



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113444962 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(21) 申请号 202110648189.5

G22C 38/22 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.10

G22C 38/28 (2006.01)

G22C 38/30 (2006.01)

(71) 申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市西郊

申请人 北京科技大学

(72) 发明人 刘焯 陈旭 章林 秦明礼

曲选辉 沈晓宇

(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 朱艳华

(51) Int. Cl.

G22C 33/02 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 3/115 (2006.01)

B22F 9/06 (2006.01)

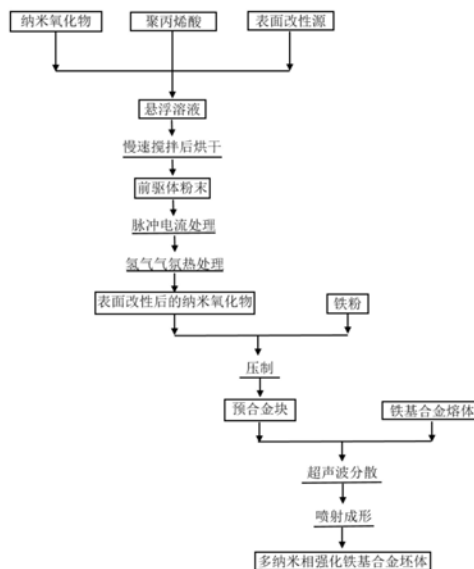
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种制备多纳米相强化铁基合金的方法

(57) 摘要

本发明属于金属材料制备研究领域,尤其是一种制备多纳米相强化铁基合金的方法,该方法的步骤为:前驱体粉末制备,将前驱体粉末在保护气氛下使用脉冲电流处理,再在氢气中保温处理,得到表面改性后的纳米氧化物;将表面改性后的纳米氧化物和的铁粉混合后压制成得到预合金块;将得到的预合金块加入到熔体中,经过超声波分散5-30min后进行喷射成形得到多纳米相强化铁基合金坯体,再进行固溶时效热处理得到多纳米相强化铁基合金。本发明的有益效果是:成本低廉、可以大批量制备,得到多纳米相强化铁基合金坯体中杂质含量少,纳米氧化物粒径细小且分布均匀,且合金元素少偏析甚至无偏析,具有较好的高温组织稳定性和极佳的高温力学性能。



1. 一种制备多纳米相强化铁基合金坯体的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:
 - S1) 制备前驱体粉末:

将纳米氧化物、聚丙烯酸和表面改性源溶于去离子水中,采用超声波分散20-60分钟后得到悬浮溶液,再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到粉末状前驱体;
 - S2) 纳米氧化物表面改性:

将S1)得到的前驱体粉末在保护气氛状态下使用脉冲电流处理,再在氢气中,保温一段时间,得到表面改性后的纳米氧化物;
 - S3) 将S2)得到表面改性后的纳米氧化物和一定量的铁粉混合后压制成块体,得到含有纳米氧化物的预合金块;
 - S4) 将S3)得到的所述预合金块加入到合金熔体中,经过超声波分散5-30min后进行喷射成形得到多纳米相强化铁基合金坯体;
 - S5) 将S4)得到的多纳米相强化铁基合金坯体进行固溶时效热处理得到最终的多纳米相强化铁基合金坯体。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S1)中纳米氧化物、聚丙烯酸和表面改性源的质量比为1:0.5:(0.1-5),所述纳米氧化物为氧化钇和氧化镧中的一种;

