



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112958783 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110119544.X

B33Y 10/00 (2015.01)

(22) 申请日 2021.01.28

B33Y 80/00 (2015.01)

(66) 本国优先权数据

202011073116.X 2020.10.09 CN

(71) 申请人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路
17923号

(72) 发明人 王新洪 刘树帅 张敏 赵冠琳

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 郑平

(51) Int. Cl.

B22F 10/28 (2021.01)

B22F 7/02 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

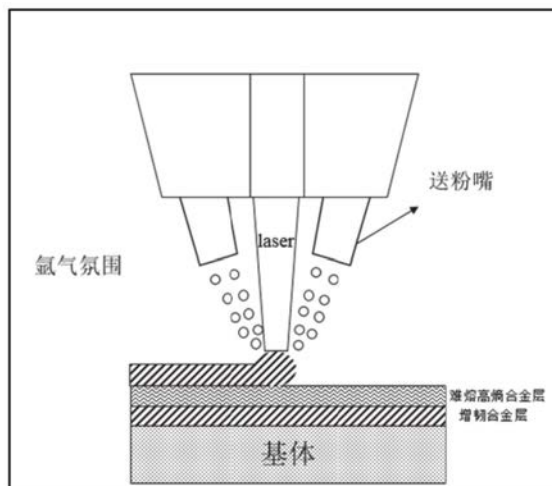
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复
合材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及激光增材制造领域,公开了一种
激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材
料及其制备方法与应用。一种激光熔化沉积
难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法
制备步骤具体如下:首先,将等摩尔的难熔
高熵合金粉末Nb、Mo、W、Ta混合均匀;
然后,将混合均匀的NbMoWTa混合粉末
与Ni粉分别置于双桶送粉器的粉桶中;
最后,在惰性气体氛围下,利用同轴送粉系
统配合机械手臂将两种粉末交替输送到基
板上,并分别在激光作用下熔化成形,最
终制备NbMoWTa/Ni的激光熔化沉积难熔
高熵合金微叠层复合材料。利用以上步骤
制备的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层
复合材料可以有效改善难熔高熵合金脆性
大,制备过程容易开裂的问题,为新型高
温合金的设计提出了新的思路。



1. 一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,包括:
将Nb、Mo、W、Ta粉末混合均匀,形成NbMoWTa混合粉末;
在惰性气体氛围下,将NbMoWTa混合粉末与Ni粉交替输送到基板上,激光熔化成形,交替沉积Ni层和难熔高熵合金层;得到NbMoWTa/Ni的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料。
2. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,先利用激光熔化沉积在基板上沉积Ni层。
3. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,所述Nb:Mo:W:Ta的摩尔比为1:1:1:1。
4. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,所述Nb、Mo、W、Ta粉末的粒径为 $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。
5. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,激光熔化沉积增韧层的具体条件为:激光功率 $700\sim 900\text{W}$,光斑直径 $4\sim 5\text{mm}$,搭接率 $30\%\sim 50\%$,送粉率为 $2\sim 4\text{g}/\text{min}$,沉积速率 $4\sim 6\text{mm}/\text{s}$,沉积后的抬升量为 $0.2\sim 0.3\text{mm}$,同轴保护气为氩气,气流量 $20\text{L}/\text{min}$,载粉气为氩气,压力为 $0.3\sim 0.4\text{Mpa}$ 。
6. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,激光熔化沉积强化层NbMoWTa的具体条件为:激光功率 $1000\sim 1200\text{W}$,光斑直径 $4\sim 5\text{mm}$,搭接率 $30\%\sim 50\%$,送粉率为 $8\sim 12\text{g}/\text{min}$,沉积速率为 $2\sim 4\text{mm}/\text{s}$,沉积后的抬升量为 $0.4\sim 0.6\text{mm}$,同轴保护气为氩气,气流量 $20\text{L}/\text{min}$,载粉气为氩气,压力为 $0.3\sim 0.4\text{Mpa}$ 。
7. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,微叠层增韧层与难熔高熵合金层沉积的时间间隔 $\geq 180\text{s}$ 。
8. 如权利要求1所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,其特征在于,制备过程中在氩气保护氛围下实施,氧含量 $\leq 50\text{ppm}$;
或,制备过程前对基板进行加热,加热温度为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。
9. 权利要求1-8任一项所述的方法制备的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料。
10. 权利要求9所述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料在制备涡轮叶片、热交换器、超高大楼的耐火骨架,以及作为航空航天材料中的应用。

