

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103056352 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201210513096. 2

C23C 4/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 04

B22F 9/08 (2006. 01)

C22C 30/00 (2006. 01)

(71) 申请人 中国人民解放军装甲兵工程学院  
地址 100072 北京市丰台区长辛店杜家坎  
21 号

(72) 发明人 朱胜 王晓明 杜文博 王启伟  
姚巨坤 殷凤良 曹勇 韩国峰  
张晓 刘玉项 李显鹏

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理  
有限公司 11203  
代理人 刘萍

(51) Int. Cl.  
B22F 1/00 (2006. 01)

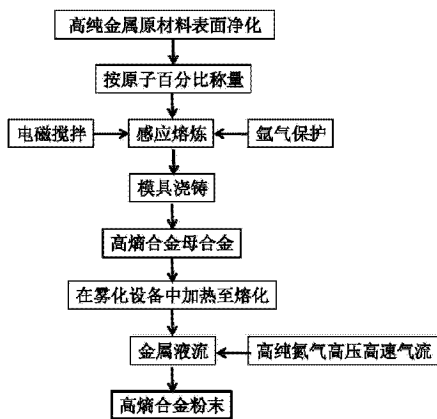
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

用于超音速喷涂的高熵合金粉末材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种可用于超音速喷涂的高熵合金粉末材料及其制备方法。提供一种高熵合金粉末材料及其制备方法,获得可用于超音速喷涂的高熵合金粉末材料,其特征是高熵合金粉末材料各组分按原子百分比组成为:Al:10-20%、Fe:15-20%、Co:15-20%、Ni:15-20%、Cr:15-20%、Mo:15-20%,总百分比为100%。高熵合金粉末材料采用气雾化快速凝固工艺制备。本发明中高熵合金粉末颗粒呈球形或椭球形,相结构由具有简单面心立方或体心立方结构的固溶体相组成,成分和组织均匀,合金固溶度高,偏析少;高熵合金粉末材料制备方法粉末粒度可控、流动性好,氧含量低,环境污染小,可通过超音速喷涂工艺获得综合性优异的高熵合金涂层或性能更优异的块体高熵合金材料。



1. 一种用于超音速喷涂的高熵合金粉末材料,其特征在于高熵合金粉末材料成分按原子百分比组成如下:

Al :10-20%、Fe :15-20%、Co :15-20%、Ni :15-20%、Cr :15-20%、Mo: 15-20%。

2. 根据权利要求1所述的高熵合金粉末材料,其特征在于制备高熵合金粉末的各元素原材料纯度均大于99.9%。

3. 根据权利要求1所述的高熵合金粉末材料的制备方法,其特征在于高熵合金粉末材料采用雾化快速凝固工艺制备。

4. 根据权利要求3所述的高熵合金粉末材料的制备方法,其特征在于采用雾化快速凝固技术工艺制备高熵合金粉末材料按以下步骤进行:

一、采用中频感应熔炼工艺制备高熵合金母合金,具体步骤如下:

1)先将各金属原材料杂质及氧化膜去除,再按原子百分比称量,总百分比为100%,其中Al为10-20%、Fe为15-20%、Co为15-20%、Ni为15-20%、Cr为15-20%、Mo为15-20%;

2)将称量好的各金属原材料按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于 $2.5 \times 10^{-3}$ MPa;

3)充入氩气,在氩气压为 $2 \times 10^{-2}$ Pa条件下开始熔炼,熔炼电流为70~80A,熔炼时间为20~25min,辅以电磁搅拌减少合金成分偏析,完全熔合后浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金;

二、采用雾化设备制备高熵合金粉末材料,具体步骤如下:

1)将步骤一制备的高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为5~6mm的金属液流;

