



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108441706 B

(45) 授权公告日 2020.10.20

(21) 申请号 201810238116.7

C22C 1/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.03.22

B22F 9/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B22F 1/00 (2006.01)

申请公布号 CN 108441706 A

B22F 3/105 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.08.24

(56) 对比文件

(73) 专利权人 西南交通大学

US 6454992 B1, 2002.09.24

地址 610031 四川省成都市二环路北一段  
111号

US 2017233855 A1, 2017.08.17

CN 104561878 A, 2015.04.29

(72) 发明人 徐轶 周叔强 兰伟

CN 106756407 A, 2017.05.31

CN 106756412 A, 2017.05.31

(74) 专利代理机构 成都点睛专利代理事务所

审查员 蔡灿

(普通合伙) 51232

代理人 葛启函

(51) Int. Cl.

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

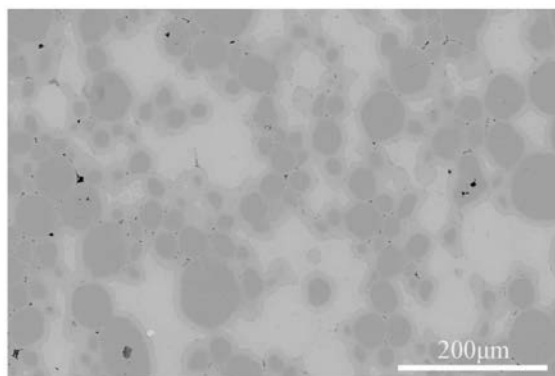
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种高熵合金增强镍铝复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高熵合金增强镍铝复合材料及其制备方法,涉及复合材料制备技术领域。按质量百分数先后称取51~62%的金属镍块和24~28%的金属铝块,在气体雾化设备中将金属镍块和金属铝块配制成合金熔液,通过氩气气体雾化该合金熔液得到合金粉末,再加入10~30%氩气气体雾化后的CrMnFeCoNi高熵合金粉末,得到镍铝合金和高熵合金的混合粉末;2、将混合粉末放入不锈钢球磨罐,在氩气气氛保护下球磨3~6h,得到复合材料粉末;3、复合材料粉末装入石墨模具中,炉体抽真空;升温至1050~1150℃,同时施加压力,压力值为40~60MPa;然后随炉冷却,获得高熵合金增强镍铝复合材料。



1. 一种高熵合金增强镍铝复合材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、按质量百分数先后称取51~62%的金属镍块和24~28%的金属铝块,在气体雾化设备中将金属镍块和金属铝块配制合金熔液,通过氩气气体雾化该合金熔液得到合金粉末,再加入10~25%各元素质量百分数为铬:2~5%、锰:2~5%、铁:2~5%、钴:2~5%、镍:2~5%的高熵合金,所述的高熵合金为氩气气体雾化后的CrMnFeCoNi高熵合金粉末;将配好的粉末放入不锈钢球磨罐,并加入氧化锆研磨球,充入氩气作保护气,研磨得到镍铝合金和高熵合金的混合粉末;

步骤二、将步骤一得到的镍铝合金和CrMnFeCoNi高熵合金的混合粉末放入不锈钢球磨罐,并在罐内充入氩气作为保护剂;再将球磨罐放入冷冻式行星磨中,在氩气气氛保护下、球磨温度-60℃~-30℃、转速为180~250r/min的条件下球磨3~6h,得到复合材料粉末;

步骤三、将步骤二制备的复合材料粉末装入石墨模具中,再将石墨模具装入放电等离子烧结炉中,炉体抽真空;以80-150℃/min的升温速率升温至1050~1150℃,在升温的同时对复合材料粉末施加压力,压力值为40~60MPa;在此温度和压力下保持3~8min;然后随炉冷却,获得高熵合金增强镍铝复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种高熵合金增强镍铝复合材料的制备方法,其特征在于:所述放电等离子烧结炉抽真空的真空度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。

3. 一种根据权利要求1方法制备得到的一种高熵合金增强镍铝复合材料,其特征在于:由质量百分数为:51~62%的金属镍,24~28%的金属铝和10~25%的CrMnFeCoNi高熵合金组成;所述CrMnFeCoNi高熵合金的各元素质量百分数为铬:2~5%、锰:2~5%、铁:2~5%、钴:2~5%、镍:2~5%;该复合材料在室温条件下的压缩强度为581~1206MPa,压缩应变为8.5~18%。

