



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111945099 A

(43) 申请公布日 2020.11.17

(21) 申请号 202010911375.9

(22) 申请日 2020.09.02

(71) 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所  
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号

(72) 发明人 梁爱民 李晓倩 王奕迪 强力  
张俊彦

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司 62002

代理人 曹向东

(51) Int. Cl.

C23C 4/129 (2016.01)

C23C 4/08 (2016.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,该方法是指:先将基体进行预处理,再利用亚音速火焰喷涂技术,将CoCrFeNi高熵合金粉末在乙炔-氧燃烧高温火焰中充分熔融后,将熔融的CoCrFeNi高熵合金喷涂至预处理后的所述基体表面,即得CoCrFeNi高熵合金涂层。本发明工艺简单、适用于工业化生产,所得涂层具备Hv 400~600的显微硬度和良好的抗磨减摩性能,弥补了传统单一合金的不足,在耐磨及耐蚀领域具有广阔的应用前景。

1. 一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,其特征在于:先将基体进行预处理,再利用亚音速火焰喷涂技术,将CoCrFeNi高熵合金粉末在乙炔-氧燃烧高温火焰中充分熔融后,将熔融的CoCrFeNi高熵合金喷涂至预处理后的所述基体表面,即得CoCrFeNi高熵合金涂层。

2. 如权利要求1所述的一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,其特征在于:所述基体的材质为各种不同牌号的钢材。

3. 如权利要求1所述的一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,其特征在于:所述预处理是指先采用弱酸性水基除油剂对所述基材表面进行除油,然后依次经抛光除锈、蒸馏水洗涤、丙酮溶液二次洗涤,最后采用刚玉喷砂即可。

4. 如权利要求1所述的一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,其特征在于:所述CoCrFeNi高熵合金粉末是指将纯度高于99.9%的Fe、Co、Cr、Ni原料按等摩尔或各元素原子百分含量在5~35%之间且总含量为100%的比例混合,经电弧熔炼或真空感应熔炼、真空气雾化冷却制成粒度为15~45  $\mu\text{m}$ 的粉末。

5. 如权利要求1所述的一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,其特征在于:所述亚音速火焰喷涂条件是指乙炔压力为0.06~0.09 MPa,氧气压力为0.01~0.04 MPa,送粉气压力为0.05~0.09 MPa,采用间断喷涂方式,喷涂次数为4~8次,前后两次喷涂间隔2~6 s。

## 一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面工程技术领域,尤其涉及一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法。

### 背景技术

[0002] 由两种或两种以上的金属与金属或金属与非金属经一定方法合成的具有金属特性的物质称为合金。青铜器(铜锡合金)是最早的合金,早在商朝时期(距今约3000年),制备青铜的工艺就已非常发达。随着近些年合金体系的研究趋近于饱和,学者叶均蔚于1995年提出一种新型合金设计理念——多元高熵合金。

[0003] 多元高熵合金一般是由5种及5种以上主要元素组成,这些元素以近等原子比或原子比的方式进行排列。高熵合金具有高熵效应、畸变效应、迟滞扩散效应及鸡尾酒效应,这些效应使得高熵合金更易形成简单的固溶体结构、纳米结构甚至非晶结构,因此高熵合金具有良好的力学性能(压缩、拉伸强度及硬度等)、热力学稳定性及耐磨损、耐高温氧化、耐腐蚀等优异性能,这是传统合金无法比拟的。目前,高熵合金已应用于多个领域,如可用于工具制造材料(刀具、高尔夫球杆头)、航空航海材料及高频软磁材料。由于高熵合金整体材料耗材大、制造成本高,故近年来,高熵合金涂层材料的研究受到研究者的广泛关注。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺简单、适用于工业化生产的CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法。

[0005] 为解决上述问题,本发明所述的一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法,其特征在于:先将基体进行预处理,再利用亚音速火焰喷涂技术,将CoCrFeNi高熵合金粉末在乙炔-氧燃烧高温火焰中充分熔融后,将熔融的CoCrFeNi高熵合金喷涂至预处理后的所述基体表面,即得CoCrFeNi高熵合金涂层。

[0006] 所述基体的材质为各种不同牌号的钢材。

[0007] 所述预处理是指先采用弱酸性水基除油剂对所述基材表面进行除油,然后依次经抛光除锈、蒸馏水洗涤、丙酮溶液二次洗涤,最后采用刚玉喷砂即可。

[0008] 所述CoCrFeNi高熵合金粉末是指将纯度高于99.9%的Fe、Co、Cr、Ni原料按等摩尔或各元素原子百分含量在5~35%之间且总含量为100%的比例混合,经电弧熔炼或真空感应熔炼、真空气雾化冷却制成粒度为15~45  $\mu\text{m}$ 的粉末。

