



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116529003 A

(43) 申请公布日 2023.08.01

(21) 申请号 202180079924.3

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

(22) 申请日 2021.11.26

公司 11227

(30) 优先权数据

专利代理人 蔡胜有

102020131823.5 2020.12.01 DE

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B22F 10/64 (2006.01)

2023.05.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/083084 2021.11.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/117441 EN 2022.06.09

(71) 申请人 空中客车防务和空间有限责任公司

地址 德国陶夫基兴

(72) 发明人 大卫·席姆贝克 弗兰克·帕姆

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

铝合金和用于增材制造轻质部件的方法

(57) 摘要

本发明涉及铝(A1)合金，其由以下组成：比例为0.1重量%至15重量%的钛(Ti)；比例为0.1重量%至3.0重量%的钪(Sc)；比例为0.1重量%至3.0重量%的锆(Zr)；比例为0.1重量%至3.0重量%的锰(Mn)；以及余量的A1和总计小于0.5重量%的不可避免的杂质。该合金用于制造航空器用高强度、高延性的轻质部件的增材制造方法中。该合金可以初始被生产为粉末，所述粉末在制造过程期间被重熔，由此实现期望的特征。

1. 一种铝(Al)合金,由以下组成:

- 比例为0.1重量%至15重量%的钛(Ti);
- 比例为0.1重量%至3.0重量%的钪(Sc);
- 比例为0.1重量%至3.0重量%的锆(Zr);
- 比例为0.1重量%至10.0重量%的锰(Mn);
- 余量的Al和总计小于0.5重量%的不可避免的杂质;以及

-任选地至少一种第一附加合金元素,所述第一附加合金元素选自钽(Ta)、铪(Hf)、钇(Y)和铒(Er),其中单个第一附加合金元素的单个比例不超过2.0重量%,并且所述第一附加合金元素的总比例不超过3.0重量%;

-任选地至少一种第二附加合金元素,所述第二附加合金元素选自钒(V)、铌(Nb)、铬(Cr)、钼(Mo)、硅(Si)、铁(Fe)和钴(Co),其中单个第二附加合金元素的单个比例不超过3.0重量%,优选地不超过2.0重量%,并且所述第二附加合金元素的总比例不超过3.0重量%;

-任选地至少一种第三附加合金元素,所述第三附加合金元素选自镁(Mg)或钙(Ca),其中单个第三附加合金元素的单个比例小于2.0重量%,并且所述第三附加合金元素的总比例不超过3.0重量%。

2. 根据权利要求1所述的合金,其中Mn的比例为0.1重量%至6重量%,优选为0.1重量%至4重量%、0.1重量%至2.5重量%,优选为0.1重量%至2.0重量%,更优选为1.0重量%至2.0重量%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的合金,其中Ti的比例为0.5重量%至5.0重量%,Sc的比例为0.2重量%至1.5重量%,Zr的比例为0.20重量%至0.70重量%。

4. 根据权利要求3所述的合金,其中Ti的比例为1.0重量%至5.0重量%,Sc的比例为0.5重量%至1.0重量%,以及Zr的比例为0.2重量%至0.8重量%。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的合金,其中Ti的比例为1.0重量%至5.0重量%,Sc的比例为0.6重量%至1.1重量%,优选为0.70重量%至0.80重量%或0.95重量%至1.05重量%,Zr的比例为0.20重量%至0.50重量%,更优选为0.30重量%至0.40重量%。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的合金,其中Ti的比例最高至2.0重量%,优选为1.0重量%至2.0重量%,以及所述合金仅由Al、Mn以及蒸发焓大于Al的蒸发焓或者蒸气压小于Al的蒸气压的金属组成。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的合金,其中Ti的比例为大于2.0重量%至5.0重量%,优选为大于3.0重量%至5.0重量%,以及Mn的比例为0.1重量%至2.0重量%,优选为1.0重量%至2.0重量%。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的合金,仅由Al、Mn以及蒸发焓大于Al的蒸发焓或者蒸气压小于Al的蒸气压的金属组成。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的合金,其中所述合金不含镁(Mg)和/或钙(Ca)和/或镍(Ni)。

