



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115652168 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 31

(21) 申请号 202211379696.4

B33Y 10/00 (2015.01)

(22) 申请日 2022.11.04

B33Y 70/00 (2020.01)

G01B 32/20 (2017.01)

(71) 申请人 广东省科学院智能制造研究所

地址 510070 广东省广州市越秀区先烈中路100号大院13号楼

(72) 发明人 韩冰 毕贵军 陈立佳 曹立超
张理

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001

专利代理师 蒋欢妹

(51) Int. Cl.

G22C 30/00 (2006.01)

B22F 1/05 (2022.01)

B22F 9/04 (2006.01)

B22F 10/28 (2021.01)

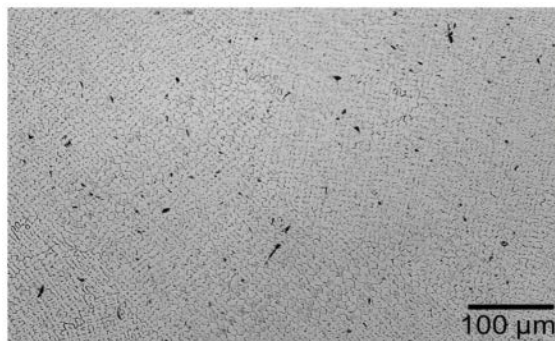
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种石墨粉增强的高熵合金复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨粉增强的高熵合金复合材料,具有主要的体心立方固溶体相、面心立方固溶体相、密排六方相和碳化物增强相,石墨粉对基体具有纤维强化作用,固溶碳原子对基体具有固溶强化作用,形成的纳米碳化物颗粒相对基体具有第二相强化作用,多种强化机制协同作用,能够有效抑制裂纹产生和扩展,提高材料的强度、硬度和耐磨损性能,得到致密度高、成形精度高、硬度高、耐磨性高的材料,可满足现代工业对结构材料的更高性能要求;石墨粉末球形度高,流动性高,成分分布均匀,石墨分散度高,能够满足增材制造对粉末特性的要求。



1. 一种石墨粉增强的高熵合金复合材料,其特征在于,以高熵合金为基体,以石墨粉为增强相;高熵合金的原料包括Co粉、Cr粉、Ni粉、Fe粉、M粉,其中M选自Ti、Mn、Zr、Al中的至少一种,各原料的纯度均不低于99.5%,Co:Cr:Ni:Fe:M的摩尔百分比为(5~35):(5~35):(5~35):(5~35):(5~45),Co粉、Cr粉、Ni粉、Fe粉、M粉的粒度为 $45\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$;预合金粉末粒度为 $45\mu\text{m}\sim 95\mu\text{m}$;所述复合材料具有体心立方固溶体相、面心立方固溶体相、密排六方相和碳化物增强相;所述复合材料的相对致密度不低于99%。

2. 根据权利要求1所述石墨粉增强的高熵合金复合材料,其特征在于,碳化物增强相包括铬铁碳化物增强相。

3. 根据权利要求1所述石墨粉增强的高熵合金复合材料,其特征在于,石墨粉末具有微米级结构,直径为 $15\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述石墨粉增强的高熵合金复合材料,其特征在于,所述石墨与所述复合材料的质量比为1.5%~6%。

5. 根据权利要求1所述石墨粉增强的高熵合金复合材料,其特征在于,所述石墨与所述复合材料的质量比为2%~3.5%。

6. 权利要求1所述石墨粉增强的高熵合金复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

一、将Co粉、Cr粉、Ni粉、Fe粉、M粉混合形成混合粉末,将混合粉末在保护气氛下球磨4h~15h后干燥,得到高熵预合金粉末;球磨转速为240rpm~560rpm;每球磨2h后静置粉末0.5h;

二、采用激光熔化沉积平台熔化沉积高熵预合金粉末,打印一层高熵合金基材;激光熔化沉积的条件如下:激光功率为0.6kW~2.2kW,激光扫描速率为1.0m/min~3.0m/min;光斑直径为1.0mm~3.0mm;搭接间距为1.0mm~1.4mm;送粉速率为1g/min~3g/min;

三、将石墨粉末与分散剂混合,超声分散得到悬浮液,然后将悬浮液倒入喷枪中,通过调节压缩空气流量为10~25L/min而喷射到步骤二制备的高熵合金基材表面,静止一定时间使分散剂完全挥发,待石墨层彻底干燥,开启保护气,利用激光束对覆盖石墨层的基材进行加热熔化;激光束功率为0.6kW~2.2kW,激光扫描速率为1.0m/min~3.0m/min;光斑直径为1.0mm~3.0mm;路径间距为1.0mm~1.4mm;

