



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103949639 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410211026. 0

(22) 申请日 2014. 05. 19

(71) 申请人 北京航空航天大学
地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号

(72) 发明人 张虎 孙少波 贾丽娜 李震
徐惠彬

(51) Int. Cl.

B22F 3/105(2006. 01)

G22C 27/02(2006. 01)

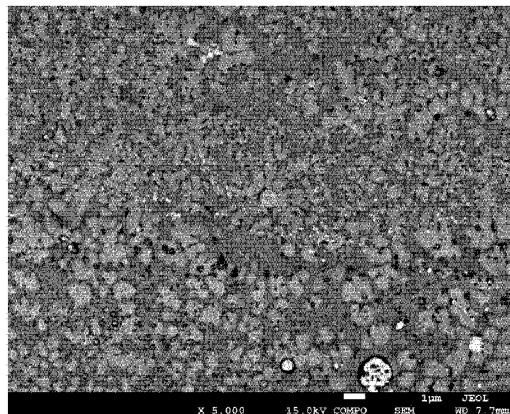
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种激光选区熔化技术制备 Nb-Si 基超高温合金的方法

(57) 摘要

本发明属于高温合金制备技术领域, 特别涉及一种激光选区熔化技术 (Selective Laser Melting, SLM) 制备 NbSi 超高温合金的方法, 利用激光选区熔化设备, 通过合理的工艺参数设置, 直接由 CAD 模型一步完成 NbSi 合金成形件的制备, 制备的 NbSi 合金致密度高, 缺陷少, 主要由 Nbss 固溶体和 Nb₅Si₃ 强化相组成, 相尺寸细小且分布均匀。本方法制备 NbSi 合金无需模具, 避免界面反应, 减少合金污染, 降低夹杂含量, 材料利用率高, 可以提高 NbSi 合金的综合性能和生产效率。



1. 一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,制备过程包括以下步骤:

(1). 根据待加工的 NbSi 合金成形件形状,建立成形件 CAD 模型,然后在高度方向上对其进行分层切片处理以分割成厚度均匀的切片,切片包含合金成形件的横截面轮廓信息和加工路径,并将切片文件导入激光选区熔化设备中;

(2). 在激光选区熔化设备中,将成形基板固定在可升降的工作台上,密封装置抽真空后充入保护气体进行气氛保护,送粉系统在基板上均匀铺一层待加工 NbSi 超高温合金粉末,粉末厚度与步骤(1)中切片厚度相等;

(3). 激光束按照预先设定的扫描路径,选择性的对基板上的粉末进行扫描,粉末熔化并凝固,形成熔覆层;

(4). 完成步骤(3)中一个层面扫描后,基板下降一个层厚的距离,并在步骤(3)中形成的熔覆层上再均匀铺上一层 NbSi 合金粉末;

(5). 重复上述步骤(3)-(4),直至 NbSi 合金加工完成;然后关闭系统,待部件冷却至室温时取出;整个制备过程是在保护气氛中进行的。

2. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的切片厚度为 0.03 ~ 0.1mm。

3. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,步骤(2)中所选用的 NbSi 合金粉末由氩气雾化法制备而得,呈球形或近球形,直径 10 ~ 60 μm 。

4. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的保护气体为高纯氩气,纯度为 99.99%。

5. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,步骤(2)中,在基板上均匀铺设的 NbSi 合金粉末厚度为 0.03 ~ 0.1mm,所述的保护气氛为氩气气氛。

6. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,步骤(3)中,形成熔覆层;具体的制备参数:激光器功率 350 ~ 500W,扫描速度 200 ~ 400mm/s,扫描间距 0.05 ~ 0.15mm;

7. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,步骤(4)中,再均匀铺设的 NbSi 合金粉末厚度为 0.03 ~ 0.1mm。

8. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,所述的成形基板采用 Ti6Al4V 成形基板。

9. 根据权利要求8所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,所述的 Ti6Al4V 成形基板厚度为 10mm。

10. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,所述的 NbSi 合金粉末成分以原子百分比计为 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

11. 根据权利要求1所述的一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法,其特征在于,所述的 NbSi 合金粉末成分以原子百分比计为 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf。

12. 根据权利要求1-12任一种方法所制备的 NbSi 超高温合金成形件,其特征在于,冷却到室温得到的 NbSi 基合金致密度高,主要组织由 Nbss 固溶体和 Nb₅Si₃ 强化相组成,相尺

