



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105828983 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201480070717.1

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2014.12.09

代理人 周李军 刘力

(30)优先权数据

13199285.1 2013.12.23 EP

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B22F 3/00(2006.01)

2016.06.23

B23F 3/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G22C 19/05(2006.01)

PCT/EP2014/077060 2014.12.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/096980 EN 2015.07.02

(71)申请人 通用电器技术有限公司

地址 瑞士巴登

(72)发明人 R.恩格里 T.埃特 H.梅达尼

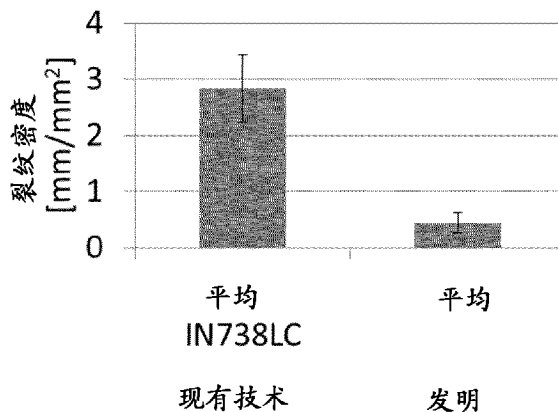
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

用于基于粉末的增材制造过程的  $\gamma'$  沉淀增强镍基超合金

(57)摘要

本申请涉及通过基于粉末的增材制造生产三维制品的技术,例如选择性激光熔化(SLM)或电子束熔化(EBM)。尤其是,其涉及高抗氧化性和包含高  $\gamma'$  沉淀的Ni-基超合金粉末,基于IN738LC,具有改变的化学组成。这种粉末具有以下化学组成(重量%):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、0.004≤Zr<0.03、0.001≤Si<0.03,余量Ni和不可避免的残余元素,此外,粉末尺寸分布为10-100μm和球状形貌。作为一个优点,可用更具生产性的过程参数生产几乎无裂纹的三维制品,且没有增材制造过程(例如预热)和/或后处理(例如热等静压HIP)的复杂且耗时的变化。



1. 镍基超合金粉末,其具有高 $\gamma'$ 沉淀含量,用于三维制品的增材制造,其特征在于所述粉末具有以下化学组成(重量%):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、 $0.004 \leq \text{Zr} < 0.03$ 、 $0.001 \leq \text{Si} < 0.03$ ,余量Ni和不可避免的残余元素,其中所述粉末具有10-100 $\mu\text{m}$ 的粉末尺寸分布和球状形貌。

2. 权利要求1的镍基超合金粉末,其特征在于所述Si含量为最大0.02重量%。

3. 权利要求1的镍基超合金粉末,其特征在于所述Zr含量为最大0.02重量%。

4. 用权利要求1-3中任一项的镍基超合金粉末增材制造三维制品的SLM方法,其特征在于在所述制品的逐层构建期间,应用所述激光功率 $P_L$ 、扫描速度 $V_s$ 和激光束直径 $D_B$ ,使得激光面积能量密度 $E_D$ 在0.5-10 $\text{J}/\text{mm}^2$ 范围内。

5. 权利要求4的SLM方法,其特征在于所述激光面积能量密度 $E_D$ 为0.8-5 $\text{J}/\text{mm}^2$ 。

6. 权利要求5的SLM方法,其特征在于所述激光面积能量密度 $E_D$ 为1-3.5 $\text{J}/\text{mm}^2$ 。

7. 权利要求4的SLM方法,其特征在于以各层厚度0.01-0.1mm施加层。

8. 权利要求7的SLM方法,其特征在于以各层厚度0.02-0.05mm施加层。

9. 权利要求8的SLM方法,其特征在于以各层厚度0.03-0.04mm施加层。

## 用于基于粉末的增材制造过程的 $\gamma'$ 沉淀增强镍基超合金

### [0001] 发明背景

本发明涉及通过基于粉末的增材制造生产三维制品的技术,例如选择性激光熔化(SLM)或电子束熔化(EBM)。尤其是,其涉及高抗氧化性和包含高  $\gamma'$  沉淀的Ni-基超合金粉末,基于IN738LC,具有改变的化学组成,用于制造几乎无裂纹的组件。