2)通过环形喷嘴通入氮气,气流压力为0.3~0.6MPa,气流速度为280~295m/s,即得到高熵合金粉末材料。

5. 根据权利要求3或4所述制备方法得到的高熵合金粉末材料的应用,其特征在于:用于超音速喷涂工艺制备高熵合金涂层或性能更优异的块体高熵合金材料。

## 用于超音速喷涂的高熵合金粉末材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于超音速喷涂的合金粉末材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 高熵合金是在块体非晶合金的基础上发展起来的一种新型合金体系,突破了传统合金以一种或两种元素为主要组元的设计理念,由不低于 5 种主要元素组成,其中每种元素都占有较高的百分比,没有任何一种元素原子百分比超过 50%,可视为原子尺度上的复合材料,充分发挥各组元协同作用的特点,使合金获得高强度、高硬度、高耐蚀性、高耐热性、特殊的电、磁学性质等特性,具有广泛的应用前景。目前已采用机械合金化法制备了高熵合金粉末材料,但由于机械合金化法制备的粉末球形度不高,不适用于喷涂材料,而采用气雾化快速凝固技术制备的可用于喷涂的高熵合金粉末材料尚未见报道。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种高熵合金粉末材料及其制备方法,获得相结构简单、组织成分均匀、流动性好、氧含量低、可用于超音速喷涂的的粉末材料。

[0004] 高熵合金粉末材料成分按等原子比或近等原子百分比组成,总百分比为 100%。采用气雾化快速凝固技术制备,在大于  $10^3\text{K/s}$  的冷却速率条件下,提高合金固溶度,使组织均匀化。

[0005] 采用气雾化快速凝固技术制备高熵合金粉末材料按以下步骤进行:

[0006] 一、采用中频感应熔炼工艺制备高熵合金母合金,具体步骤如下:

[0007] 1) 先去除金属原材料表面杂质及氧化膜,再按等原子比或近等原子百分比称量,总百分比为 100%;

[0008] 2) 将称量好的各金属原材料按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于  $2.5 \times 10^{-3}\text{MPa}$ ;

[0009] 3) 充入氩气,在氩气压为  $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$  条件下开始熔炼,熔炼电流为  $70 \sim 80\text{A}$ ,熔炼时间为  $20 \sim 25\text{min}$ ,熔炼过程中引入电磁搅拌,合金充分熔合后,将合金熔体浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金;

[0010] 二、采用气雾化设备制备高熵合金粉末材料,具体步骤如下:

[0011] 1) 将步骤一制备的高熵合金母合金用感应线圈加热至熔化,;

[0012] 2) 通过环形喷嘴通入氮气,气流压力为  $0.3 \sim 0.6\text{MPa}$ ,气流速度为  $280 \sim 295\text{m/s}$ ,即得到高熵合金粉末材料。

[0013] 上述 6 种主要元素混合后产生高熵效应、晶格畸变、迟滞扩散及元素性能的复合效应促进合金具有简单的固溶体结构,由于存在固溶强化、析出强化、弥散强化机制,使合金具有较高的强度和硬度。气雾化工艺具有较高冷却速率,抑制原子扩散及再分配,减少成分偏析,提高合金固溶度,使得合金组织及成分更均匀。采用高纯氮气作为雾化介质,避免了雾化过程中金属液的氧化,制得的高熵合金粉末材料更纯净,同时避免了环境污染,且可

通过调整氮气压力和流速,来控制粉末粒度,提高粉末收得率。

[0014] 本发明进一步优化了合金组织和性能,可获得不同粒度分布的粉末材料,充分发挥高熵合金材料的潜能,拓宽高熵合金的应用范围,可利用超音速喷涂技术在镁、铝合金基体上制备出结合强度高、孔隙率低、含氧量低的防护涂层,涂层耐中性盐雾腐蚀性能较基体提高 2~3 倍,硬度可达 HV600~750,耐磨性能较基体提高 2 倍以上。