寸 $< 1 \mu\text{m}$ 并且分布均匀。

一种激光选区熔化技术制备 Nb-Si 基超高温合金的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高温合金制备技术领域,特别涉及一种利用激光选区熔化技术制备 NbSi 超高温合金的方法。

背景技术

[0002] 随着高性能航空发动机、燃气轮机向着高流量比、高推重比、高进口温度方向发展,涡轮叶片等热端部件的工作温度不断提高,涡轮进口温度也在不断提升。目前,喷气发动机中使用的第三代镍基单晶高温合金的最高使用温度已经达到了 1100 ~ 1150℃,接近该合金熔点的 85%,再提升的潜力不大,因此迫切需要开发新型的结构材料。目前,难熔硅化物因其优异的综合性能,成为超高温结构材料研究领域的热点方向,而其中 Nb-Si 基超高温合金具有高熔点 (>1750℃)、低密度 (6.6-7.2g/cm³),良好的高温强度及一定的断裂韧性、疲劳性能和可加工性等优点,成为极具竞争力的新型高温金属结构材料之一。Nb-Si 基合金由 Nb_{SS} 固溶体和金属间化合物 Nb₅Si₃ 构成的,依靠高韧性的 Nb_{SS} 固溶体承受塑性变形,提高室温断裂韧性,依靠硬脆的硅化物相 Nb₅Si₃ 承受高温下的机械载荷,提高高温强度。

[0003] 近年来, NbSi 超高温合金研究重点在合金设计和制备工艺方面。合金化设计主要是添加 Ti、Al、Hf、Cr、铂系金属 (Re, Ru 等)、W、Ta、Mo、稀土元素 (Ho、Dy、Y)、B、C、Ge、Zr、V、Sn、N、Fe、In。合金元素的加入可以显著改善其室温断裂韧性、高温蠕变强度以及高温抗氧化能力等性能之间的匹配。在制备工艺方面, Nb-Si 基合金由于其熔点高,易氧化、含有脆性相以及大量的 Ti 和 Hf 等高活性元素,制备工艺受到很大的限制,目前主要有真空非自耗 / 自耗电弧熔炼、真空感应熔炼、定向凝固、粉末冶金和熔模铸造等。真空电弧熔炼得到的 NbSi 合金组织中往往存在成分偏析现象,容易出现粗大初生相、Nb₃Si 亚稳相以及裂纹等,氧含量和其它杂质含量较高,不利于高温结构材料的直接应用。粉末冶金 NbSi 合金时,在烧结及冷却产生的应力容易导致裂纹产生,从而影响合金的综合性能,烧结温度对合金组织的影响很大,烧结温度不同,所得产物的组织组成也不同,晶粒大小不同,组成相也可能不同 (如 Nb₃Si 相的出现);真空感应熔炼能保持合金成分均匀和高纯度,缺点是熔体温度不均匀,过热度低,容易形成浇铸不足等缺陷。定向凝固能消除大部分横向晶界,有效控制合金的微观组织和化学成分,并获得低缺陷的铸件,正逐渐成为制备铌硅超高温合金的主要工艺手段。但是传统的定向凝固缺点主要有:凝固过程冷却速率低,导致合金组织粗化并长大,限制了合金性能的提高,另外由于 NbSi 超高温合金中含有 Hf、Ti 等高温下化学活性很强的元素,因此在高温下非常容易与接触的坩埚发生界面反应,造成合金污染,含氧量增加,铸件夹杂增加,机械性能下降。熔模铸造 Nb-Si 基合金,其型壳承温能力将超过 2000℃,然而目前用于高温结构材料熔模铸造的型壳承温能力多不超过 1700℃,且在高温下与 Nb-Si 基合金发生反应,难以满足 Nb-Si 基合金熔模铸造成型要求。

[0004] 不仅如此,上述几种方法制备 NbSi 合金均需要坩埚或模具,很难直接制备具有特定尺寸和复杂结构 (变截面、内腔或者冷却通道) 的合金件,往往需要较多的机加工和后处理,工艺繁琐,生产效率低同时容易造成合金材料的浪费。因此,开发一种更加高效的制备

Nb-Si 基超高温合金的方法无疑是至关重要的。

发明内容

[0005] 本发明正是针对传统方法制备 NbSi 基超高温合金存在的问题,提供了一种激光选区熔化技术 (Selective Laser Melting, SLM) 快速制备 NbSi 基超高温合金的方法。