10. 一种用于由根据前述权利要求中任一项所述的铝合金增材制造轻质部件前体的方法,所述方法包括:

- a) 将金属熔融成铝合金熔体;
- b) 对所述铝合金熔体进行冷却或使所述铝合金熔体冷却

b1) 在冷却速度为1.000K/秒至10.000.000K/秒,优选为100.000K/秒至1.000.000K/秒的快速凝固过程例如熔体旋转急冷、借助气体或在水中的粉末雾化、薄带铸造或喷射密实化中对所述铝合金熔体进行冷却,并获得钪呈固溶态的凝固的且—如果适用的话—粉末状的铝合金;或者

b2) 在冷却过程中使所述铝合金熔体冷却,并获得凝固的铝合金;

c) 将步骤b1)或b2)的所述铝合金粉碎成粉末。

11. 一种用于由根据权利要求1至9中任一项所述的铝合金增材制造轻质部件前体的方法,所述方法包括:

d) 由权利要求10的步骤c)中获得的粉末制造粉末床;

e) 在激光熔融过程中在所述粉末床中用激光通过使所述粉末局部熔融并对局部熔融的部分进行冷却或者使所述局部熔融的部分冷却,从而由其中钪呈固溶态的铝合金获得轻质部件前体来增材制造三维轻质部件前体。

12. 一种用于制造轻质部件的方法,所述方法包括在使根据权利要求11所述的方法中获得的轻质部件前体因沉淀硬化而硬化的温度下对所述轻质部件前体进行热处理。

13. 一种能够通过根据权利要求11所述的方法获得的轻质部件前体。

14. 一种能够通过根据权利要求12所述的方法获得的轻质部件。

15. 根据权利要求1至9中任一项所述的铝合金或者能够通过根据权利要求10所述的方法获得的粉末用于通过选择性激光熔融制造轻质部件前体或者用于通过选择性激光熔融以及随后的沉淀硬化而制造轻质部件的用途。

铝合金和用于增材制造轻质部件的方法

[0001] 本发明涉及铝合金、用于使用铝合金粉末增材制造轻质部件的方法以及用该方法制造的轻质部件。

[0002] 铝合金代表用于生产航空器用轻质组件的一种重要材料。与这些轻质组件的安装相关的航空器总重量的减少能够削减燃料成本。为了飞行安全起见,用于该目的的铝合金还必须具有高的抗拉强度、延性、韧性和耐腐蚀性。

[0003] 可以用于航空器生产的铝合金的实例为AA2024、AA7349和AA6061所指定的那些。除了基底金属之外,其包含作为主要的合金搭档的铝、镁和铜,以及强制性的或任选的锰、锆、铬、铁、硅、钛和/或锌。

[0004] 重要的进一步发展是含钪铝合金,例如,其以产品名Scalmalloy商购自APWorks GmbH。含钪铝合金表现出比上述合金甚至更高的强度、延性和耐腐蚀性。钪由于 Al_3Sc 的沉淀硬化而显示出所有过渡金属的最高的强度增加。然而,由于钪在铝中的低溶解性(在约660°C下为约0.3重量%),必须通过熔体的快速凝固(例如熔体旋转急冷)和随后的沉淀硬化以在铝基体中形成二次 Al_3Sc 沉淀物来生产Scalmalloy。

[0005] 对于Scalmalloy的进一步信息,请参考出版物“Scalmalloy® - A unique high strength and corrosion insensitive AlMgScZr material concept”(A.J.Bosch, R.Senden, W.Entelmann, M.Knüwer, F.Palm, “Proceedings of the 11th International Conference on Aluminum Alloys in: “Aluminum Alloys: Their physical and mechanical properties”, J.Hirsch, G.Gottstein, B.Skrotzki, Wiley-VCH)以及“Metallurgical peculiarities in hyper-eutectic AlSc and AlMgSc engineering materials prepared by rapid solidification processing”(F.Palm, P.Vermeer, W.von Bestenbostel, D.Isheim, R.Schneider(loc.cit.)。