[0009] 所述亚音速火焰喷涂条件是指乙炔压力为0.06~0.09 MPa,氧气压力为0.01~0.04 MPa,送粉气压力为0.05~0.09 MPa,采用间断喷涂方式,喷涂次数为4~8次,前后两次喷涂间隔2~6 s。

[0010] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

1、本发明以含有FCC-CoCrFeNi相、粒度为15~45 $\mu\text{m}$ 、纯度>99.9%的CoCrFeNi粉为原料(如图1所示),通过亚音速火焰喷涂技术,制备出了含有FCC-CoCrFeNi相的CoCrFeNi高熵合

金涂层且原位复合了氧化铬陶瓷相结构,增强了涂层在边界润滑条件下的耐磨损性能(如图2所示)。

【0011】 2、本发明制备的高熵合金涂层的主体物相具有面心立方结构,且含有氧化物陶瓷增强相,具备Hv 400~600的显微硬度和良好的抗磨减摩性能,弥补了传统单一合金的不足,在耐磨及耐蚀领域具有广阔的应用前景。

#### 【0012】 【性能评价】

对本发明所得的CoCrFeNi高熵合金涂层进行摩擦磨损试验:

采用微动摩擦磨损试验机,摩擦条件采用球-盘往复模式。该CoCrFeNi高熵合金涂层与市售的直径为10mm的GCr15钢球作为对偶球组成摩擦配副,测试环境为大气,测试条件:载荷为25 N,往复频率为45 Hz,振幅为1 mm,润滑剂为液体石蜡。

【0013】 测试结果如图3~4所示。由图3可以看出,该涂层的初始摩擦系数为0.18,随后迅速将为0.14,然后呈现缓慢下降趋势,在摩擦时间为25min时下降为0.12~0.13,在石蜡润滑条件下涂层的最低平均摩擦系数为0.124643。由图4可以看出,该涂层的磨痕较浅,抗磨性较好,在石蜡润滑条件下涂层的损体积低至 $4.91761 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 。因此,在石蜡润滑条件下,本发明所得的CoCrFeNi高熵合金涂层具有低摩擦系数和优异的抗磨损性能。

【0014】 3、本发明方法简单,易于实现,可以喷涂在不同零件表面,适合于工业化生产,在机械运动系统抗磨减摩的环境中具有潜在的应用前景。

### 附图说明

【0015】 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

【0016】 图1为本发明CoCrFeNi高熵合金涂层喷涂用原料CoCrFeNi粉的XRD图谱。

【0017】 图2 为本发明CoCrFeNi高熵合金涂层的XRD图谱。

【0018】 图3 为本发明CoCrFeNi高熵合金涂层在液体石蜡润滑条件下的摩擦系数随时间变化的曲线图。

【0019】 图4 为本发明CoCrFeNi高熵合金涂层在液体石蜡润滑条件下磨痕的3D形貌图。

### 具体实施方式

【0020】 一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法:先将基体进行预处理,再利用亚音速火焰喷涂技术,将CoCrFeNi高熵合金粉末在乙炔-氧燃烧高温火焰中充分熔融后,将熔融的CoCrFeNi高熵合金喷涂至预处理后的所述基体表面,即得CoCrFeNi高熵合金涂层。

【0021】 其中:基体的材质为各种不同牌号的钢材,比如45号钢、30CrMo、1Cr18Ni9Ti等。

【0022】 预处理是指先采用弱酸性水基除油剂对基材表面进行除油,然后依次经抛光除锈、蒸馏水洗涤、丙酮溶液二次洗涤,最后采用刚玉(主要成分为熔融白色 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒)喷砂即可。

【0023】 CoCrFeNi高熵合金粉末是指将纯度高于99.9%的Fe、Co、Cr、Ni原料按等摩尔或各元素原子百分含量在5~35%之间且总含量为100%的比例混合,经电弧熔炼或真空感应熔炼、真空气雾化冷却制成粒度为15~45  $\mu\text{m}$ 的商用粉末。其具体制备法可按文献公布方法进行:<https://cn.made-in-china.com/gongying/bjyb321-KvumWqxAJTYC.html>; <http://www.bjybxc.com/>; [http://www.xincailiao.com/news/news\\_detail.aspx\\_id=562927](http://www.xincailiao.com/news/news_detail.aspx_id=562927)。如