## 一种高熵合金增强镍铝复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 航空航天技术的发展对材料的性能提出了更高的要求,传统的镍基、铁基、钴基高温合金由于具有较高的密度(一般在 $8.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上),制备的构件和设备重量大,已经满足不了航空发动机高推重比的要求,急需新材料来满足更高的要求,NiAl金属间化合物由于其高熔点( $1638^\circ\text{C}$ ),低密度( $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ ),抗氧化性好及热导率高(传统镍基高温合金的4-8倍)等优点被视为新一代航空发动机导向叶片材料的潜在替代材料,但是,其低的室温塑性限制了NiAl合金的实际应用。因此,对NiAl合金进行改性,进一步提高其室温塑性是亟需解决的问题。

[0003] 为解决NiAl金属间化合物的室温塑性,通过粉末冶金方法向合金中加入塑性相制备复合材料是一种非常有效的方法。中国专利CN20610165120.2、CN100422369C,在NiAl-Cr(Mo)合金中分别加入Fe和Ti元素可以进一步提高其室温韧、塑性;欧洲专利EP 0 502 655 A1在NiAl合金中加入微量Ga可以显著提高合金的室温塑性;加拿大专利CA 2 444 707 A1在NiAl合金中加入少量 $\text{CeO}_2$ 和Cr制备复合材料可提高塑性,热稳定性。

[0004] 高熵合金由于其具有一些传统合金所无法比拟的优异性能,如高强度、高硬度、高塑性等,近些年受到越来越多的关注,可用于制造对材料要求较高的工具、模具;也可用作焊接材料、高温炉材料及超高大楼的耐火骨架等。本发明将两种具有不同特性的合金采用放电等离子烧结方式结合,得到的复合材料提高塑性的同时也提高了强度。放电等离子烧结技术是采用放电等离子体将金属等粉末装入石墨材质的模具,利用上下模冲真空烧结粉末,是制备高性能材料的新的粉末冶金烧结技术。相比于传统的热压烧结等技术,放电等离子烧结技术具有工艺相对简单,技术工艺性可控,烧结时间短等特点。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高熵合金增强镍铝复合材料的制备方法。它能有效地解决烧结成形的金属复合材料的强度与压缩塑性的技术问题。

[0006] 本发明的是通过以下技术方案进行:

[0007] 一种高熵合金增强镍铝复合材料的制备方法,由质量百分数为:51~62%的金属镍,24~28%的金属铝和10~25%的CrMnFeCoNi高熵合金组成;该复合材料在室温条件下的压缩强度为581~1206MPa,压缩应变为8.5~18%。

[0008] 所述CrMnFeCoNi高熵合金的各元素质量百分数为铬:2~5%、锰:2~5%、铁:2~5%、钴:2~5%、镍:2~5%。

[0009] 包括以下步骤:

[0010] 步骤一、按质量百分数先后称取51~62%的金属镍块和24~28%的金属铝块,在气体雾化设备中将金属镍块和金属铝块配制成合金熔液,通过氩气气体雾化该合金熔液得

到合金粉末,再加入10~25%氩气气体雾化后的CrMnFeCoNi高熵合金粉末,得到镍铝合金和高熵合金的混合粉末;

[0011] 步骤二、将步骤一得到的镍铝合金和CrMnFeCoNi高熵合金的混合粉末放入不锈钢球磨罐,并在罐内充入氩气作为保护剂;再将球磨罐放入冷冻式行星球磨机中,在氩气气氛保护下、球磨温度-60℃~-30℃、转速为180~250r/min的条件下球磨3~6h,得到复合材料粉末;

[0012] 步骤三、将步骤二制备的复合材料粉末装入石墨模具中,再将石墨模具装入放电等离子烧结炉中,炉体抽真空;以80~150℃/min的升温速率升温至1050~1150℃,在升温的同时对复合材料粉末施加压力,压力值为40~60MPa;在此温度和压力下保持3~8min;然后随炉冷却,获得高熵合金增强镍铝复合材料。