一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,属于增材制造技术领域。特别涉及一种利用纯Ni作为增韧层的难熔高熵合金NbMoWTa激光熔化沉积微叠层复合材料的方法。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 随着技术的不断突破,目前航空涡轮发动机已发展到第四代,并向第五代迈进,与此同时,对材料的高温性能提出了更为苛刻的要求。传统意义的高温合金,如铁基、镍基和钴基高温合金的已经发展较为成熟,很难有突破性的发展。而高熵合金的问世,打破了传统金属材料设计的理,在合金材料的设计思路实现了突破性的发展。众多高熵合金体系中,难熔高熵合金在高温方面的性能尤为突出。美国空军实验室提出了难熔高熵合金的设计理念,设计与制备了NbMoTaW及NbMoTaWV两种难熔高熵合金,并验证其在高温领域的优越性能,为高温合金领域开创了一种新的设计思路。难熔高熵合金NbMoWTa虽然在高温下保持良好的稳定性,但发明人发现:在室温下脆性较大,加工过程容易开裂,不利于此类合金的工程应用。

[0004] 微叠层复合材料是一种新型结构材料,是一种将增强材料与基体材料交互重叠从而获得强韧性兼备的工艺手段。微叠层复合材料中的强性层一般选用较高强度的金属间化合物或结构陶瓷,起强化作用;而韧性层一般选用金属或有机质等韧性较好的材料,以保证复合材料的韧性。但尚未在难熔高熵合金制备中得到应用。

发明内容

[0005] 为了克服上述问题,本发明提供的是一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法。

[0006] 为实现上述技术目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 本发明的第一个方面,提供了一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法,包括:

[0008] 将Nb、Mo、W、Ta粉末混合均匀,形成NbMoWTa混合粉末;

[0009] 在惰性气体氛围下,将NbMoWTa混合粉末与Ni粉交替输送到基板上,激光熔化成形,交替沉积Ni层和难熔高熵合金层;得到NbMoWTa/Ni的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料。

[0010] 本发明制备的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料对解决难熔高熵合金脆性大,开裂倾向大的问题意义重大,同时,对NbMoWTa难熔高熵合金的推广应用及我国航

空、航天等领域的发展具有重要的推动意义。

[0011] 本发明的第二个方面,提供了任一上述的方法制备的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料。

[0012] 本发明制备的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料屈服强度高、压缩延伸率好,改善了难熔高熵合金NbMoWTa室温脆性大的问题,一定程度上解决了制约难熔高熵合金应用的瓶颈。

[0013] 本发明的第三个方面,提供了上述的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料在制备涡轮叶片、热交换器、超高大楼的耐火骨架,以及作为航空航天材料中的应用。

[0014] 由于本申请制备的激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料具有屈服强度高、压缩延伸率好,因此,有望在涡轮叶片、热交换器、超高大楼的耐火骨架制造,以及作为航空航天材料得到广泛应用。

[0015] 本发明的有益效果在于:

[0016] (1) 制备过程工艺简单,易操作,成本低,效率高。

[0017] (2) 本发明借鉴激光熔化沉积技术制备多层材料的工艺,创新性地提出了利用微叠层增韧层改善难熔高熵合金NbMoWTa室温脆性大的问题,一定程度上解决了制约难熔高熵合金应用的瓶颈,有助于推进难熔高熵合金NbMoWTa等在高温领域的工程应用,对我国航空、航天事业的发展意义重大。

[0018] (3) 本发明的操作方法简单、成本低、实用性强,易于推广。

附图说明

[0019] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0020] 图1所示为本发明实例1中激光熔化沉积难熔高熵合金与激光熔化沉积微叠层难熔高熵合金形貌对比。

