



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106513660 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201610796187.X

B33Y 70/00(2015.01)

(22)申请日 2016.07.21

(30)优先权数据

15177744.8 2015.07.21 EP

(71)申请人 安萨尔多能源英国知识产权有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 T·埃特 A·金茨勒 H·迈达尼

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孟慧岚 鲁炜

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

C22C 19/05(2006.01)

C22C 30/00(2006.01)

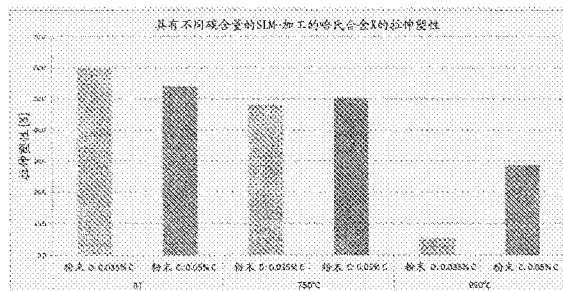
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

用于基于粉末的制造方法的高温镍基高温合金

(57)摘要

本发明公开了用于基于粉末的制造方法的高温镍基高温合金。本申请涉及通过基于粉末的增材制造,如选择性激光熔化(SLM)或电子束熔化(EBM)生产三维制品的技术。其尤其涉及基于哈氏合金X的由以下化学组成构成的镍基高温合金粉末(以wt.-%计):20.5-23.0Cr、17.0-20.0Fe、8.0-10.0Mo、0.50-2.50Co、0.20-1.00W、0.04-0.10C、0-0.5Si、0-0.5Mn、0-0.008B、剩余的Ni和不可避免的残余元素,并且其中所述粉末具有10-100 μm之间的粉末尺寸分布和球形形态,并且合金元素C/B含量(以wt.-%计)的比率是至少5或更大。



1. 用于增材制造三维制品的镍基高温合金粉末,其由以下化学组成构成(以wt.-%计):20.5-23.0Cr、17.0-20.0Fe、8.0-10.0Mo、0.50-2.50Co、0.20-1.00W、0.04-0.10C、0-0.5Si、0-0.5Mn、0-0.008B、剩余的Ni和不可避免的残余元素,并且其中所述粉末具有10-100 $\mu$ m之间的粉末尺寸分布和球形形态,并且合金元素C/B含量(以wt.-%计)的比率是至少5或更大。

2. 根据权利要求1的镍基高温合金粉末,其特征在于所述粉末的C含量为0.05-0.09wt.-%。

3. 根据权利要求2的镍基高温合金粉末,其特征在于所述C含量为0.05-0.08wt.-%。

4. 根据权利要求1的镍基高温合金粉末,其特征在于所述Si含量为最大0.2wt.-%。

5. 根据权利要求4的镍基高温合金粉末,其特征在于所述Si含量为最大0.1wt.-%。

6. 根据权利要求1的镍基高温合金粉末,其特征在于所述Mn含量为最大0.3wt.-%。

7. 根据权利要求6的镍基高温合金粉末,其特征在于所述Mn含量为最大0.1wt.-%。

8. 根据权利要求1的镍基高温合金粉末,其特征在于所述B含量为0.002-0.008wt.-%。

9. 根据权利要求1的镍基高温合金粉末,其特征在于所述B含量为 $\leq$ 0.007wt.-%。

## 用于基于粉末的制造方法的高温镍基高温合金

### [0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及通过基于粉末的增材制造 (additive manufacturing), 例如选择性激光熔化 (SLM) 或电子束熔化 (EBM) 生产三维制品的技术。其尤其涉及根据权利要求1的用于制造几乎无裂纹制品的高温Ni基高温合金粉末, 该粉末基于公知的哈氏合金 (Hastelloy) X, 具有改进和严格控制的化学组成。那些制品还应具有良好的机械高温性能, 以用作燃气涡轮组件。

### 现有技术

[0003] 一般而言, 与相同合金的铸造材料相比, SLM生产的制品具有不同微观结构。这主要是由于基于粉末的逐层制品生产和由于这些方法中高能束/材料相互作用导致的固有高冷却速率。由于SLM期间极其局部化熔化和导致的快速固化, 合金元素的偏析 (segregation) 和沉淀物的形成大大减少, 与传统堆焊技术相比, 这导致对裂纹的敏感性减小。