[0013] 步骤一中所述的混合粉末为氩气气体雾化的金属粉末。

[0014] 所述放电等离子烧结炉抽真空的真空度为 $0.5 \times 10^{-3}$ Pa~ $1.5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0015] 由上述制备方法得到的一种高熵合金增强镍铝复合材料,由质量百分数为:51~62%的金属镍,24~28%的金属铝和10~25%的CrMnFeCoNi高熵合金组成;所述CrMnFeCoNi高熵合金的各元素质量百分数为、铬:2~5%、锰:2~5%、铁:2~5%、钴:2~5%、镍:2~5%;该复合材料在室温条件下的压缩强度为581~1206MPa,压缩应变为8.5~18%。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明对比例与实施例1、2、3、4制备复合材料所用的气体雾化粉末,图1(a)为氩气气体雾化NiAl合金粉末,图1(b)为氩气气体雾化CrMnFeCoNi高熵合金粉末;

[0017] 图2为本发明对比例与实施例1、2、3、4制备的复合材料的X射线衍射图谱;

[0018] 图3为本发明对比例的扫描电镜图;

[0019] 图4为本发明对比例的室温压缩应力应变曲线;

[0020] 图5为本发明实施例1的扫描电镜图;

[0021] 图6为本发明实施例1的室温压缩应力应变曲线;

[0022] 图7为本发明实施例2的扫描电镜图;

[0023] 图8为本发明实施例2的室温压缩应力应变曲线;

[0024] 图9为本发明实施例3的扫描电镜图;

[0025] 图10为本发明实施例3的室温压缩应力应变曲线;

[0026] 图11为本发明实施例4的扫描电镜图;

[0027] 图12为本发明实施例4的室温压缩应力应变曲线。

## 具体实施方式

[0028] 一、复合粉末制备

[0029] 按质量百分数先后称取51~62%的金属镍块和24~28%的金属铝块,在气体雾化设备中将金属镍块和金属铝块配制成合金熔液,通过氩气气体雾化该合金熔液得到合金粉末。

[0030] 步骤一:按质量百分配比在NiAl合金粉末中加入10~25%质量百分数的

CrMnFeCoNi高熵合金粉末；

[0031] 步骤二、将配好的粉末放入不锈钢球磨罐，并加入氧化锆研磨球，充入氩气作保护气；

[0032] 步骤三、将步骤二中球磨罐装入冷冻式行星式球磨机，转速180-250转/分钟，在-60℃--30℃温度条件下球磨3-6h，获得复合粉末；

[0033] 二、放电等离子烧结

[0034] 步骤一：获得复合粉末装入石墨模具中，再将石墨模具放入放电等离子体烧结炉中；

[0035] 步骤二：炉体抽真空至 $0.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，以 $80 \sim 150^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1050 \sim 1150^\circ\text{C}$ ，在升温的同时，对粉体施加压力，压力逐渐增大，烧结过程保持压力在 $40 \sim 60 \text{MPa}$ ；

[0036] 步骤三：保温保压3-8min。保温结束后随炉冷却，获得复合材料。

[0037] 三、将烧结得到的复合材料进行组织性能测试

[0038] 进行X射线衍射分析物相组成；扫描电镜观察显微组织变化；采用材料力学性能试验机进行室温力学性能测试。

[0039] 经实验测定，其室温压缩强度为 $581 \sim 1206 \text{MPa}$ ；压缩应变为 $8.5 \sim 18\%$ 。

[0040] 对比例

[0041] 取氩气气体雾化NiAl合金粉末100g；将粉末放入不锈钢真空球磨罐中，在冷冻式球磨机以 $-40^\circ\text{C}$ 的条件下研磨6h，转速设定为200转/分钟，球料质量比为10:1，不锈钢真空罐内充入氩气作为保护气。

[0042] 将冷冻球磨后得到的粉末置于30mm的石墨模具中，然后真空条件下进行放电等离子烧结 (SPS)；其中烧结温度为 $1100^\circ\text{C}$ ，升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结压力 $50 \text{MPa}$ ，保温时间5min，真空度 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，制备出NiAl合金材料。图2中对比例的X射线衍射图谱表明，所制备的复合材料只有NiAl相，并没有检测到新相；用扫描电镜观测其微观结构，如图3，结果表明材料中只有单一相。

[0043] 经测定，上述NiAl合金块体材料密度为 $5.54 \text{g}/\text{cm}^3$ ，显微硬度为 $257 \text{HV}$ ，室温压缩强度 $271 \text{MPa}$ ，压缩应变 $5\%$ 。