#### 附图说明

[0015] 附图 1 为本发明工艺流程图

[0016] 附图 2 为实施例一的高熵合金粉末材料 SEM 图

[0017] 附图 3 为实施例一的高熵合金粉末材料 X 射线衍射图谱

[0018] 附图 4 为实施例二的高熵合金粉末材料 SEM 图

[0019] 附图 5 为实施例一的高熵合金涂层截面 SEM 图

#### 具体实施方式

[0020] 本发明通过如下措施来实现:

[0021] 实施例一:

[0022] 1) 将去除杂质及氧化膜的金属原材料按等原子百分比称量,总百分比为 100%,其中 Al 为 18.1%、Fe 为 16.7%、Co 为 16.4%、Ni 为 16.2%、Cr 为 17.2%、Mo 为 15.4%,按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于  $2.5 \times 10^{-3}$  MPa,充入氩气,在氩气压为  $2 \times 10^{-2}$  Pa 条件下开始熔炼,熔炼电流为 80A,熔炼时间为 20min,引入电磁搅拌以减少合金成分偏析。熔炼完成后,将合金溶液浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金。

[0023] 2) 将高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为 5mm 的金属液流,同时通过环形喷嘴通入氮气,气流压力为 0.6MPa,气流速度为 295m/s,高速气流冲击金属液流,破坏金属原子间的结合力,即得到高熵合金粉末材料,图 2 和图 3 分别为高熵合金粉末材料 SEM 图和 X 射线衍射图谱。

[0024] 3) 采用超音速喷涂技术,以实施例一中的高熵合金粉末为喷涂材料,在经过喷砂处理的 ZM5 镁合金基体上制备涂层,涂层与基体结合良好,附图 5 为涂层截面 SEM 图。涂层的显微硬度为 HV620,通过盐雾腐蚀和摩擦磨损试验表明,涂层耐腐蚀性能较基体提高 2 倍,耐磨损性能较基体提高 2 倍,可为基体提供充足防护。

[0025] 实施例二:

[0026] 1) 将去除杂质及氧化膜的金属原材料按等原子百分比称量,总百分比为 100%,其中 Al 为 16.7%、Fe 为 16.7%、Co 为 16.7%、Ni 为 16.7%、Cr 为 16.6%、Mo 为 16.6%,按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于  $2.5 \times 10^{-3}$  MPa,充入氩气,在氩气压为  $2 \times 10^{-2}$  Pa 条件下开始熔炼,熔炼电流为 76A,熔炼时间为 20min,引入电磁搅拌以减少合金成分偏析。熔炼完成后,将合金溶液浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金。

[0027] 2) 将高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为 6mm 的金属液流,同时通过环形喷嘴通入氮气,气流压力为 0.55MPa,气流速度为 290m/s,高速气

流冲击金属液流,使熔体粉碎成液滴,经冷凝作用形成高熵合金粉末材料,图4为粉末SEM图。

[0028] 3)采用超音速喷涂技术,以实施例二中的高熵合金粉末为喷涂材料,在经过喷砂处理的ZM5镁合金基体上制备涂层,涂层与基体结合良好。涂层的显微硬度为HV650,通过盐雾腐蚀和摩擦磨损试验表明,涂层耐腐蚀性能较基体提高2倍,耐磨损性能较基体提高2倍,可为基体提供充足防护。

[0029] 实施例三:

[0030] 1)去除金属原材料表面杂质及氧化膜,按原子百分比Al:10%、Fe:18%、Co:18%、Ni:18%、Cr:18%、Mo:18%称量,总百分比为100%,按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于 $2.5 \times 10^{-3}$ MPa,充入氩气,在氩气压为 $2 \times 10^{-2}$ Pa条件下开始熔炼,熔炼电流为78A,熔炼时间为22min,引入电磁搅拌以减少合金成分偏析。熔炼完成后,将合金溶液浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金。

[0031] 2)将高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为6mm的金属液流,同时通过环形喷嘴通入氮气,气流压力为0.55MPa,气流速度为290m/s,高速气流冲击金属液流,使熔体粉碎成液滴,经冷凝作用形成高熵合金粉末材料。