[0006] 激光选区熔化 (SLM) 技术是将激光熔覆与快速原型 (rapid prototyping) 技术结合起来的一种最新的先进制造技术。SLM 能够实现三维复杂结构零部件的无模具、高性能的快速制备。其过程主要为:利用计算机得到零部件的三维 CAD 实体模型,然后利用分层软件在部件高度方向进行分层切片,并将部件的三维轮廓信息转化为二维轮廓信息,并生成扫描路径。激光束按照指定的扫描路径逐层熔化沉积金属或合金粉末,堆积形成三维实体零件。经过材料及工艺优化,一次成形的致密度可高于 95%,成形合金可直接满足工业需求。SLM 技术适用于难加工、高性能难熔金属和合金的制备。

[0007] 本发明利用 SLM 技术制备 NbSi 超高温合金的技术方案是:

[0008] 采用氩气雾化法制备的预合金化 NbSi 超高温合金粉末, NbSi 粉末呈球形或近球形,直径在 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 之间。随后利用选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 工艺对 Nb-Si 合金粉末进行快速成形制备。设定合理的激光成形参数 (激光功率、激光束扫描速度、扫描间距和铺粉厚度),利用高能激光束使 NbSi 合金粉末熔化。此外,在选区激光熔化工艺中,粉末熔化 / 凝固极快,冷却速度极高 ($10^5 \sim 10^6 \text{K/s}$),因此可以制备得到细小、均匀、稳定的快速凝固合金组织,从而获得力学性能优异的 NbSi 超高温合金零件。

[0009] 本发明利用 SLM 技术制备 NbSi 超高温合金的方法,制备过程具体包括以下步骤:

[0010] (1) 利用电脑设计出零件的三维 CAD 模型,并用切片软件对模型在高度方向上进行分层切片离散化处理,切片厚度均匀 ($0.03 \sim 0.1\text{mm}$),且包含零件的横截面轮廓信息和激光加工路径,将多层切片信息并保存为 STL 文件,并传输到 SLM 激光选区熔化系统;

[0011] (2) 将成形基板固定在可升降的工作台上,密封装置抽真空后充入高纯氩气 (99.99%) 进行气氛保护,送粉系统在基板上均匀铺一层厚度为 $0.03 \sim 0.1\text{mm}$ 的待加工 NbSi 超高温合金粉末;

[0012] (3) 激光束按照预先设定的扫描路径,选择性的对基板上的粉末进行扫描,粉末熔化并凝固,形成熔覆层;具体的制备参数:激光器功率 $350 \sim 500\text{W}$,扫描速度 $200 \sim 400\text{mm/s}$,扫描间距 $0.05 \sim 0.15\text{mm}$;

[0013] (4) 完成一个层面扫描后,基板下降一个层厚的距离,并在先熔覆层上再均匀铺上一层厚度为 $0.03 \sim 0.1\text{mm}$ 的 NbSi 合金粉末;

[0014] (5) 重复上述 (3)-(4) 步骤,直至 NbSi 基超高温合金加工完成;

[0015] 本发明中,制备 NbSi 超高温合金采用 Ti6Al4V 成形基板,基板厚度为 10mm ;

[0016] 本发明中采用氩气雾化制备粉末和 SLM 工艺相结合的方法制备 NbSi 超高温合金,粉末与激光束的相互作用不同于其它传统的粉末冶金工艺过程,其熔化 / 凝固行为区别于传统方法。此技术方案主要优点在于:

[0017] (1) SLM 技术利用激光束逐层沉积 NbSi 超高温合金粉末,直接由 CAD 模型一步完成 NbSi 合金的制备。制备过程无需准备坩埚、模具或粉末包套等,减少尺寸误差;SLM 技术可以有效的避免高温合金与坩埚、模具等的界面反应,减少合金污染,降低夹杂含量;SLM 过

程有氩气气氛保护,对高温状态的 NbSi 合金具有保护效果,有效避免合金的氧化,提高合金的综合性能。

[0018] (2) SLM 技术制备超高温 NbSi 合金过程中,粉末熔化时液相熔池温度极高、尺寸很小、凝固时间极短,因此冷却速度极高 ($10^5 \sim 10^6 \text{K/s}$),为高度非平衡凝固,凝固时间极短,能有效减少 NbSi 超高温合金的微观偏析,而且合金致密度较传统粉末冶金工艺更高,具有细小、均匀、稳定的快速凝固组织,从而获得力学性能优异的 NbSi 超高温合金零件;