[0044] 实施例1

[0045] 制备高熵合金添加量为10%质量分数的镍铝复合材料，该材料由NiAl (所用成分元素质量百分数为：镍:62%、铝:28%)、CrMnFeCoNi (所用成分元素质量百分数为：铬:2%、锰:2%、铁:2%、钴:2%、镍:2%)高熵合金组成。

[0046] 取氩气气体雾化NiAl合金粉末90g，氩气气体雾化高熵合金粉末10g；将两种粉末放入不锈钢真空球磨罐中，在冷冻式球磨机以 $-30^\circ\text{C}$ 的条件下研磨6h，转速设定为180转/分钟，球料质量比为10:1，不锈钢真空罐内充入氩气作为保护气。

[0047] 将冷冻球磨后得到的复合粉末置于30mm的石墨模具中，然后真空条件下进行放电等离子烧结 (SPS)；其中烧结温度为 $1050^\circ\text{C}$ ，升温速率为 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结压力 $40 \text{MPa}$ ，保温时间3min，真空度 $0.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，制备出复合材料。图2中实施例1的X射线衍射图谱表明，所制备的复合材料只有NiAl相和高熵合金相；用扫描电镜观测其微观结构，如图5，结果表明高熵合金较少且形状不规则，分布在NiAl基体中。

[0048] 经测定,上述块体复合材料密度为 $5.85\text{g}/\text{cm}^3$ ,显微硬度为267HV,室温压缩强度581MPa,压缩应变8.5%。

#### [0049] 实施例2

[0050] 制备含19%质量分数高熵合金的NiAl复合材料,该材料由NiAl(所用成分元素质量百分数为:镍:55%,铝:26%)、CrMnFeCoNi(所用成分元素质量百分数为:铬:3.8%,锰:3.8%,铁:3.8%,钴:3.8%,镍:3.8%)高熵合金组成。

[0051] 取氩气气体雾化NiAl合金粉末81g,氩气气体雾化高熵合金粉末19g;将两种粉末放入不锈钢真空球磨罐中,在冷冻式球磨机以 $-50^\circ\text{C}$ 的条件下研磨5h,转速设定为210转/分钟,球料质量比为10:1,不锈钢真空罐内充入氩气作为保护气。

[0052] 将冷冻球磨后得到的复合粉末置于30mm的石墨模具中,然后真空条件下进行放电等离子烧结(SPS);其中烧结温度为 $1100^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结压力50MPa,保温时间5min,真空度 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,制备出复合材料。图2中实施例3的X射线衍射图谱表明,所制备的复合材料有NiAl相和高熵合金相,与实施例1和实施例2相对比,并没有检测到新相;用扫描电镜观测其微观结构,如图7,高熵合金含量明显增多且较为均匀地分布在NiAl基体中。

[0053] 经测定,上述块体复合材料密度为 $6.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,显微硬度为236HV,室温压缩强度674MPa,压缩应变12%。

#### [0054] 实施例3

[0055] 制备高熵合金添加量为20%质量分数的NiAl复合材料。该材料由NiAl(所用成分元素质量百分数为:镍:52%,铝:28%)、CrMnFeCoNi(所用成分元素质量百分数为:铬:4%、锰:4%、铁:4%、钴:4%、镍:4%)高熵合金组成。

[0056] 取氩气气体雾化NiAl合金粉末80g,氩气气体雾化高熵合金粉末20g;将两种粉末放入不锈钢真空球磨罐中,在冷冻式球磨机以 $-50^\circ\text{C}$ 的条件下研磨5h,转速设定为220转/分钟,球料质量比为10:1,不锈钢真空罐内充入氩气作为保护气。

[0057] 将冷冻球磨后得到的复合粉末置于30mm的石墨模具中,然后真空条件下进行放电等离子烧结(SPS);其中烧结温度为 $1120^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $120^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结压力55MPa,保温时间6min,真空度 $1.2\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,制备出复合材料。图2中实施例4的X射线衍射图谱表明,所制备的复合材料有NiAl相和高熵合金相,与实施例1、2、3对比,并没有检测到新相;用扫描电镜观测其微观结构,如图9,结果表明高熵合金较为均匀地分布在NiAl基体中。

[0058] 经测定,上述块体复合材料密度为 $6.16\text{g}/\text{cm}^3$ ,显微硬度为246HV,室温压缩强度898MPa,压缩应变16%。