[0032] 3)采用超音速喷涂技术,以实施例三中的高熵合金粉末为喷涂材料,在经过喷砂处理的ZM5镁合金基体上制备涂层,涂层与基体结合良好。涂层的显微硬度为HV750,通过盐雾腐蚀和摩擦磨损试验表明,涂层耐腐蚀性能较基体提高3倍,耐磨损性能较基体提高2倍,可为基体提供充足防护。

[0033] 实施例四:

[0034] 1)去除金属原材料表面杂质及氧化膜,按原子百分比Al:12%、Fe为18%、Co为18%、Ni为18%、Cr为17%、Mo为17%称量,总百分比为100%,按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于 $2.5 \times 10^{-3}$ MPa,充入氩气,在氩气压为 $2 \times 10^{-2}$ Pa条件下开始熔炼,熔炼电流为78A,熔炼时间为22min,引入电磁搅拌以减少合金成分偏析。熔炼完成后,将合金溶液浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金。

[0035] 2)将高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为6mm的金属液流,同时通过环形喷嘴通入氮气,气流压力为0.55MPa,气流速度为290m/s,高速气流冲击金属液流,使熔体粉碎成液滴,经冷凝作用形成高熵合金粉末材料。

[0036] 3)采用超音速喷涂技术,以实施例四中的高熵合金粉末为喷涂材料,在经过喷砂处理的ZM5镁合金基体上制备涂层,涂层与基体结合良好。涂层的显微硬度为HV700,通过盐雾腐蚀和摩擦磨损试验表明,涂层耐腐蚀性能较基体提高2倍,耐磨损性能较基体提高2倍,可为基体提供充足防护。

[0037] 实施例五:

[0038] 1)去除金属原材料表面杂质及氧化膜,按原子百分比Al:14%、Fe:17%、Co为17%、Ni为17%、Cr为16%、Mo为15%称量,总百分比为100%,按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于 $2.5 \times 10^{-3}$ MPa,充入氩气,在氩气压为 $2 \times 10^{-2}$ Pa条件下开始熔炼,熔炼电流为76A,熔炼时间为20min,引入电磁搅拌以减少合金成分偏析。熔炼完成后,将合金溶液浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金。

[0039] 2)将高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为6mm的

金属液流,同时通过环形喷嘴通入氦气,气流压力为 0.5MPa,气流速度为 288m/s,高速气流冲击金属液流,使熔体粉碎成液滴,经冷凝作用形成高熵合金粉末材料。

[0040] 3) 采用超音速喷涂技术,以实施例五中的高熵合金粉末为喷涂材料,在经过喷砂处理的 ZM5 镁合金基体上制备涂层,涂层与基体结合良好。涂层的显微硬度为 HV660,通过盐雾腐蚀和摩擦磨损试验表明,涂层耐腐蚀性能较基体提高 2 倍,耐磨损性能较基体提高 2 倍,可为基体提供充足防护。

[0041] 实施例六:

[0042] 1) 去除金属原材料表面杂质及氧化膜,按原子百分比 Al :20%、Fe :16%、Co :16%、Ni :16%、Cr :16%、Mo :16% 称量,总百分比为 100%,按熔点由低到高的顺序依次放入金刚砂坩埚中,然后抽真空至真空度低于  $2.5 \times 10^{-3}$ MPa,充入氩气,在氩气压为  $2 \times 10^{-2}$ Pa 条件下开始熔炼,熔炼电流为 70A,熔炼时间为 25min,引入电磁搅拌以减少合金成分偏析。熔炼完成后,将合金溶液浇铸到镁砂模壳中,得到成分均匀的高熵合金母合金。

[0043] 2) 将高熵合金母合金用雾化设备中的感应线圈加热至熔化,并形成直径为 5mm 的金属液流,同时通过环形喷嘴通入氦气,气流压力为 0.3MPa,气流速度为 280m/s,高速气流冲击金属液流,使熔体粉碎成液滴,经冷凝作用形成高熵合金粉末材料。