图1所示,CoCrFeNi高熵合金粉末的主要物相为单一的面心立方结构高熵合金固溶体,其含有FCC-CoCrFeNi相,纯度>99.9%。

[0024] 亚音速火焰喷涂条件是指乙炔压力为0.06~0.09 MPa,氧气压力为0.01~0.04 MPa,送粉气压力为0.05~0.09 MPa,采用间断喷涂方式,喷涂次数为4~8次,前后两次喷涂间隔2~6 s。

[0025] 实施例1 一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法:

将45#钢材加工为尺寸为 $\Phi 24\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的圆块试样,随后进行预处理。具体过程如下:先采用弱酸性水基除油剂对基材进行除油,然后依次经抛光除锈、蒸馏水洗涤、丙酮溶剂二次洗涤,最后采用刚玉喷砂即可。整个洗涤过程均在超声波震荡下进行。

[0026] 预处理后,利用亚音速火焰喷涂技术,采用Y16258型喷枪将高纯度CoCrFeNi粉末熔融,在大气环境中喷涂至基体表面。喷涂主气为乙炔,辅气为氧气;通入乙炔和氧气纯度大于99.99%,送粉气为压缩空气。喷涂所用乙炔压力为0.07~0.08 MPa,氧气压力为0.02~0.03 MPa,送粉气压力为0.06~0.07 MPa,喷涂距离150~350mm,采用间断喷涂方式,喷涂次数为6次,前后两次喷涂间隔2~6 s。喷涂完毕即得CoCrFeNi高熵合金涂层,如图2所示。由图2可以发现,该涂层主要物相为面心立方结构高熵合金固溶体和高熵合金的氧化物陶瓷相。

[0027] 实施例2 一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法:

将基体进行预处理,具体过程同实施例1。

[0028] 预处理后,利用亚音速火焰喷涂技术,采用Y16258型喷枪将高纯度CoCrFeNi粉末熔融,在大气环境中喷涂至基体表面。喷涂主气为乙炔,辅气为氧气;通入乙炔和氧气纯度大于99.99%,送粉气为压缩空气。喷涂所用乙炔压力为0.06~0.07 MPa,氧气压力为0.01~0.02 MPa,送粉气压力为0.05~0.06 MPa,喷涂距离150~350mm,采用间断喷涂方式,喷涂次数为8次,前后两次喷涂间隔2~6 s。喷涂完毕即得CoCrFeNi高熵合金涂层。

[0029] 实施例3 一种CoCrFeNi高熵合金涂层的制备方法:

将基体进行预处理,具体过程同实施例1。

[0030] 预处理后,利用亚音速火焰喷涂技术,采用Y16258型喷枪将高纯度CoCrFeNi粉末熔融,在大气环境中喷涂至基体表面。喷涂主气为乙炔,辅气为氧气;通入乙炔和氧气纯度大于99.99%,送粉气为压缩空气。喷涂所用乙炔流量为0.08~0.09MPa,氧气流量为0.03~0.04 MPa,送粉气压力为0.07~0.09 MPa,喷涂距离150~350mm,采用间断喷涂方式,喷涂次数为4次,前后两次喷涂间隔2~6 s。喷涂完毕即得CoCrFeNi高熵合金涂层。

[0031] 在应用时,一旦乙炔压力、氧气压力和送粉气压力超出本发明记载的范围,虽然所获涂层的主体结构保持不变,但受熔融状态及氧化物含量的影响,涂层中的孔隙分布、晶格畸变等结构特征和抗磨性能将发生大幅变化,在同样的摩擦磨损实验条件下,涂层磨损率将上升为上述实施例所获涂层的5~8倍或更高。

