



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114226720 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(21) 申请号 202111569557.3

B22F 9/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.21

G22C 32/00 (2006.01)

(71) 申请人 黑龙江省科学院高技术研究院  
地址 150020 黑龙江省哈尔滨市道外区南  
马路135号

(72) 发明人 宋美慧 张煜 李岩 张玉婷  
张晓臣 李艳春 刘佳伟 杨娜  
赵晓庆

(74) 专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务  
所(普通合伙) 23210  
代理人 王艳萍

(51) Int. Cl.

B22F 1/142 (2022.01)

B22F 1/065 (2022.01)

B22F 1/14 (2022.01)

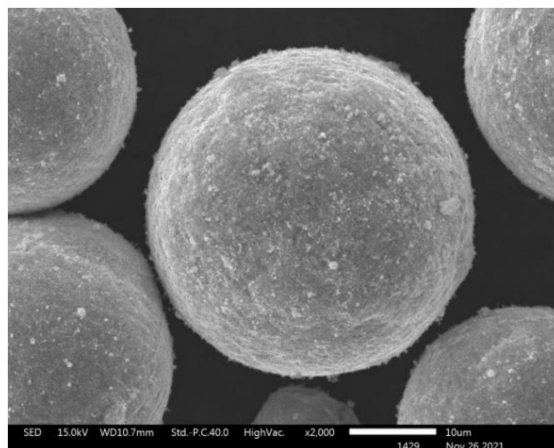
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法

(57) 摘要

一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,它涉及陶瓷增强合金球形微粉的制备方法,它是要解决现有的方法制备陶瓷颗粒增强高温合金复合材料球形度差、流动性能不佳、氧含量高的技术问题,本发明的方法:将纳米陶瓷颗粒与高温合金粉末通过高能球磨得到初混粉末,使得纳米陶瓷包覆于高温合金粉末表面,并与其形成较弱的机械结合界面;然后将混合粉末经过等离子体束进行球化处理、筛分,得到陶瓷颗粒增强高温合金复合材料。该复合材料为粒度5~105 μm球形微粉,球形度95%以上,流动性达18~19.5s/50g,粉末氧含量0.01%~0.02%,用于增材制造及传统粉末冶金领域。



1. 一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、按质量百分比称取0.5%~5%的纳米陶瓷颗粒与95%~99.5%的高温合金粉末,通过高能球磨,得到初混粉末;其中所述的纳米陶瓷颗粒的粒度为1~150nm;

二、将初混粉末放入送粉器后,以0.5~2.5kg/h的送粉速率输送到等离子体球化处理设备内,在功率为15~50kW的等离子体束中进行烧结球化处理,形成球形微粉;

三、将球形微粉收集、筛分,得到纳米陶瓷增强高温合金球形微粉。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的纳米陶瓷颗粒为TiC、WC、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或几种的组合纳米陶瓷颗粒。

3. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的纳米陶瓷颗粒的粒度为15~50nm。

4. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的高温合金粉末为镍基高温合金粉末。

5. 根据权利要求4所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的镍基高温合金为GH1015、GH1035、GH1040、GH1131、GH1140、GH2018、GH2036、GH2038、GH2130、GH2132、GH2135、GH2136、GH2302、GH2696、GH3030、GH3039、GH3044、GH3028、GH3128、GH3536、GH605、GH600、GH4033、GH4037、GH4043、GH4049、GH4133、GH4133B、GH4169、GH4145或GH4090。

6. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的高温合金粉末的粒度为10~120μm。

7. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的高温合金粉末的粒度为20~60μm。

8. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤一所述的高能球磨为干法球磨,具体操作是:将称取的纳米陶瓷颗粒与高温合金粉末按球料比(1~10):1放入球磨机中,通入氩气进行气氛保护,在球磨机转速为150~400r/min的条件下球磨5~15h,得到初混粉末。

9. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤二所述的送粉器为盘式送粉器或活塞式送粉器。

10. 根据权利要求1或2所述的一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,其特征在于步骤三所述的筛分采用震动筛分,晒网目数150~800目,筛分时间15~30min。