[0004] 具有高抗氧化性和高  $\gamma'$  含量的  $\gamma'$  沉淀增强镍基高温合金通常包含约大于 5wt-% 的Al和Ti的组合部分, 并且已知由于其微裂纹敏感性而非常难以焊接。在那些高温合金如IN738LC、MARM-M247或CM247LC焊接过程中的微裂纹是由于热影响区 (HAZ) 中沉淀物或低熔点低共熔物的熔融, 随后热处理中的高温失塑裂纹 (ductility dip cracking) (DDC) 或应变时效裂纹 (strain-age cracking)。

[0005] 因此, 迄今主要固溶体增强 (例如IN625、哈氏合金X、Haynes230) 或仅有低量的Al和Ti的  $\gamma'$  增强镍基高温合金通过SLM或EBM加工并且被认为是可焊接的。

[0006] 哈氏合金X是公知的具有抗氧化性、加工性和高温强度的特殊组合并且具有优异的成型和焊接特性 (参见 **HASTELLOY<sup>®</sup>** XAlloy, H-3009C, 1997, Haynes International, Inc.) 的镍基合金。以wt.-%计的标称化学组成给出如下:

### [0007]

Ni	Cr	Fe	Mo	Co	W	C	Mn	Si	B
47 <sup>a</sup>	22	18	9	1.5	0.6	0.10	1*	1*	0.008*

[0008] <sup>a</sup>作为余量, \*最大

[0009] 表1: 哈氏合金X的标称化学组成

[0010] 其他供应商公开了哈氏合金X的例如以下范围 (以wt.-%计):

[0011] • 碳0.05-0.15 (锻造); 最大0.20 (铸造)

[0012] • 硅最大1.00 (锻造); 最大1.00 (铸造)

[0013] • 锰最大1.00 (锻造); 最大1.00 (铸造)

[0014] • 铬20.5-23.0 (锻造); 20.5-23.0 (铸造)

[0015] • 铁17.0-20.0 (锻造); 17.0-20.0 (铸造)

[0016] • 钼8.0-10.0 (锻造); 8.0-10.0 (铸造)

[0017] • 钴0.50-2.50 (锻造); 0.50-2.50 (铸造)

[0018] • 钨0.20-1.00 (锻造) ;0.20-1.00 (铸造)

[0019] • 镍剩余部分

[0020] 然而, 申请人已经发现来自不同供应商的粉末批次之间的SLM哈氏合金X的热裂纹敏感性强烈不同。因此, 使用具有上述标准化学组成 (chemistry) 的哈氏合金X粉末对于SLM加工太过宽泛。

[0021] 文献D.Tomus等: “Controlling the microstructure of Hastelloy-X components manufactured by selective laser melting”, Lasers in Manufacturing Conference 2013, Physics Procedia 41 (2013), 第823-827页描述了由于固化期间产生的晶界处的微偏析, 高浓度的微量元素如Mn、Si、S和C可增加对裂纹萌生的敏感性。根据所述文献, 通过减少微量合金添加物如Mn和Si的量, 可避免通过SLM制造的哈氏合金X组件中的裂纹萌生。所述文献中没有公开测试材料的化学组成中那些元素的各自的低、高含量的详细值。

[0022] 文献W02013/162670A2公开了一种制造机翼的方法, 所述方法包括在增材制造方法中使用粉末状Ni基合金形成机翼, 其中所述粉末状Ni基合金包含 (以wt.-%计) 7.7-9.5Mo、0.06-0.08Ti、0.3-0.5Al、4.5-5.5Nb、0.02-0.04C和余量的镍及合金元素。合金元素包含例如4.9%Fe、21Cr和0.14Si。描述于所述专利申请中的优选实施方案是基本上由约 (以wt.-%计) 4.8Fe、21Cr、8.6Mo、0.07Ti、0.4Al、5.01Nb、0.03C、0.14Si和余量的Ni组成的粉末状Ni基合金。所述化学合金组成基于电子束熔化的IN625化学组成。用所述方法制造的机翼在1400°F (760°C) 下显示出在33%-38%范围内的拉伸塑性。