[0019] (3) SLM 适用于制备各种复杂结构的 NbSi 的合金部件,尤其是内部具有复杂异型结构(空腔、冷却通道),传统方法无法制造的合金部件;制备 NbSi 合金工艺简单快速、免去了设计与制造模具过程,避免了传统的机加工和后处理,节省人力物力;同时未加工、多余的 NbSi 预合金粉末可以回收重复利用,材料利用率高;

[0020] (4) 利用 SLM 技术成形的 NbSi 超高温合金致密度高,合金主要由 Nbss 固溶体和 Nb_5Si_3 强化相组成,分布均匀,相尺寸极其细小(小于 $1 \mu\text{m}$),达到纳米尺度,远小于传统方法制备得到相尺寸。SLM 得到的这种组织特征可以提高 NbSi 合金的综合力学性能。

附图说明:

[0021] 附图 1 SLM 技术成形 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金 XRD 图谱;

[0022] 附图 2 SLM 技术成形 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金扫描电镜图片;

[0023] 附图 3 SLM 技术成形 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 合金 XRD 图谱;

[0024] 附图 4 SLM 技术成形 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 合金扫描电镜图片。

具体实施方式

[0025] 以下结合实例对本发明做进一步阐述,但本发明并不局限于具体实施例。

[0026] 实施例 1

[0027] 利用 SLM 技术制备 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf (at. %, 原子百分比) 超高温合金:使用的 SLM 激光选区熔化系统主要包括: Nd-YAG 激光器、用于成形控制的计算机系统、送粉系统和氩气气氛保护装置;

[0028] 1. 选用利用氩气雾化法制备的 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 预合金化粉末,粉末成球形或近球形,直径在 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 之间;

[0029] 2. 根据待加工合金零件形状,利用电脑建立三维 CAD 模型,并用切片软件在模型高度方向上进行分层切片离散化处理,切片厚度均匀(厚度均为 0.05mm),且包含待加工零件的横截面轮廓信息和扫描加工路径,将多层切片信息并保存为 STL 文件,并传输到 SLM 激光选区熔化系统中;

[0030] 3. 将粉末装入成形腔中,将厚度为 10mm 的 Ti6Al4V 成形基板固定在可升降的工作台上;密封的成形腔首先抽真空,然后冲入高纯氩气 (99.99%) 进行保护。利用送粉系统在基板上均匀铺一层厚度为 0.05mm 的 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 超高温合金粉末;

[0031] 4. 激光束按照预先设定的扫描路径和制备参数,对基板上的预置好的粉末进行扫描,粉末熔化并凝固,形成熔覆层;具体的制备参数:激光器功率 400W ,扫描速度 250mm/s ,扫描间距 0.10mm ;

[0032] 5. 完成一个层面扫描后,基板下降一个层厚的距离,并在先熔覆层上再均匀铺上

一层厚度为 0.05mm 的 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金粉末；

[0033] 6. 重复上述 (5)、(6) 步骤,直至 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 超高温合金件加工完成,然后关闭系统,待部件冷却至室温时取出;整个制备过程是在氩气保护气氛中进行的;

[0034] 由附图 1 可以看出,SLM 成形 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金组织主要由 Nb_{ss} 固溶体和 Nb₅Si₃ 两相组成。浅色相为 Nb_{ss} 固溶体,深色相为 Nb₅Si₃ 相。

[0035] 由附图 2 可以看出,SLM 成形 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金致密度高,没有裂纹产生。Nb_{ss} 相和 Nb₅Si₃ 相的尺寸极其细小 (<1 μm),达到纳米相程度,而且两相分布均匀,呈现明显的快速凝固组织特征,可以提高 NbSi 超高温合金的综合性能。

[0036] 实施例 2

[0037] 利用 SLM 技术制备 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf (at. %, 原子百分比) 超高温合金:使用的 SLM 激光选区熔化系统主要包括: Nd-YAG 激光器、用于成形控制的计算机系统、送粉系统和氩气气氛保护装置;

[0038] 1. 选用利用氩气雾化法制备的 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 预合金化粉末,粉末成球形或近球形,直径在 10 ~ 60 μm 之间;

[0039] 2. 根据待加工合金零件形状,利用电脑建立三维 CAD 模型,并用切片软件在模型高度方向上进行分层切片离散化处理,切片厚度均匀(厚度均为 0.08mm),且包含待加工零件的横截面轮廓信息和扫描加工路径,将多层切片信息并保存为 STL 文件,并传输到 SLM 激光选区熔化系统中;

