



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104325128 A

(43) 申请公布日 2015.02.04

(21) 申请号 201410520215.6

G22C 38/00(2006.01)

(22) 申请日 2014.09.29

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路  
1037 号

(72) 发明人 魏青松 赵晓 罗喜旺 杜若舟  
张昂

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心  
42201

代理人 曹葆青

(51) Int. Cl.

B22F 1/00(2006.01)

B22F 9/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种 3D 打印用耐热模具钢材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料及其制备方法,材料是以所需耐热模具的材料成分为基础成分,添加 C 元素、脱氧元素和抗裂纹元素的量,三者的添加量分别为 0.1-0.15wt%、0.1-0.5wt% 和 0.05-0.5wt%,用以弥补 3D 打印过程 C 元素的流失,减少 3D 打印过程中的氧化,并提高组织的抗裂纹性能;材料为 15 $\mu$ m-100 $\mu$ m 的规则球形。方法首先采用元素补偿的雾化方法制备出球形金属粉末,然后通过分级筛分和定比例混合方法获得所需的粉末材料。制备的粉末纯度高,粉末粒度细,球形度高,流动性好,有利于提高零件的致密度,非常适合激光 3D 打印快速成形;解决了奥氏体耐热钢难加工、难以制造复杂零件的难题,扩大了这种难以加工的材料在热能、动力、高端耐热液压模具等诸多领域的应用。

1. 一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料,其特征在于,该材料是以所需耐热模具的材料成分为基础成分,添加 C 元素、脱氧元素和抗裂纹元素的量,C 的添加量为 0.1-0.15wt%,脱氧元素的添加量为 0.1-0.5wt%,抗裂纹元素的添加量为 0.05-0.5wt%,材料为规则球形,其粒径分布为 15  $\mu$ m-100  $\mu$ m。

2. 根据权利要求 1 所述的激光 3D 打印用耐热模具钢材料,其特征在于,材料为球形度 90%以上的球形粉末。

3. 根据权利要求 1 所述的激光 3D 打印用耐热模具钢材料,其特征在于,所添加的脱氧元素和抗裂纹元素与原材料成分中本身所含有的相同或者不同。

4. 根据权利要求 1 所述的激光 3D 打印用耐热模具钢材料,其特征在于,材料的相对松装密度为 54%~59%。

5. 一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法,其特征在于,该方法首先采用元素补偿的雾化方法制备出球形金属粉末,元素补偿是指以以所需耐热模具的材料成分为基础成分,添加 C 元素、脱氧元素和抗裂纹元素的量,C 的添加量为 0.1-0.15wt%,脱氧元素的添加量为 0.1-0.5wt%,抗裂纹元素的添加量为 0.05-0.5wt% ;

然后通过分级筛分和定比例混合方法获得粒径分布在 15  $\mu$ m-100  $\mu$ m 的规则球形的粉末材料,以适用于激光 3D 打印成形。

6. 一种权利要求 5 所述激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法,其特征在于,所述元素补偿的雾化方法的具体过程为:

(1.1) 按成分配比熔炼材料;

(1.2) 通过真空熔炼获得无偏析的金属溶液;

(1.3) 将熔炼完毕的合金溶液倒入保温包中,溶液通过喷嘴在小于等于 5Mpa 的 Ar 气下雾化成合金溶液,由喷嘴喷出冷却成球形金属粉末。

7. 一种权利要求 5 或 6 所述激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法,其特征在于,所述分级筛分和定比例混合方法的具体过程为:

(2.1) 对于 10  $\mu$ m 以上的粉末使用不同规格的筛子进行震动筛分;10  $\mu$ m 以下粉末使用气流筛分机,在密闭状态下利用高速气流作为载体,将充分扩散的粉末喷射向筛网,实现分级;

(2.2) 将筛分的粉末分组成 10  $\mu$ m 以下、10-20  $\mu$ m、20-50  $\mu$ m、50-100  $\mu$ m 四组,再根据工艺需求从中选取相应的三组粉末,并按照接近 1:3-4:3-4 的比例进行混合后进行球磨 1-2 小时,转速 85-100r/min,得到相对松装密度在 54%~59%的粉末材料。