[0023] 文献W02014/120264A1描述了组件的制造方法, 其包括在组件的晶界处增材制造和沉淀碳化物。将未处理的IN625锻造合金样品与SLM-IN625样品对比。在1400至1700°F (760-927°C) 之间的温度范围内, 相比于锻造IN625样品, SLM-IN625样品具有显著更低的拉伸伸长率值以及应力断裂寿命。作为那些结果的一个原因, 提及相对于锻造IN625样品, SLM-IN625样品中的晶界更弱。SLM-IN625晶界无碳化物, 该碳化物增强了锻造IN625合金。为解决此问题, 所述文献中提出在用于增材制造的组件的常规热处理步骤完成后增加热处理步骤, 和/或使用具有大于0.02wt.-%, 优选0.03-0.04wt.-%C的增加碳含量的合金粉末, 和/或在增材制造工艺期间应用具有渗碳气体注射的增材制造。

[0024] 文献EP2886225A1描述了用于具有降低的热裂纹倾向的三维制品的增材制造 (SLM、EBM) 的具有高 $\gamma'$ 沉淀物含量的镍基高温合金粉末, 并且公开了用于制造这样的制品的合适工艺参数。根据所述文献的粉末的改进组成基于已知的商业可得的Inconel 738 (IN738LC) 粉末, 所述粉末具有如下规格 (以wt.-%计): 15.7-16.3Cr、8.0-9.0Co、1.5-2.0Mo、2.4-2.8W、1.5-2.0Ta、3.2-3.7Al、2.2-3.7Ti、0.6-1.1Nb、0.09-0.13C、0.007-0.012B、0.03-0.08Zr、最大0.3Si、剩余的Ni和不可避免的残余元素 (杂质)。使用尺寸分布在10-100 $\mu\text{m}$ 之间和球形形态的粉末。通过对具有上述粉末尺寸分布和粉末形态的改进IN738L合金粉末中特定微量/痕量元素 ( $0.004 \leq \text{Zr} < 0.03\text{wt.-%}$  以及  $0.001 \leq \text{Si} < 0.03\text{wt.-%}$ ) 的严格控制和改进, 可通过SLM生产无裂纹或至少几乎无裂纹的组件, 而无需预热。发现在基于粉末的增材制造如SLM或EBM中, 商业可得的IN738LC粉末的最大0.3wt.-%Si和最大0.08wt.-%Zr的已知限度对于此粉末的使用太高。

[0025] 发明概述

[0026] 本发明的目标是提供用于三维制品的增材制造 (SLM、EBM) 的固溶体增强镍基高温合金粉末, 所述三维制品具有降低的热裂纹倾向和足够的高温塑性。

[0027] 根据本发明的粉末的改进组成基于已知的商业可得哈氏合金X粉末并且由以下组成 (以wt.-%计): 20.5-23.0Cr、17.0-20.0Fe、8.0-10.0Mo、0.5-2.50Co、0.20-1.00W、0.04-0.10C、0-0.5Si、0-0.5Mn、0-0.008B、剩余的Ni和不可避免的残余元素 (杂质)。通过根据权利要求1的粉末组成实现本发明的目标, 所述粉末组成具有在10-100 $\mu$ m之间的粉末尺寸分布和球形形态并且具有合金元素C/B $\geq$ 5的含量比 (以wt.-%计)。

[0028] 发明核心是通过对具有上述粉末尺寸分布和粉末形态的粉末组成的特定微量元素 (0.04 $\leq$ C $\leq$ 0.1wt.-%、0 $\leq$ Si $\leq$ 0.5wt.-%、0 $\leq$ Mn $\leq$ 0.5wt.-%、0 $\leq$ B $\leq$ 0.008wt.-%, C/B $\geq$ 5) 的严格控制和改进, 可通过SLM或其它基于粉末的增材制造方法生产无裂纹或至少几乎无裂纹的具有足够高温塑性的组件, 而无需预热。