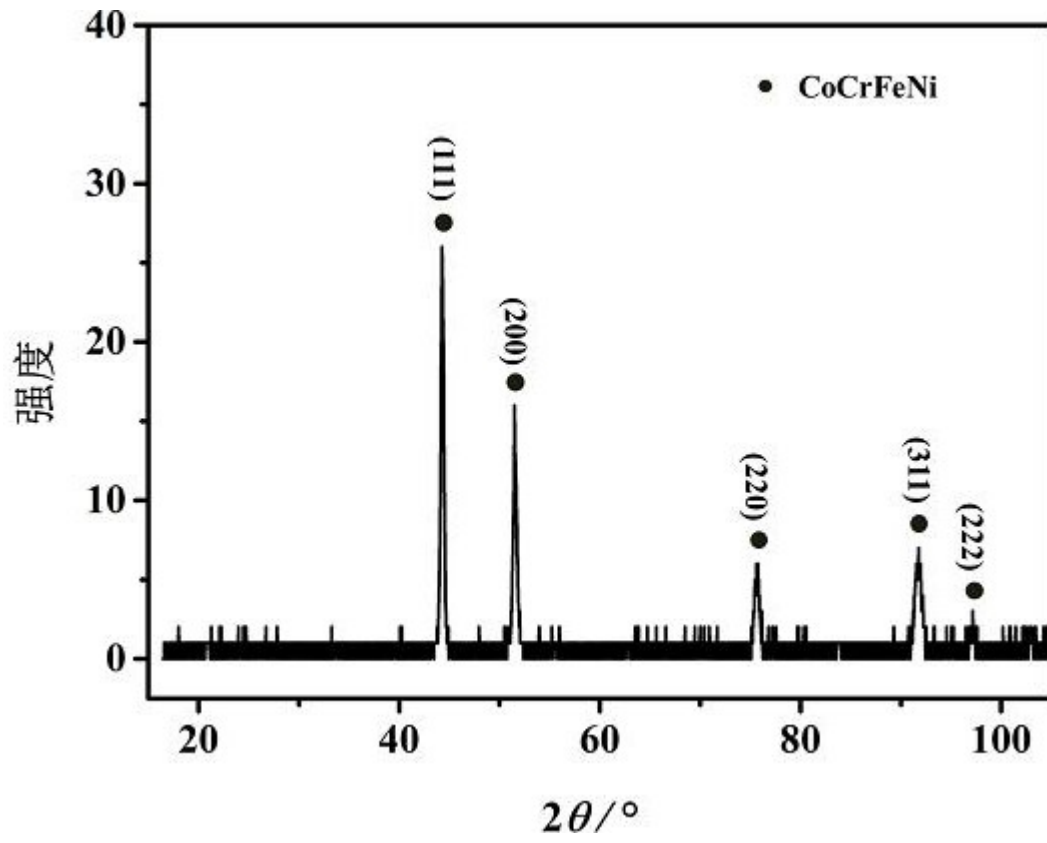


图1

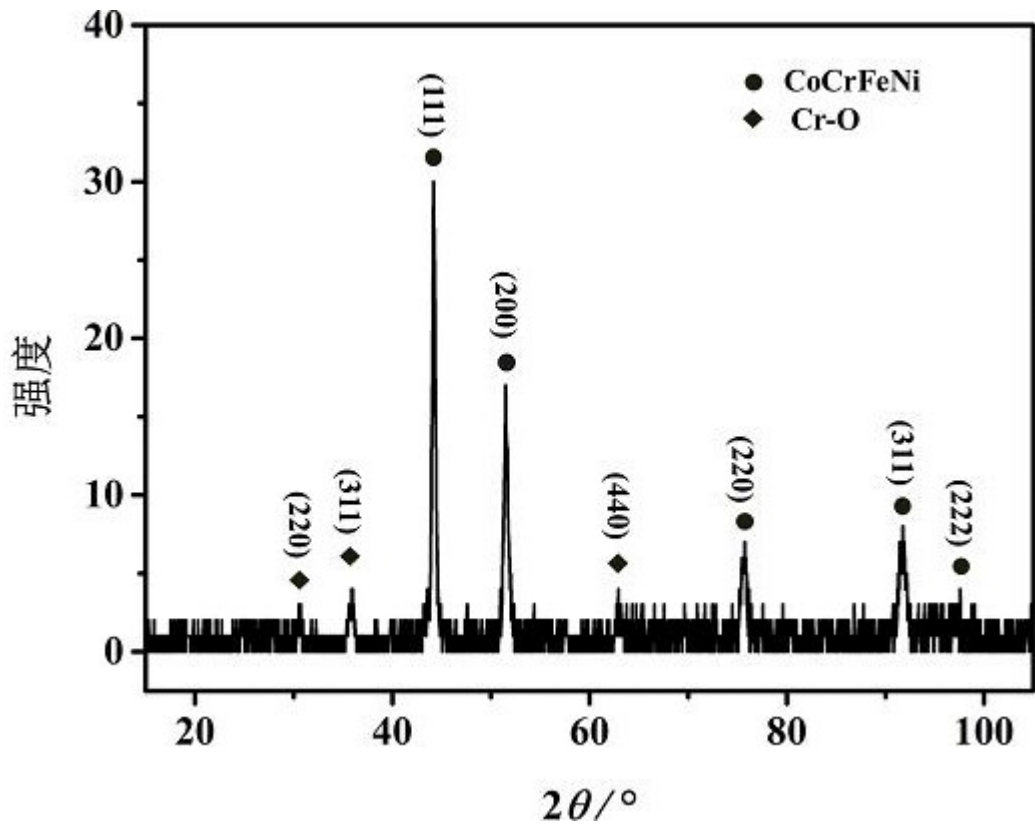


图2

