



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110129649 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910529518.7

(22)申请日 2019.06.19

(71)申请人 辽宁科技大学

地址 114051 辽宁省鞍山市高新区千山路
185号

(72)发明人 沙明红 贾春堂 张伟华 王宁
张峻巍 袁斌 李胜利

(74)专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所
(普通合伙) 21224

代理人 张群

(51) Int. Cl.

G22C 30/00(2006.01)

B22F 9/08(2006.01)

C23C 24/10(2006.01)

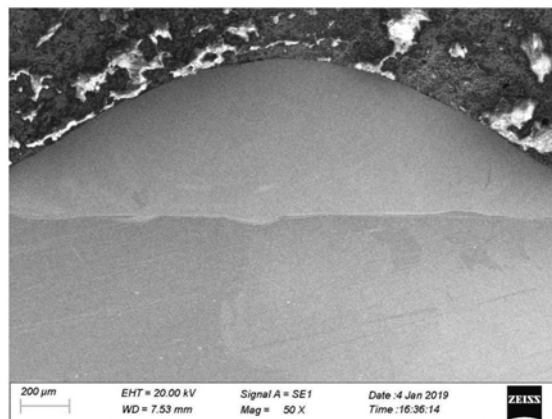
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种高熵合金涂层粉末及纳米晶高熵合金涂层的制备方法

(57)摘要

一种高熵合金涂层粉末及纳米晶高熵合金涂层的制备方法,包括以下成分:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo;其中Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素为等摩尔混合,Al的添加量为其他元素摩尔量的110%~300%。一种纳米晶高熵合金涂层的制备方法,包括如下步骤:在氩气保护下,采用激光同轴送粉法将所述的高熵合金粉末熔覆在基体上,之后将熔覆好的材料在900℃~850℃下退火,保温5小时以上,炉内冷却。与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明提供了一种新型的专门适用于激光熔覆技术的复合粉末配方和制备方法,以及与之相匹配的激光熔覆制备参数以达到制备具有高硬度的均匀纳米晶涂层。



1. 一种高熵合金涂层粉末,其特征在於,包括以下成分:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo;其中Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素为等摩尔混合,Al的添加量为其他元素摩尔量的110%–300%。

2. 一种高熵合金涂层粉末的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:采用真空电弧熔炼技术将Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素小块熔炼成高熵合金锭,反复熔炼3–5次,将熔炼好的高熵合金锭喷铸成合金棒,再通过雾化法制成合金粉末,粒度为-100~+200目。

3. 一种纳米晶高熵合金涂层的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:在氩气保护下,采用激光同轴送粉法将如权利要求1所述的高熵合金粉末熔覆在基体上,之后将熔覆好的材料在900℃–850℃下退火,保温5小时以上,炉内冷却。

4. 根据权利要求3所述的一种纳米晶高熵合金涂层的制备方法,其特征在於,激光器的激光功率为1200W–2500W,扫描速率为20–40mm/s,光斑直径为3–5mm。

5. 根据权利要求3所述的一种纳米晶高熵合金涂层的制备方法,其特征在於,所述基体材料为纯铁、普碳钢或铁基合金。

一种高熵合金涂层粉末及纳米晶高熵合金涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料及其制备领域,尤其涉及一种高熵合金涂层粉末及纳米晶高熵合金涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 高熵合金最初被定义为含有5种以上主要元素且每种主要元素的含量在5-35at.%之间的一种新型合金。随着研究的逐渐深入,高熵合金被重新定义为在规则液体状态下高构型熵的合金材料。由于高混合熵效应的影响,高熵合金更倾向于形成面心立方、体心立方或密排六方结构等简单固溶体结构,而不是复杂的金属间化合物。特殊的成分和组织结构使高熵合金兼具高温稳定性、耐磨性和耐蚀性等特性。由于其包含了许多昂贵的金属(例如Nb,W,Cr,V,Ni,Ti等),高熵合金的成本可能高于大多数常规合金,而表面涂层可以解决这个问题。

[0003] 激光熔覆,又称激光包覆或激光熔敷,是一种实用性很好的材料加工和表面改性技术,涉及物理、冶金、材料科学等领域。该方法包括以下步骤:在基材表面添加熔覆材料,利用高能量密度的激光束将熔覆材料与基材表面的薄层熔合,在基材表面形成冶金结合的附加熔覆层。利用激光熔覆技术可以在低成本材料上生产出高性能的表面,从而节约贵金属和稀有金属材料,提高材料的综合性能,缩短生产周期,延长设备或工件寿命,降低制造成本。此外,与电化学沉积和磁控溅射制备的高熵合金薄膜相比,激光熔覆高熵合金涂层的厚度可以达到毫米级,这极大地发挥了高熵合金的力学性能。