所述表面改性源为仲钨酸铵或者七钨酸铵中的一种。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S2)中的脉冲电流由微波加热的金属尖端发射,微波的功率为400-3000W,处理时间为1-10分钟,保温温度为600-900℃,时间为0.5-4小时,所述保护气氛为氩气。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S2)中的微波的功率还可为1500-3000W,处理时间为3-6分钟;保温温度为700-800℃,时间1-2小时。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S3)中的所述改性纳米氧化物和铁粉的质量比为1:1-20。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S3)中的所述改性纳米氧化物和铁粉的质量比还可为1:4-10。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S4)中的超声波分散阶段熔体温度为1600-1750℃,喷射成形阶段熔体温度为1600-1680℃,喷射成形阶段雾化压力为0.3-0.9MPa,所述熔体的各个组分质量百分比为:Cr:8-27wt.%,Al:0.5-10wt.%,Co:2-28wt.%,Ti:0.5-3wt.%,Mo:0-3wt.%,W:0-3wt.%,余量为Fe。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S4)超声波分散阶段熔体温度为1580-1640℃,喷射成形阶段熔体温度为650-1720℃,喷射成形阶段雾化压力为0.4-0.6MPa,所述熔体的各个组分质量百分比为:Cr:9-14wt.%,Al:1-6wt.%,Co:3-12wt.%,Ti:1-2wt.%,Mo:0-2wt.%,W:0-2wt.%,余量为Fe。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S5)中的固溶温度为800-1250℃,时间0.5-4小时,时效处理温度为500-750℃,时间0.5小时-120小时;得到的合金坯体中纳米氧化物的含量为0.1wt.%-5wt.%。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述S5)中的固溶温度为850-1000℃,时间1-2小时,时效处理的温度为550-650℃,时间2-72小时;

得到的合金坯体中纳米氧化物的含量为0.3wt.%-4.5wt.%。

一种制备多纳米相强化铁基合金的方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属材料制备研究领域,特别提供了一种制备多纳米相强化铁基合金的方法。

背景技术

[0002] 氧化物弥散强化(oxide dispersion strengthened, ODS)铁素体基合金是第四代核反应堆包壳、聚变堆包层及其它能源领域用关键高温结构材料。ODS铁素体基合金除了要具有优异的高温力学性能和抗辐照性能外,还要具有优异的抗氧化性能以避免材料高温下被水蒸气氧化,造成材料失效、氢的释放以及核泄漏。提高Cr含量能够提高合金抗氧化性,目前已开发出9Cr-ODS、12Cr-ODS、高Cr(12-17Cr)ODS等一系列合金,但是Cr含量过高会导致富Cr的 α' 相析出和时效脆性。ODS铁素体基合金通过添加Al元素能够降低Cr元素用量和抑制 α' 相析出,但是Al元素会导致氧化物粗化和数量密度减小,降低高温力学性能。开发兼具优异高温力学性能和抗氧化性的耐事故容限型ODS合金已成为国际学术界和工业界争相突破的前沿课题。

[0003] 析出沉淀强化是合金强化的常用手段,在时效过程中析出第二相的种类、粒径和分布对合金的性能有至关重要的影响。一般而言,析出沉淀强化相体积分数越高、粒径越细小强化效果越好。在众多析出相中,共格析出相与基体的结构相同,晶格常数相近,最容易获得高析出相含量的状态。在铁素体合金中,使用B2-CoAl相提升铁素体合金的高温力学性能具有独特优势。首先,B2-CoAl相的点阵常数为0.2862nm,与B2-NiAl相(0.2886nm)相比,更接近bcc-Fe基体(0.2866nm),这决定了B2-CoAl相在铁素体基体中析出时应变能更小,有利于在基体中共格析出,形成类似镍基高温合金的 γ/γ' 两相组织。第二,Co元素在铁素体中的扩散速率比Ni元素更低,700℃时Co在铁素体基体中的扩散系数比Ni低45%,这使得在使用B2-CoAl强化相在铁素体中的粗化速率更低,热稳定性更高。最后,Co的加入可以提升铁基合金的居里温度,由于在居里点以下合金为铁磁性,其稳定性更高,各元素的扩散均会变慢,这变相提升了铁基合金的高温稳定性。故使用B2-CoAl析出相和纳米氧化物共强化的铁基合金具有重大科学研究和工业开发的实际意义。

[0004] 目前能大批量制备含氧化物弥散强化铁素体基合金的方法为机械合金化法。粉末高能球磨法是将纳米氧化物与相应元素粉或预合金化的雾化粉进行高能球磨,依靠高速旋转过程中球磨介质对原料施加的能量将纳米氧化物的团聚分散,并在原料粉末破碎和冷焊的过程中固溶进粉末内部,并在后续烧结或热处理的过程中析出,达到均匀分散的目的。高能球磨法制备多纳米相基合金晶粒细小,纳米氧化物粒径细小且分散均匀,可以有效提高材料的强度。然而机械合金化法不仅费时费能,还在长时间的球磨过程中容易引入杂质,反而对材料的性能产生不利的影响。