[0044] 3) 采用超音速喷涂技术,以实施例六中的高熵合金粉末为喷涂材料,在经过喷砂处理的 ZM5 镁合金基体上制备涂层,涂层与基体结合良好。涂层的显微硬度为 HV650,通过盐雾腐蚀和摩擦磨损试验表明,涂层耐腐蚀性能较基体提高 2 倍,耐磨损性能较基体提高 2 倍,可为基体提供充足防护。

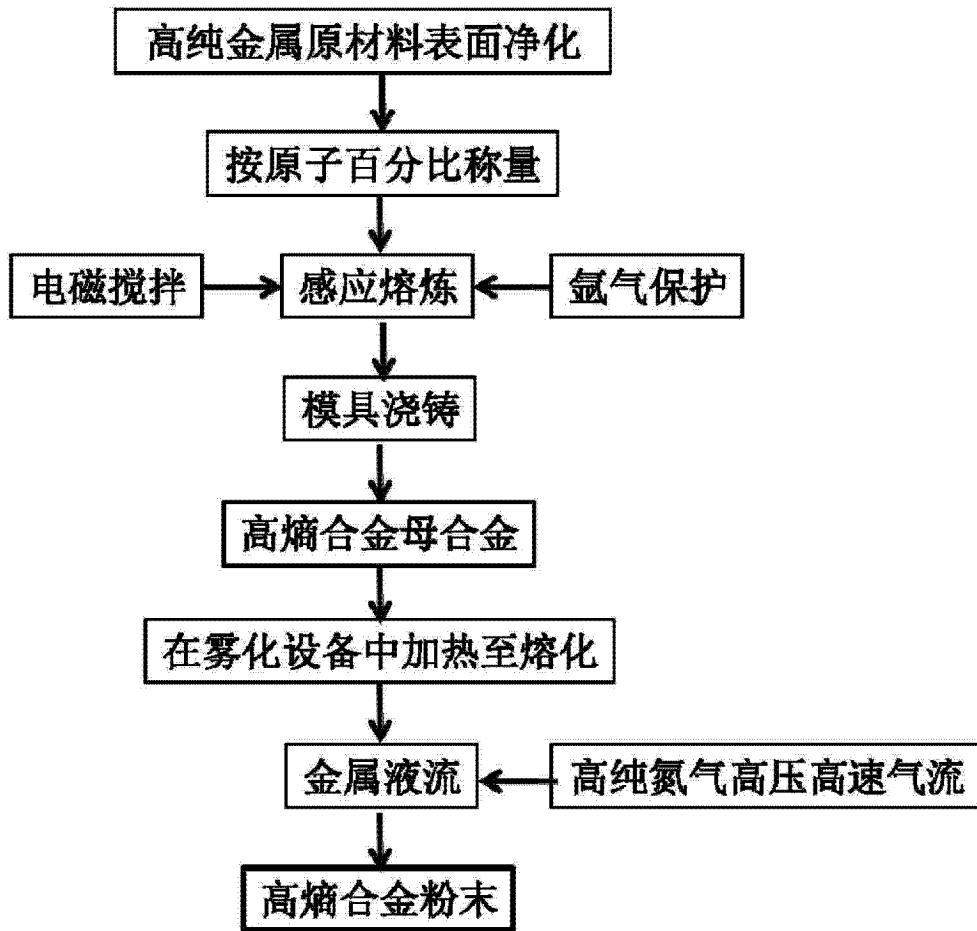


图 1

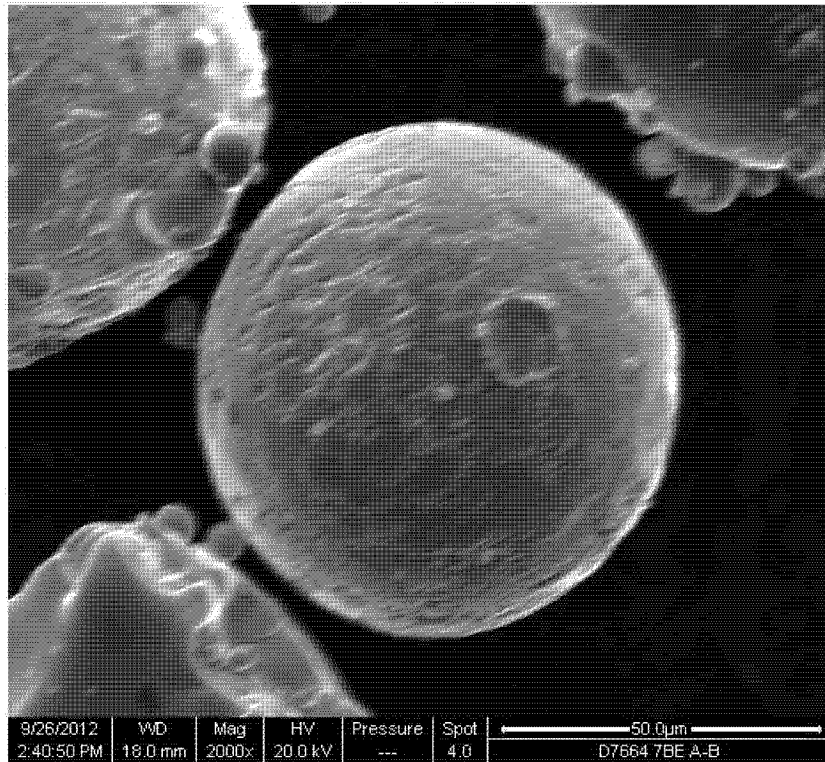


图 2