[0004] 目前,利用激光熔覆技术制备的金属基纳米晶复合材料的发明较少。

[0005] 公开号为CN201010246236的专利文献公开了一种铁基粉末,通过将激光熔覆金属粉末采用同轴同步方式送粉,在氩气保护气氛中熔覆形成铁基合金涂层,再经激光重熔制成铁基非晶纳米涂层,但是该项发明无法直接制得微观结构均匀的纳米晶涂层。

[0006] 公开号为CN201410609071的专利文献公开了一种铁基粉末,利用激光熔覆技术将该种粉末熔覆在锅炉尾部受热面表面处,能够显著增强锅炉尾部受热面的耐磨耐腐蚀性能,但是形成的涂层裂纹多,难以用于工业生产。

[0007] 公开号为CN201310161152的专利文献公开了一种高熵合金非晶纳米晶的制备方法。高熵合金涂层成分接近等原子百分比组成如下:Al:14.3%、Fe:14.3%、Co:14.3%、Ni:14.3%、Cr:14.3%、Mo:14.3%、Si:14.2%,总百分比为100%;先采用中频感应熔炼工艺制备高熵合金母合金,然后采用气雾化设备制备高熵合金粉末材料,将上述的粉末材料经筛分,得到粒径范围在-200-+800目之间,小于70 μm 的粉末颗粒体积达90%的喷涂材料,再经热喷涂技术制备非晶纳米晶涂层,但是该方法难以达到均匀的纳米晶结构。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种高熵合金涂层粉末及纳米晶高熵合金涂层的制备方法,设计高熵合金成分,用真空电弧熔炼制备合金锭并喷铸合金棒,经雾化法快速凝固制备合

金粉末,利用粉末经激光熔覆制得纳米合金涂层,增加高熵合金涂层的高温稳定性、耐磨性和耐蚀性。

[0009] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案实现:

[0010] 一种高熵合金涂层粉末,包括以下成分:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo;其中Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素为等摩尔混合,Al的添加量为其他元素摩尔量的110%~300%。

[0011] 一种高熵合金涂层粉末的制备方法,包括如下步骤:采用真空电弧熔炼技术将Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素小块熔炼成高熵合金锭,反复熔炼3~5次,将熔炼好的高熵合金锭喷铸成合金棒,再通过雾化法制成合金粉末,粒度为-100~+200目。

[0012] 一种纳米晶高熵合金涂层的制备方法,包括如下步骤:在氩气保护下,采用激光同轴送粉法将所述的高熵合金粉末熔覆在基体上,之后将熔覆好的材料在900℃~850℃下退火,保温5小时以上,炉内冷却。

[0013] 激光器的激光功率为1200W~2500W,扫描速率为20~40mm/s,光斑直径为3~5mm。

[0014] 所述基体材料为纯铁、普碳钢或铁基合金。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0016] 本发明了提供了一种新型的专门适用于激光熔覆技术的复合粉末配方和制备方法,以及与之相匹配的激光熔覆制备参数以达到制备具有高硬度的均匀纳米晶涂层。

附图说明

[0017] 图1为高熵合金涂层横截面图。

[0018] 图2为实施例1、2和3中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=1.1, 1.5$ 和 2.0)的XDR分析图谱。

[0019] 图3(a)为实施例1中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=1.1$)放大10000倍涂层形貌图。

[0020] 图3(a₁)为实施例1中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=1.1$)放大60000倍涂层形貌图。

[0021] 图4(b)为实施例2中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=1.5$)放大10000倍涂层形貌图。

[0022] 图4(b₁)为实施例2中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=1.5$)放大60000倍涂层形貌图。

[0023] 图5(c)为实施例3中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=2.0$)放大10000倍涂层形貌图。

[0024] 图5(c₁)为实施例3中的高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ ($x=2.0$)放大60000倍涂层形貌图。

[0025] 图6为实施例1、2和3中的高熵合金涂层的不同位置的维氏硬度。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式作进一步说明:

[0027] 一种高熵合金涂层粉末,包括以下成分:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo;其中Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素为等摩尔混合,Al的添加量为其他元素摩尔量的110%~300%,即本发明的合金表达