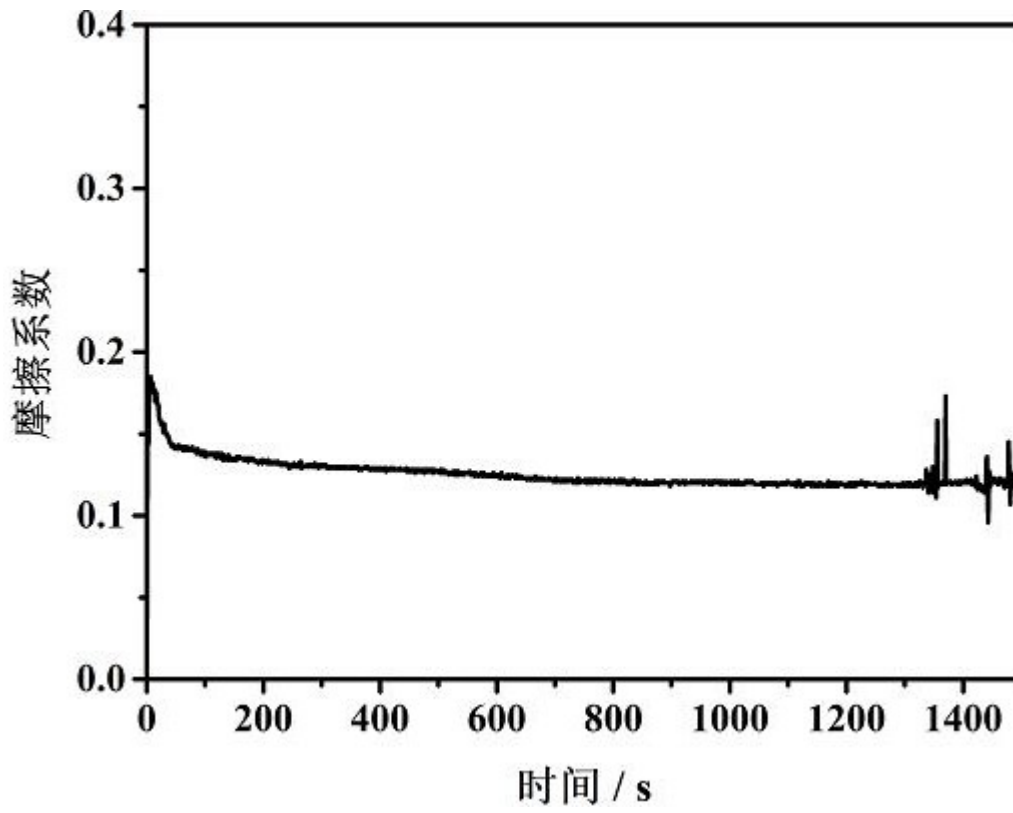


图3

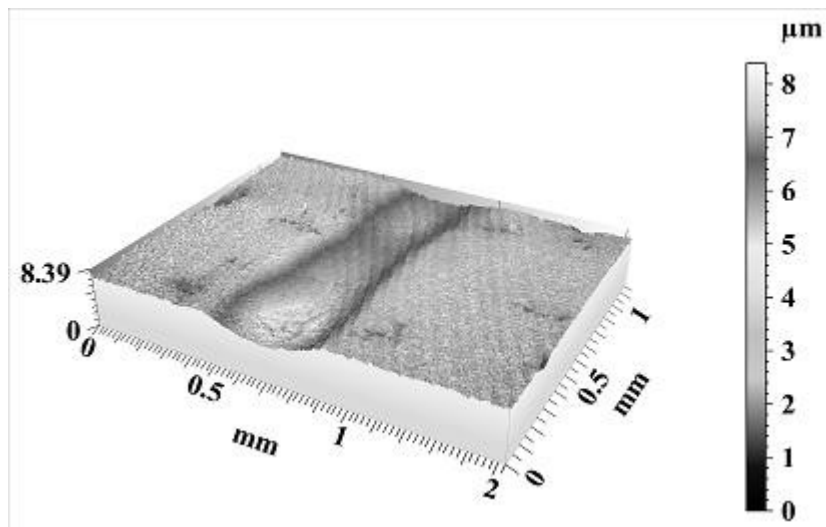


图4