

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103008657 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201310011857. 9

(22) 申请日 2013. 01. 13

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 章林 曲选辉 颀芳霞 刘焯

秦明礼 何新波

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

B22F 3/105(2006. 01)

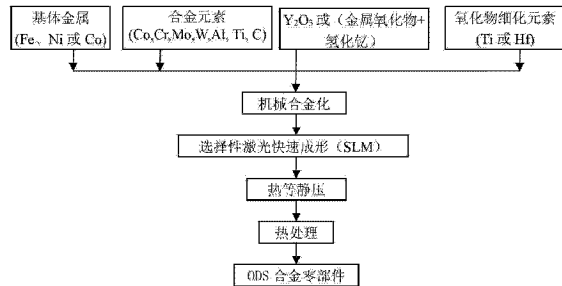
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种快速成形制备氧化物弥散强化合金的方法

(57) 摘要

一种快速成形制备氧化物弥散强化合金的方法,属于高温合金近终成形技术领域。采用机械合金化工艺获得氧化物弥散强化合金粉末,采用CAD软件设计出 ODS 合金零件的三维实体模型,并将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面。根据切片信息对 ODS 合金粉末进行逐层熔化,得到所需形状的激光快速成形坯体,采用热等静压消除激光快速成形坯体中的残留孔隙,通过后续退火或固溶+时效热处理来优化组织性能,从而得到复杂形状的 ODS 合金零部件。该发明无需包套封装或工装模具,对零部件形状复杂程度没有限制,合金成分和组织容易控制。制备出的 ODS 合金中氧化物弥散相细小,制品的致密度高、综合力学性能优异。



1. 一种快速成形制备氧化物弥散强化合金的方法,其特征在于:

步骤一、按照设计的 ODS 合金的成分配比进行称量,原料为基体金属粉末、合金元素粉末、 $Y_2O_3$  颗粒、氧化物细化元素,或者原料为基体金属粉末、基体金属氧化物粉末、氢化钷粉末、合金元素粉末、氧化物细化元素;将原料预混合均匀,然后在高纯 Ar 气氛中通过高能球磨将 0.3~2.5wt. % $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在基体中,球/料比为(15~20)/1,球磨机的转速为 380~500 转/分,球磨时间为 36~72 小时,得到平均粒径为 20~85  $\mu m$  的 ODS 合金粉末;

步骤二、利用 CAD 软件设计零件的三维实体模型,并采用切片处理软件将所述的零件的 CAD 模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将二维层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统中;SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.1~0.3mm,粉床的预热温度为 120~200 $^{\circ}C$ ;根据切片信息,激光束以 200~300W 的功率、0.1~0.3m/s 的扫描速度、0.10~0.25mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择性激光熔化得到,从而得到复杂形状的激光快速成形坯体;

步骤三、将激光快速成形坯体进行热等静压处理,消除激光快速成形坯中残留孔隙,热等静压温度为 900~1200 $^{\circ}C$ ,热等静压压力为 100~200MPa,保温时间为 1~4 小时,得到全致密的 ODS 合金坯体;

步骤四、将全致密的 ODS 合金坯体进行退火处理或者固溶+时效处理,得到最终的 ODS 合金零部件。

2. 如权利要求 1 所述的快速成形制备氧化物弥散强化合金的方法,其特征在于:所述的基体金属粉末为铁粉、镍粉或钴粉;所述的合金元素粉末为 Cr、Ni、Mo、W、Al、Ti、Co;所述的氧化物细化元素为 Ti 或 Hf;所述的基体金属氧化物粉末为铁、镍或钴的氧化物。

## 一种快速成形制备氧化物弥散强化合金的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高温合金近终成形技术领域,特别提供了一种以机械合金化粉末为原料,采用选择性激光快速成形技术制备氧化物弥散强化(Oxide Dispersion Strengthening, ODS)合金的方法。

### 背景技术

[0002] 氧化物弥散强化合金是一类重要的高温结构材料,它一般是通过纳米氧化物颗粒来赋予 ODS 合金优异的高温力学性能。常用的 ODS 合金包括铁基 ODS 合金、镍基 ODS 合金、钴基 ODS 合金等,这些合金在能源领域具有重要的应用潜力,例如:铁基 ODS 合金不仅具有良好的高温力学性能,还具有优异的抗辐照损伤性能,是聚变反应堆中的第一壁、包层和包壳管的候选材料。镍基 ODS 合金或钴基 ODS 合金由于具有优异的高温蠕变性能、疲劳性能和抗氧化性能,可用于制备燃气涡轮发动机中的叶片。