式为 $Al_xCoCrFeNiMo$,其中 $x=1.1-3.0$ 。

[0028] 一种高熵合金涂层粉末的制备方法,包括如下步骤:采用真空电弧熔炼技术将Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素小块熔炼成高熵合金锭,为提高均匀度需反复熔炼3-5次,将熔炼好的高熵合金锭喷铸成合金棒,再通过雾化法制成合金粉末,粒度为-100~+200目。

[0029] 一种纳米晶高熵合金涂层的制备方法,包括如下步骤:在氩气保护下,采用激光同轴送粉法将所述的高熵合金粉末熔覆在基体上,之后将熔覆好的材料在 $900^{\circ}C-850^{\circ}C$ 下退火,保温5小时以上,炉内冷却。

[0030] 激光器(固体激光器)的激光功率为1200W-2500W,扫描速率为20-40mm/s,光斑直径为3-5mm。

[0031] 所述基体材料为纯铁、普碳钢或铁基合金。

[0032] 以下实施例中基体采用工业纯铁。

[0033] 实施例1

[0034] Co、Cr、Fe、Ni、Mo以上各元素为等摩尔混合,Al元素加入的摩尔比为其他元素的110%,即合金表达式为 $Al_xCoCrFeNiMo$, $x=1.1$ 。采用真空电弧熔炼技术将原料金属纯度为99%的Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素小块熔炼成高熵合金锭,为提高均匀度需反复熔炼3-5次,将熔炼好的高熵合金锭喷铸成合金棒,再通过雾化法制成合金粉末,粒度为+200目,将制备的混合粉末放入烘干箱一个小时,将已烘干的粉末装入激光器的同轴送粉装置中,利用Laserline-4350LDF型激光器进行单道熔覆,将熔覆后的涂层试样加热至 $900^{\circ}C$,保温5小时进行退火处理,炉内冷却。所用激光器的激光功率为1200W-1800W,扫描速率为20mm/s,光斑直径为3mm。

[0035] 实施例2

[0036] Co、Cr、Fe、Ni、Mo以上各元素为等摩尔混合,Al元素粉末加入的摩尔比为其他元素的150%,即合金表达式为 $Al_xCoCrFeNiMo$, $x=1.5$ 。采用真空电弧熔炼技术将原料金属纯度为99%的Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素小块熔炼成高熵合金锭,为提高均匀度需反复熔炼3-5次,将熔炼好的高熵合金锭喷铸成合金棒,再通过雾化法制成合金粉末,粒度为200目,将制备的混合粉末放入烘干箱一个小时,将已烘干的粉末装入激光器的同轴送粉装置中,利用Laserline-4350LDF型激光器进行单道熔覆,将熔覆后的涂层试样加热至 $900^{\circ}C$,保温5小时进行退火处理,炉内冷却。所用激光器的激光功率为1200W-1800W,扫描速率为20mm/s,光斑直径为3mm。

[0037] 实施例3

[0038] Co、Cr、Fe、Ni、Mo以上各元素为等摩尔混合,Al元素加入的摩尔比为其他元素的200%,即合金表达式为 $Al_xCoCrFeNiMo$, $x=2.0$ 。采用真空电弧熔炼技术将原料金属纯度为99%的Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mo元素小块熔炼成高熵合金锭,为提高均匀度需反复熔炼3-5次,将熔炼好的高熵合金锭喷铸成合金棒,再通过雾化法制成合金粉末,粒度为200目,将制备的混合粉末放入烘干箱一个小时,将已烘干的粉末装入激光器的同轴送粉装置中,利用Laserline-4350LDF型激光器进行单道熔覆,将熔覆后的涂层试样加热至 $900^{\circ}C$,保温5小时进行退火处理,炉内冷却。所用激光器的激光功率为1200W-1800W,扫描速率为20mm/s,光斑直径为3mm。

[0039] 如图1所示,涂层与基体表现出了良好的冶金结合,未出现气孔裂纹等缺陷,说明

本发明所设计的粉末制备方法以及相应的制备工艺参数能够使涂层表现出良好的熔覆性。

[0040] 如图2所示,高熵合金涂层 $Al_xCoCrFeNiMo$ 主要由BCC和FCC结构组成,随着Al元素的添加,涂层由BCC+FCC结构转化为BCC结构。

[0041] 见图3-图5,当 $x=1.1$ 、 1.5 和 2.0 时,涂层中出现均匀的纳米晶,晶粒尺寸分别为 $45.7nm$ 、 $38.7nm$ 和 $31.4nm$ 。

[0042] 图6为不同Al含量的高熵合金涂层的维氏硬度结果,平均硬度最高可达 $1027HV_1$,相比于未添加Al且在同等条件下制备的涂层显微硬度($218.7HV_1$)来说,表现出更优异的硬度。