#### [0059] 实施例4

[0060] 制备高熵合金添加量为25%质量分数的NiAl复合材料。该材料由NiAl(所用成分元素质量百分数为:镍:51%,铝:24%)、CrMnFeCoNi(所用成分元素质量百分数为:铬:5%、锰:5%、铁:5%、钴:5%、镍:5%)高熵合金组成。

[0061] 取氩气气体雾化NiAl合金粉末75g,氩气气体雾化高熵合金粉末25g;将两种粉末放入不锈钢真空球磨罐中,在冷冻式球磨机以 $-60^\circ\text{C}$ 的条件下研磨6h,转速设定为250转/分钟,球料质量比为10:1,不锈钢真空罐内充入氩气作为保护气。

[0062] 将冷冻球磨后得到的复合粉末置于30mm的石墨模具中,然后真空条件下进行放电等离子烧结(SPS);其中烧结温度为 $1150^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $150^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结压力60MPa,保温时

间8min,真空度 $1.5 \times 10^{-3}$ Pa,制备出复合材料。图2中实施例5的X射线衍射图谱表明,所制备的复合材料有NiAl相和高熵合金相,与实施例1、2、3、4相对比,并没有检测到新相;用扫描电镜观测其微观结构,如图11,结果表明高熵合金较为均匀地分布在NiAl基体中。

[0063] 经测定,上述块体复合材料密度为 $6.35\text{g}/\text{cm}^3$ ,显微硬度为288HV,室温压缩强度1206MPa,压缩应变18%。