[0003] ODS 合金的传统制备工艺是采用机械合金化、热力学变形和热处理相结合的工艺制备。首先,在高纯惰性气氛中进行高能球磨,将  $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在金属基体中,得到机械合金化粉末。其次,将机械合金化粉末用低碳钢包套。然后采用热等静压或热挤压工艺致密化,再结合热轧制或冷轧技术得到最终的形状。由于 ODS 合金的硬度高、很难采用传统的烧结工艺致密化。此外,ODS 合金的塑性低、加工成形性和焊接性能差,很难通过传统方法制备出形状复杂的叶片或其它特定形状的零部件,制备成本高,这严重制约了 ODS 合金的实际应用。新型低成本 ODS 合金的开发及其先进成形技术的研究是拓展 ODS 合金应用的关键。

[0004] 选择性激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)快速成形技术是制备高性能复杂形状 ODS 合金零部件的一种有效方法。SLM 成形技术基于分层-叠加制造的思想,首先采用三维造型软件设计出零件的 CAD 三维模型,再由切片软件对其进行分层处理,所得的二维截面信息用于快速成形过程的控制。接着通过利用高能量激光束将金属粉末逐层熔化并形成金属零件,具有制作形状复杂、相对密度高、节省材料等优点。SLM 成形金属零件无需工装模具,与热等静压或热挤压成形工艺相比具有独特优势,能够制造出传统方法难以成形的复杂形状金属零部件。SLM 快速成形技术为实现 ODS 合金的近终成形提供了一个很好的思路,具有快速、经济和不受零件的复杂程度限制的优点,并且高的加热和冷却速率不会引起氧化物弥散相的过度粗化,制备出的零部件具有高致密度和优异的性能,将促进 ODS 合金的推广应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种激光快速成形制备 ODS 合金的方法,旨在解决成形复杂形状 ODS 合金的难题,具有致密度高、综合力学性能优异、原料粉末利用率高等优点。

[0006] 本发明首先采用机械合金化工艺获得氧化物弥散强化合金粉末,然后对机械合金化粉末进行选择性激光快速成形得到所需形状的坯体,然后采用热等静压使其全致密,最

后通过后续热处理来优化晶粒尺寸和析出相的形貌与粒径,从而得到所需形状的 ODS 合金零部件,制备工艺如图 1 所示,具体工艺步骤有:

1、机械合金化粉末的制备:按照设计的 ODS 合金的成分配比进行称量,原料为基体金属粉末、合金元素粉末、 $Y_2O_3$  颗粒、氧化物细化元素,或者原料为基体金属粉末、基体金属氧化物粉末、氧化钨粉末、合金元素粉末、氧化物细化元素;将原料预混合均匀,然后在高纯 Ar 气氛中通过高能球磨将 0.3~2.5wt.% $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在基体中,球/料比为(15~20)/1,球磨机的转速为 380~500 转/分,球磨时间为 36~72 小时,得到平均粒径为 20~85 $\mu m$  的 ODS 合金粉末。

[0007] 所述的基体金属粉末为铁粉、镍粉或钴粉;所述的合金元素粉末为 Cr、Ni、Mo、W、Al、Ti、Co;所述的氧化物细化元素为 Ti 或 Hf;所述的基体金属氧化物粉末为铁、镍或钴的氧化物。

[0008] 2、选择性激光快速成形:首先,利用 CAD 软件设计零件的三维实体模型,并采用切片处理软件将所述的零件的 CAD 模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将二维层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统中。其次,SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.1~0.3mm,粉床的预热温度为 200~300 $^{\circ}C$ 。接着,根据切片信息,激光束以 800~1500W 的功率、5~50mm/s 的扫描速度、0.10~0.25mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择性激光熔化得到,从而得到所需复杂形状的将激光快速成形坯体。

[0009] 3、热等静压:将激光快速成形坯体进行热等静压处理,消除激光快速成形坯中残留的孔隙。热等静压温度为 900~1200 $^{\circ}C$ ,热等静压压力为 100~200MPa,保温时间为 1~4 小时;

4、热处理:将全致密的 ODS 合金坯体进行退火处理、或者固溶+时效处理,得到最终的 ODS 合金零部件。

[0010] 本发明的优点是利用高能量激光束将金属粉末逐层熔化并成形 ODS 合金零件,无需包套封装或工装模具,对零部件形状的复杂程度没有限制,合金成分和组织容易控制,是一种快速、经济的近终成形技术,所得的 ODS 合金不存在热、冷加工工艺产生的各向异性,氧化物弥散相的粒径细小,制品的致密度高、综合力学性能优异。

