



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103695838 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310668609. 1

CN 102828139 A, 2012. 12. 19, 全文 .

(22) 申请日 2013. 12. 11

CN 103056352 A, 2013. 04. 24, 全文 .

(73) 专利权人 江苏大学

审查员 彭春玉

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301 号

(72) 发明人 崔承云 崔熙贵 周建忠 许晓静  
张洁

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207  
代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

C23C 10/28(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101979697 A, 2011. 02. 23, 全文 .

CN 102719625 A, 2012. 10. 10,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,涉及非晶合金的表面改性。其主要步骤为:1) 将非晶合金表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;2) 通过超声气雾化法制得高熵合金粉末;3) 采用激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,使表面获得高熵增塑的复相结构;4) 将铝箔贴附在复合表面上,以流水为约束层,采用激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,进一步强化非晶合金的塑性。本发明结合高熵合金良好塑性,集激光热力效应的优点于一体,综合调控非晶合金表面的相组成、微观结构与应力状态,以提高非晶合金整体塑性。本发明工艺过程简单,易操作,适合于大规模批量化生产。因此,通过本发明可以制备出高塑性的非晶合金。

1. 一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其特征在于,以高熵合金为增强体,采用超声雾化法、激光熔注与激光喷丸相结合的复合方法制备高熵增塑的非晶合金复合表面,并通过激光热力复合效应综合调控非晶合金表面的相组成、微观结构与应力状态,从而显著提高非晶合金的塑性,制备出高塑性的非晶合金;具体步骤为:

A) 将非晶合金表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;

B) 通过超声气雾化法制得高熵合金粉末;

C) 采用激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,获得高熵增塑的复相结构的非晶合金复合表面;激光熔注采用连续 CO<sub>2</sub>激光器或连续 Nd:YAG 激光器,激光扫描速度为 10-50mm/s,送粉量为 10-100mg/s,搭接率为 20-80%;

D) 将铝箔贴附在步骤 C) 获得的复合表面上,以流水为约束层,采用激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,进一步强化非晶合金的塑性;激光喷丸处理采用纳秒脉冲激光器,参数为:激光功率密度为 1-5GW/cm<sup>2</sup>,激光脉宽为 5-40ns,光斑直径为 1-5mm,搭接率为 20%-80%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其特征在于,所述步骤 A) 的非晶合金为 Zr 基、Al 基、Cu 基、Ti 基、Mg 基、Fe 基或 Pb 基非晶合金。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其特征在于,所述步骤 B) 的超声气雾化法的雾化介质为氩气、氦气或氮气,雾化压力为 10-20MPa。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其特征在于,所述步骤 B) 的高熵合金粉末的平均颗粒直径为 5-20 μm。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其特征在于,所述的连续 CO<sub>2</sub>激光器的最大功率为 5KW,所述的连续 Nd:YAG 激光器的最大功率为 2KW。

6. 根据权利要求 1 所述的一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其特征在于,所述步骤 D) 的铝箔厚度为 20-50μm。

## 一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及非晶合金表面处理技术领域,特指一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法。

### 背景技术

[0002] 自非晶合金出现以来,其获得了广泛而深入的研究,目前,已开发出多种非晶合金,如 Zr 基、Cu 基、Mg 基、Pb 基、Al 基、Fe 基非晶合金等,其制备尺度也越来越大。与晶态合金相比,非晶合金具有高强度、高硬度、高弹性应变极限、高耐磨耐蚀等优异的物理化学性质,应用前景广阔。但是,室温条件下非晶合金的塑性很差,其断裂方式为典型的脆性断裂,严重限制了其工程应用。

[0003] 探索兼具高强度和高塑性的材料一直是人们追求的目标。对晶态合金而言,随着其强度的提高往往伴随着塑性的降低。与晶态合金相比,非晶合金因其长程无序的结构具有更高的强度和硬度,但是其塑性更差,断裂时几乎无塑性变形。为了提高非晶合金的塑性,人们开展了广泛的研究。微合金化是提高材料性能的重要方法,将其应用到非晶合金中在一定程度上提高了其室温塑性,但还比较有限,而且会影响非晶合金的玻璃形成能力。复合法也是非晶合金的主要增塑方法,可以通过外加或原位生成的方式引入非晶相或晶化相构成复合结构。研究发现,在非晶合金中引入第二相能够提高其整体塑性,这主要是因为第二相与剪切带的交互作用。此外,表面处理也可以有效提高非晶合金的室温塑性,如喷丸、机械研磨等。研究发现,喷丸处理能够在非晶合金表面引入残余压应力,而且在非晶合金中引入大量的剪切带,这都是其室温塑性得到提高的重要原因。综合来看,现有提高非晶合金塑性的方法虽然都能提高非晶合金的室温塑性,但这些方法不仅增塑效果仍有限,而且只适合特定成分的非晶合金,对不同的非晶合金的增塑效果差异很大,不具有普适性。因此,发展一种适应性强的效果明显的非晶合金增塑方法对于推动非晶合金的工程应用具有重要的意义。

