 氧化铝, 三氧化二铝, laser, stainless, WC, tungsten carbide, V, Vanadium, Al₂O₃, alumina

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105714286 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 29 June 2016 (29.06.2016), entire document	1-8
A	CN 105132916 A (XIHUA UNIVERSITY), 09 December 2015 (09.12.2015), entire document	1-8
A	CN 103286310 A (JIANGSU XINYA SPECIAL STEEL FROGE CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), entire document	1-8
A	CN 106031948 A (NANJING ZHONGKE RAYCHAM LASER TECHNOLOGY CO., LTD.), 19 October 2016 (19.10.2016), entire document	1-8
A	JP H08104940 A (SANYO ELECTRIC CO.), 23 April 1996 (23.04.1996), entire document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 August 2017	Date of mailing of the international search report 06 September 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer DANG, Xing Telephone No. (86-10) 62084417

International application No.
PCT/CN2017/083107

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/083107

A. 主题的分类

C22C 38/02(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; C22C 38/44(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; C23C 24/10(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. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C 38; B22F 1; C23C 24

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))

DWPI, SIPOABS, CN-PAT, CNKI:激光, 不锈钢, 碳化钨, 钒, 氧化铝, 三氧化二铝, laser, stainless, WC, tungsten carbide, V, Vanadium, Al2O3, alumina

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105714286 A (大连理工大学) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 全文	1-8
A	CN 105132916 A (西华大学) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 全文	1-8
A	CN 103286310 A (江苏新亚特钢锻造有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-8
A	CN 106031948 A (南京中科煜宸激光技术有限公司) 2016年 10月 19日 (2016 - 10 - 19) 全文	1-8
A	JP H08104940 A (SANYO ELECTRIC CO) 1996年 4月 23日 (1996 - 04 - 23) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 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

2017年 8月 3日

国际检索报告邮寄日期

2017年 9月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

党兴

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084417

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/083107

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	105714286	A	2016年 6月 29日	无			
CN	105132916	A	2015年 12月 9日	无			
CN	103286310	A	2013年 9月 11日	无			
CN	106031948	A	2016年 10月 19日	无			
JP	H08104940	A	1996年 4月 23日	US	5851690	A	1998年 12月 22日
				JP	3322486	B2	2002年 9月 9日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)