四、将步骤三得到的产物重复步骤二到三的操作,激光逐层熔化叠加增材制造,获得具有一定结构特征的石墨粉增强的高熵合金复合材料。

7. 根据权利要求6所述石墨粉增强的高熵合金复合材料的制备方法,其特征在于,各金属单质粉末的粒度为 $45\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求6所述石墨粉增强的高熵合金复合材料的制备方法,其特征在于,步骤三所述分散剂选自水、乙醇、丙醇中的至少一种。

9. 根据权利要求6所述石墨粉增强的高熵合金复合材料的制备方法,其特征在于,所述分散剂与所述石墨的质量比为1:(0.1~10)。

10. 根据权利要求6所述石墨粉增强的高熵合金复合材料的制备方法,其特征在于,保护气氛为氩气、氮气中的一种。

一种石墨粉增强的高熵合金复合材料及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及金属基复合材料领域，具体涉及一种石墨粉增强的高熵合金复合材料及其制备方法。

背景技术：

[0002] 目前高熵合金复合材料是以高熵合金为基体，以一种或多种金属或非金属颗粒为增强相的新型复合材料。高熵合金复合材料能够在继承基体的高强度、高硬度、高耐蚀性和抗氧化性等特性的同时还提高其他较弱的性能，如耐磨性、蠕变特性等，在船舶海工、航空航天、矿产、化工等工业领域均具有广阔的应用前景。但目前高熵合金复合材料的制备技术多是以电弧熔炼为主，制备出的合金在结构、尺寸、化学成分均一性上均有不足，限制其进一步工业化大规模应用。鉴于以上原因，采用激光增材制造制备高熵合金复合材料具有晶粒细小、易于形成复杂结构、尺寸限制小等诸多特点，与传统工艺相比较优势显著。

[0003] 目前，已在高熵合金复合材料中得到应用的碳相关材料主要有碳纳米管、石墨烯、金刚石、金属碳化物等，但以石墨作为增强相的高熵合金复合材料则研究较少。

发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种石墨粉增强的高熵合金复合材料及其制备方法，以高熵合金为基体，以石墨粉为增强相，石墨粉对基体具有纤维强化作用，固溶碳原子对基体具有固溶强化作用，形成的纳米碳化物颗粒相对基体具有第二相强化作用，多种强化机制能够有效抑制裂纹产生和扩展，提高材料的强度、硬度和耐磨损性能，同时石墨与碳纳米管和石墨烯等纳米碳材料相比较具有低成本、易于制备等优点。

[0005] 本发明是通过以下技术方案予以实现的：

[0006] 一种石墨粉增强的高熵合金复合材料，以高熵合金为基体，以石墨粉为增强相；高熵合金的原料包括Co粉、Cr粉、Ni粉、Fe粉、M粉，其中M选自Ti、Mn、Zr、Al中的至少一种，各原料的纯度均不低于99.5%，Co:Cr:Ni:Fe:M的摩尔百分比为(5~35):(5~35):(5~35):(5~35):(5~45)，Co粉、Cr粉、Ni粉、Fe粉、M粉的粒度为45 μ m~150 μ m；预合金粉末粒度为45 μ m~95 μ m；所述复合材料具有体心立方固溶体相、面心立方固溶体相、密排六方相和碳化物增强相；所述复合材料的相对致密度不低于99%。

[0007] 可选地，碳化物增强相包括铬铁碳化物增强相。

[0008] 可选地，所述石墨粉末具有微米级结构，直径为15 μ m~50 μ m。

[0009] 可选地，所述石墨与所述复合材料的质量比为1.5%~6%；

[0010] 优选地，所述石墨与所述复合材料的质量比为2%~3.5%。

[0011] 石墨粉增强的高熵合金复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0012] 一、将Co粉、Cr粉、Ni粉、Fe粉、M粉混合形成混合粉末，将混合粉末在保护气氛下球磨4h~15h后干燥，得到高熵预合金粉末；球磨转速为240rpm~560rpm；每球磨2h后静置粉末0.5h；

[0013] 二、采用激光熔化沉积平台熔化沉积高熵预合金粉末,打印一层高熵合金基材;激光熔化沉积的条件如下:激光功率为0.6kW~2.2kW,激光扫描速率为1.0m/min~3.0m/min;光斑直径为1.0mm~3.0mm;搭接间距为1.0mm~1.4mm;送粉速率为1g/min~3g/min;