### 现有技术

[0002] 具有约大于5重量%的Al和Ti组合分数的  $\gamma'$  沉淀增强镍基超合金已知很难焊接,因为它们对微裂纹敏感性。在例如IN738LC、MARM-M 247或CM247LC那些超合金的焊接期间的微裂纹归因于在后续热处理中热影响区(HAZ)内的沉淀物或低熔点共熔物的熔析、失塑裂纹或应变时效裂纹。

[0003] 在文献中:B.Geddes,H.Leon,X.Huang:Superalloys,Alloying and performance (超合金、成合金和性能),ASM International,2010,71-72页,作者将可焊超合金系描述为约[两倍Al浓度(重量%)+Ti浓度(重量%)]<6.0,这意味着具有大于6重量%的[2倍Al(重量%)+Ti(重量%)]的镍基超合金定义为难焊接的材料。固化和晶界熔析裂纹在焊接过程期间发生,而焊接后热处理通常导致在  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)沉淀增强合金内的应变时效裂纹。

[0004] 因此,具有低量Al和Ti(例如IN718)的固溶体增强的(例如IN625)或  $\gamma'$  增强的镍基超合金迄今为止主要通过SLM或EBM加工。

[0005] 文献DE 102009050563A1描述了用于增材制造,优选地激光熔化的Ni基超合金,限定地具有0.3-1.2重量%的Ti含量和/或2.5-5.7重量%的Al含量,优选Ti和Al的总含量为2.8-5.0重量%。

[0006] 在加工难焊接的  $\gamma'$  沉淀增强镍基超合金的普通方法中,粉末床加热至升高的温度以减少焊接过程导致的残余应力。但是,在成品部件可从粉末床移除之前,必须冷却降至环境温度。由于粉末床的低导热性,粉末床的加热和冷却需要许多时间,导致SLM方法的生产率显著降低。此外,需要昂贵的加热设备和隔离以及加工室改装。

[0007] EP 2589449A1公开了生产由难焊接的  $\gamma'$  沉淀增强镍基超合金制成的无裂纹和致密三维制品的SLM方法,其中调节激光功率、聚焦点的焦点直径和所述聚焦激光束的扫描速度以获得热耗散焊接。

[0008] 通常,SLM产生的制品与相同合金的铸造材料相比具有不同的微观结构。这主要是由于粉末基逐层制品生产和在这些过程中高能束/材料相互作用导致的固有的高冷却速率。由于在SLM期间的极端局部熔化和导致的快速固化,成合金元素的偏析和沉淀形成显著减少,导致与常规构建焊接技术相比降低的开裂敏感度。

[0009] 通过使用市售可得的IN738LC粉末用于SLM方法,遗憾的是在制品中仍然存在微裂纹。例如,这在Fraunhofer Institute for Laser Technology的报告中证实(J.Risse,C.Golebiewski,W.Meiners,K.Wissenbach:Influence of process management on crack formation in nickel-based alloy parts (IN738LC) manufactured By SLM,(过程控制对通过SLM制造的镍基合金部件(IN738LC)中裂纹形成的影响),RapidTech,14./

15.05.2013, Erfurt)。陈述了无裂纹制品仅可在大量预热的条件下制造。

[0010] 然而, 本申请人已发现通过使用具有调节化学组成的IN738LC, SLM允许该难焊接材料的近终形加工。 $\gamma'$ 沉淀增强镍基超合金的高Al和Ti含量不是开裂的主要原因, 且SLM加工的IN738LC的热裂纹敏感性不能通过传统的可焊性图表预测。