[0043] 本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都涵盖在本发明的保护范围内。

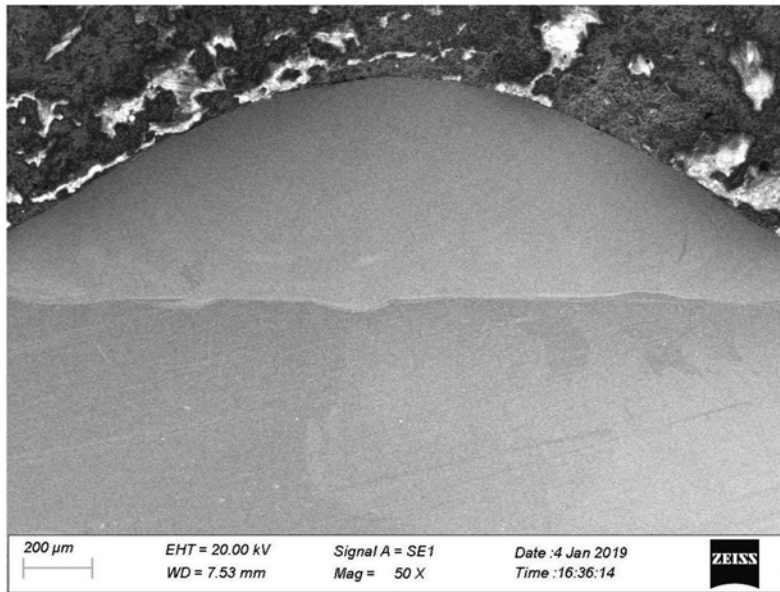


图1

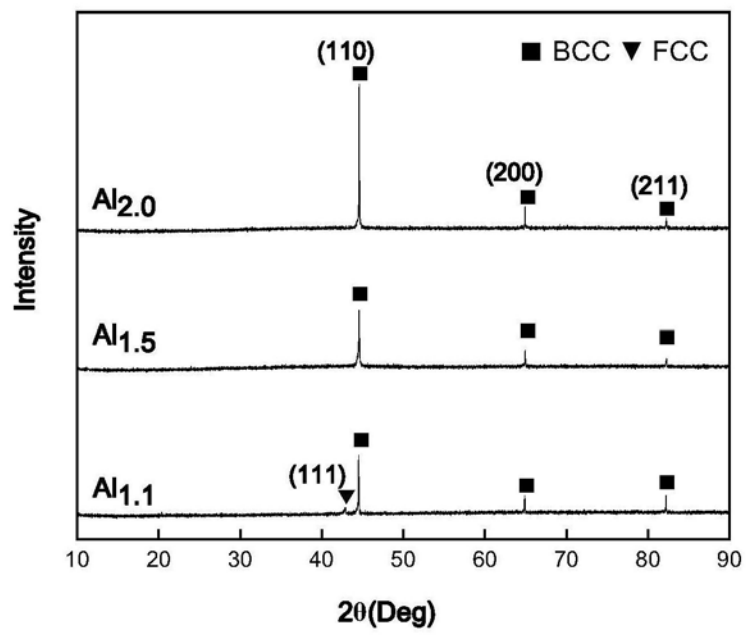


图2

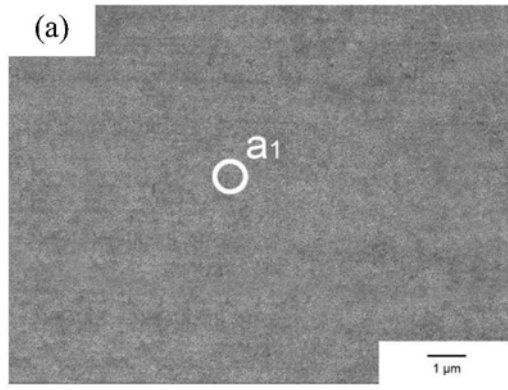


图3 (a)

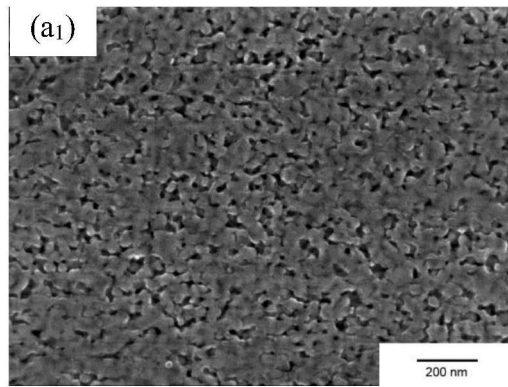


图3 (a1)