[0029] 发现在基于粉末的增材制造如SLM或EBM中, 商业可得的哈氏合金X粉末的最大1.00wt.-%Si和最大1.00wt.-%Mn的已知限度对于此粉末的使用太高。另外, 由于相比于铸造或锻造制品, SLM加工制品中的更细晶粒结构, 必须以公开的比率添加足够量的碳和硼以增强晶界。只有独特地同时降低Si、Mn含量并且严格控制C和B含量, 才允许与足够高温机械强度和塑性组合的改进哈氏合金X的无裂纹加工。

[0030] 在优选的实施方案中, 粉末的C含量为0.05-0.09, 更优选0.05-0.08wt.-%。

[0031] 根据本发明的进一步实施方案, 粉末的B含量为0.002-0.008wt.-%或 $\leq$ 0.007wt.-%。

[0032] 如果Si含量为最大0.2wt.-%, 更优选最大0.1wt.-%, 是有利的。

[0033] 根据本发明的一个进一步优选的实施方案, 粉末的Mn含量为最大0.3, 更优选最大0.1wt.-%。

[0034] 附图简述

[0035] 现在通过不同实施方案并参考附图来更接近地解释本发明。

[0036] 图1显示了由粉末A至D制成的四种SLM加工样品的微观结构, 其显示出依赖于Si、Mn、B和C的含量而改进冶金品质;

[0037] 图2显示了具有不同碳含量的SLM加工哈氏合金X试样的拉伸塑性。

[0038] 本发明不同实施方案的详细说明

[0039] 图1显示了由根据表2的改进哈氏合金X粉末A、B、C和D制成的四种SLM测试样品 (三维制品) 的微观结构。采用相同的SLM加工参数加工所有样品。

[0040] 表2公开了四种粉末A-D中C、Si、Mn和B的量 (以wt.-%计) 和哈氏合金X的这些元素的标称量。在四种粉末中其它合金元素的含量以及Ni含量 (平衡至100wt.-%, 包括不可避免的残余元素) 几乎相等并且满足如表1所述的哈氏合金X的标称化学组成, 为了更好概述, 将表1再次插入到此:

[0041]

Ni	Cr	Fe	Mo	Co	W	C	Mn	Si	B
----	----	----	----	----	---	---	----	----	---

[0042]

47 <sup>a</sup>	22	18	9	1.5	0.6	0.10	1*	1*	0.008*
-----------------	----	----	---	-----	-----	------	----	----	--------

[0043] <sup>a</sup>作为余量,\*最大

[0044] 表1:哈氏合金X的标称化学组成

[0045]

材料元素	哈氏合金 X (标称)	粉末 A	粉末 B	粉末 C	粉末 D
C	0.10	0.04	0.06	0.05	0.035
Mn	最大 1	0.7	0.2	0.1	0.03
Si	最大 1	0.5	0.3	0.1	0.07
B	最大 0.008	-	-	0.008	0.002

[0046] 表2:几种测试合金(粉末A-D)和哈氏合金X(根据现有技术)的化学组成中的C、Mn、Si和B的量(以wt.-%计)

[0047] 如从四个样品的显微图(图1)中可以清楚看出,从左(粉末A)至右(粉末D)有显著的品质改进。这与Si和Mn减少了约一个数量级相关。

[0048] 尽管相比于粉末C,SLM加工的粉末D的冶金品质由于更低的裂纹密度而更高,但是高温塑性值则显著更低。

[0049] 这图示说明于图2中,图2显示了充分热处理SLM加工的具有不同碳含量的哈氏合金X样品的拉伸测试结果。显示了对于三个测试温度(RT=室温或环境温度、750℃和950℃),SLM加工的粉末D和SLM加工的粉末C试样(具有不同的C和B含量)的拉伸伸长率。当在RT时,由具有更高的碳(和硼)含量的粉末C制成的试样比由粉末D制成的试样具有更低的拉伸塑性。该效果在约750℃的测试温度下转变。但是一般而言,该性质是几乎可比较的,没有测量到高达750℃关于拉伸伸长率的显著差异。高于750℃的测试温度,严格控制C和B是至关重要的,因为碳和硼含量对塑性的影响是显著的。例如,包含0.035wt.-%碳的SLM加工的哈氏合金X样品在950℃下具有<8%的拉伸塑性,而具有约0.05wt.-%碳含量的SLM加工的哈氏合金X样品具有约28%的塑性值。

