

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810233477.9

[51] Int. Cl.

C22C 1/04 (2006.01)
C22C 30/06 (2006.01)
C22C 30/02 (2006.01)
C22C 30/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009年3月18日

[11] 公开号 CN 101386928A

[22] 申请日 2008.10.24

[21] 申请号 200810233477.9

[71] 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路253号(昆明理工大学)

[72] 发明人 冯晶 肖冰 陈敬超 于杰
周荣 张利娟 王景

[74] 专利代理机构 昆明今威专利代理有限公司
代理人 赛晓刚

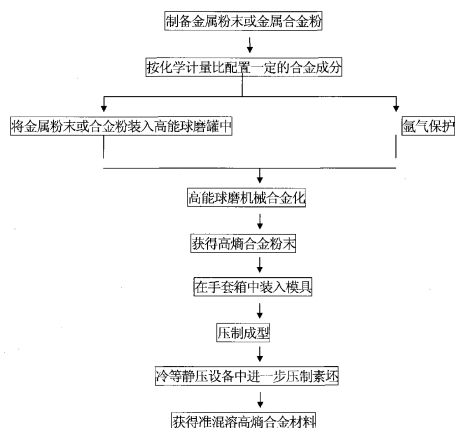
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

一种含难混溶元素的高熵合金制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种新型高熵合金结构材料制备方法,以不能形成混溶体系的多种合金元素粉末为原料,解决了高熵合金制备过程中不存在固溶区的合金元素固溶问题,即在行星式高能球磨机内进行混粉,通过强烈的机械合金化作用,同时得到难混溶体系的超细粉末。合金粉末压制成压坯后,控制加热处理工艺条件,使得合金元素通过短路径扩散,在坯体中形成均匀的多主元混合体,其不含有金属间化合物,得到单一相组成的固溶体。采用该方法制备的新型合金在高温抗蠕变材料的发动机部件,大推比高速飞行器的蒙皮、尾翼,以及耐蚀耐磨部件及管道、齿轮、轴承等耐磨材料及其它结构材料领域有潜在的广泛用途。



1. 一种含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于：采用纯金属粉、纯非金属粉或合金粉末，所占重量百分比和加入的元素根据预定的合金材料要求进行调整，原料按特定要求计算每个合金元素的化学计量比，将经配料后的材料在高能球磨机中进一步细化，机械合金化的过程用氩气保护，将制备的高熵合金粉末在真空中处理，在真空或保护气氛下将粉末装入模具，采用钢模双向压制，并用冷等静压机进一步压制成型，放入烧结炉中在氩气或还原气氛下或真空条件下进行样品烧结。

2、根据权利要求1所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于：所述的高熵合金是含多种元素的合金，其中每个主要元素皆具有高的原子百分比，主要元素数目大于等于5，但其原子百分比都不超过35%。

3、根据权利要求1所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于：所述的纯金属粉或合金粉在操作过程中需避免氧化，在进行实验操作前需要在氢气或其它还原气氛下退火，保证粉末的纯度。

4、根据权利要求1所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于：所述的在球磨机中进行机械合金化是将筛选好的粉末放入行星式高能球磨机，磨球和磨罐采用刚玉或玛瑙材料制备，球磨气氛采用氩气保护，转速800-1200rad/min，球磨时间10-60小时。

5、根据权利要求1所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于：所述的钢模双向压制：400-600Mpa，冷等静压成形：250-400Mpa。

6、根据权利要求1所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于：所述的烧结在真空炉中进行或者通入保护气氛，烧结温度：500-1000℃，烧结时间3-8小时，真空烧结要求真空度约为 10^{-6} - 10^{-4} Pa，保护气氛采用氩气或氢气。

7、根据权利要求1所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征

在于：所述的原料即纯金属粉、纯非金属粉或合金粉末的粒度小于 100 微米，纯度要求>99%。

8、根据权利要求 1 所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于： $\text{Al}_{31}\text{Sn}_{26}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{10}\text{Zn}_6$ 高熵合金，该合金的成分按重量百分比计：31%的铝粉，26%的锡粉，17%的铜粉，10%的镍粉，10%的钛粉，6%的锌粉。