[0006] 未公开的德国专利申请10 2020 131 823.5的根据图1的表1列出了上述铝合金的化学组成,其可以用于制造航空器用轻质部件。

[0007] Scalmalloy的另一个优点是,其适合于轻质组件的增材制造。除了诸如丝弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)的工艺之外,Scalmalloy还特别适合于激光粉末床熔合。该增材制造工艺在以下也被称为L-PBF工艺(L-PBF=激光粉末床熔合)。可以用于该工艺的合金的数量是有限的。根据WO 2018/144323,在合金Scalmalloy、AlSi10Mg、TiAl6V4、CoCr和Inconel 718的情况下,L-PBF工艺中的可靠的增材制造是可能的,而现今所使用的多于5,500种合金中的大多数不适合于L-PBF工艺或3D打印。

[0008] 对未公开的德国专利申请10 2020 131 823.5进行参考,其公开内容通过引用并入本文。

[0009] 本发明的目的是提供适合于增材制造例如通过激光粉末床熔合的增材制造的改进的铝合金。

[0010] 该目的通过独立权利要求的主题来实现。优选的实施方案为从属权利要求的主题。

[0011] 本发明提供了铝(Al)合金,其由以下组成:

- [0012] -比例为0.1重量%至15重量%的钛(Ti)；
[0013] -比例为0.1重量%至3.0重量%的钪(Sc)；
[0014] -比例为0.1重量%至3.0重量%的锆(Zr)；
[0015] -比例为0.1重量%至3.0重量%的锰(Mn)；
[0016] -余量的Al和总计小于0.5重量%的不可避免的杂质；以及
[0017] -任选地至少一种第一附加合金元素，所述第一附加合金元素选自钽(Ta)、铪(Hf)、钇(Y)和铒(Er)，其中单个第一附加合金元素的单个比例不超过2.0重量%，并且第一附加合金元素的总比例不超过3.0重量%；
[0018] -任选地至少一种第二附加合金元素，所述第二附加合金元素选自钒(V)、铌(Nb)、铬(Cr)、钼(Mo)、硅(Si)、铁(Fe)和钴(Co)，其中单个第二附加合金元素的单个比例不超过3.0重量%，优选地不超过2.0重量%，并且第二附加合金元素的总比例不超过3.0重量%；
[0019] -任选地至少一种第三附加合金元素，所述第三附加合金元素选自镁(Mg)或钙(Ca)，其中单个第三附加合金元素的单个比例小于2.0重量%，并且第三附加合金元素的总比例不超过3.0重量%。
[0020] 优选地，Mn的比例为0.1重量%至6重量%，优选为0.1重量%至4重量%，优选为0.1重量%至2.5重量%，优选为0.1重量%至2.0重量%，更优选为1.0重量%至2.0重量%。
[0021] 优选地，Ti的比例为0.5重量%至5.0重量%，Sc的比例为0.2重量%至1.5重量%，Zr的比例为0.20重量%至0.70重量%。
[0022] 优选地，Ti的比例为1.0重量%至5.0重量%，Sc的比例为0.5重量%至1.0重量%，以及Zr的比例为0.2重量%至0.8重量%。
[0023] 优选地，Ti的比例为1.0重量%至5.0重量%，Sc的比例为0.6重量%至1.1重量%，优选为0.70重量%至0.80重量%或0.95重量%至1.05重量%，Zr的比例为0.20重量%至0.50重量%，更优选为0.30重量%至0.40重量%。
[0024] 优选地，Ti的比例最高至2.0重量%，优选为1.0重量%至2.0重量%，并且合金仅由Al、Mn以及蒸发焓大于Al的蒸发焓或者蒸气压小于Al的蒸气压的金属组成。
[0025] 优选地，Ti的比例为大于2.0重量%至5.0重量%，优选为大于3.0重量%至5.0重量%，以及Mn的比例为0.1重量%至2.0重量%，优选为1.0重量%至2.0重量%。
[0026] 优选地，合金仅由Al、Mn以及蒸发焓大于Al的蒸发焓或者蒸气压小于Al的蒸气压的金属组成。
[0027] 优选地，合金不含镁(Mg)和/或钙(Ca)和/或镍(Ni)。
[0028] 本发明提供了用于由优选的铝合金增材制造轻质部件前体的方法，所述方法包括：
[0029] a) 将金属熔融成铝合金熔体；
[0030] b) 对铝合金熔体进行冷却或使铝合金熔体冷却
[0031] b1) 在冷却速度为1.000K/秒至10.000.000K/秒，优选地为100.000K/
[0032] 秒至1.000.000K/秒的快速凝固过程，例如熔体旋转急冷、借助气体或在水中的粉末雾化、薄带铸造或喷射密实化中对铝合金熔体进行冷却，并获得钪呈固溶态的凝固的且(如果适用的话)粉末状的铝合金；或者
[0033] b2) 在冷却过程中使铝合金熔体冷却并获得凝固的铝合金；