发明内容

[0005] 本发明公开了一种制备多纳米相强化铁基合金坯体的方法,以解决现有技术上的

述以及其他潜在问题中任一问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案是:一种制备多纳米相强化铁基合金坯体的方法,所述方法包括如下步骤,

[0007] S1) 制备前驱体粉末:

[0008] 将纳米氧化物、聚丙烯酸和表面改性源溶于去离子水中,采用超声波分散20-60分钟后得到悬浮溶液,再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到粉末状前驱体;

[0009] S2) 纳米氧化物表面改性:

[0010] 将S1)得到的前驱体粉末在保护气氛状态下使用脉冲电流处理,再在氢气中,保温一段时间,得到表面改性后的纳米氧化物;

[0011] S3) 将S2)得到表面改性后的纳米氧化物和一定量的铁粉混合后压制成块体,得到含有纳米氧化物的预合金块;

[0012] S4) 将S3)得到的所述预合金块加入到合金熔体中,经过超声波分散5-30min后进行喷射成形得到多纳米相强化铁基合金坯体;

[0013] S5) 将S4)得到的多纳米相强化铁基合金坯体进行固溶时效热处理得到最终的多纳米相强化铁基合金坯体。

[0014] 进一步,所述S1)中纳米氧化物、聚丙烯酸和表面改性源的质量比为1:0.5:(0.1-5),所述纳米氧化物为氧化钇和氧化镧中的一种;

[0015] 所述表面改性源为仲钨酸铵或者七钨酸铵中的一种。

[0016] 进一步,所述S2)中的脉冲电流由微波加热的金属尖端发射,微波的功率为400-3000W,处理时间为1-10分钟,保温温度为600-900℃,时间为0.5-4小时,所述保护气氛为氩气。

[0017] 进一步,所述S2)中的微波的功率还可为1500-3000W,处理时间为3-6分钟;保温温度为700-800℃,时间1-2小时。

[0018] 进一步,所述S3)中的所述改性纳米氧化物和铁粉的质量比为1:1-20。

[0019] 进一步,所述S3)中的所述改性纳米氧化物和铁粉的质量比还可为1:4-10。

[0020] 进一步,所述S4)中的超声波分散阶段熔体温度为1600-1750℃,喷射成形阶段熔体温度为1600-1680℃,喷射成形阶段雾化压力为0.3-0.9MPa,所述熔体的各个组分质量百分比为:Cr:8-27wt.%,Al:0.5-10wt.%,Co:2-28wt.%,Ti:0.5-3wt.%,Mo:0-3wt.%,W:0-3wt.%,余量为Fe。

[0021] 进一步,所述S4)超声波分散阶段熔体温度为1580-1640℃,喷射成形阶段熔体温度为650-1720℃,喷射成形阶段雾化压力为0.4-0.6MPa,所述熔体的各个组分质量百分比为:Cr:9-14wt.%,Al:1-6wt.%,Co:3-12wt.%,Ti:1-2wt.%,Mo:0-2wt.%,W:(0-2wt.%,余量为Fe。

[0022] 进一步,所述S5)中的固溶温度为800-1250℃,时间0.5-4小时,时效处理温度为500-750℃,时间0.5小时-120小时;得到的合金坯体中纳米氧化物的含量为0.1wt.%-5wt.%。

[0023] 进一步,所述S5)中的固溶温度为850-1000℃,时间1-2小时,时效处理的温度为550-650℃,时间2-72小时;

[0024] 得到的合金坯体中纳米氧化物的含量为0.3wt.%-4.5wt.%。

[0025] 本发明的优点：

[0026] 1、本发明得到多纳米相强化铁基合金坯体中杂质含量少，纳米氧化物粒径细小且分布均匀，且合金元素少偏析甚至无偏析。

[0027] 2、多纳米相强化的铁基合金具有较好的高温组织稳定性和极佳的高温力学性能。

[0028] 3、本发明制备合金坯体的成分可设计性强，纳米氧化物含量的调整对工艺无复杂影响。本发明提供的方法成本低廉，是一种可以大批量且高效制备多纳米相强化铁基合金的方法。

附图说明

[0029] 图1为本发明一种制备多纳米相强化铁基合金的方法的工艺流程图。

[0030] 图2为采用本发明方法的实施例1中正在进行脉冲放电处理的纳米氧化物的示意图。

[0031] 图3为采用本发明方法的实施例1经过热处理合金中的B2-CoAl纳米析出相粒子的对比示意图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施对本发明的技术方案做进一步说明。