9、根据权利要求 1 所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于： $\text{Zr}_{21}\text{W}_{16}\text{Cr}_{14}\text{Nb}_{13}\text{Mo}_{13}\text{Fe}_{10}\text{Hf}_7\text{Cu}_6$ 高熵合金，该合金的成分按重量百分比计：21%的锆，16%的钨粉，14%的铬粉，13%的铌粉，13%的钼粉，10%的铁粉，7%的钨粉，6%的铜粉。

10、根据权利要求 1 所述的制备含难混溶元素的高熵合金制备方法，其特征在于： $\text{Pb}_{21}\text{Sn}_{20}\text{Ag}_{17}\text{Nb}_{16}\text{Mg}_{14}\text{Mn}_6\text{B}_6$ 高熵合金，该合金的成分按重量百分比计：41%的铅锡准合金粉，17%的银粉，16%的铌粉，14%的镁粉，6%的锰粉，6%的硼粉。

一种含难混溶元素的高熵合金制备方法

技术领域

本发明涉及合金材料制备科学领域，特别是涉及含难混溶元素高熵合金的制备方法。

背景技术

公知的高熵合金研究现状：20 世纪末，公知的传统合金已经接近成熟及饱和状态，传统合金观念已很难再创造新的合金系统或者说在旧的合金系统中创出新的合金，但高熵合金观念可产生许多合金系统，产生许多有趣的特性。所谓多元（纳米）高熵合金就是多种元素的合金，其中每个主要元素皆具有高的原子百分比，有人定义高熵合金的主要元素数目大于等于 5，但其原子百分比都不超过 35%。也就是说，高熵合金不像传统合金一样，含有一个 50% 以上的主要元素。公知的传统合金经验容易使人误认为多个主元素合金将产生多种金属间化合物，不但难以分析而且材质变脆，缺乏应用性。然而通过研究发现，这种经验不适用于高熵合金，因为金属元素多时，高熵效应反而会促进元素间的混合，形成体心立方结构 BCC 或面心立方结构 FCC 或非晶结构，而不倾向形成脆性的金属间化合物。公知的 Gibbs 相率认为， n 种元素的合金系统所能产生的平衡相的数目 $p=n+1$ ，在非平衡凝固时形成的相数 $p>n+1$ ，但实际上并非如此，在多主元高熵合金中， n 种元素的合金系统仅能形成简单的体心立方结构 BCC 或面心立方结构 FCC 或非晶结构等单一的或有限的几种项，并非 Gibbs 相率预测的相数很多。这种合金的新特点使得该类合金具有很多新的性质，通常具有高温热稳定性、耐蚀性、高强度、高硬度、高抗氧化性质、优异的磁电性能等，并能使合金组分能在很大范围内调整，为金属材料开创了一个新的领域，成为一种极具发展潜力的新兴材料，相关应用有广阔的前景。

传统的固溶体制备都根据平衡相图的相关规则，但实际上很多元素之间不能固

溶，一个方面是固溶度限制，另一些则完全不互溶。本课题组的前期研究发现，导致元素之间完全不互溶的主要原因是电子结构和原子性质，而不仅仅是公知的传统认为电负性与原子尺寸等因素。公知的不互溶元素很难形成固溶体，在高熵合金的制备中，很多研究者避开了不混溶元素的添加，如公知的方法提到铸造法，喷射沉积法，快速凝固法等，尤其以快速凝固法为主要手段，因为只有在急冷凝固的过程中才能保证高熵合金中多达5-9种的合金元素不会发生偏析，或者导致金属间化合物形成。国际公知的高熵合金主要研究院所是台湾地区，在国内研究相对较少，或者刚刚起步。

发明内容

本专利提到的高熵合金制备法，可以满足任意元素之间的互溶，从而能解决添加合金仅限于能形成固溶体的元素，为新的特殊成分的高熵合金制备提供可能性，能大大扩展高熵合金的性质和使用范围。本专利的特点在于采用高能球磨的机械合金化法原则上能得到任意组成的合金材料，材料通过高能球磨过程中不断碰撞，冷焊，研磨，再结晶等使得颗粒不断细化，可以得到纳米粉末材料，由于添加的元素之间本身不互溶，形成的合金实际上是一种准混溶的复杂结构，得到的是平衡相图上没有的非平衡相或者组织。由于高能球磨法能使多主元的高熵合金材料组织均匀和晶粒细化，从而使高熵材料具有新的性能和性质，这种方法应用于准混溶体系材料的开发可得到相图上没有的新型非平衡合金相，从而研究开发出区别与传统合金的新型材料。