[0050] 由机器供应商递送了具有<0.01wt.-%碳含量的另外的哈氏合金X粉末,该机器供应商为其SLM机器优化了组成。但是可以显示出这样的SLM加工样品在950℃下仅有7%的塑性。一般而言,使用具有低于0.04wt.-%碳含量的哈氏合金X粉末在>800℃的温度下仅产生低机械性质。

[0051] 发明核心是:通过对具有在10-100μm之间的粉末尺寸分布和粉末颗粒球形形态的哈氏合金X的粉末组成(具有以wt.-%计:20.5-23.0Cr、17.0-20.0Fe、8.0-10.0Mo、0.50-2.50Co、0.20-1.00W、剩余的Ni和不可避免的残余元素)的特定微量元素(0.04≤C≤0.1wt.-%、0≤Si≤0.5wt.-%、0≤Mn≤0.5wt.-%、0≤B≤0.008wt.-%,C/B≥5)的严格控制和改进,可通过SLM或其它基于粉末的增材制造方法生产无裂纹或至少几乎无裂纹的具有足够高温塑性(>800℃)的组件。

[0052] 只有独特地同时降低Si、Mn含量和严格控制C和B含量并组合公开的粉末尺寸分布和粉末颗粒形态,才允许具有足够的高温机械强度和塑性的改进哈氏合金X的无裂纹加工。