[0014] 三、将石墨粉末与分散剂混合,超声分散得到悬浮液,然后将悬浮液倒入喷枪中,通过调节压缩空气流量为10~25L/min而喷射到步骤二制备的高熵合金基材表面,静止一定时间使分散剂完全挥发,待石墨层彻底干燥,开启保护气,利用激光束对覆盖石墨层的基材进行加热熔化;激光束功率为0.6kW~2.2kW,激光扫描速率为1.0m/min~3.0m/min;光斑直径为1.0mm~3.0mm;路径间距为1.0mm~1.4mm;

[0015] 四、将步骤三得到的产物重复步骤二到三的操作,激光逐层熔化叠加增材制造,获得具有一定结构特征的石墨粉增强的高熵合金复合材料。

[0016] 可选地,各金属单质粉末的粒度为45 μ m~150 μ m。

[0017] 可选地,步骤三所述分散剂选自水、乙醇、丙醇中的至少一种。

[0018] 可选地,所述分散剂与所述石墨的质量比为1:(0.1~3)。

[0019] 可选地,保护气氛为氩气、氮气中的一种。

[0020] 本发明的有益效果如下:

[0021] 1. 本申请所提供石墨粉增强的高熵合金复合材料,具有主要的体心立方固溶体相、面心立方固溶体相、密排六方相和碳化物增强相,石墨粉对基体具有纤维强化作用,固溶碳原子对基体具有固溶强化作用,形成的纳米碳化物颗粒相对基体具有第二相强化作用,多种强化机制协同作用,能够有效抑制裂纹产生和扩展,提高材料的强度、硬度和耐磨损性能,得到致密度高、成形精度高、硬度高、耐磨性高的材料,可满足现代工业对结构材料的更高性能要求;石墨粉末球形度高,流动性高,成分分布均匀,石墨分散度高,能够满足增材制造对粉末特性的要求。

[0022] 2. 本申请所提供的制备方法,有利于降低生产成本,提高粉末利用率。

附图说明:

[0023] 图1是本申请实施例1得到的石墨粉增强的高熵合金复合材料的表面形貌。

[0024] 图2为本申请实施例2得到的石墨粉增强的高熵合金复合材料的XRD图谱。

[0025] 图3为本申请实施例2得到的石墨粉增强的高熵合金复合材料的SEM图像。

具体实施方式:

[0026] 以下是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0027] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料、分散剂、有机溶剂均通过商业途径购买;

[0028] 其中,BCC为体心立方固溶体相;

[0029] FCC为面心立方固溶体相;

[0030] HCP为密排六方相;

[0031] M_xC_y 为金属碳化物增强相;

[0032] 显微硬度测试参数为:载荷200g,保持时间5s;

[0033] 摩擦磨损测试参数为:摩擦副为 Si_3N_4 陶瓷球(直径5mm),圆轨迹直径10mm,载荷

10N, 频率5Hz, 时间1h。

[0034] 实施例1:

[0035] (1) 将纯度为99.5%以上, 粒度为45 μm ~150 μm 的58.9gCo粉、52.0Cr粉、58.7gNi粉和55.8gFe粉和5.49gMn粉单质粉末混合后置于行星式球磨机中进行预合金化球磨。球磨机中冲入高纯氩气(99.99wt%)作为保护气氛, 球磨转速300rpm, 球磨时间为8h, 每球磨2h后停止0.5h。球磨结束后, 取出粉末放入干燥箱中进行烘干, 得到预合金粉末。

[0036] (2) 采用激光熔化沉积平台熔化沉积高熵合金粉末制备基材。应用Solidworks三维软件建立成形的三维数模, 输出为STL文件, 将文件输入激光增材制造平台轨迹控制系统; 将烘干后的预合金粉末置于激光熔化沉积平台的送粉器内, 调整激光头与钛合金基板的工作距离, 使激光焦点与工件表面的相对距离满足工艺要求。设定激光成形参数: 激光功率为1.0kW, 扫描速率为2m/min, 抬升量为0.5mm, 光斑直径为2mm, 搭接间距为1.0mm, 送粉速率为1.5g/min。设备调试好后, 启动激光器, 打开保护气和送粉器路径进行激光增材制造, 打印一层高熵合金基材。

[0037] (3) 将10.0g石墨粉末加入100mL无水乙醇中进行超声分散处理20min(无水乙醇与石墨的质量比为1:5), 得到悬浮液; 将悬浮液置于喷枪中, 设置压缩空气流量为20L/min, 喷射时间为5s, 将石墨分散液均匀喷射到高熵合金基材表面, 待分散液挥发完全, 石墨在基材表面干燥; 开启激光器和保护气, 关闭送粉器, 采用激光照射加热石墨层及下部基体材料, 设定激光参数: 激光功率1.0kW, 扫描速率2m/min, 抬升量为0, 光斑直径为2mm, 路径间距为1.0mm。