8. 一种权利要求 7 所述激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法,其特征在于,所添加的脱氧元素和抗裂纹元素与原材料成分中本身所含有的相同或者不同。

9. 一种权利要求 7 所述激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法,其特征在于,所获得材料的相对松装密度为 54%~59%。

## 一种 3D 打印用耐热模具钢材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于激光 3D 打印专用材料领域,具体涉及了一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料及其制备方法。本发明依据激光 3D 打印过程中元素变化等特点,调整传统方法难以加工的奥氏体耐热钢成分,将其制成微细粉末,使其在激光 3D 打印时拥有良好成形性能,凝固形貌均匀,球化现象受到抑制。将其应用于激光 3D 打印制造耐热模具,扩展了激光 3D 打印在高端模具制造中的应用。

### 背景技术

[0002] 3D 打印制造技术是一种集 CAD/CAM 技术、激光技术、数控技术、新材料和计算机等技术于一体的先进制造技术,利用三维 CAD 数据,通过 3D 打印装备逐层制造零件截面形状,堆积成三维实体零件。相比于传统制造方法,具有周期短、成本低、节省材料、成形零件复杂度高突出优点。在模具制造领域,激光 3D 打印可以快速制造出传统加工方法无法制造的金属模具,如具有随形冷却流道的模具,可以极大地提高模具的冷却效率和质量,从而降低模具生产中的成本,推动了模具设计与制造的进步与创新。

[0003] 3D 打印采用粉末材料、片状材料、丝状材料和液态树脂等材料,在制造高性能模具时多采用球形金属粉末。目前激光 3D 打印用模具材料主要为普通的注塑模具钢和热作模具钢,并且种类较为单一,工业级激光 3D 打印用模具材料不足 10 种。英国、伊朗等国的高校和研究所采用 H13 和 M2 模具钢作为激光 3D 打印材料进行制造模具的研究。德国 EOS 公司研发了 DirectSteel 50、DirectSteel H20 和 EOS MaragingSteel MS1 等材料用于注塑模具的激光 3D 打印制造。模具材料的匮乏极大地限制了激光 3D 打印技术在液锻钢件模具等高端模具上的应用。

[0004] 奥氏体耐热钢以奥氏体组织为基体,在 600℃ 以上具有很好的高温强度和组织稳定性,可在核电、火力发电等性能要求苛刻的领域应用。奥氏体耐热钢具有较高常温和高温力学性能,使用传统的机械去除方式难以加工,通常奥氏体耐热钢通过熔炼方法和后处理方法制成板材、棒材等形状,然后通过焊接等方法制造出简单形状的零件,难以制造出形状复杂的零件,极大地限制了其应用范围。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料及其制备方法,目的在于使该材料能够应用激光 3D 打印技术成形出形状复杂精细的高性能耐热零部件,解决奥氏体耐热钢难加工、难以制造复杂零件的难题。

[0006] 本发明提供的一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料,其特征在于,该材料是以所需耐热模具的材料成分为基础成分,添加 C 元素、脱氧元素和抗裂纹元素的量,C 的添加量为 0.1-0.15wt%,脱氧元素的添加量为 0.1-0.5wt%,抗裂纹元素的添加量为 0.05-0.5wt%,材料为粒径分布在 15 μm-100 μm 的规则球形。

[0007] 本发明提供的一种激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法,其特征在于,

该方法首先采用元素补偿的雾化方法制备出球形金属粉末,元素补偿是指以以所需耐热模具的材料成分为基础成分,添加 C 元素、脱氧元素和抗裂纹元素的量, C 的添加量为 0.1-0.15wt%,脱氧元素的添加量为 0.1-0.5wt%,抗裂纹元素的添加量为 0.05-0.5wt%;

[0008] 然后通过分级筛分和定比例混合方法获得粒径分布在 15  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$  的规则球形的粉末材料,以适用于激光 3D 打印成形。