[0040] 3. 将粉末装入成形腔中,将厚度为 10mm 的 Ti6Al4V 成形基板固定在可升降的工作台上,密封的成形腔首先抽真空,然后冲入高纯氩气(99.99%)进行保护。利用送粉系统在基板上均匀铺一层厚度为 0.08mm 的 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 超高温合金粉末;

[0041] 4. 激光束按照预先设定的扫描路径和制备参数,对基板上的预置好的粉末进行扫描,粉末熔化并凝固,形成熔覆层;具体的制备参数:激光器功率 400W,扫描速度 300mm/s,扫描间距 0.06mm;

[0042] 5. 完成一个层面扫描后,基板下降一个层厚的距离,并在先熔覆层上再均匀铺上一层厚度为 0.08mm 的 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 合金粉末;

[0043] 6. 重复上述 (5)、(6) 步骤,直至 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 超高温合金件加工完成,然后关闭系统,待部件冷却至室温时取出;整个制备过程是在氩气保护气氛中进行的;

[0044] 由附图 3 和附图 4 可以看出,SLM 成形 Nb-16Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf 合金致密度高,存在少量气孔(尺寸 <1 μm),没有空隙和热裂纹等缺陷。成形合金由纳米尺度 Nb_{ss} 相和 Nb₅Si₃ 相组成(浅色相为 Nb_{ss} 固溶体,深色相为 Nb₅Si₃ 相),尺寸极其细小 (<1 μm),而且两相分布均匀,呈现明显的快速凝固组织特征,可以提高 NbSi 超高温合金的综合性能。