## 一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷增强合金球形微粉的制备方法,属于金属基复合材料领域。

### 技术背景

[0002] 陶瓷颗粒增强高温合金复合材料以其优异的高温综合性能,在航空、航天、发动机、燃气轮机等领域显示出巨大的应用前景。

[0003] 镍基复合材料的制备方法主要有粉末冶金法<sup>1</sup>放电等离子体烧结法<sup>1</sup>、原位合成法、自蔓延高温合成烧结等传统方法。此外等离子喷涂技术、等离子体转移弧堆焊技术和激光熔覆法也被用于制备镍基涂层复合材料。但是上述这些方法都不能制备复杂形状的零部件。近年来,增材制造技术,尤其是采用激光选区熔化技术,制备的陶瓷颗粒增强高温合金复合材料,成为研究热点。

[0004] 现有的制备陶瓷颗粒增强高温合金复合材料的方法有简单的物理混合或在熔融状态下均匀混合。

[0005] 简单的物理混合是采用机械合金化法将增强体颗粒与基体合金进行混合,使得部分增强体颗粒附着于基体合金粉末表面,形成复合粉末;然后再将复合粉末用于增材制造成型。但是该方法会使纳米级陶瓷颗粒发生刚性团聚,造成其在复合材料内分布不均匀,降低复合材料组织均匀性和力学性能。另一方面,由于陶瓷颗粒与镍合金粉末之间的巨大热物理性能差异,会导致后续增材制造过程中,界面结合弱,易形成应力集中而出现裂纹、变形等缺陷。第三点,高温合金粉末在机械合金化过程中,容易发生变形、球形度降低;最终影响增材制造原料粉体的流动性、堆积密度、导热性以及激光的吸收率等,进而导致高温合金复合材料的性能不佳。从而限制这种复合材料的进一步应用发展。

[0006] 申请号为202010891059.X的中国专利《一种3D打印制备多尺度陶瓷相增强金属复合材料的方法》公开了一种3D打印制备多尺度陶瓷相增强金属复合材料的方法,它是以金属材料为基体,以陶瓷颗粒作为增强相。采用微米级TiC、TiB<sub>2</sub>、WC、SiC、CrC和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种陶瓷颗粒作为原料,添加陶瓷颗粒的质量百分比为0~10.0%,通过分批次加入陶瓷颗粒与一定比例的金属粉末,进行特定工艺的球磨、等离子球化、气流分级以及筛分,得到球形度高、流动性好、粒度范围窄的多尺度陶瓷相均匀分布的金属复合粉末。所制备的金属复合材料,性能高,材料不开裂;但是在金属复合粉末制备时,陶瓷颗粒需要少量分批次加入,并且需要多次湿磨与干磨结合,粉末球磨工艺流程复杂,球磨时间长。同时由于湿磨混粉过程中,引入的含有碳氢和氧的湿磨介质,在后续干磨及等离子体处理过程中,不能被完全去除,将在高温作用下将与金属发生化学反应,将导致金属复合粉末氧含量大幅增加。而此操作的结果也将导致最终复合材料中氧含量增加,材料性能受到不利影响。

### 发明内容

[0007] 本发明是解决现有的方法制备陶瓷颗粒增强高温合金复合材料球形度差、流动性不佳、氧含量高的技术问题,而提供一种纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法。该

方法制备的纳米陶瓷颗粒增强高温合金球形微粉球形度好、流动性佳、粒度分布均匀、氧含量低。

[0008] 本发明的纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,按以下步骤进行:

[0009] 一、按质量百分比称取0.5%~5%的纳米陶瓷颗粒与95%~99.5%的高温合金粉末,通过高能球磨,得到初混粉末;其中所述的纳米陶瓷颗粒的粒度为1~150nm;通过高能球磨使得纳米陶瓷颗粒与高温合金粉末形成较弱的机械结合界面,此时初混粉末为不规则形状,球形度不足70%,流动性不佳;

[0010] 二、将初混粉末放入送粉器后,以0.5~2.5kg/h的送粉速率输送到等离子体球化处理设备内,在功率为15~50kW的等离子体束中进行烧结球化处理,形成球形微粉;

[0011] 三、将球形微粉收集、筛分,得到纳米陶瓷增强高温合金球形微粉。

[0012] 更进一步地,步骤一所述的纳米陶瓷颗粒为TiC、WC、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或几种的组合纳米陶瓷颗粒。