[0033] 如图1所示，本发明一种制备多纳米相强化铁基合金坯体的方法，所述方法包括如下步骤，

[0034] S1) 制备前驱体粉末：

[0035] 将纳米氧化物、聚丙烯酸和表面改性源溶于去离子水中，采用超声波分散20-60分钟后得到悬浮溶液，再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到粉末状前驱体；

[0036] S2) 纳米氧化物表面改性：

[0037] 将S1)得到的前驱体粉末在保护气氛状态下使用脉冲电流处理，再在氢气中，保温一段时间，得到表面改性后的纳米氧化物；

[0038] S3) 将S2)得到表面改性后的纳米氧化物和一定量的铁粉混合后压制成块体，得到含有纳米氧化物的预合金块；

[0039] S4) 将S3)得到的所述预合金块加入到合金熔体中，经过超声波分散5-30min后进行喷射成形得到多纳米相强化铁基合金坯体；

[0040] S5) 将S4)得到的多纳米相强化铁基合金坯体进行固溶时效热处理得到最终的多纳米相强化铁基合金坯体。

[0041] 所述S1)中纳米氧化物、聚丙烯酸和表面改性源的质量比为1:0.5:(0.1-5)，所述纳米氧化物为氧化钇和氧化镧中的一种；

[0042] 所述表面改性源为仲钨酸铵或者七钨酸铵中的一种。

[0043] 所述S2)中的脉冲电流由微波加热的金属尖端发射，微波的功率为400-3000W，处理时间为1-10分钟，保温温度为600-900℃，时间为0.5-4小时，所述保护气氛为氩气。

[0044] 所述S2)中的微波的功率还可为1500-3000W，处理时间为3-6分钟；保温温度为700-800℃，时间1-2小时。

[0045] 所述S3)中的所述改性纳米氧化物和铁粉的质量比为1:1-20。

[0046] 所述S3)中的所述改性纳米氧化物和铁粉的质量比还可为1:4-10。

[0047] 所述S4)中的超声波分散阶段熔体温度为1600-1750℃,喷射成形阶段熔体温度为1600-1680℃,喷射成形阶段雾化压力为0.3-0.9MPa,所述熔体的各个组分质量百分比为:Cr:8-27wt.%,Al:0.5-10wt.%,Co:2-28wt.%,Ti:0.5-3wt.%,Mo:0-3wt.%,W:0-3wt.%,余量为Fe。

[0048] 所述S4)超声波分散阶段熔体温度为1580-1640℃,喷射成形阶段熔体温度为650-1720℃,喷射成形阶段雾化压力为0.4-0.6MPa,所述熔体的各个组分质量百分比为:Cr:9-14wt.%,Al:1-6wt.%,Co:3-12wt.%,Ti:1-2wt.%,Mo:0-2wt.%,W:(0-2wt.%,余量为Fe。

[0049] 所述S5)中的固溶温度为800-1250℃,时间0.5-4小时,时效处理温度为500-750℃,时间0.5小时-120小时;得到的合金坯体中纳米氧化物的含量为0.1wt.%-5wt.%。

[0050] 所述S5)中的固溶温度为850-1000℃,时间1-2小时,时效处理的温度为550-650℃,时间2-72小时;

[0051] 得到的合金坯体中纳米氧化物的含量为0.3wt.%-4.5wt.%。

[0052] 实施例1:含0.3wt.% Y_2O_3 的多纳米相强化铁基合金坯体的制备

[0053] 将纳米氧化钇(平均粒径小于40nm)、聚丙烯酸和仲钨酸铵以质量比1:0.5:1溶于适量去离子水,使用超声波分散30分钟后得到悬浮溶液,再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到粉末状前驱体。将得到的前驱体粉末在氩气保护状态下使用脉冲电流处理4分钟,处理过程如图2所示,微波的功率为1800W。将微波处理后的粉末在700℃,氢气气氛中保温2小时,得到表面改性后的纳米氧化钇。将表面改性后的纳米氧化钇和铁粉以质量比1:4配比混合均匀后压制成块体,得到预合金块。将预合金块加入到合金熔体中,其中合金熔体的成分为Fe-10wt.%Cr-1wt.%Al-1wt.%Ti-5wt.%Co-1wt.%W,预合金块和熔体的质量比1.5:98.5。将熔体在1720℃经过超声波分散8min后,在1640℃、0.6MPa的雾化压力下进行喷射成形得到含0.3wt.% Y_2O_3 的多纳米相强化铁基合金坯体。合金坯体在850℃保温1小时后通过水淬冷却,然后再550℃保温48小时空冷后得到成品。