[0004] 针对现有方法存在的问题,本发明从表面微观结构与应力状态的调控出发,提出一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法。结合高熵合金优异的力学性能,采用超声雾化法、激光熔注与激光喷丸相结合的复合方法将高熵合金增强体引入非晶合金表面,并通过激光热力复合效应综合调控非晶合金表面的相组成、微观结构与应力状态,制备出高熵增塑的非晶合金复合表面,显著提高非晶合金的室温塑性。此工艺过程简单,易操作,适合于大规模批量化生产。因此,通过本发明可以制备出高塑性的非晶合金,满足实际应用的需求。

### 发明内容

[0005] 非晶合金因其优异的力学性能具有广阔的应用前景,但是,其室温塑性较差,这严重限制了其工程应用。为满足实际应用的需求,必须有效提高其室温塑性。然而,现有方法还存在自身难以克服的一些问题,使其应用范围受到限制。本发明的目的是为解决现有方

法的问题,提供一种高熵增塑非晶合金复合表面的制备方法,其通过超声雾化法、激光熔注与激光喷丸相结合的复合方法综合调控非晶合金表面的相组成、微观结构与应力状态,产生复相增塑、异质增塑与压应力增塑的协同作用,显著提高非晶合金的室温塑性,推动其工程应用。

[0006] 本发明解决上述问题的技术方案是:采用超声雾化法、激光熔注与激光喷丸相结合的复合方法制备高塑性的非晶合金,将高熵合金引入非晶合金表面构成复相结构,起到复相增塑的作用,并通过激光喷丸调控非晶合金表面残余应力,产生应力增塑的作用,从而显著提高非晶合金的室温塑性。其步骤为:

[0007] 1) 将非晶合金表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;

[0008] 2) 通过超声气雾化法制得高熵合金粉末;

[0009] 3) 采用激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,获得高熵增塑的复相结构的非晶合金复合表面;

[0010] 4) 将铝箔贴附在步骤3)获得的复合表面上,以流水为约束层,采用激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,进一步强化非晶合金的塑性。

[0011] 所述的非晶合金为Zr基、Al基、Cu基、Ti基、Mg基、Fe基或Pb基非晶合金。

[0012] 所述的超声气雾化法的雾化介质为氩气、氦气或氮气,雾化压力为10-20MPa。

[0013] 所述的高熵合金粉末的平均颗粒直径为5-20 $\mu\text{m}$ 。

[0014] 所述的激光熔注采用连续CO<sub>2</sub>或Nd:YAG激光器,激光扫描速度为10-50mm/s,送粉量为10-100mg/s,搭接率为20-80%。所述的连续CO<sub>2</sub>激光器的最大功率为5KW,所述的连续Nd:YAG激光器的最大功率为2KW。

[0015] 所述的铝箔厚度为20-50 $\mu\text{m}$ 。

[0016] 所述的激光喷丸处理采用纳秒脉冲激光器,参数为:激光功率密为1-5GW/cm<sup>2</sup>,激光脉宽为5-40ns,光斑直径为1-5mm,搭接率为20%-80%。

[0017] 本发明的优点在于:高熵合金的相结构以简单的面心立方或体心立方为主,这决定其不仅具有高的强度,而且具有良好的塑性,以其为增强体不仅能够阻碍单一剪切带的滑移,促进多剪切带的产生和滑移,起到增塑的作用,而且其自身塑性同样对增塑有一定贡献,因此,高熵合金增强体具有双重增塑作用;超声气雾化法制备的高熵合金粉为球形,能够降低增强体对非晶合金基体的割裂作用,其直径能够控制在激光熔注所需的合适尺度,保证增强体顺利进入表面熔池,形成复相结构;激光熔注不仅在非晶合金表面引入高熵增强相,而且其对非晶合金表面的重熔作用能够进一步优化表面微观结构,如形成异质点,产生异质增塑的作用,更有助于塑性的提高;激光喷丸能够使激光熔注产生的表面拉应力转变成压应力,调控表面应力状态,而且能够产生更多的剪切带,这都利于非晶合金塑性的进一步提高。此外,本发明适应性强,协同增塑效果明显,工艺过程简单,易操作,适合于大规模批量化生产。

### 具体实施方式

[0018] 本发明中高塑性的非晶合金是通过超声雾化法、激光熔注与激光喷丸相结合的复合方法制备而成。首先将非晶合金表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗干净,然后采用超声雾化法制备高熵合金球形粉末,并通过激光熔注方法将其注入非晶合金表面,制得高熵增

塑的复合表面,最后将铝箔贴附在复合表面上,以流水为约束层,采用激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,进一步强化非晶合金的塑性。采用本发明处理的非晶合金,能够产生复相增塑、异质增塑与应力增塑的协同作用,显著提高非晶合金的室温塑性,推动其工程应用。

[0019] 实施例 1:

[0020] 1) 将锆基非晶合金  $Zr_{56.2}Cu_{19.3}Al_{15.5}Ni_9$  表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;