[0013] 更进一步地,步骤一所述的纳米陶瓷颗粒的粒度为15~50nm。

[0014] 更进一步地,步骤一所述的高温合金粉末为镍基高温合金粉末;

[0015] 更进一步地,步骤一所述的镍基高温合金为GH1015、GH1035、GH1040、GH1131、GH1140、GH2018、GH2036、GH2038、GH2130、GH2132、GH2135、GH2136、GH2302、GH2696、GH3030、GH3039、GH3044、GH3028、GH3128、GH3536、GH605、GH600、GH4033、GH4037、GH4043、GH4049、GH4133、GH4133B、GH4169、GH4145或GH4090。

[0016] 更进一步地,步骤一所述的高温合金粉末的粒度为10~120μm。

[0017] 更进一步地,步骤一所述的高温合金粉末的粒度为20~60μm。

[0018] 更进一步地,步骤一所述的高能球磨为干法球磨,具体操作是:将称取的纳米陶瓷颗粒与高温合金粉末按球料比(1~10):1放入球磨机中,通入氩气进行气氛保护,在球磨机转速为150~400r/min的条件下球磨5~15h,得到初混粉末。

[0019] 更进一步地,步骤二所述的送粉器为盘式送粉器或活塞式送粉器。

[0020] 更进一步地,步骤三所述的筛分采用震动筛分,晒网目数150~800目,筛分时间15~30min。

[0021] 本发明的利用高能球磨与高温等离子体流相结合的方法,将高温合金粉末与纳米级陶瓷颗粒复合,制备出纳米陶瓷颗粒增强高温合金球形微粉。这种微粉为球形微粉,微粉粒度5~105μm,球形度95%以上,流动性达18~19.5s/50g,粉末氧含量0.01%~0.02%。纳米陶瓷颗粒增强高温合金球形微粉中纳米陶瓷颗粒为增强相,高温合金为基体,纳米陶瓷与高温合金形成复合材料涂层,包覆于高温合金粉末表面,这可以降低材料的膨胀系数,利于后续材料成型中材料组织设计及性能提高,同时,这种涂层结构也大大降低了金属粉末对光的反射作用,有利于在增材制造成型中粉末对激光等能量源的能量吸收。

[0022] 本发明的纳米陶瓷增强高温合金球形微粉具有纳米陶瓷颗粒分布均匀、复合微粉粒径可控、粒度分布窄、球形度高、流动性好和松装密度高等优点。制备时将原料一次性加入到球磨机中,操作简单方便,效率高。本发明的纳米陶瓷颗粒增强高温合金球形微粉可以用于增材制造及传统粉末冶金领域,在高温合金复合材料增材制造成型领域显示出良好的应用前景。

## 附图说明

- [0023] 图1为实施例1步骤一得到的初混粉末的扫描电镜照片。
- [0024] 图2为实施例1步骤三得到的纳米TiC增强GH3536球形微粉的扫描电镜照片。
- [0025] 图3为实施例1步骤三得到的纳米TiC增强GH3536球形微粉的表面能谱分析图。
- [0026] 图4为实施例1步骤三得到的纳米TiC增强GH3536球形微粉的横截面能谱分析图。
- [0027] 图5为实施例3步骤三得到的纳米TiC增强GH3536球形微粉的扫描电镜照片。