[0045] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

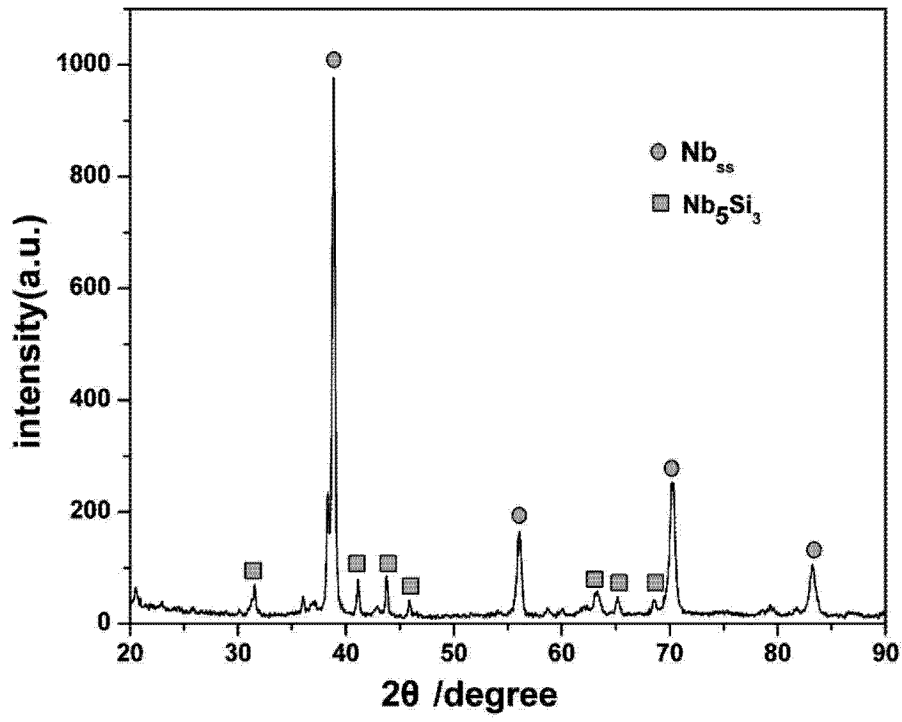


图 1

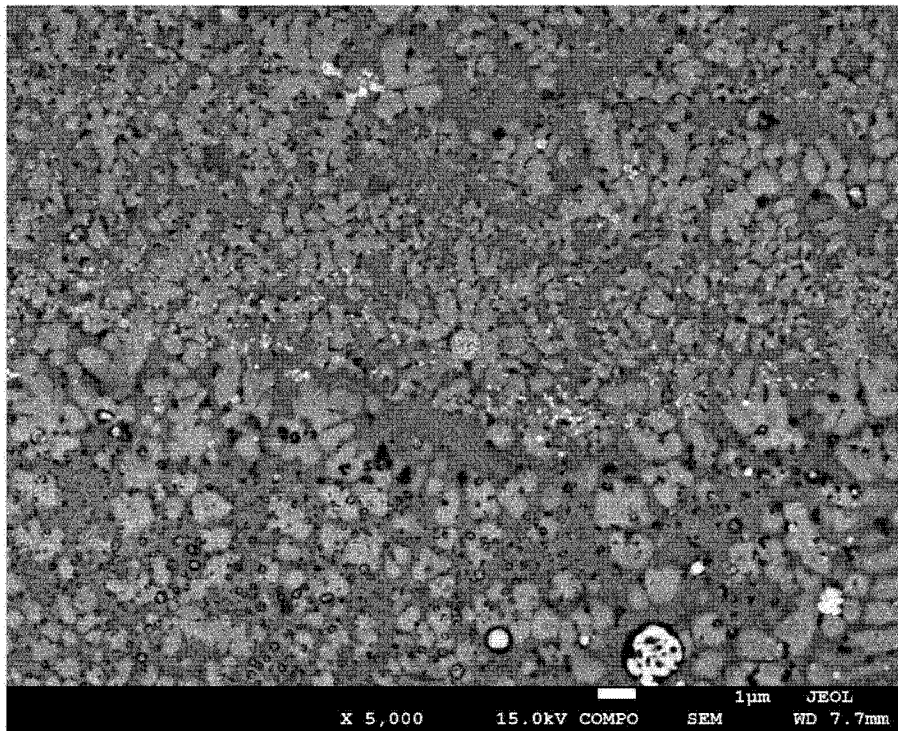


图 2

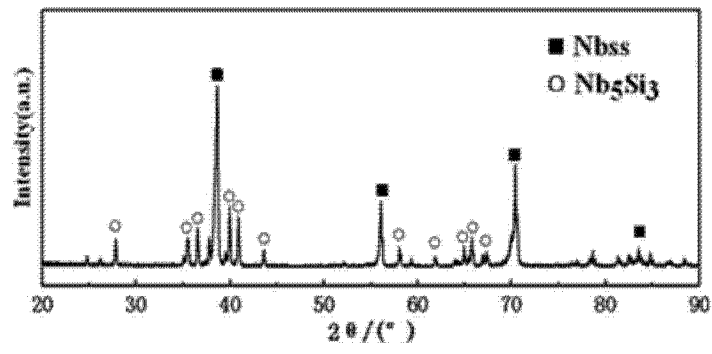


图 3

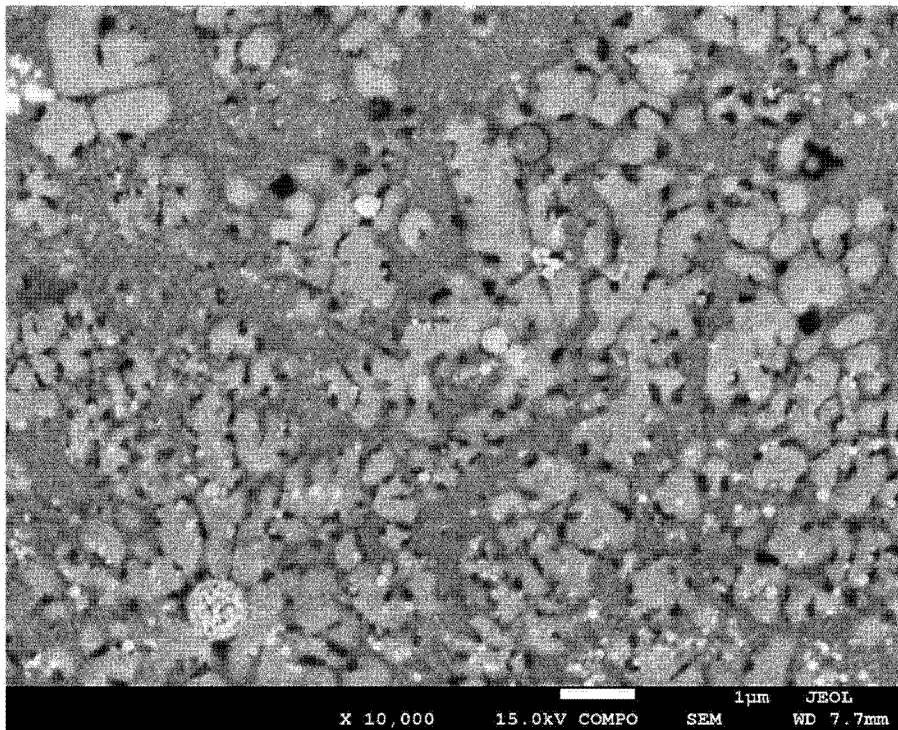


图 4