[0021] 图2所示为本发明实例1中的激光熔化沉积微叠层难熔高熵合金X射线衍射图谱。

[0022] 图3所示为本发明实例1中所示激光熔化沉积微叠层难熔高熵合金微观组织形貌。

[0023] 图4所示为本发明实例1、2的加工示意图,其中,黑色边框表示在密闭的保护环境下实施材料的制备。

具体实施方式

[0024] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本发明使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

[0025] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0026] 一种激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料的制备方法。

[0027] 本发明提供的利用微叠层增韧层制备难熔高熵合金激光熔化沉积层的方法包括

以下步骤:

[0028] 将一定量的Nb、Mo、W、Ta粉末混合均匀并烘干,一并将烘干好的Ni粉分别放置于双桶送粉器的两个粉桶中,然后利用激光熔化技术将Ni粉沉积在基板上,随后沉积Nb、Mo、W、Ta的混合粉末,两次激光熔化沉积过程交替实施,最终获得激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料,整个加工过程在惰性气体的保护下实施。

[0029] 在一些实施例中,难熔高熵合金粉末使用SYH三维混粉机实施,混粉时间 $\geq 3\text{h}$,所用粉末大小在 $50\sim 150\mu\text{m}$ 之间,均为球形或类球形,且摩尔比Nb:Mo:W:Ta=1:1:1:1,以提高粉末的流动性,使形成微叠层增韧层具有更好的屈服强度和压缩延伸率。

[0030] 在一些实施例中,激光熔化沉积增韧层所用的激光器为光纤激光器,具体工艺参数包括:激光功率 $700\sim 900\text{W}$,光斑直径 $4\sim 5\text{mm}$,搭接率 $30\%\sim 50\%$,送粉速率 $2\sim 4\text{g}/\text{min}$,沉积速率为 $4\sim 6\text{mm}/\text{s}$,沉积后的抬高量为 $0.2\sim 0.3\text{mm}$,同轴保护气为氩气,气流量 $20\text{L}/\text{min}$,载粉气为氩气,压力为 $0.3\sim 0.4\text{Mpa}$,以有效地沉积增韧层,使复合材料具有更好的韧性。

[0031] 在一些实施例中,激光熔化沉积难熔高熵合金层所用的激光器为光纤激光器,具体工艺参数如下:激光功率 $1000\sim 1200\text{W}$,光斑直径 $4\sim 5\text{mm}$,搭接率 $30\%\sim 50\%$,送粉率为 $8\sim 12\text{g}/\text{min}$,沉积速率为 $2\sim 4\text{mm}/\text{s}$,沉积后的抬高量为 $0.4\sim 0.6\text{mm}$,同轴保护气为氩气,气流量 $20\text{L}/\text{min}$,载粉气为氩气,压力为 $0.3\sim 0.4\text{Mpa}$,以提高激光熔覆质量,使激光熔化沉积难熔高熵合金层具有更好的强度性能。

[0032] 激光熔化过程伴随着成形气氛与熔池的接触,成形气氛成为熔覆层显微组织的重要影响因素。在一些实施例中,激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料制备的整个过程在氩气保护氛围下进行,氧含量 $\leq 50\text{ppm}$,以获得较好的成型效果。

[0033] 在一些实施例中,激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料制备过程前基板使用箱式电阻炉加热,加热温度为 $200\sim 300\text{℃}$,以降低涂层内应力,抑制裂纹的产生。

[0034] 在一些实施例中,激光熔化沉积难熔高熵合金微叠层复合材料时,增韧层与难熔层沉积的时间间隔 $\geq 180\text{s}$,避免工序间的热影响。

[0035] 下面结合具体的实施例,对本发明做进一步的详细说明,应该指出,所述具体实施例是对本发明的解释而不是限定。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例利用增韧层制备难熔高熵合金激光熔化沉积层的过程如下:

[0038] (1) 粉末的准备:使用SYH三维混粉机将Nb、Mo、W、Ta混粉混合均匀并烘干,粉末配比为,Nb:Mo:W:Ta=1:1:1:1,混粉时间3.5小时,其中所用Nb粉与Mo粉为球形粉,W粉与Ta粉为类球形粉,粉末粒径均为 $50\sim 150\mu\text{m}$ 。随后,将混合均匀并干燥好的NbMoW Ta难熔高熵合金粉末与Ni粉分别装入双桶送粉机的粉桶中,等待加工。