## 具体实施方式

- [0028] 用下面的实施例验证本发明的有益效果
- [0029] 实施例1:本实施例的纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,按以下步骤进行:
- [0030] 一、按质量百分比称取2%颗粒粒径50nm的TiC纳米陶瓷颗粒与98%的平均粒度53 $\mu\text{m}$ 的GH3536高温合金粉末,将称取的TiC纳米陶瓷颗粒与GH3536高温合金粉末按球料质量比5:1放入球磨机中,通入氩气进行气氛保护,在球磨机转速为200r/min的条件下球磨8h,得到初混粉末;初混粉末的扫描电镜照片如图1所示,从图1可以看出,初混粉末为不规则形状,球形度不足70%,流动性不佳,同时纳米TiC与GH3536为较弱的机械结合,界面结合力弱;
- [0031] 二、将初混粉末放入送粉器后,以1kg/h的送粉速率输送到等离子体球化处理设备内,在功率为20kW的等离子体束中进行烧结球化处理,形成球形微粉;
- [0032] 三、将球形微粉收集,在氩气保护下,用晒网为200目的振动筛进行筛分处理20min,得到纳米陶瓷增强高温合金球形微粉。
- [0033] 本实施例得到的纳米陶瓷增强高温合金球形微粉是纳米TiC增强GH3536球形微粉,它的扫描电镜照片如图2所示,从图2可以看出在GH3536表面形成一层均匀的TiC/GH3536复合材料包裹层,同时纳米TiC与GH3536形成牢固的冶金结合。
- [0034] 本实施例制备的纳米TiC颗粒增强GH3536球形微粉,平均粒度30 $\mu\text{m}$ ,球形度95.5%,流动性18s/50g,粉末氧含量0.016%。
- [0035] 本实施例制备的纳米TiC颗粒增强GH3536球形微粉的表面能谱分析图如图3所示,从图3可以看出,纳米TiC与原始GH3536形成Ti/GH3536复合材料层,均匀分布于基体合金界面,结合良好。
- [0036] 本实施例制备的纳米TiC颗粒增强GH3536球形微粉的横截面能谱分析图如图4所示,从图4可以看出,纳米TiC增强GH3536球形微粉的内部不含有TiC,纳米陶瓷与高温合金形成复合材料涂层仅包覆于粉末表面,这可以降低材料的膨胀系数,利于后续材料成型中材料组织设计及性能提高。同时,这种涂层结构也大大降低了金属粉末对光的反射作用,有利于在增材制造成型中粉末对激光等能量源的能量吸收。
- [0037] 实施例2:本实施例的纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,按以下步骤进行:
- [0038] 一、按质量百分比称取0.5%颗粒粒径15nm的TiC纳米陶瓷颗粒与99.5%的平均粒度25 $\mu\text{m}$ 的GH4169高温合金粉末,将称取的TiC纳米陶瓷颗粒与GH4169高温合金粉末按球料质量比5:1放入球磨机中,通入氩气进行气氛保护,在球磨机转速为200r/min的条件下球磨

8h,得到初混粉末;通过高能球磨使得纳米陶瓷颗粒与高温合金粉末形成较弱的机械结合界面,界面结合力弱;形成的初混粉末为不规则形状,球形度不足70%,流动性不佳。

[0039] 二、将初混粉末放入送粉器后,以0.5kg/h的送粉速率输送到等离子体球化处理设备内,在功率为15.5kW的等离子体束中进行烧结球化处理,形成球形微粉;

[0040] 三、将球形微粉收集,在氩气保护下,用晒网为600目的振动筛进行筛分处理20min,得到纳米陶瓷增强高温合金球形微粉。

[0041] 本实施例制备的纳米TiC颗粒增强GH4169球形微粉,平均粒度14 $\mu$ m,球形度95.8%,流动性19.1s/50g,粉末氧含量0.012%。

[0042] 实施例3:本实施例的纳米陶瓷增强高温合金球形微粉的制备方法,按以下步骤进行:

[0043] 按质量百分比称取2%颗粒粒径50nm的TiC纳米陶瓷颗粒与98%的平均粒度53 $\mu$ m的GH3536高温合金粉末,将称取的TiC纳米陶瓷颗粒与GH3536高温合金粉末按球料质量比5:1放入球磨机中,再加入1,3-丁二醇,其中1,3-丁二醇的加入量为TiC纳米陶瓷颗粒与GH3536高温合金粉末质量和的5%;通入氩气进行气氛保护,在球磨机转速为200r/min的条件下球磨8h,得到初混粉末;

[0044] 二、将初混粉末放入送粉器后,以1kg/h的送粉速率输送到等离子体球化处理设备内,在功率为20kW的等离子体束中进行烧结球化处理,形成球形微粉;

[0045] 三、将球形微粉收集,在氩气保护下,用晒网为200目的振动筛进行筛分处理20min,得到纳米陶瓷增强高温合金球形微粉。

[0046] 本实施例制备的纳米TiC颗粒增强GH3536球形微粉的扫描电镜照片如图5所示,该微粉的平均粒度30 $\mu$ m,球形度90%,流动性20.1s/50g,粉末氧含量0.311%。相对来比,湿法球磨由于引入含氧介质,会导致最终制备的球形微粉氧含量大幅升高,会降低实际应用时材料的力学性能。