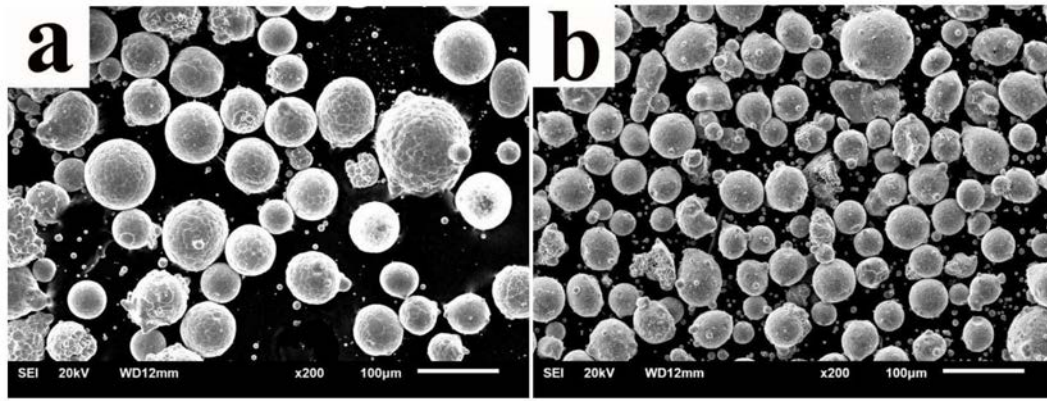


图1

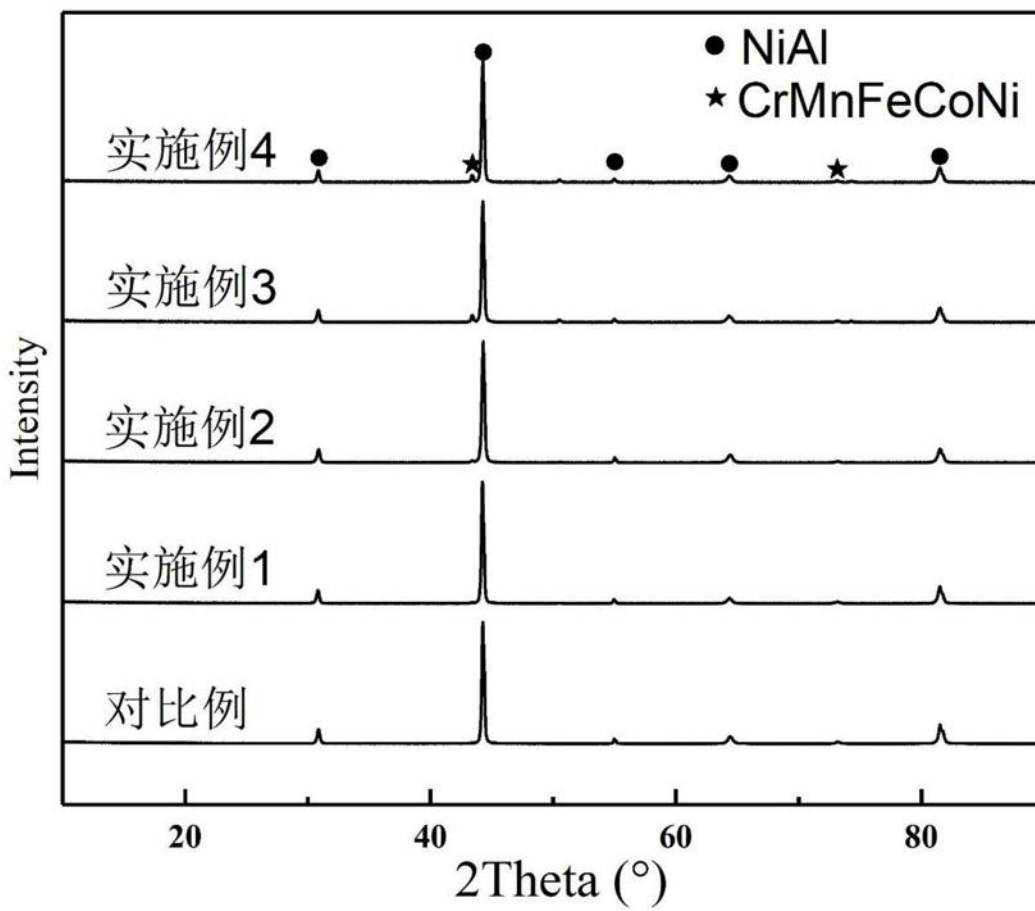


图2