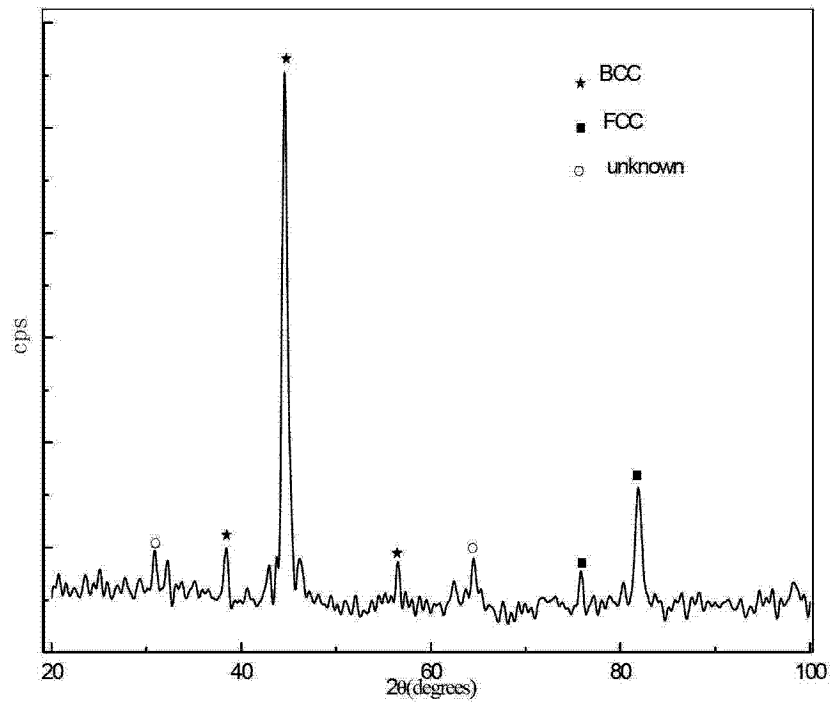


图 3



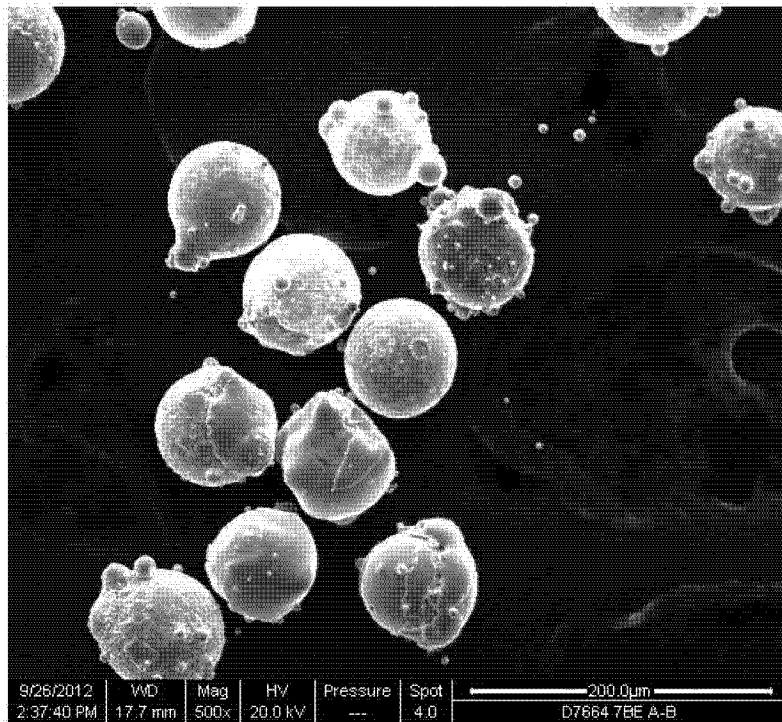


图 4

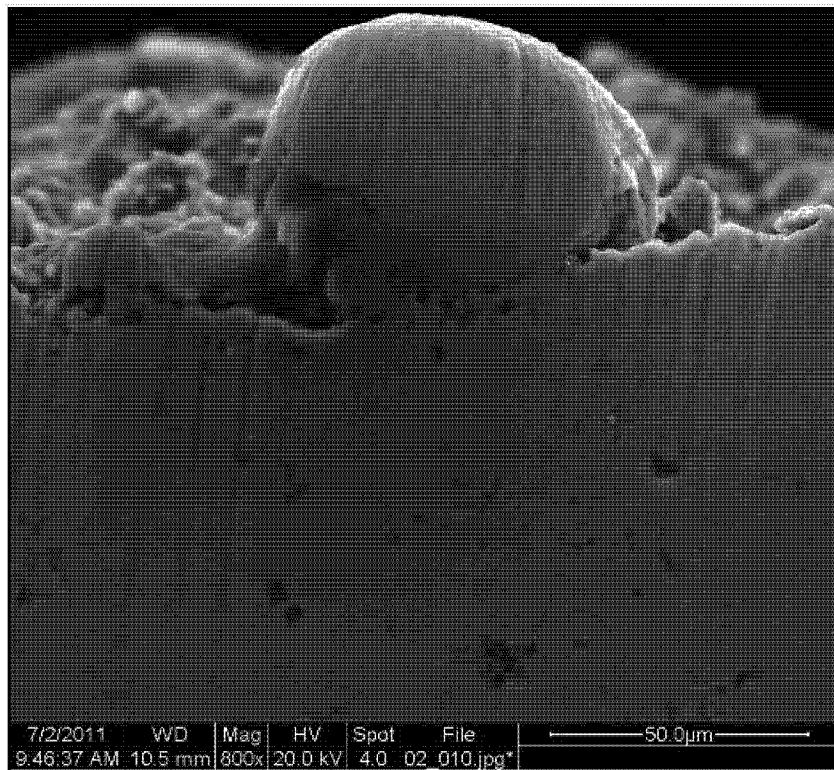


图 5