[0054] 实施例2:1wt.% Y_2O_3 强化FeCrAl基合金坯体的制备

[0055] 将纳米氧化钇(平均粒径小于40nm)、聚丙烯酸和仲钨酸铵以质量比1:0.5:1.5溶于适量去离子水,使用超声波分散30分钟后得到悬浮溶液,再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到粉末状前驱体。将得到的前驱体粉末在氩气保护状态下使用脉冲电流处理5分钟,微波的功率为2000W。将微波处理后的粉末在750℃,氢气气氛中保温2小时,得到表面改性后的纳米氧化钇。将表面改性后的纳米氧化钇和铁粉以质量比1:9配比混合均匀后压制成块体,得到预合金块。将预合金块加入到合金熔体中,其中合金熔体的成分为Fe-10wt.%Cr-2wt.%Al-1.5wt.%Ti-6wt.%Co-1wt.%Mo,预合金块和熔体的质量比1:9。将熔体在1700℃经过超声波分散15min后,在1620℃、0.5MPa的雾化压力下进行喷射成形得到含1wt.% Y_2O_3 的多纳米相强化铁基合金坯体。合金坯体在900℃保温1小时后通过水淬冷却,然后再500℃保温60小时空冷后得到成品。

[0056] 实施例3:1wt.% La_2O_3 强化FeCrAl基合金坯体的制备

[0057] 将纳米氧化镧(平均粒径小于40nm)、聚丙烯酸和七钨酸铵以质量比1:0.5:2溶于适量去离子水,使用超声波分散30分钟后得到悬浮溶液,再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到

粉末状前驱体。将得到的前驱体粉末在氩气保护状态下使用脉冲电流处理5分钟,微波的功率为2500W。将微波处理后的粉末在700℃,氢气气氛中保温2小时,得到表面改性后的纳米氧化镧。将表面改性后的纳米氧化镧和铁粉以质量比1:9配比混合均匀后压制成块体,得到预合金块。将预合金块加入到合金熔体中,其中合金熔体的成分为Fe-12wt.%Cr-2.5wt.%Al-2wt.%Ti-8wt.%Co-1.5wt.%Mo,预合金块和熔体的质量比1:9。将熔体在1700℃经过超声波分散20min后,在1620℃、0.5MPa的雾化压力下进行喷射成形得到含1wt.%La₂O₃的多纳米相强化铁基合金坯体。合金坯体在900℃保温2小时后通过水淬冷却,然后再550℃保温32小时空冷后得到成品。

[0058] 实施例4:3wt.%La₂O₃强化FeCrAl基合金坯体的制备

[0059] 将纳米氧化镧(平均粒径小于40nm)、聚丙烯酸和七钨酸铵以质量比1:0.5:3溶于适量去离子水,使用超声波分散30分钟后得到悬浮溶液,再将悬浮溶液搅拌加热蒸干得到粉末状前驱体。将得到的前驱体粉末在氩气保护状态下使用脉冲电流处理4分钟,微波的功率为1800W。将微波处理后的粉末在700℃,氢气气氛中保温2小时,得到表面改性后的纳米氧化钪。将表面改性后的纳米氧化钪和铁粉以质量比1:9配比混合均匀后压制成块体,得到预合金块。将预合金块加入到合金熔体中,其中合金熔体的成分为Fe-14wt.%Cr-3wt.%Al-2wt.%Ti-10wt.%Co-0.5wt.%Mo,预合金块和熔体的质量比3:7。将熔体在1720℃经过超声波分散30min后,在1600℃、0.45MPa的雾化压力下进行喷射成形得到含3wt.%La₂O₃的多纳米相强化铁基合金坯体。合金坯体在850℃保温1小时后通过水淬冷却,然后再550℃保温48小时空冷后得到成品。