[0038] (4) 继续进行(2)至(3)过程, 经不断逐层熔化叠加制造, 获得具有一定结构特征的石墨增强的高熵合金复合材料。

[0039] 实施例1制得的高熵合金复合材料显微硬度为315HV_{0.2}, 摩擦磨损系数为0.77。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 将纯度为99.5%以上, 粒度为45 μm ~150 μm 的58.9gCo粉、52.0Cr粉、58.7gNi粉、55.8gFe粉和5.49gMn粉单质粉末混合后置于行星式球磨机中进行预合金化球磨。球磨机中冲入高纯氩气(99.99wt%)作为保护气氛, 球磨转速300rpm, 球磨时间为8h, 每球磨2h后停止0.5h。球磨结束后, 取出粉末放入干燥箱中进行烘干, 得到预合金粉末。

[0042] (2) 采用激光熔化沉积平台熔化沉积高熵合金粉末制备基材。应用Solidworks三维软件建立成形的三维数模, 输出为STL文件, 将文件输入激光增材制造平台轨迹控制系统; 将烘干后的预合金粉末置于激光熔化沉积平台的送粉器内, 调整激光头与钛合金基板的工作距离, 使激光焦点与工件表面的相对距离满足工艺要求。设定激光成形参数: 激光功率为0.9kW, 扫描速率为2.2m/min, 抬升量为0.5mm, 光斑直径为2mm, 搭接间距为1.0mm, 送粉速率为1.6g/min。设备调试好后, 启动激光器, 打开保护气和送粉器路径进行激光增材制造, 打印两层高熵合金基材。

[0043] (3) 将15.0g石墨粉末加入到100mL无水乙醇进行超声分散处理30min(无水乙醇与石墨的质量比为1:7.5), 得到悬浮液; 将悬浮液置于喷枪中, 设置压缩空气流量为20L/min, 喷射时间为5s, 将石墨分散液均匀喷射到高熵合金基材表面, 待分散液挥发完全, 石墨在基材表面干燥; 开启激光器和保护气, 关闭送粉器, 采用激光照射加热石墨层及下部基体材料, 设定激光参数: 激光功率1.0kW, 扫描速率1.8m/min, 抬升量为0, 光斑直径为2mm, 路径间

距为1.0mm。

[0044] (4)继续进行(2)至(3)过程,经不断逐层熔化叠加制造,获得具有一定结构特征的石墨增强的高熵合金复合材料。

[0045] 实施例2制得的高熵合金复合材料显微硬度为303HV_{0.2},摩擦磨损系数为0.84。

[0046] 对比例1:

[0047] 参考实施例2,不同之处在于,用碳纳米管代替石墨粉。

[0048] (1)将纯度为99.5%以上,粒度为45μm~150μm的58.9gCo粉、52.0Cr粉、58.7gNi粉、55.8gFe粉和5.49gMn粉单质粉末混合后置于行星式球磨机中进行预合金化球磨。球磨机中冲入高纯氩气(99.99wt%)作为保护气氛,球磨转速300rpm,球磨时间为8h,每球磨2h后停止0.5h。球磨结束后,取出粉末放入干燥箱中进行烘干,得到预合金粉末。

[0049] (2)采用激光熔化沉积平台熔化沉积高熵合金粉末制备基材。应用Solidworks三维软件建立成形的三维数模,输出为STL文件,将文件输入激光增材制造平台轨迹控制系统;将烘干后的预合金粉末置于激光熔化沉积平台的送粉器内,调整激光头与钛合金基板的工作距离,使激光焦点与工件表面的相对距离满足工艺要求。设定激光成形参数:激光功率为0.9kW,扫描速率为2.2m/min,抬升量为0.5mm,光斑直径为2mm,搭接间距为1.0mm,送粉速率为1.6g/min。设备调试好后,启动激光器,打开保护气和送粉器路径进行激光增材制造,打印两层高熵合金基材。

[0050] (3)将15.0g碳纳米管粉末加入100mL无水乙醇中进行超声分散处理30min(无水乙醇与石墨的质量比为1:7.5),得到悬浮液;将悬浮液置于喷枪中,设置压缩空气流量为20L/min,喷射时间为5s,将石墨分散液均匀喷射到高熵合金基材表面,待分散液挥发完全,石墨在基材表面干燥;开启激光器和保护气,关闭送粉器,采用激光照射加热石墨层及下部基体材料,设定激光参数:激光功率1.0kW,扫描速率1.8m/min,抬升量为0,光斑直径为2mm,路径间距为1.0mm。