- [0034] c) 将步骤b1) 或b2) 的铝合金粉碎成粉末。
- [0035] 优选地，在步骤b) 或步骤b1) 中，将冷却速度至少保持在1.800K至500K的温度范围内。
- [0036] 本发明提供了用于由优选的铝合金增材制造轻质部件前体的方法，所述方法包括：
- [0037] d) 由以上方法的步骤c) 中获得的粉末制造粉末床；
- [0038] e) 在激光熔融过程中在粉末床中用激光通过使粉末局部熔融并对局部熔融的部分进行冷却或者使局部熔融的部分冷却，并由其中钪呈固溶态的铝合金获得轻质部件前体来增材制造三维轻质部件前体。
- [0039] 本发明提供了用于制造轻质部件的方法，所述方法包括在使轻质部件前体由于沉淀硬化而硬化的温度下对在以上方法中获得的轻质部件前体进行热处理。
- [0040] 本发明提供了可通过优选的方法获得的轻质部件前体。
- [0041] 本发明提供了可通过优选的方法获得的轻质部件。
- [0042] 本发明提供了优选的铝合金或可通过优选的方法获得的粉末用于通过选择性激光熔融制造轻质部件前体、或者用于通过选择性激光熔融以及随后的沉淀硬化制造轻质部件的用途。
- [0043] 本文所公开的思想是对未公开的德国专利申请10 2020 131 823.5中描述的铝合金的进一步开发。该合金包含以下元素：
- [0044] -比例为0.1重量%至15.0重量%的Ti，
- [0045] -比例为0.1重量%至3.0重量%的Sc，
- [0046] -比例为0.1重量%至3.0重量%的Zr，
- [0047] -余量的铝和不可避免的杂质。
- [0048] 由于对工艺边界条件的适应，可以调节细粒状显微组织，这可以产生优异的机械特性。可以利用该材料的产品适合于用于轻质构造和设计的结构应用，优选在航空器中。
- [0049] 在Al-Mg-Sc (**Scalmalloy®**) 和Al-Cr-Sc (**Scancromal®**) 合金设计策略中已经研究了不同的铝合金。Al-Ti-Sc (**Scantital®**) 合金设计策略是建立在两种先前研究的材料上的工艺。
- [0050] 由于 **Scalmalloy®** 的高 Mg 含量，增材制造工艺并不总是容易控制。**Scancromal®** 具有不一定适合于所有应用例如结构应用的相对粗大的显微组织。钛的添加使得不存在具有高蒸气压而在该工艺期间蒸发的合金元素，从而改善增材制造的部件。
- [0051] 几个优点与Ti的添加有关。L-PBF工艺由于不存在具有高蒸气压或低蒸发焓的金属例如Mg或Zn而是稳定的。Ti通过经由析出共格的晶粒细化(初生Al₃X相(X=Ti、Zr、Sc)，其充当成核位点)以及在添加Ti时发生的高的组分过冷来增加强度。在随后的后热处理期间，强度由于次生相的沉淀硬化而增加。含有附加Ti的AlSc合金显示出甚至更好的耐腐蚀性。
- [0052] Ti不会引起与Sc或Zr一样大的铝合金中的室温下的强度增加。在快速凝固期间，大多数Ti保持溶解在固溶体中。比预期更缓慢地出现析出物的粗化。抗蠕变性或疲劳强度(“抗蠕变性”)增加。