## 附图说明

[0011] 图 1 为本发明的工艺流程图

## 具体实施方式

[0012] 实施例 1:快速成形 9Cr-ODS 铁基合金

以高纯铁粉、铬粉、钨粉、钛粉、石墨粉末和粒度为 20-30nm 的  $Y_2O_3$  粉末为原料,按如下质量百分含量进行配比:9%Cr、2%W、0.2% Ti、0.13%C、0.3% $Y_2O_3$  和余量 Fe。首先,将混合粉末在高纯 Ar 气氛中进行高能球磨使  $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在 Ni 基体中,球/料比为 15/1,球磨机转速为 380 转/分,球磨时间为 40 小时,得到平均粒径为 61 $\mu m$  的机械合金化粉末。其次,采用 CAD 软件设计出零件的三维实体模型,然后将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将而为层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统。同时,SLM 成形

机的铺粉系统在工作平台上平铺一层 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.1mm,粉床的预热温度为 200℃。激光束以 800W 的功率、5mm/s 的扫描速度、0.15mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择激光熔化,并按照各个切片的信息逐层熔化 ODS 合金粉末,从而得到复杂形状铁基 ODS 合金零部件。然后,将激光快速成形的坯体进行热等静压处理,消除快速成形坯中的残留孔隙。热等静压温度为 1100℃,热等静压压力为 150MPa,保温时间为 2 小时。最后,将全致密的铁基 ODS 合金坯体在 600℃退火 2 小时,得到最终的铁基 ODS 合金零部件。

#### [0013] 实施例 2:快速成形 12Cr- ODS 铁基合金

以高纯铁粉、铬粉、钨粉、钛粉、石墨粉和粒度为 20-30nm 的  $Y_2O_3$  粉末为原料,按如下质量百分含量进行配比:12%Cr、2%W、0.3% Ti、0.03%C、0.4% $Y_2O_3$  和余量 Fe。首先,将混合粉末在高纯 Ar 气氛中进行高能球磨使  $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在 Ni 基体中,球/料比为 20/1,球磨机转速为 400 转/分,球磨时间为 48 小时,得到平均粒径为 52  $\mu m$  的机械合金化粉末。其次,采用 CAD 软件设计出零件的三维实体模型,然后将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将而为层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统。同时,SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层铁基 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.15mm,粉床的预热温度为 220℃。激光束以 1000W 的功率、10mm/s 的扫描速度、0.10mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择激光熔化,并按照各个切片的信息逐层熔化 ODS 合金粉末,从而得到复杂形状铁基 ODS 合金零部件。然后,将激光快速成形的坯体进行热等静压处理,消除快速成形坯中的残留孔隙。热等静压温度为 1150℃,热等静压压力为 200MPa,保温时间为 1 小时。最后,将全致密的铁基 ODS 合金坯体在 700℃退火 2 小时,得到最终的铁基 ODS 合金零部件。

#### [0014] 实施例 3:快速成形镍基 ODS 合金

以高纯镍粉、钴粉、铬粉、钼粉、铝粉、钛粉和粒度为 20-30nm 的  $Y_2O_3$  粉末为原料,按如下质量百分含量进行配比:13%Co、19%Cr、4%Mo、1.4Al%、3.0Ti%、1% $Y_2O_3$  和余量 Ni。首先,将混合粉末在高纯 Ar 气氛中进行高能球磨使  $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在 Ni 基体中,球/料比为 15/1,球磨机转速为 480 转/分,球磨时间为 48 小时,得到平均粒径为 45  $\mu m$  的机械合金化粉末。其次,采用 CAD 软件设计出零件的三维实体模型,然后将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将而为层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统。同时,SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层镍基 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.3mm,粉床的预热温度为 240℃。激光束以 1200W 的功率、20mm/s 的扫描速度、0.25mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择激光熔化,并按照各个切片的信息逐层熔化 ODS 合金粉末,从而得到复杂形状镍基 ODS 合金零部件。然后,将激光快速成形的坯体进行热等静压处理,消除快速成形坯中的残留孔隙。热等静压温度为 1150℃,热等静压压力为 150MPa,保温时间为 3 小时。最后,将全致密的镍基 ODS 合金坯体在 1150℃固溶处理 2 小时,接着在 750℃时效 8 小时,得到最终的镍基 ODS 合金零部件。