[0053] 当然,本发明不限于所述实施方案。例如,期望公开的镍基高温合金粉末不仅适用

---

于SLM制造方法,而且还适用于具有所述优点的EBM制造方法。

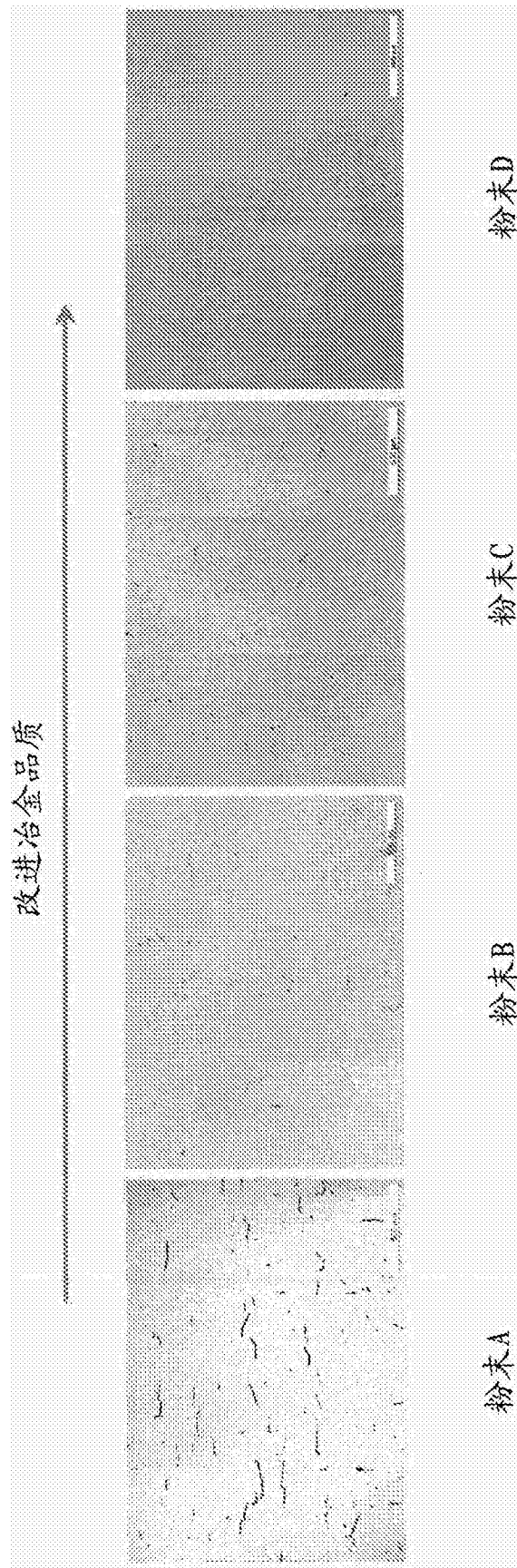


图1



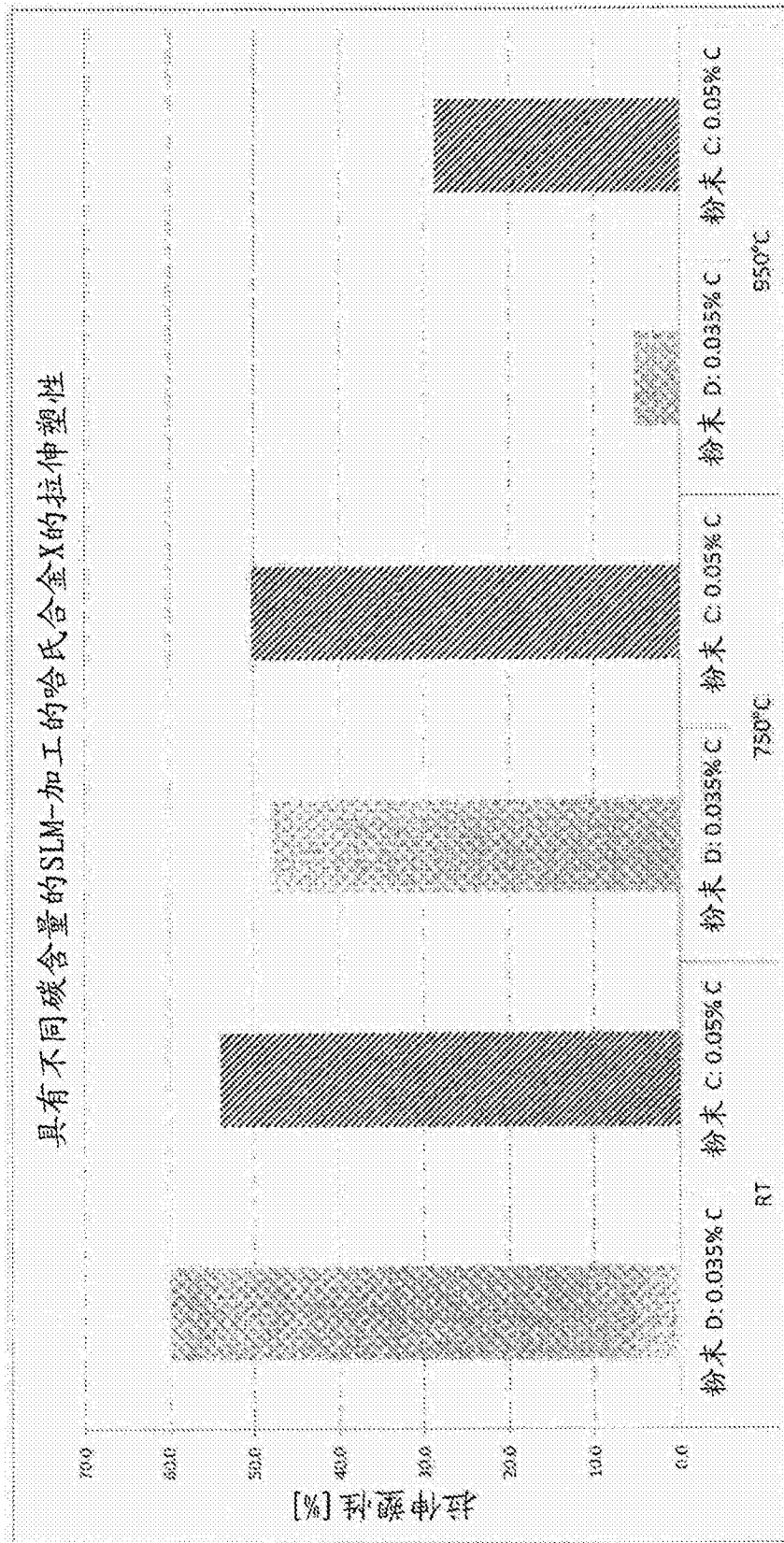


图2