[0053] 作为进一步的开发,将锰引入到该合金中,以进一步提高强度,同时实现更高的延性。省去Mg可以用于增强的耐腐蚀性。与Scantital的第一次演变相比,Mn的添加产生增加的强度水平。Mn对延性具有显著的影响。

[0054] 该思想基于AlTiScMn合金,所述合金通过激光粉末床熔合(L-PBF)增材制造和通过该工艺表现出的快速冷却来最终生产。

[0055] 一种建议的合金的以重量百分比(重量%)计的标称组成为AlTi(1-5)Sc0.75Zr0.35Mn(0-2)。

[0056] 对于 Al_3Zr 而言,用于析出的化学驱动力 F_{ch} 显著大于 Al_3Ti 。析出期间 Al_3Ti 的弹性应变能 F_{el} (“用于析出的弹性应变能”)防止成核,并且为 Al_3Zr 的弹性应变能的七倍。在快速冷却期间,最高至2重量%的Ti可以被强制溶解在铝基体中。

[0057] Ti在通过铝合金的L-PBF工艺(或来自“选择性激光熔融”的SLM工艺)增材制造轻质部件中的优点为其低的蒸气压或高的蒸发焓。Ti的蒸气压低于基底金属铝的蒸气压。Ti的蒸发焓高于基底金属铝的蒸发焓。这提高了工艺稳定性,因为与含镁的铝合金相比,在重熔期间产生了镇静得多的熔池。

[0058] Ti确保凝固期间的强组分过冷,这引起熔体中有效的初生成核位点的活化,从而引起晶粒细化。根据Hall-Petch(根据 $d^{\wedge}(-1/2)$,强度增加与晶粒尺寸成反比),细的显微组织增加铝合金的强度。

[0059] Zr已经在高温下的熔体中提供有效的成核位点,因为 Al_3Zr 在约900°C下已经析出,并因此可以通过组分过冷来活化。相比之下, Al_3Sc 仅在固线温度之前不久析出。

[0060] 当在步骤b)中将熔融铝合金冷却时,如果冷却速率不是太高,则如当将熔体倒入坩埚中时,形成其中合金元素Ti、Sc和Zr主要以大的初生析出物的形式存在的铝基体。当将以上铝合金如以1,000K/秒至10,000,000K/秒的速率非常快速地冷却时,凝固的铝合金基本上以固溶体形式包含以上合金元素。通过快速冷却抑制了初生相的析出。熔体冷却得越快,初生析出物的比例越低。例如,在随后的约250°C至450°C温度下的沉淀硬化中,析出纳米级的共格 Al_3X 相(X=Ti、Zr、Sc),这大大地提高了铝合金的强度。

[0061] 在步骤e)中,通过激光束将粉末熔融之后,发生非常快速的冷却,在此期间,合金元素基本上在固溶体中固化。总之,该过程步骤是重熔成期望的合金。

[0062] 现在更详细地描述本发明的实施方案。

[0063] A) 用于生产铝合金的过程

[0064] 实施例1粉末铝合金的生产

[0065] 在惰性坩埚中,使0.75重量%Sc、0.35重量%Zr、1.0重量%Ti、1.0重量%Mn和96.9重量%Al熔融。在进一步加工之前,可以使熔体均质化。