#### [0015] 实施例 4:快速成形镍基 ODS 合金

以高纯镍粉、铬粉、铁粉、钛粉、铝粉、钼粉、石墨粉和粒度为 20-30nm 的  $Y_2O_3$  粉末为原料,按如下质量百分含量进行配比:19% Cr、18%Fe、0.9% Ti、0.3% Al、3.7Mo、0.03%C、2.5%  $Y_2O_3$  和余量 Ni。首先,将混合粉末在高纯 Ar 气氛中进行高能球磨使  $Y_2O_3$  颗粒均匀分散在 Ni 基体中,球/料比为 18/1,球磨机转速为 420 转/分,球磨时间为 36 小时,得到平均粒径为

66  $\mu\text{m}$  的机械合金化粉末。其次,采用 CAD 软件设计出零件的三维实体模型,然后将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将而为层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统。同时,SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层镍基 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.25mm,粉床的预热温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 。激光束以 1400W 的功率、30mm/s 的扫描速度、0.18mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择性激光熔化,并按照各个切片的信息逐层熔化 ODS 合金粉末,从而得到复杂形状镍基 ODS 合金零部件。然后,将激光快速成形的坯体进行热等静压处理,消除快速成形坯中的残留孔隙。热等静压温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$ ,热等静压压力为 200MPa,保温时间为 4 小时。最后,将全致密的镍基 ODS 合金坯体在 1200 $^{\circ}\text{C}$  固溶处理 2 小时,接着在 700 $^{\circ}\text{C}$  时效 12 小时,得到最终的镍基 ODS 合金零部件。

#### [0016] 实施例 5 :快速成形钴基 ODS 合金

以高纯钴粉、铬粉、镍粉、钨粉和粒度为 20-30nm 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末为原料,按如下质量百分含量进行配比:19% Cr、9%Ni、14%W、1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和余量 Co。首先,将混合粉末在高纯 Ar 气氛中进行高能球磨使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒均匀分散在 Ni 基体中,球/料比为 20/1,球磨机转速为 480 转/分,球磨时间为 60 小时,得到平均粒径为 49  $\mu\text{m}$  的机械合金化粉末。其次,采用 CAD 软件设计出零件的三维实体模型,然后将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将而为层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统。同时,SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层钴基 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.27mm,粉床的预热温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。激光束以 1500W 的功率、40mm/s 的扫描速度、0.20mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择性激光熔化,并按照各个切片的信息逐层熔化 ODS 合金粉末,从而得到复杂形状钴基 ODS 合金零部件。然后,将激光快速成形的坯体进行热等静压处理,消除快速成形坯中的残留孔隙。热等静压温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$ ,热等静压压力为 100~200MPa,保温时间为 1~4 小时。最后,将全致密的钴基 ODS 合金坯体在 1200 $^{\circ}\text{C}$  固溶处理 2 小时,接着在 750 $^{\circ}\text{C}$  时效 24 小时,得到最终的钴基 ODS 合金零部件。

#### [0017] 实施例 6 :快速成形钴基 ODS 合金

以高纯钴粉、铝粉、钨粉、钼粉和粒度为 20-30nm 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末为原料,按如下质量百分含量进行配比:3.7%Al、21.1 %W、1.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、1.5% Hf 和余量钴。首先,将混合粉末在高纯 Ar 气氛中进行高能球磨使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒均匀分散在 Ni 基体中,球/料比为 17/1,球磨机转速为 450 转/分,球磨时间为 72 小时,得到平均粒径为 23  $\mu\text{m}$  的机械合金化粉末。其次,采用 CAD 软件设计出零件的三维实体模型,然后将三维模型进行分层切片处理,使其离散化为一系列二维层面,并将而为层面信息传送到 SLM 成形机的控制系统。同时,SLM 成形机的铺粉系统在工作平台上平铺一层钴基 ODS 合金粉末,切片厚度为 0.16mm,粉床的预热温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。激光束以 1200W 的功率、50mm/s 的扫描速度、0.20mm 的扫描间距对机械合金化粉末进行选择性激光熔化,并按照各个切片的信息逐层熔化 ODS 合金粉末,从而得到复杂形状钴基 ODS 合金零部件。然后,将激光快速成形的坯体进行热等静压处理,消除快速成形坯中的残留孔隙。热等静压温度为 1250 $^{\circ}\text{C}$ ,热等静压压力为 200MPa,保温时间为 1 小时。最后,将全致密的钴基 ODS 合金坯体在 1250 $^{\circ}\text{C}$  固溶处理 2 小时,接着在 900 $^{\circ}\text{C}$  时效 24 小时,得到最终的钴基 ODS 合金零部件。