[0039] (2) 微叠层激光熔化沉积层的制备:(a) 利用送粉系统将Ni粉输送至清理干净的基体表面,利用激光熔化粉末并借助机器手臂铺展在基板上(基板已在电阻炉中预热至 300℃),生成微叠层增韧层,使用的工艺参数包括:激光功率 800W ,光斑直径 $4\sim 5\text{mm}$,搭接率 40% ,送粉速率 $3\text{g}/\text{min}$,沉积速率 $5\text{mm}/\text{s}$,轴保护气为氩气,气流量 $20\text{L}/\text{min}$,载粉气为氩气,压力为 $0.3\sim 0.4\text{Mpa}$,增韧层沉积结束后,加工头抬升 0.3mm ,并等待 200s 。(b) 利用送粉系统将另一粉筒中混合均匀的NbMoW Ta输送至增韧层表面,利用激光将粉末熔化并借助机器手臂铺展在增韧层上,使用工艺参数包括:激光功率 1200W ,光斑直径 $4\sim 5\text{mm}$,搭接率 50% ,送

粉速率12g/min,沉积速率4mm/s,沉积结束后,加工头抬升0.5mm,并等待200s,重复步骤(a)与(b),制备激光熔化沉积微叠层难熔高熵合金复合材料,整个加工过程均在氩气气氛下实施,由氧分析仪实时监测氧含量并及时调控气氛箱通氩量,确保氧含量 ≤ 50 ppm。制备好的Ni/NbMoWTa微叠层难熔高熵合金沉积层见图1(a),相同制备工艺下,NbMoWTa难熔高熵合金沉积层见图1(b)。

[0040] 微叠层复合材料的组织及性能分析:

[0041] 使用电火花线切割将试样切割为10*10*5mm,并将截面抛光打磨后使用X射线衍射仪对熔覆层进行物相分析,扫描角度 2θ 范围从 20° 到 100° ,沉积层由BCC与FCC两相组成,测试结果如图2所示;

[0042] 为了进一步对复合材料组织进行分析,使用扫描电镜对沉积层组织进行表征,沉积层宏观形貌见图3(a),其局部放大图见图3(b),沉积层主要由基体与分布在基体上的枝晶两部分组成;

[0043] 压缩延伸率测试:使用线切割将复合材料切割成直径为10mm,高度为15mm的圆柱试样,在室温下使用压缩试验机对试样进行压缩试验,为确保试验结果的稳定性,每个参数下制备3组试样,结果见表1。采用激光熔化沉积工艺制备的难熔高熵合金NbMoWTa微叠层复合材料较真空电弧熔炼制备的NbMoWTa难熔高熵合金($\sigma_s = 1058$ Mpa, $\delta = 1.5\%$),屈服强度提高1.06倍,压缩延伸率提高2.15倍。

[0044] 表1

试样/指标	屈服强度 (Mpa)	断裂延伸率 (%)
试样 1	1152	3.6
试样 2	1086	2.8
试样 3	1122	3.3
平均	1120	3.23

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例利用增韧层制备难熔高熵合金激光熔化沉积层的过程如下:

[0048] (1) 粉末的准备:使用SYH三维混粉机将Nb、Mo、W、Ta混粉混合均匀并烘干,粉末配比Nb:Mo:W:Ta=1:1:1:1,混粉时间3.5小时,其中所用Nb粉与Mo粉为球形粉,W粉与Ta粉为类球形粉,粉末粒径均为50~150 μ m。随后,将混合均匀并干燥好的NbMoWTa难熔高熵合金粉末与Ni粉分别装入双桶送粉机的粉桶中,等待加工。

[0049] (2) 微叠层激光熔化沉积层的制备:(a) 利用送粉系统将Ni粉输送至清理干净的基板(基板已在电阻炉中预热至 300°C)表面,利用激光熔化粉末并借助机器人手臂铺展在基板上,生成微叠层增韧层,使用的工艺参数包括:激光功率700W,光斑直径4~5mm,搭接率40%,送粉速率2g/min,沉积速率4mm/s,轴保护气为氩气,气流量20L/min,载粉气为氩气,