### 发明概要

[0011] 本发明的目标是提供具有高 $\gamma'$ 沉淀含量的镍基超合金粉末用于增材制造(SLM, EBM)具有降低的热开裂趋势的三维制品, 和公开用于制造这样的制品的适合的工艺参数。根据本发明的所述粉末的改变组成基于已知的市售可得的Inconel 738 (IN738LC)粉末, 规格为(重量%): 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, 余量Ni和不可避免的残余元素(杂质)。

[0012] 该目标通过权利要求1的粉末组合物实现, 其具有10-100 $\mu\text{m}$ 的粉末尺寸分布和球状形貌。

[0013] 本发明的核心是通过紧密控制和改变具有上述粉末尺寸分布和粉末形貌的IN738LC合金粉末中特定的少量/微量元素( $0.004 \leq \text{Zr} < 0.03$ 重量%和 $0.001 \leq \text{Si} < 0.03$ 重量%), 通过无预热的SLM可生产无裂纹或至少几乎无裂纹的组件。发现用于市售可得的IN738LC粉末的最大0.3重量%的Si和最大0.08重量%的Zr的已知限度对于该粉末用于基于粉末的增材制造(如SLM或EBM)过高。与本领域当前的知识相反, 限制可加工性的不是(Al+Ti)含量, 而是Si和Zr的较小浓度。

[0014] 在优选实施方案中, 所述粉末的Si含量为最大0.02重量%和/或Zr含量为最大0.02重量%。

[0015] SLM过程参数经选择使得在本发明的SLM方法期间激光面积能量密度 $E_D$ 在0.5-10J/mm<sup>2</sup>范围内。 $E_D$ 计算如下:

$$E_D = \frac{P_L}{V_s \cdot D_B}$$

其中 $P_L$ : 激光功率[W]

$V_s$ : 扫描速度[mm/s]

$D_B$ : 激光束直径 [mm]。

[0016] 根据本发明的优选实施方案, 激光面积能量密度为0.8-5J/mm<sup>2</sup>, 优选地1-3.5J/mm<sup>2</sup>。

[0017] 根据本发明的另一个实施方案, 各SLM层的层厚度为0.01-0.1mm, 优选地0.02-0.05mm和最优选0.03-0.04mm。可生产几乎无裂纹的组件, 例如燃气涡轮机组件。

[0018] 附图简述

现在更密切地通过不同的实施方案并参考附图说明本发明。

[0019] 图1显示由标准IN738LC粉末(现有技术)制成的SLM测试探针的微观结构, 其具有高微裂纹密度;

图2显示由根据本发明的第一实施方案修改的粉末制成的SLM测试探针的微观结构, 其与图1相比具有减少的微裂纹密度;

图3详细地显示使用现有技术粉末和使用本发明的若干实施方案的平均裂纹密度；  
图4显示在所测粉末中裂纹密度与Zr含量的相关性，和  
图5显示在所测粉末中裂纹密度与Si含量的相关性。

[0020] 本发明的不同实施方案详述

如上所述，发现 $\gamma'$ 沉淀增强镍基超合金的高Al和Ti含量不是开裂的主要原因，和SLM加工的IN738LC粉末的热开裂敏感性不能通过传统的可焊性图表预测。相比之下，紧密控制特定的少量/微量元素(Zr, Si)以及使用具有10-100 $\mu$ m粉末尺寸分布和球状形貌的粉末是必需的。

[0021] 图1显示由标准IN738LC粉末(市售可得的现有技术)制成的SLM测试探针(三维制品)的微观结构，所述粉末规格(重量%)为：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、余量Ni和不可避免的残余元素(杂质)。IN738LC是高抗氧化性的和具有高含量 $\gamma'$ 沉淀。细节为Zr含量0.06重量%和Si含量0.085重量%。由图1可见，根据现有技术的探针具有高微裂纹密度。

[0022] 本发明的核心是通过紧密控制和改变具有上述粉末尺寸分布和粉末形貌的IN738LC合金粉末中特定的少量/微量元素( $0.004 \leq \text{Zr} < 0.03$ 重量%和 $0.001 \leq \text{Si} < 0.03$ 重量%)，通过无预热的SLM可生产无裂纹或至少几乎无裂纹的组件(三维制品)。发现用于市售可得的IN738LC粉末的最大0.3重量%的Si和最大0.08重量%的Zr的已知限度对于该粉末用于基于粉末的增材制造(如SLM或EBM)过高。与本领域当前的知识相反，限制可加工性的不是(Al+Ti)含量，而是Si和Zr的较小浓度。