本发明是具有较强创新性的一种新型含难混溶高熵合金材料制备方法，其目的是提出一种解决不混溶体系高熵合金的制备工艺，达到制备多主元高功能合金(目前被定义为5~13元的多主元合金)，是公知合金之外的另一个合金世界，由于其高温热稳定性、耐蚀性、高强度、高硬度、高抗氧化性质、优异的磁电性能等，是金属材料的一个新领域。本专利以不能形成混溶体系的多种合金元素粉末为原料，解决了高熵合金制备过程中不存在固溶区的合金元素固溶问题，其制备工艺方法合

理，使新型高熵合金的使用性质和应用范围大大增加。

本发明是通过下面的方案实现的。采用纯金属粉、纯非金属粉（如硅，硼等）或合金粉末，所占重量百分比和加入的元素根据预定的合金材料要求进行调整，原料按特定要求计算每个合金元素的化学计量比，将经配料后的材料在高速球磨机中进一步细化，机械合金化的过程用氩气保护，将制备的高熵合金粉末在真空中处理，在真空或保护气氛下将粉末装入模具，采用钢模双向压制，并用冷等静压机进一步压制成型，放入烧结炉中在氩气或还原气氛下或真空条件下进行样品烧结。

所述的高熵合金是含多种元素的合金，其中每个主要元素皆具有高的原子百分比，主要元素数目大于等于5，但其原子百分比都不超过35%。

所述的纯金属粉或合金粉在操作过程中需避免氧化，在进行实验操作前需要在氢气或其它还原气氛下退火，保证粉末的纯度。

所述的在高速球磨机中进行机械合金化是将筛选好的粉末放入行星式高速球磨机，磨球和磨罐采用刚玉或玛瑙材料制备，球磨气氛采用氩气保护，转速800-1200rad/min，球磨时间10-60小时。

所述的钢模双向压制：400-600Mpa，冷等静压成形：250-400Mpa。

所述的烧结在真空炉中进行或者通入保护气氛，烧结温度：500-1000℃，烧结时间3-8小时，真空烧结要求真空度约为 10^{-6} - 10^{-4} Pa，保护气氛采用氩气或氢气。

所述的原料即纯金属粉、纯非金属粉（如硅，硼等）或合金粉末的粒度小于100微米，纯度要求>99%。

$Al_{31}Sn_{26}Cu_{17}Ni_{10}Ti_{10}Zn_6$ 高熵合金，该合金的成分按重量百分比计：31%的铝粉，26%的锡粉，17%的铜粉，10%的镍粉，10%的钛粉，6%的锌粉。

$Zr_{21}W_{16}Cr_{14}Nb_{13}Mo_{13}Fe_{10}Hf_7Cu_6$ 高熵合金，该合金的成分按重量百分比计：21%的锆，16%的钨粉，14%的铬粉，13%的铌粉，13%的钼粉，10%的铁粉，7%的铪粉，6%的铜粉。