压力为0.3~0.4Mpa,增韧层沉积结束后,加工头抬升0.25mm,并等待200s。(b)利用送粉系统将另一粉筒中混合均匀的NbMoWTa输送至增韧层表面,利用激光将粉末熔化并借助机器人手臂铺展在增韧层上,使用工艺参数包括:激光功率1000W,光斑直径4~5mm,搭接率40%,送粉速率8g/min,沉积速率2mm/s,沉积结束后,加工头抬升0.5mm,并等待200s,重复步骤(a)与(b),制备激光熔化沉积微叠层难熔高熵合金复合材料,整个加工过程均在氩气气氛下实施,由氧分析仪实时监测氧含量并及时调控气氛箱通氩量,确保氧含量 ≤ 50 ppm。

[0050] 微叠层复合材料的性能测试:

[0051] 压缩延伸率测试:使用线切割将复合材料切割成直径为10mm,高度为15mm的圆柱试样,在室温下使用压缩试验机对试样进行压缩试验,为确保试验结果的稳定性,每个参数下制备3组试样,结果见表2。采用激光熔化沉积工艺制备的难熔高熵合金NbMoWTa微叠层复合材料较真空电弧熔炼制备的NbMoWTa难熔高熵合金($\sigma_s = 1058$ Mpa, $\delta = 1.5\%$),屈服强度提高1.13倍,压缩延伸率提高1.71倍。

[0052] 表2

试样/指标	屈服强度 (Mpa)	断裂延伸率 (%)
试样 1	1210	2.7
试样 2	1158	2.4
试样 3	1230	2.6
平均	1199	2.56

[0054] 最后应该说明的是,以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。上述虽然对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