[0023] 因此，测试具有以下化学组成的几种镍基粉末用于增材制造三维制品：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、 $0.004 \leq \text{Zr} < 0.030$ 、 $0.001 \leq \text{Si} < 0.03$ ，余量Ni和不可避免的残余元素，具有10-100 $\mu$ m的粉末尺寸分布和球状形貌。

[0024] 图2显示本发明的第一实施方案。通过SLM用本发明的粉末生产的制品，在此具有Zr<0.03重量%和Si=0.0176重量%。在制品的逐层构建期间，选择/应用SLM的激光功率 $P_L$ 、扫描速度 $V_s$ 和激光束直径，使得激光面积能量密度 $E_D$ 为0.5-10J/mm<sup>2</sup>，在此详细地， $E_D$ 为1.8J/mm<sup>2</sup>。激光面积能量密度的优选范围为0.8-5J/mm<sup>2</sup>，更优选1-3.5J/mm<sup>2</sup>。

[0025] 图2中可见，根据本发明的探针与图1相比仅具有非常低的微裂纹密度。

[0026] 图3详细地显示使用现有技术粉末和使用本发明的数个实施方案的平均裂纹密度。在SLM或EBM期间元素Si和Zr的紧密控制显著地减少热开裂，导致与市售可得的IN738LC相比更低的缺陷密度，为六分之一。

[0027] 因此，可用更具生产性的过程参数生产几乎无裂纹的三维制品，且没有增材制造过程(例如预热)和/或后处理(例如热等静压HIP)的复杂且耗时的变化。

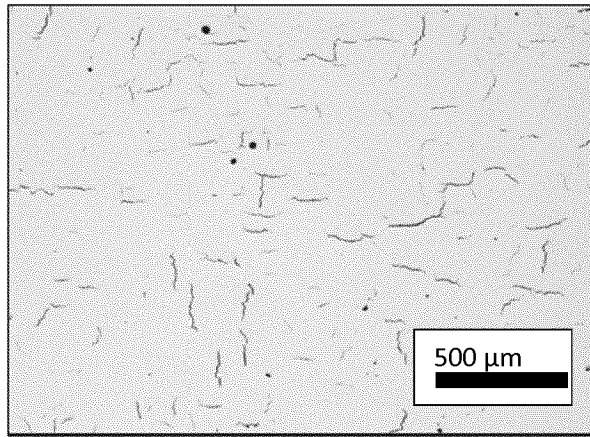
[0028] 在SLM或EBM过程中施加的每一层具有0.01-0.1mm的厚度，优选地0.02-0.05mm。更优选范围为0.03-0.04mm。

[0029] 图4作为实例显示，对于由IN738LC粉末制成的不同SLM探针，裂纹密度与所测粉末中的Zr含量的相关性，和在图5中，裂纹密度与所测粉末中的Si含量的相关性。

[0030] 对于公开的范围(重量%)， $0.004 \leq \text{Zr} < 0.03$ 和 $0.001 \leq \text{Si} < 0.03$ ，得到大大降低的裂

纹密度。由于几乎无微裂纹的微观结构,优选最大0.02重量%Zr和/或最大0.02重量%Si。

[0031] 当然,本发明不限于所述实施方案。例如,预期公开的镍基超合金粉末不仅应用于SLM制造过程,而且还应用于EMB制造过程,具有所述优点。



( 现有技术 )