[0051] (4)继续进行(2)至(3)过程,经不断逐层熔化叠加制造,获得碳纳米管增强的高熵合金复合材料。

[0052] 对比例1制得的高熵合金复合材料显微硬度为283HV_{0.2},摩擦磨损系数为0.90。

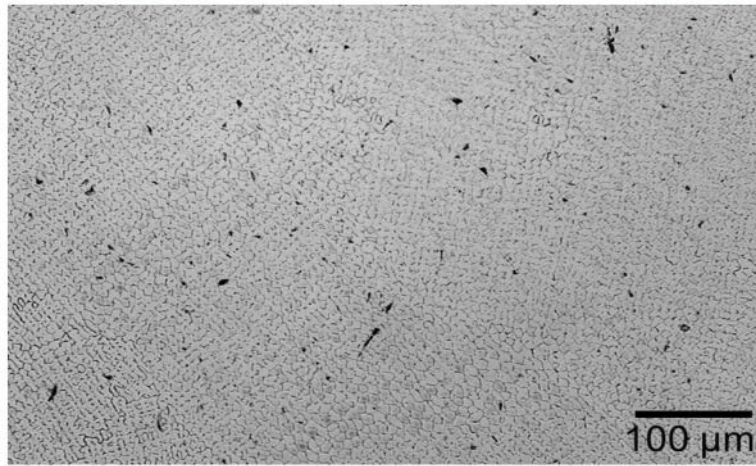


图1

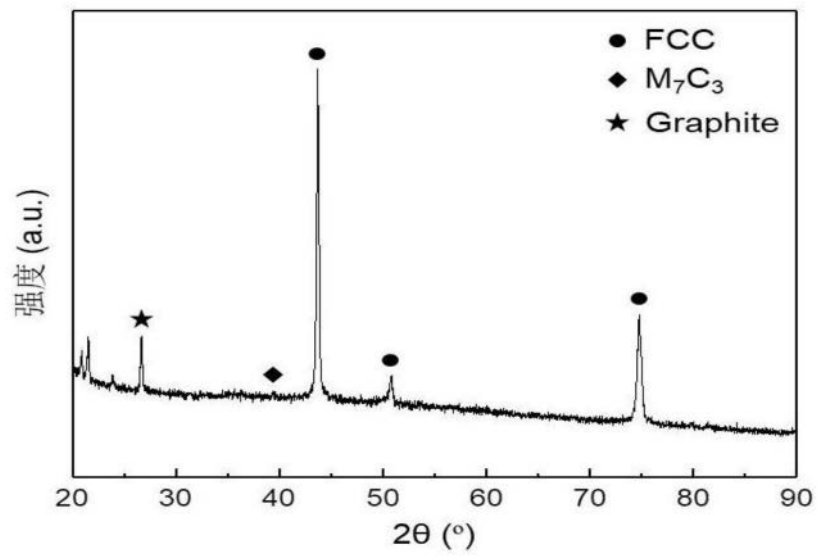


图2

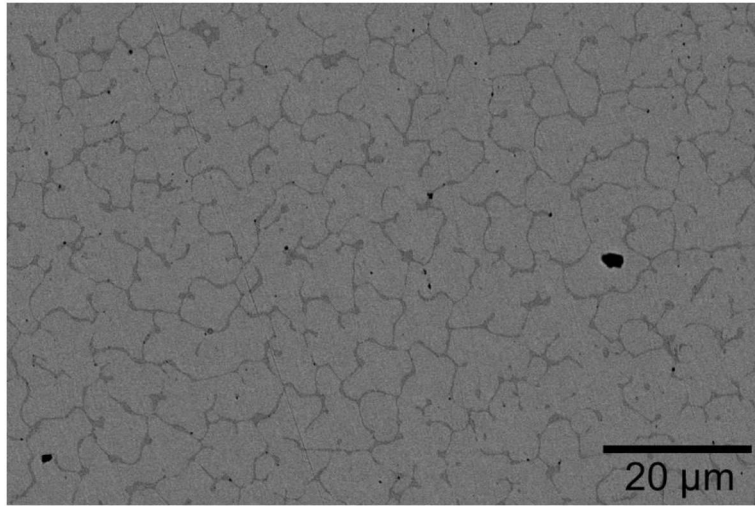


图3