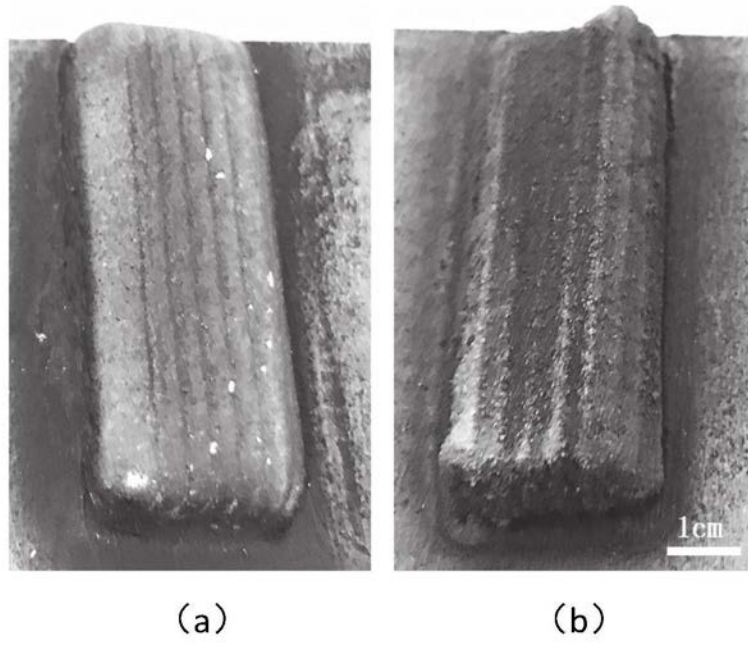


图1

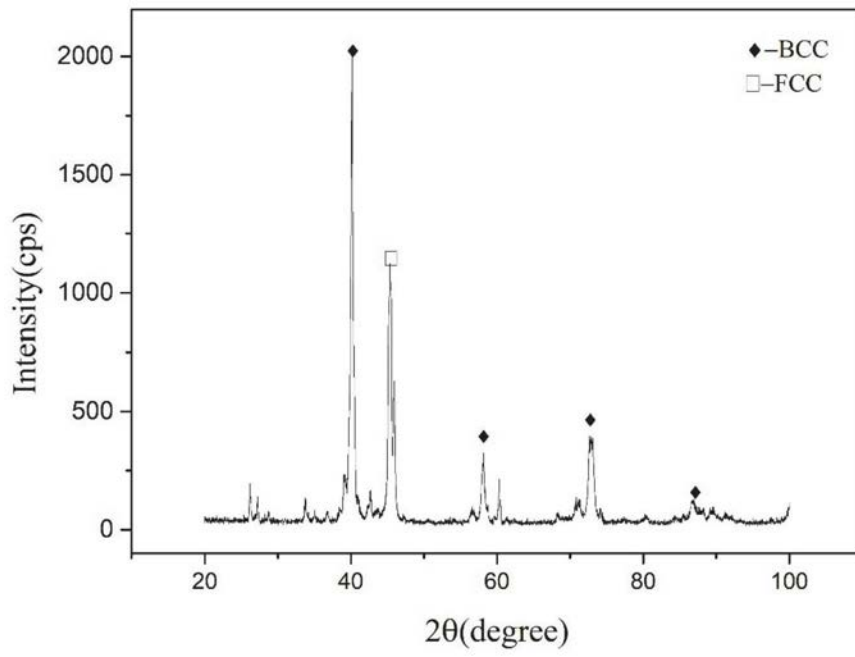


图2

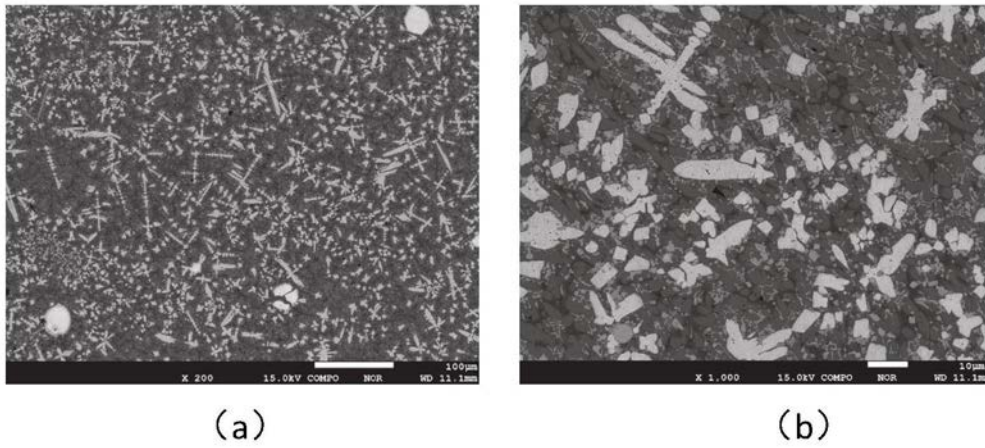


图3

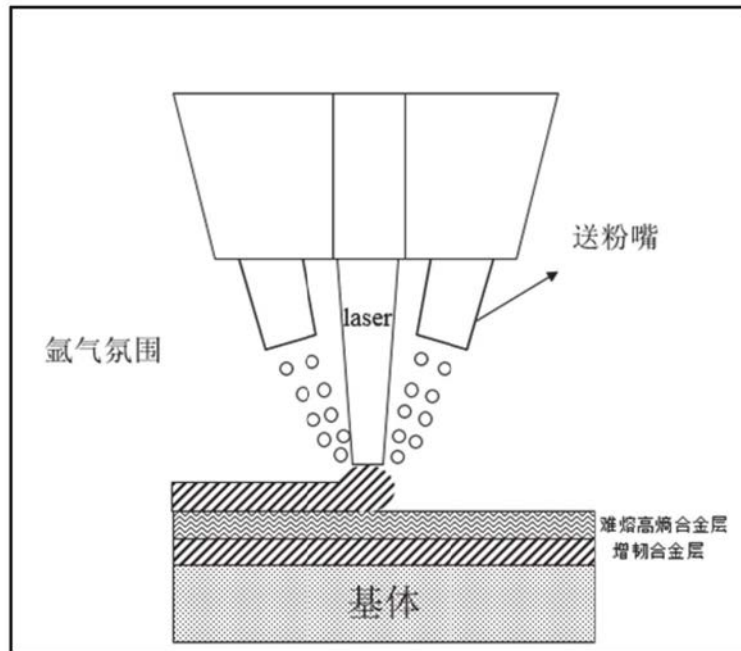


图4