图 1

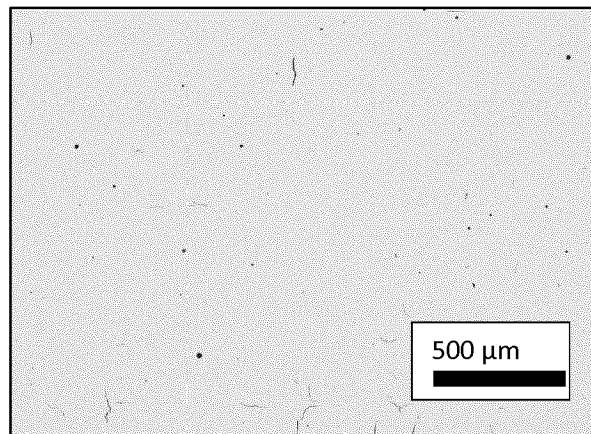


图 2

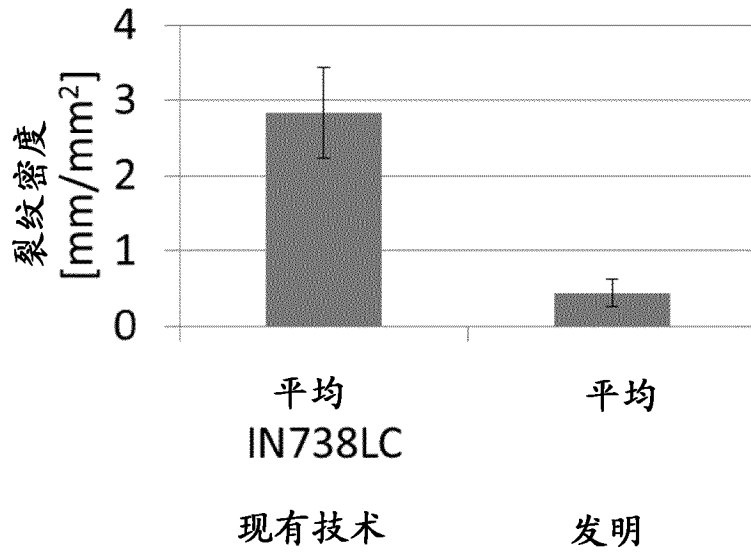


图 3

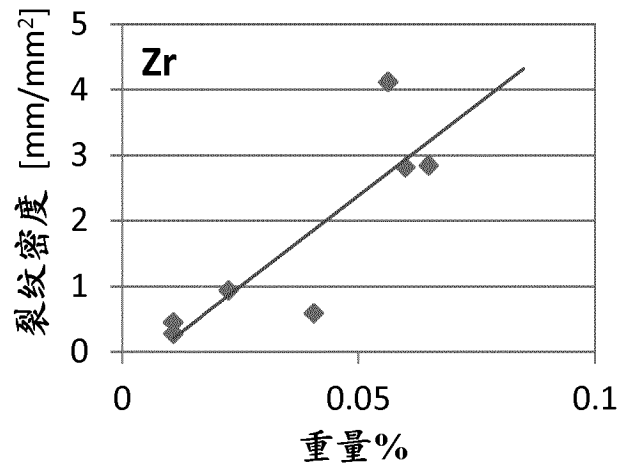


图 4



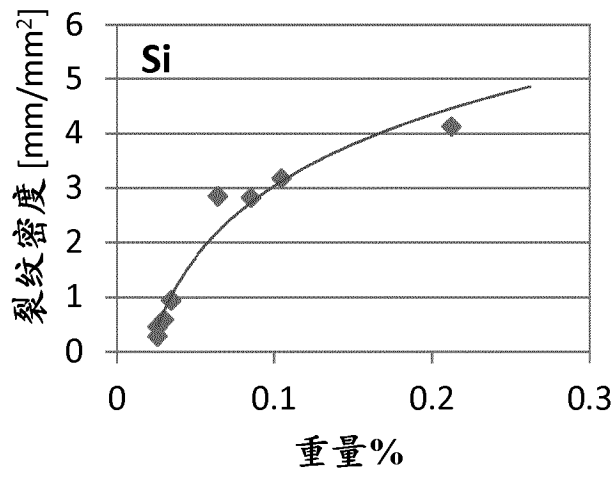


图 5