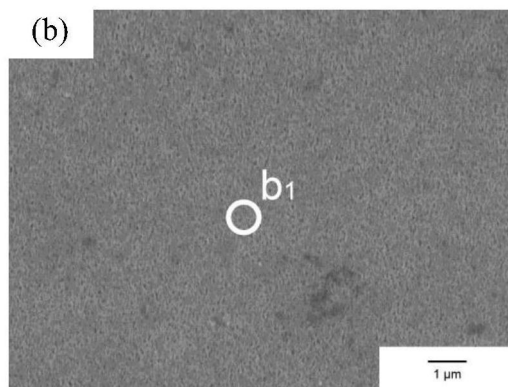


图4 (b)

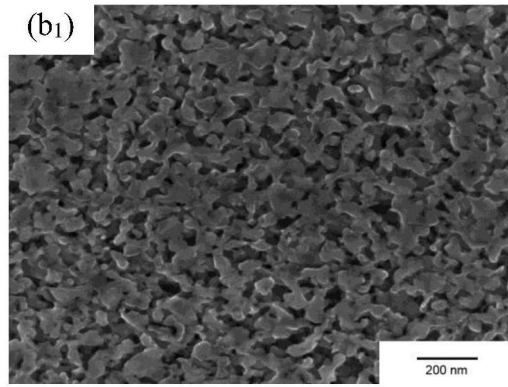


图4 (b1)

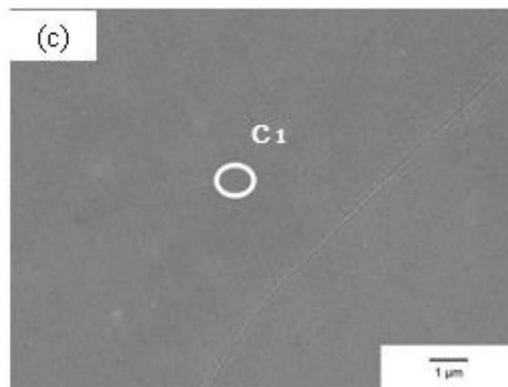


图5 (c)

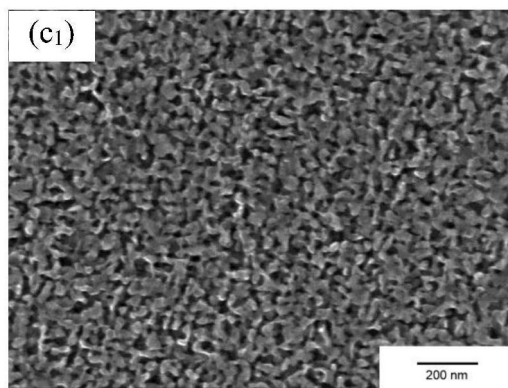


图5 (c1)

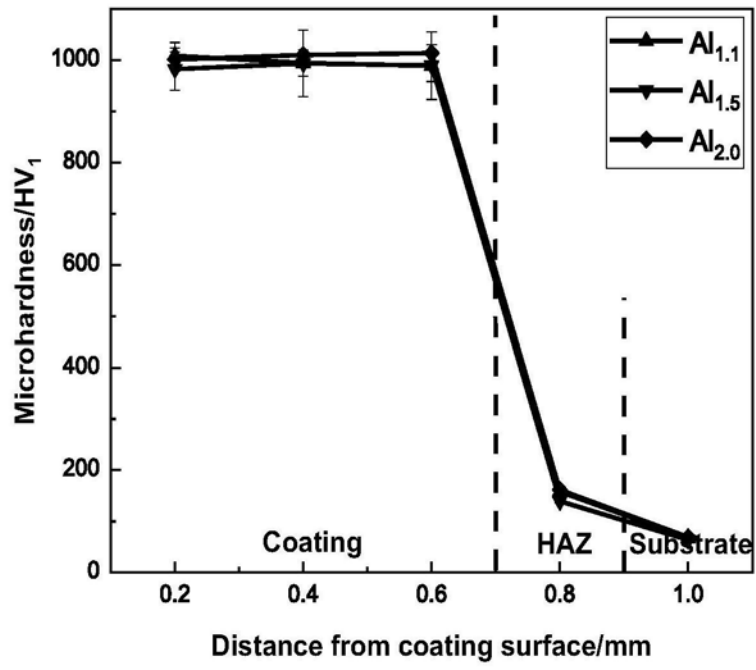


图6