$Pb_{21}Sn_{20}Ag_{17}Nb_{16}Mg_{14}Mn_6B_6$ 高熵合金，该合金的成分按重量百分比计：41%的铅锡准合

金粉，17%的银粉，16%的铌粉，14%的镁粉，6%的锰粉，6%的硼粉。

与共知技术相比所具有的优点及积极效果：

本研究团队的前期研究工作表明，本专利申请的处理非混溶体系的高熵合金制备方法是一种尚未有报道的针对不混溶合金元素的高熵合金制备法，其主要特点是可以实现任意元素之间的互溶，从而解决了添加合金仅限于能形成固溶体的元素，为新的特殊成分的高熵合金制备提供了可能性，大打扩展了高熵合金的性质和使用范围。本专利的特点在于采用高能球磨的机械合金化法原则上能得到任意组成的合金材料，材料通过高能球磨过程中不断碰撞，冷焊，研磨，再结晶等使得颗粒不断细化，可以得到多种元素组成的高熵合金材料，由于添加的元素之间本身不互溶，形成的合金实际上是一种准混溶的复杂结构，通常是简单的面心立方或者体心立方，得到的是平衡相图上没有的非平衡相或者组织。由于高能球磨法能使多主元的高熵合金材料组织均匀和晶粒细化，从而使高熵材料具有高温热稳定性、耐蚀性、高强度、高硬度、高抗氧化性质、优异的磁电性能等，并且合金组分能在很大范围内调整，为金属材料开创了一个广阔的前景，成为一种极具发展潜力的新型材料。

本专利采用高能球磨的机械合金化法得到任意组成的合金材料，材料通过高能球磨过程中不断碰撞，冷焊，研磨，再结晶等使得颗粒不断细化，可以得到纳米块体材料，由于添加的元素之间本身不互溶，形成的合金实际上是一种准混溶的复杂结构，得到的是平衡相图上没有的非平衡相或者组织，其通常是简单的体心立方或面心立方结构，是一种相图上没有的新型非平衡合金相。

本专利提到的高熵合金制备法，可以满足任意元素之间的互溶，从而解决了添加合金仅限于能形成固溶体的元素，为新的特殊成分的高熵合金制备提供了可能性，大大扩展了高熵合金的性质和使用范围。本专利申请的方法应用于准混溶体系材料的开发可得到相图上没有的新型非平衡合金相，从而研究区别与传统合金的新型材料。

本专利所提到的准混溶高熵合金材料突破了传统的限制，是一种可以在很宽范

围内调整合金材料的组成，解决了不混溶元素之间的固溶问题，从而获得了材料的新性质，制备的合金其形成结构稳定，综合性能良好，具有高温热稳定性、耐蚀性、高强度、高硬度、高抗氧化性质、优异的磁电性能等，尤其可应用于特殊的功能材料和结构材料领域。其生产成本较目前公知的合金材料低，整个生产工艺过程简单且容易控制、无污染或少污染、可形成大批量生产。制备的高熵合金材料完全可根据性质的需求采用任意的金属或非金属元素，使得新型合金材料的研究范围和使用价值大大提高，相关文献查新表明，本文所提到的解决难混溶高熵合金的制备方法并未在国际国内公开报道，相关科学和技术研究领域目前尚缺乏，在世界范围内并未发现有相关专利申请。

附图说明

下面以实例进一步说明本发明的实质内容，但本发明的内容并不限于此。

图1是本发明工艺流程图。

具体实施方式

图1是本发明的工艺流程图。制备5-10种纯金属或合金粉末，原料按特定要求计算每个合金元素的化学计量比，将制得的材料在高能球磨机中进一步细化，机械合金化的过程用氩气保护，将制备的高熵合金粉末在真空手套箱中处理，在真空或保护气氛下将粉末装入合适的模具，采用钢模双向压制，并用冷等静压机进一步压制成型，放入烧结炉中在氩气或还原气氛下或真空条件下进行样品烧结。烧结过程严格控制相关工艺条件，使合金成分均匀，使得合金元素能完全固溶或分散均匀，制成相应的准混溶结构，取出即得高熵合金块体材料。

具体实施工艺与方法：

一、原料成分、粒度及其所占重量百分比

1、基料：

纯金属粉、纯非金属粉（如硅，硼等），或合金粉末；粉末粒度小于100微米。

纯度要求：>99%，

所占重量百分比和加入的元素根据预定的合金材料要求进行调整。

二、技术条件

① 纯金属粉或合金粉在操作过程中需避免氧化，在进行实验操作前需要在氢气或其它还原气氛下退火，保证粉末的纯度；

② 在行星式高能球磨机中进行机械合金化：将筛选好的粉末放入行星式高能球磨机，磨球和磨罐采用刚玉或玛瑙材料制备，球磨气氛采用氩气保护，转速 800-1200rad/min，球磨时间 10-60 小时；