[0060] 本发明一种使用喷射成形制备多纳米相强化铁基合金的方法,该方法利用在熔体中添加纳米氧化物前驱体进行分散以降低其分散过程中需要的能量,提升制备效率并降低杂质引入,提升分散效率。同时利用喷射成形过程的快速冷却获得细晶组织,最终得到的多纳米相强化铁基合金坯体中杂质含量少,纳米氧化物粒径细小且分布均匀,元素少偏析甚至无偏析。

[0061] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演和替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

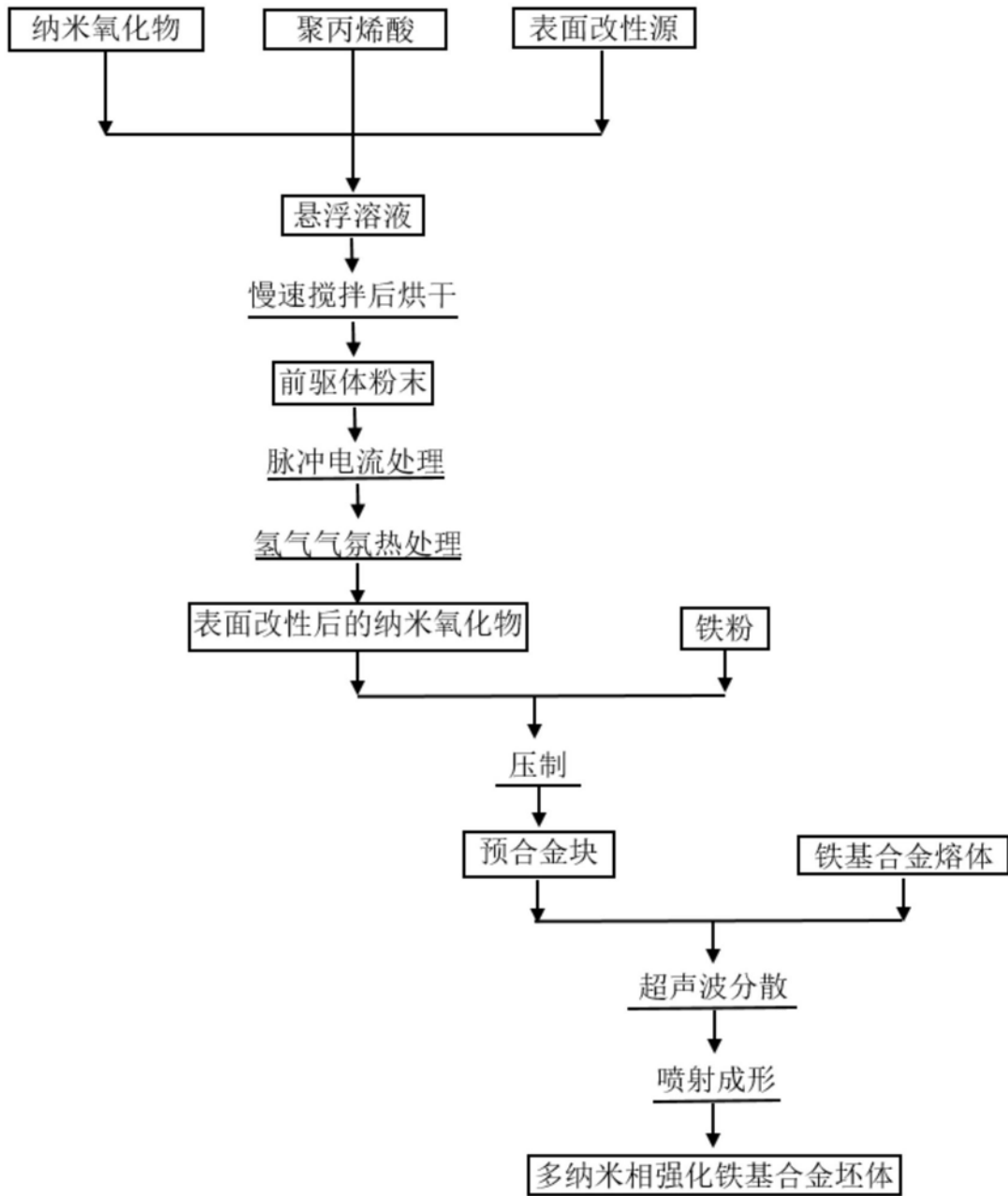


图1

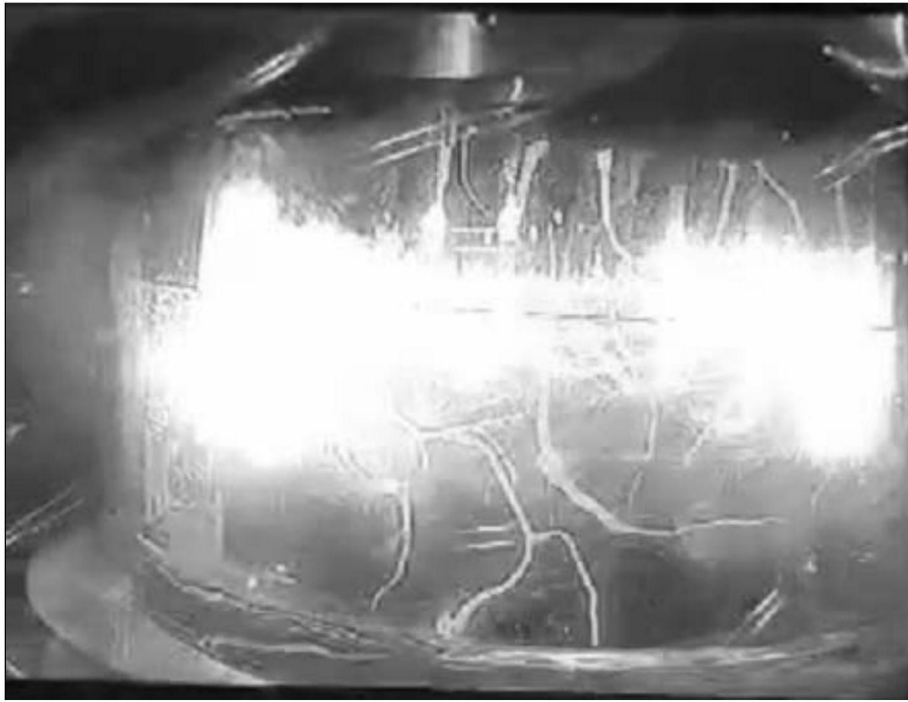


图2

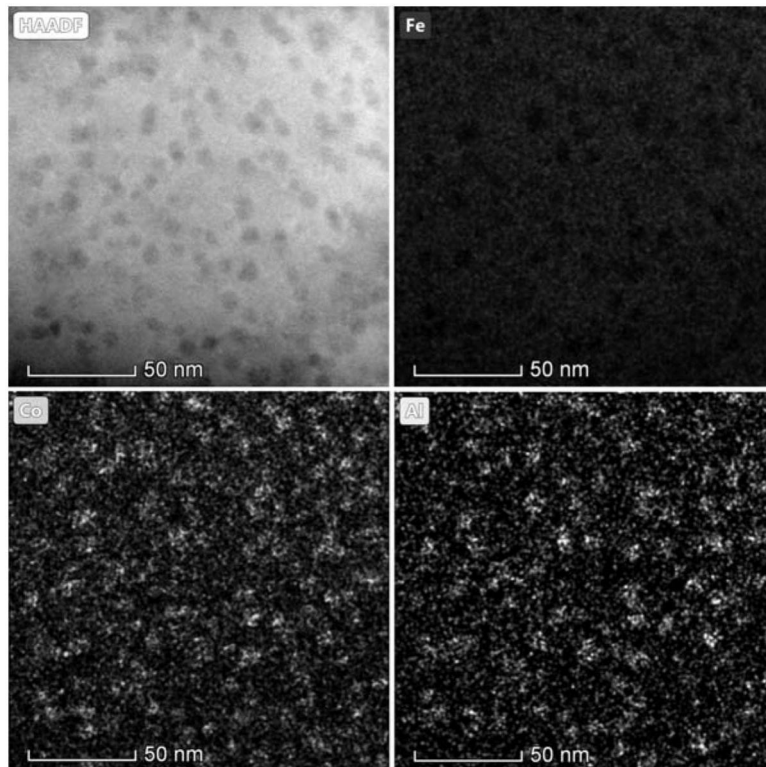


图3