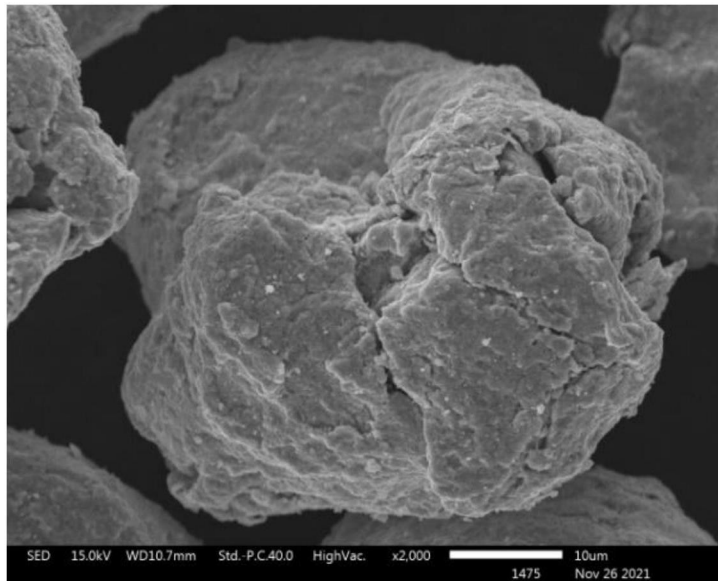


图1

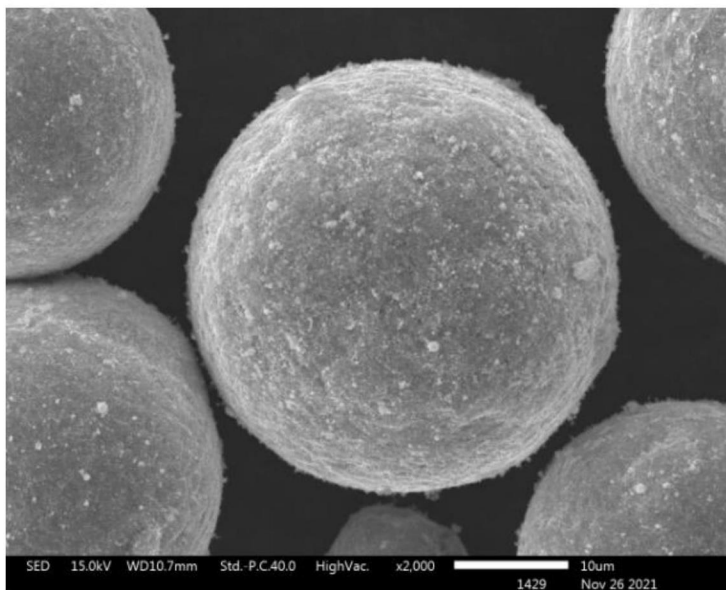


图2

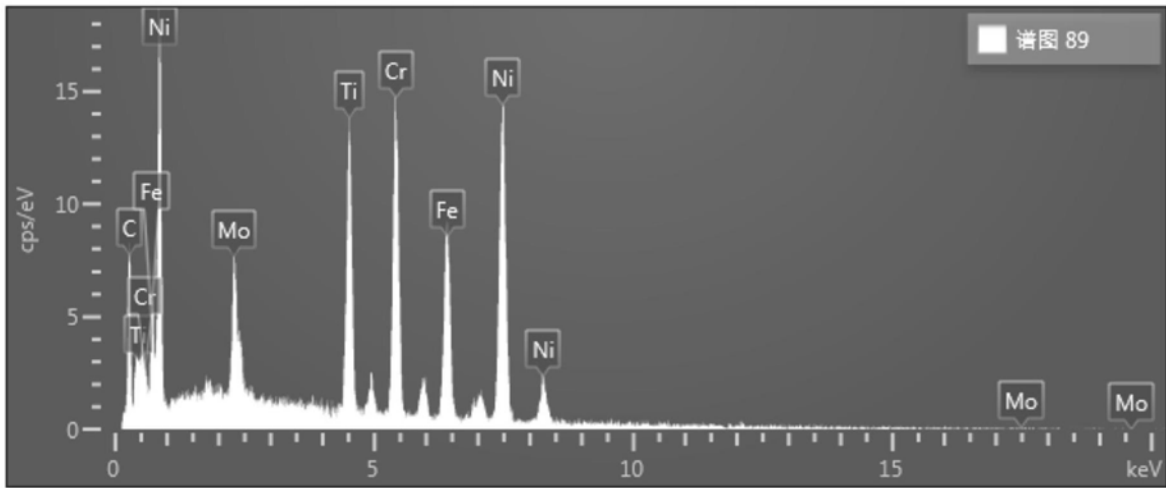