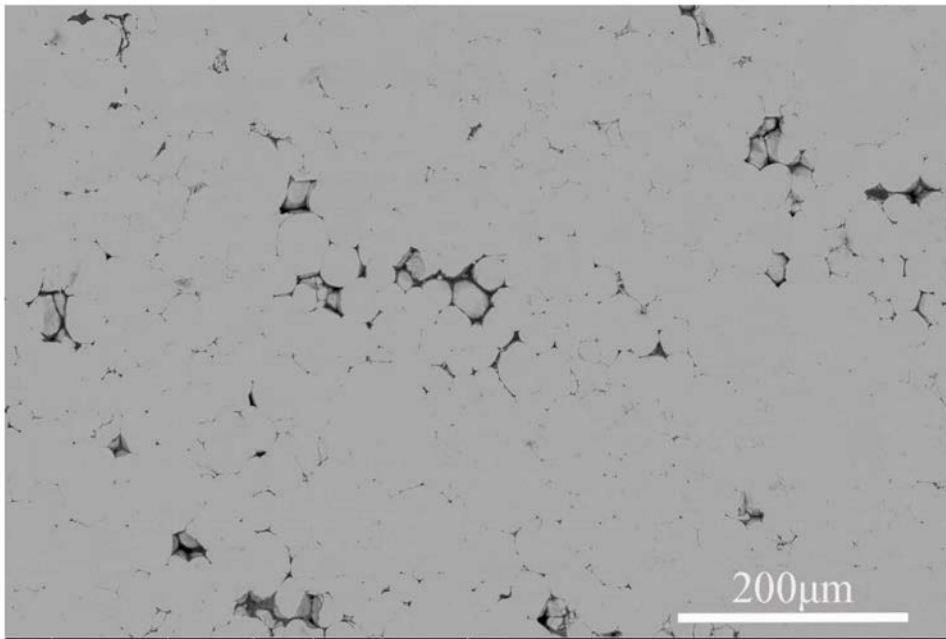


图3

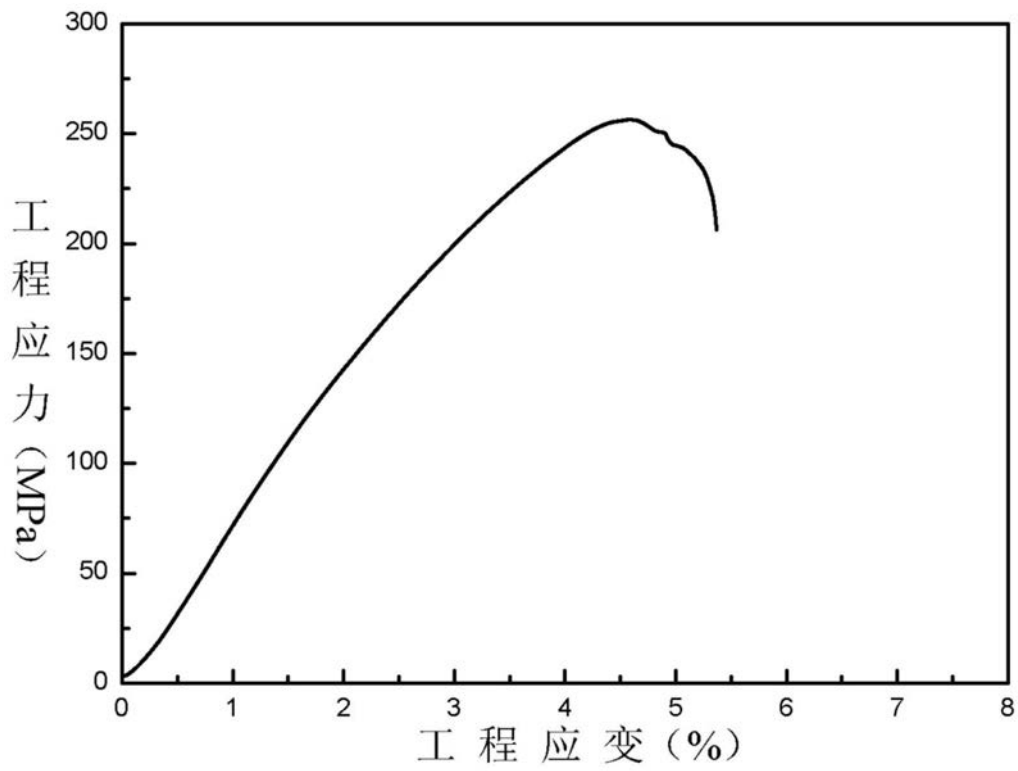


图4

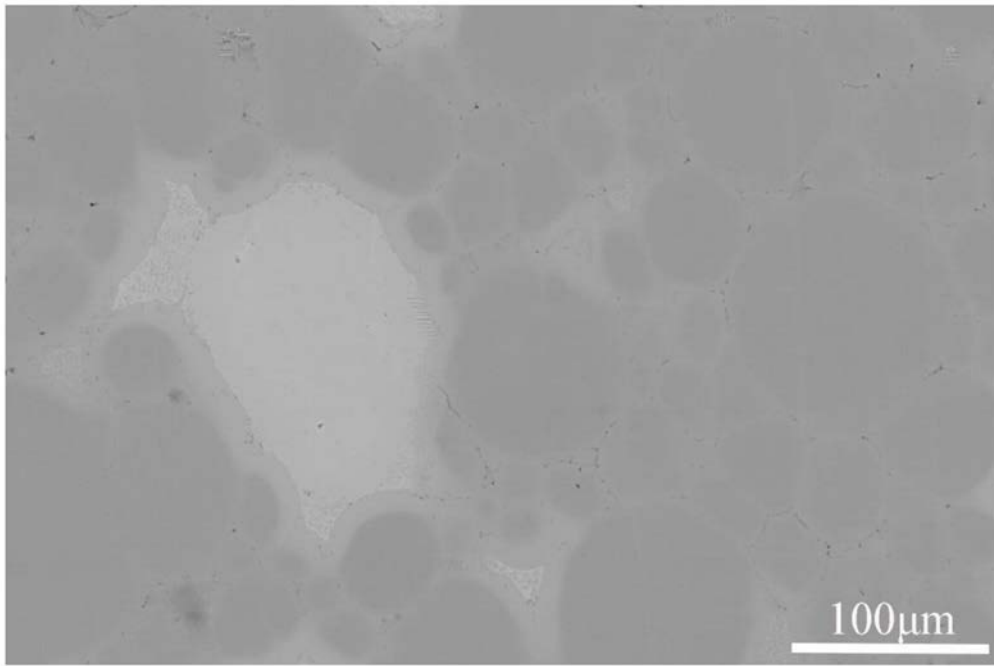