[0021] 2) 通过超声气雾化法制得  $5\mu m$  的  $AlCoCrFeNi$  高熵合金粉末,雾化介质为氩气,雾化压力为  $20MPa$ ;

[0022] 3) 采用连续  $CO_2$  激光器通过激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,激光功率为  $1000W$ ,激光扫描速度为  $30mm/s$ ,送粉量为  $10mg/s$ ,搭接率为  $20\%$ ,使表面获得高熵增塑的复相结构;

[0023] 4) 将铝箔贴附在复合表面上,以流水为约束层,采用纳秒脉冲激光器通过激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,激光功率密为  $1GW/cm^2$ ,激光脉宽为  $5ns$ ,光斑直径为  $1mm$ ,搭接率为  $80\%$ ,进一步强化非晶合金的塑性。

[0024] 采用压缩试验测定处理前与处理后非晶合金的塑性,结果表明,处理后非晶合金的塑性由处理前的约  $0.9\%$  提高到约  $7.8\%$ ,可见采用本发明处理后,非晶合金的塑性得到显著提高。因此采用本发明可以制备出高塑性的非晶合金。

[0025] 实施例 2:

[0026] 1) 将 Mg 基非晶合金  $Mg_{65}Cu_{24.5}Gd_{9.5}Be_1$  表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;

[0027] 2) 通过超声气雾化法制得  $20\mu m$  的  $AlCoCrCuNi$  高熵合金粉末,雾化介质为氮气,雾化压力为  $10MPa$ ;

[0028] 3) 采用连续 Nd:YAG 激光器通过激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,激光功率为  $500W$ ,激光扫描速度为  $10mm/s$ ,送粉量为  $100mg/s$ ,搭接率为  $80\%$ ,使表面获得高熵增塑的复相结构;

[0029] 4) 将铝箔贴附在复合表面上,以流水为约束层,采用纳秒脉冲激光器通过激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,激光功率密为  $5GW/cm^2$ ,激光脉宽为  $40ns$ ,光斑直径为  $5mm$ ,搭接率为  $20\%$ ,进一步强化非晶合金的塑性。

[0030] 采用压缩试验测定处理前与处理后非晶合金的塑性,结果表明,处理后非晶合金的塑性由处理前的约  $0.55\%$  提高到约  $2.6\%$ ,可见采用本发明处理后,非晶合金的塑性得到显著提高。因此采用本发明可以制备出高塑性的非晶合金。

[0031] 实施例 3:

[0032] 1) 将 Ti 基非晶合金  $Ti_{40.5}Zr_{24.7}Cu_{8.8}Ni_{8.2}Be_{17.8}$  表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;

[0033] 2) 通过超声气雾化法制得  $10\mu m$  的  $Ti_{0.5}CoCrFeNiAl$  高熵合金粉末,雾化介质为氩气,雾化压力为  $15MPa$ ;

[0034] 3) 采用连续 Nd:YAG 激光器通过激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,激光功率为  $800W$ ,激光扫描速度为  $20mm/s$ ,送粉量为  $50mg/s$ ,搭接率为  $40\%$ ,使表面获得高熵增塑的复相结构;

[0035] 4) 将铝箔贴附在复合表面上,以流水为约束层,采用纳秒脉冲激光器通过激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,激光功率密为  $2\text{GW}/\text{cm}^2$ ,激光脉宽为 10ns,光斑直径为 2mm,搭接率为 50%,进一步强化非晶合金的塑性。

[0036] 采用压缩试验测定处理前与处理后非晶合金的塑性,结果表明,处理后非晶合金的塑性由处理前的约 7.5% 提高到约 13.2%,可见采用本发明处理后,非晶合金的塑性得到显著提高。因此采用本发明可以制备出高塑性的非晶合金。

[0037] 实施例 4:

[0038] 1) 将 Cu 基非晶合金  $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7$  表面用砂纸打磨抛光,并用酒精清洗表面;

[0039] 2) 通过超声气雾化法制得  $15\ \mu\text{m}$  的  $\text{CuAlCrFeNi}_{0.8}$  高熵合金粉末,雾化介质为氩气,雾化压力为 13MPa;

[0040] 3) 采用连续  $\text{CO}_2$  激光器通过激光熔注方法将高熵合金粉末注入非晶合金表面,激光功率为 1500W,激光扫描速度为 50mm/s,送粉量为 70mg/s,搭接率为 60%,使表面获得高熵增塑的复相结构;

[0041] 4) 将铝箔贴附在复合表面上,以流水为约束层,采用纳秒脉冲激光器通过激光喷丸处理高熵增塑的非晶合金复合表面,激光功率密为  $4\text{GW}/\text{cm}^2$ ,激光脉宽为 20ns,光斑直径为 3mm,搭接率为 30%,进一步强化非晶合金的塑性。

[0042] 采用压缩试验测定处理前与处理后非晶合金的塑性,结果表明,处理后非晶合金的塑性由处理前的约 1.1% 提高到约 5.9%,可见采用本发明处理后,非晶合金的塑性得到显著提高。因此采用本发明可以制备出高塑性的非晶合金。