[0009] 本发明通过将奥氏体耐热钢制成激光 3D 打印用粉末,可成形出形状复杂的耐热模具,在高端模具的制造中意义重大。通过雾化制粉技术制备奥氏体耐热钢粉末材料,不仅污染小,冷却速率快,生产效率高,而且制取的粉末纯度高,粉末粒度细,球形度高,流动性好,有利于提高零件的致密度,非常适合激光 3D 打印快速成形。

[0010] 总之,本发明通过粉末材料设计、元素补偿的雾化制备和粉末后处理方法制备激光 3D 打印用奥氏体耐热材料,应用激光 3D 打印技术成形出形状复杂精细的高性能耐热零部件,解决奥氏体耐热钢难加工、难以制造复杂零件的难题,扩大了这种难以加工的材料在热能、动力、高端耐热液压模具等诸多领域的应用。

### 具体实施方式

[0011] 激光 3D 打印用奥氏体耐热钢材料不仅在材料形态与传统材料不同,同时成分上也有特殊的要求。使用激光 3D 打印技术成形奥氏体耐热钢需要将粉末材料熔化然后凝固成一层截面形状,然后逐层堆积形成三维实体零件。在粉末熔化时极易与氧元素集合,形成氧化物,造成球化等缺陷,同时在激光高温的作用下,合金组织瞬间受热熔化并快速冷却,从而产生很大的应力,导致材料有较大的开裂倾向,影响成形件的性能。奥氏体钢中的 Fe、Cr 和 C 元素都容易与 O 发生反应,在激光 3D 打印过程中会烧蚀掉。但是过高的 C、Cr 等合金元素含量会增加成形缺陷,同时为保证成形件的强度和高温性能,必须根据需求按照相应用途的耐热钢材料配比保证合金元素比例。

[0012] 本发明提供的 3D 打印用奥氏体耐热钢粉末基于传统的耐热钢材料成分进行优化,具体实现是:按照所需耐热模具的材料成分配制原料,并在其中添加 C 元素、脱氧元素和抗裂纹元素, C 的添加量为 0.1-0.15wt%,用以弥补 3D 打印过程 C 元素的流失;脱氧元素的添加量为 0.1-0.5wt%,用于减少 3D 打印过程中的氧化;抗裂纹元素的添加量 0.05-0.5wt%,以提高组织的抗裂纹性能,粉末材料粒径分布为 15  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$ ,粉末为规则球形,如球形度 90% 以上的球形粉末。

[0013] 脱氧元素可以是 Ti、Cr、Zr 和 Nb 等,抗裂纹元素可以是 Mn、V 等,其中添加的元素可以和原材料成分中本身所含有的相同或者不同。

[0014] 本发明提供的激光 3D 打印用耐热模具钢材料的制备方法是通过元素补偿的雾化方法制备出球形金属粉末,再通过分级筛分和定比例混合方法获得相对松装密度在 54%~59% 的粉末材料,以适用于激光 3D 打印成形。

[0015] 激光 3D 打印技术在制造金属零部件时,不仅是材料由粉末形态变为三维实体,而且粉末材料发生熔化、汽化、凝固等复杂的物理化学变化,材料的成分、组织也发生了变化,即元素的含量会发生变动,从而影响最终成形零件的性能。因为激光 3D 打印技术是一种材料成形与制备一体化的技术,相比于其他材料成形技术,激光 3D 打印用粉末材料需要通过元素补偿来确保最终成形零件中的化学成分。激光 3D 打印用粉末材料要求形貌为球形,粒

径集中,且分布为 15-100  $\mu\text{m}$ ,不同激光 3D 打印工艺采用不同平均粒径的粉末。雾化制粉技术是目前主流的球形粉末制备方法,其中气雾化制粉、选择电极法制备的粉末都开始应用于激光 3D 打印中,本发明提出在雾化制粉中进行元素补偿,保障激光 3D 打印最终零件的化学成分。

[0016] 元素补偿的雾化方法的具体过程为:

[0017] (1) 选取主要化学成分符合要求的耐热钢材料,通过购置或按成分配比熔炼材料,添加 0.1-0.15wt% 的 C,0.1-0.5wt% 的 Ti 等关键脱氧元素,加入 0.05-0.5wt% 的 Mn 等抗裂纹元素;

[0018] (2) 通过真空熔炼获得无偏析的金属溶液;

[0019] (3) 将熔炼完毕的合金溶液倒入保温包中,溶液通过喷嘴在不大于 5Mpa 的 Ar 气下雾化成合金溶液,由喷嘴喷出最终冷却成金属粉末。

[0020] 激光 3D 打印技术是粉末致密化的过程,粉末初始相对密度会影响成形性,初始相对密度太低成形件的孔隙等缺陷多,初始相对密度太高粉末流动性差也降低成形性,因此激光 3D 打印用粉末对初始粉末相对密度进行控制,通过分级筛分粉末然后定比例混合的方法获得合适初始粉末相对密度的。

[0021] 分级筛分和定比例混合方法的具体过程为:

[0022] (1) 对于粒径 10  $\mu\text{m}$  以上的粉末使用不同规格的筛子进行震动筛分;粒径 10  $\mu\text{m}$  以下粉末使用筛子震动筛分难度大、效率低,使用气流筛分机,在密闭状态下利用高速气流作为载体,将充分扩散的粉末喷射向筛网,达到分级的目的;

[0023] (2) 将筛分的粉末分组成 10  $\mu\text{m}$  以下、10-20  $\mu\text{m}$ 、20-50  $\mu\text{m}$ 、50-100  $\mu\text{m}$  四组,再根据工艺需求从中选取相应的三组粉末,按照粒径范围由小到大的顺序按照接近 1:3-4:3-4 的比例进行混合后进行球磨 1-2 小时,转速 85-100r/min。

[0024] 本发明中的材料制备方法适用于 Cr-Mn-N、Cr-Mn-Ni-N、Cr-Ni-N 及 Fe-Al-Mn 和 Cr-Mn-Al-Si 等系耐热钢粉末材料的制备,制备的金属粉末材料可用于激光选区熔化、激光近净成形、电子束选区熔化、直接金属熔敷等 3D 打印制造技术。

[0025] 目前制备耐热模具时通常按照其所需耐热模具成分的成分进行原料配比,其主要元素含量如下:C 元素含量 0.08-0.18wt%,Cr 元素含量 15-30wt%,Ni < 25wt%,V 元素含量 0.3-0.5wt%,同时含 Mn、Mo 等合金元素含量不超过 5wt%,P、S 杂质不超过 0.01wt%,O 元素控制在 0.01wt% 以下,不含 W 等高温难熔金属元素。

[0026] 下面结合实例对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,这些实施方式的说明主要用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0027] 实例:

[0028] 实例 1:

[0029] 奥氏体耐热钢 HR3C(25Cr-20Ni-Nb-N 钢)是一种新型的耐热不锈钢,高温蠕变强度和高温抗氧化性能好,可以用于火力发电机组中关键零部件。因该材料含有大量的 Ni,抗氧化性强,3D 打印成形性好。成分为 25Cr-20Ni-Nb-N 的 3D 打印用粉末材料制备过程如下:

[0030] (1) 参考传统材料成分,按照 0.16wt% 的 C、17-23wt% 的 Cr、17-23wt% 的 Ni、

0.2-0.6wt%的No、0.15-0.35wt%的N、1.5wt%的Si、2wt%的Mn和不超过0.01wt%的P、S进行配比。

[0031] (2) 由于3D打印过程中粉末材料会损失C元素,故增加0.1wt%的C作为补偿,0.5wt%的Cr作为脱氧元素,0.05wt%的Mn作为抗裂纹元素,将原料加入高真空度熔炼设备的坩埚中,将熔炼设备抽至高真空状态,通入惰性气体作为保护气。通过感应加热将原材料熔化,使用搅拌棒、超声振动等方式使金属熔化成分均匀化,消除成分偏析。将熔炼完毕的合金溶液倒入保温包中,溶液通过喷嘴在不大于5Mpa的Ar气下雾化成合金溶液,由喷嘴喷出最终冷却成金属粉末。