③ 在手套箱中操作：将制备好的粉末置入特定模具，整个处理过程在真空环境下进行，防止粉末氧化；

④ 素坯成形压力

钢模双向压制：400-600MPa；

冷等静压成形：250-400MPa；

⑤ 烧结温度：500-1000℃，时间 3-8 小时；在真空炉中进行，或者通入保护气氛，真空烧结要求真空度约为 10^{-6} - 10^{-4} Pa；保护气氛采用氩气或氢气。

实施例 1

$\text{Al}_{31}\text{Sn}_{26}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{10}\text{Zn}_6$ 高熵合金制备：

按重量百分比 31%的铝 (Al) 粉 (本文提到的元素含量百分比在未进行特别说明都统一指重量百分比)、26%的锡粉 (Sn)，17%的铜粉 (Cu)，10%的镍粉 (Ni)，10%的钛粉 (Ti)，6%的锌粉 (Zn)，配制合金粉末，其中铝和锡元素属于固态不互溶体系。经过在还原气氛炉内氢气退火 4 小时，置入刚玉材料的球磨罐中，抽真空，充入氩气，在氩气保护气氛下进行机械合金化。行星式高能球磨机转速 800rad/min，球磨时间 15 小时，将收集的超细高熵准混溶合金粉末在手套箱中拿出，置入预先准备好的模具中，在钢模中双向压制，压制成型压力 350MPa，并用冷等静压设备进一步压制，压制成型压力 300MPa，将样品放入烧结炉中烧结，烧结温度 650℃，烧

结时间 4 小时，取出得到晶粒尺寸分布均匀，合金组织相为单一的体心立方结构。制备的合金经检测具有一定的延展性和塑性，韧性，可进行一定程度的挤压加工和轧制变形，可用于相关工业领域。

实施例 2

$Pb_{21}Sn_{20}Ag_{17}Nb_{16}Mg_{14}Mn_6B_6$ 高熵合金制备：

按重量百分比 41%的铅 (Pb) 锡 (Sn) 准合金粉，17%的银粉 (Ag)，16%的铌粉 (Nb)，14%的镁粉 (Mg)，6%的锰粉 (Mn)，6%的硼粉 (B)，配制合金粉末，其中铅和锡和硼元素彼此属于固态不互溶体系。经过在还原气氛炉内氢气退火 3 小时，置入刚玉材料的球磨罐中，抽真空，充入氩气，在氩气保护气氛下进行机械合金化。行星式高能球磨机转速 1000rad/min，球磨时间 25 小时，将收集的超细高熵准混溶合金粉末在手套箱中拿出，置入预先准备好的模具中，在钢模中双向压制，压制成型压力 300MPa，并用冷等静压设备进一步压制，压制成型压力 250MPa，将样品放入烧结炉中烧结，烧结温度 550℃，烧结时间 5 小时，取出得到晶粒尺寸分布均匀，合金组织相为单一的面心立方结构。制备的合金经检测具有一定的延展性和塑性，韧性，可进行一定程度的挤压加工和轧制变形，与公知的传统合金性能迥异，但具有公知合金的基本特性，可用于相关工业领域。

实施例 3

$Zr_{21}W_{16}Cr_{14}Nb_{13}Mo_{13}Fe_{10}Hf_7Cu_6$ 高熵合金制备：

按重量百分比 21%的锆 (Zr) 粉、16%的钨粉 (W)，14%的铬粉 (Cr)，13%的铌粉 (Nb)，13%的钼粉 (Mo)，10%的铁粉 (Fe)，7%的铪粉 (Hf)，6%的铜粉 (Cu)，配制合金粉末，其中铜和铬元素属于固态难互溶体系。经过在还原气氛炉内氢气退火 8 小时，置入刚玉材料的球磨罐中，抽真空，充入氩气，在氩气保护气氛下进行机械合金化。行星式高能球磨机转速 1200rad/min，球磨时间 45 小时，将收集的超细高熵准混溶合金粉末在手套箱中拿出，置入预先准备好的模具中，在钢模中双向压制，压制成型压力 350MPa，并用冷等静压设备进一步压制，压制成型压力 300MPa，