[0066] 将初始部分的熔体倒入惰性坩埚中,在惰性坩埚中该熔体冷却并凝固。在冷却期间,初生 Al_3Sc 、 Al_3Zr 和 Al_3Ti 相析出。将所得材料粉碎成可以在粉末床中用于选择性激光熔融的粉末。

[0067] 将第二部分的熔体倒在旋转铜辊上,在熔体旋转急冷过程中用水冷却。熔体以1,000,000K/秒的速率冷却,形成带材。熔体如此快速地冷却,使得完全或基本上抑制 Al_3Sc 、 Al_3Zr 和 Al_3Ti 的形成。将带材切成短的薄片。

[0068] 将从两个冷却过程获得的合金材料还原成可以在粉末床中用于选择性激光熔融

的粉末。

[0069] 实施例2具有不同钛含量的粉末铝合金的生产

[0070] 重复上述过程,其中将Ti的比例增加至3.0重量%、5.0重量%、10.0重量%和15.0重量%,并将Al的比例相应地降低。Sc、Zr和Mn的比例保持不变。

[0071] 实施例3具有钒含量的粉末铝合金的生产

[0072] 重复实施例1的过程,其中向坩埚中添加附加的2.0重量%钒,并且Ti、Sc和Zr的含量保持恒定。

[0073] 实施例4具有镍含量的粉末铝合金的生产

[0074] 重复实施例1的过程,其中向坩埚中添加附加的1.2重量%镍,并且Ti、Sc和Zr的含量保持恒定。

[0075] 实施例5具有铬-钒含量的粉末铝合金的生产

[0076] 重复实施例1的过程,其中向坩埚中添加附加的1.0重量%钒和2.0重量%铬,并将钛含量增加至5重量%。Zr含量保持不变。

[0077] 实施例6具有不同Mn含量的粉末铝合金的生产

[0078] 重复根据实施例1或2的过程,由此将Mn的比例变为0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、1.5重量%、2.0重量%、2.5重量%、4重量%和6重量%,其中相应地调节Al的比例。

[0079] B)通过L-PBF工艺生产轻质前体的过程。

[0080] 在每种情况下,将来自以上实施例1至6中的一者的铝合金粉末添加至通过选择性激光熔融进行增材制造的系统中,形成粉末床。激光束根据数字信息在三维粉末床上方移动,由此逐步降低粉末床并施加新的粉末层。点熔铝合金的冷却如此快使得钪、锆和钛完全地或基本上或主要以固溶体冻结,而与铝合金的其它组成无关,并且与粉末是通过正常冷却还是快速冷却(例如以1,000,000K/秒的速率)生产也无关。在扫描过程完成之后,从粉末床中取出铝合金组件前体。

[0081] C)用于生产轻质组件的方法

[0082] 将B)中生产的组件前体加热至例如250°C至450°C,优选300°C至400°C,并且甚至更优选325°C至350°C范围内的温度,在该温度下出现各种Al₃X相(X=Ti、Zr、Sc或单个元素的任何非化学计量混合物)的析出。Al₃Ti也析出,但与Al₃Sc和Al₃Zr相比,主要比例或更大比例的钛保留在固溶体中。

[0083] 总之,本发明涉及由以下组成的铝(Al)合金:比例为0.1重量%至15重量%的钛(Ti);比例为0.1重量%至3.0重量%的钪(Sc);比例为0.1重量%至3.0重量%的锆(Zr);比例为0.1重量%至3.0重量%的锰(Mn);以及余量的Al和总计小于0.5重量%的不可避免的杂质。该合金用于制造航空器用高强度、高延性轻质部件的增材制造方法中。该合金可以初始被生产为粉末,所述粉末在制造过程期间被重熔,由此实现期望的特征。