[0032] (3) 使用筛分出 $10\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ ,三个级别的粉末,按照体积比1:1:3的比例混合,其余粉末回收再利用,将混合的粉末材料进行真空储存。

[0033] 制备的金属粉末用于激光近净成形、直接金属涂敷等可以成形大尺寸零件的3D打印制造技术,用于大尺寸复杂形状的耐热零部件毛坯的近净成形。

[0034] 实例2:

[0035] 3Cr24Ni7Si2不锈钢使用温度为950-1050℃,是液锻钢件模具的理想材料,但是该材料无法使用数控加工,将其制备成粉末材料,使用3D打印技术可成形复杂精密的液锻钢件模具。该粉末含Cr、C较多,Ni较少,在3D打印中存在C、Cr氧化、汽化等因素,需要进行元素补偿。成分为3Cr24Ni7Si2的3D打印用耐热钢粉末材料制备过程如下:

[0036] (1) 购置商业化的3Cr24Ni7Si2不锈钢管材,将其切成小块,加入高真空度熔炼设备的坩埚中。

[0037] (2) 增加0.15wt%的C,0.1wt%的Cr元素进行补偿,同时加入0.5wt%的Mn作为抗裂纹元素,将熔炼设备抽至高真空状态,通入惰性气体作为保护气。通过感应加热将原材料熔化,使用搅拌棒、超声振动等方式使金属熔化成分均匀化,消除成分偏析。将熔炼完毕的合金溶液倒入保温包中,溶液通过喷嘴在不大于9Mpa的惰性气体下雾化成合金溶液,由喷嘴喷出最终冷却成金属粉末。

[0038] (3) 使用筛子筛分出 $10\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 的粉末,按照体积比1:4:4的比例混合,其余粉末回收再利用,将制备的粉末材料进行真空储存。

[0039] 制备的金属粉末用于激光选区熔化技术等可以精细结构的激光3D打印制造技术,用于复杂精细的液锻钢件模具的制造。

[0040] 实例3:

[0041] 3Cr18Mn12Si2N不锈钢最高工作温度为1000℃左右,有较好的高温强度,并具有良好的抗氧化性及抗渗碳性,多用于制造加热炉的受热构件、锅炉中的吊钩等,常以铸件的形式使用。如果将其制备成粉末材料,使用激光3D打印技术可用于制造加热炉精密耐热构件。成分为3Cr24Ni7Si2的3D打印用耐热钢粉末材料制备过程如下:

[0042] (1) 购置商业化的3Cr18Mn12Si2N不锈钢管带,将其切成小块,加入高真空度熔炼设备的坩埚中。

[0043] (2) 增加0.13wt%的C,0.2wt%的Cr元素进行补偿,同时加入0.1wt%的Mn作为抗裂纹元素,将熔炼设备抽至高真空状态,通入惰性气体作为保护气。通过感应加热将原材料熔化,使用搅拌棒、超声振动等方式使金属熔化成分均匀化,消除成分偏析。将熔炼完毕的合金溶液倒入保温包中,溶液通过喷嘴在不大于9Mpa的惰性气体下雾化成合金溶液,由

喷嘴喷出最终冷却成金属粉末。

[0044] (3) 使用筛子筛分出 10 $\mu\text{m}$  以下、10  $\mu\text{m}$ -20  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$  的粉末, 按照体积比 1:4:3 的比例混合, 其余粉末回收再利用, 将制备的粉末材料进行真空储存。

[0045] 制备的金属粉末用于激光选区熔化技术等可以精细结构的激光 3D 打印制造技术, 用于复杂精细的液锻钢件模具的制造。

[0046] 以上所述为本发明的较佳实施例而已, 但本发明不应该局限于该实施例所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改, 都落入本发明保护的范围。