将样品放入烧结炉中烧结，烧结温度 850℃，烧结时间 4 小时，取出得到晶粒尺寸分布均匀，合金组织相为单一的面心立方结构。制备的合金经检测具有较高的硬度和耐磨性，可用于相关工业领域。

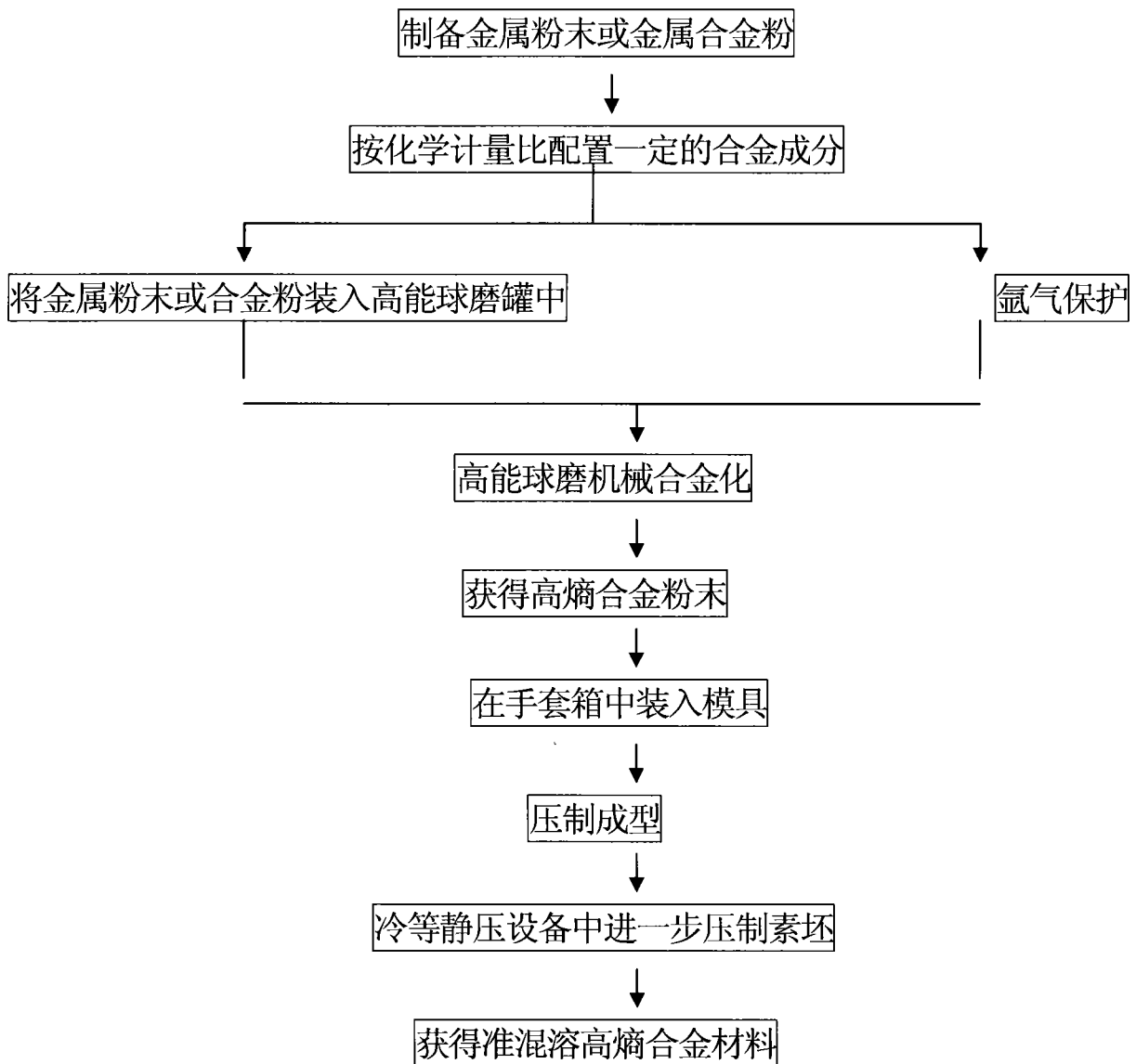


图 1