图3

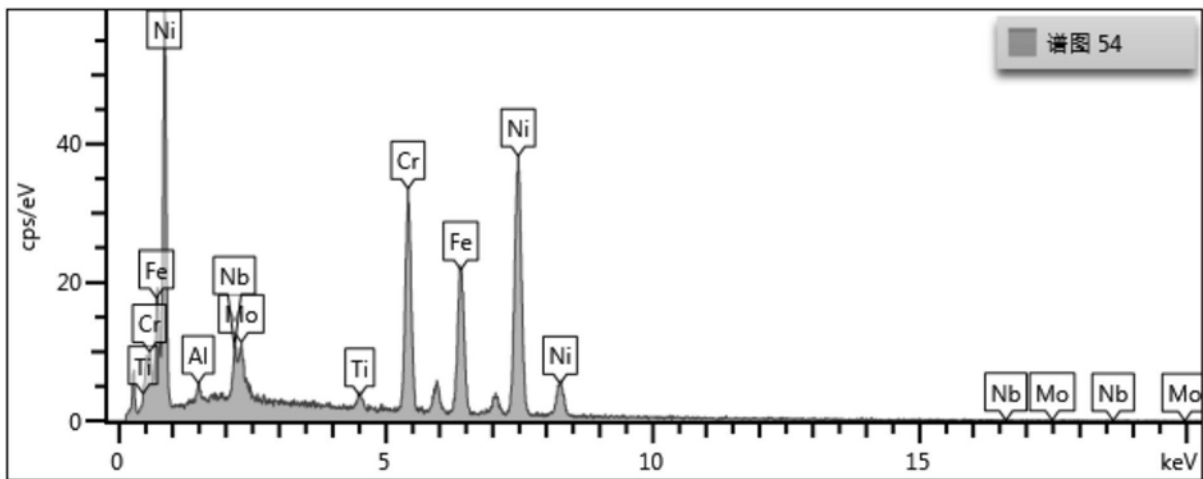


图4



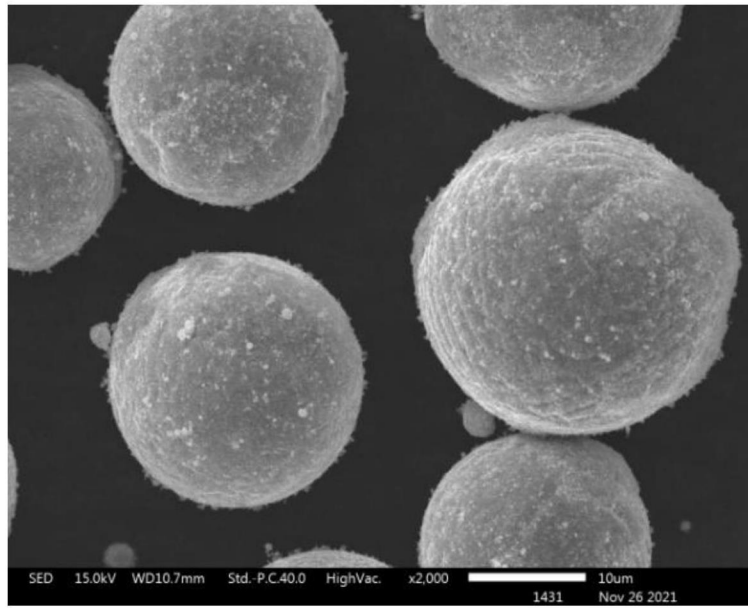


图5