图5

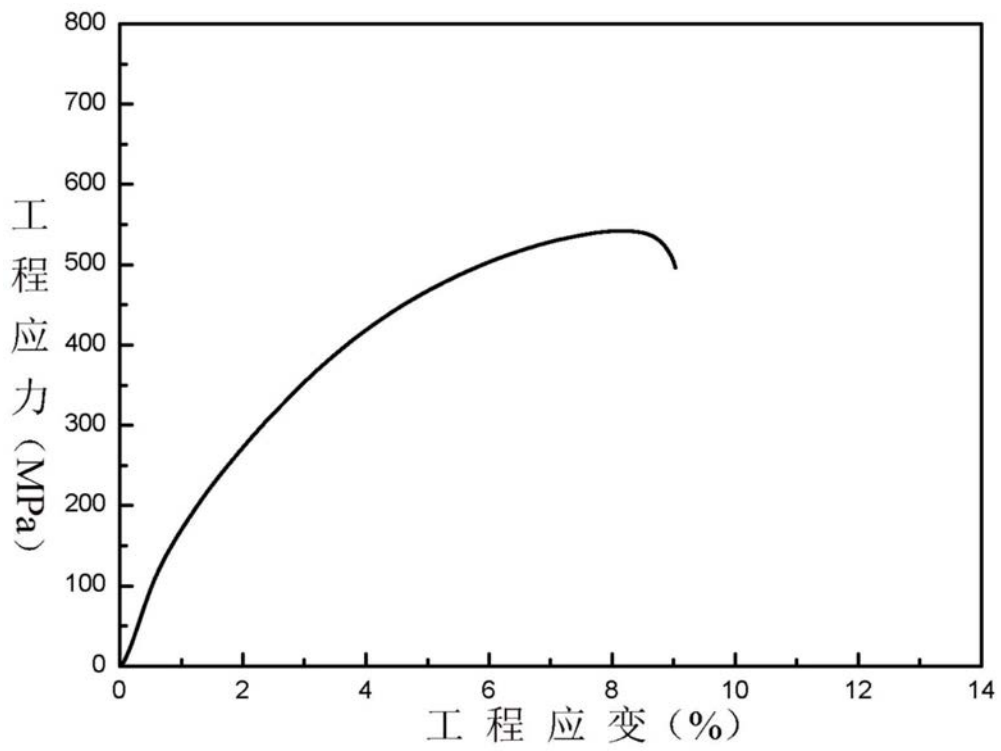


图6

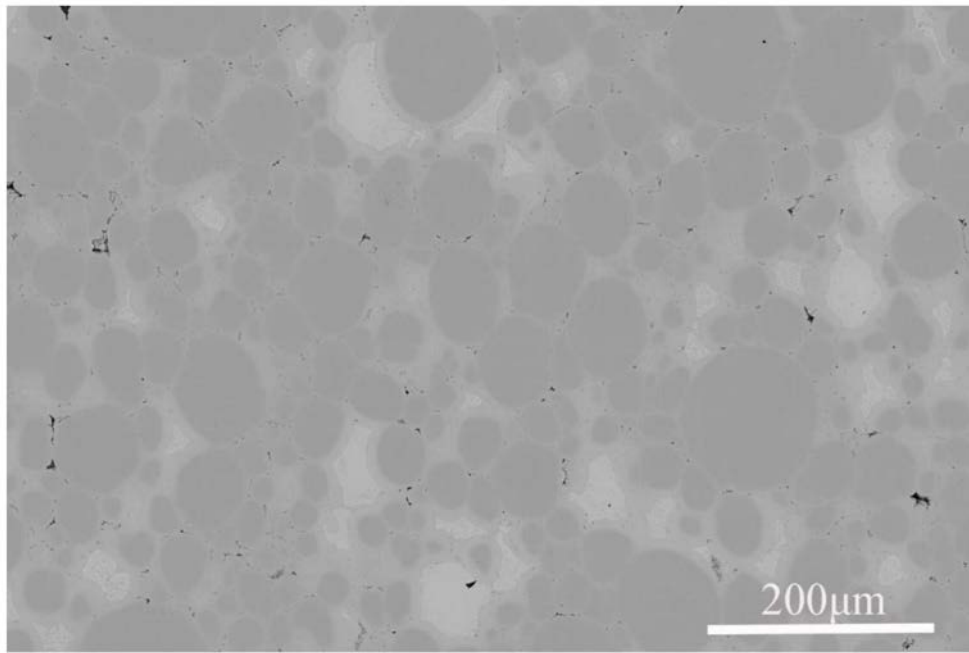


图7

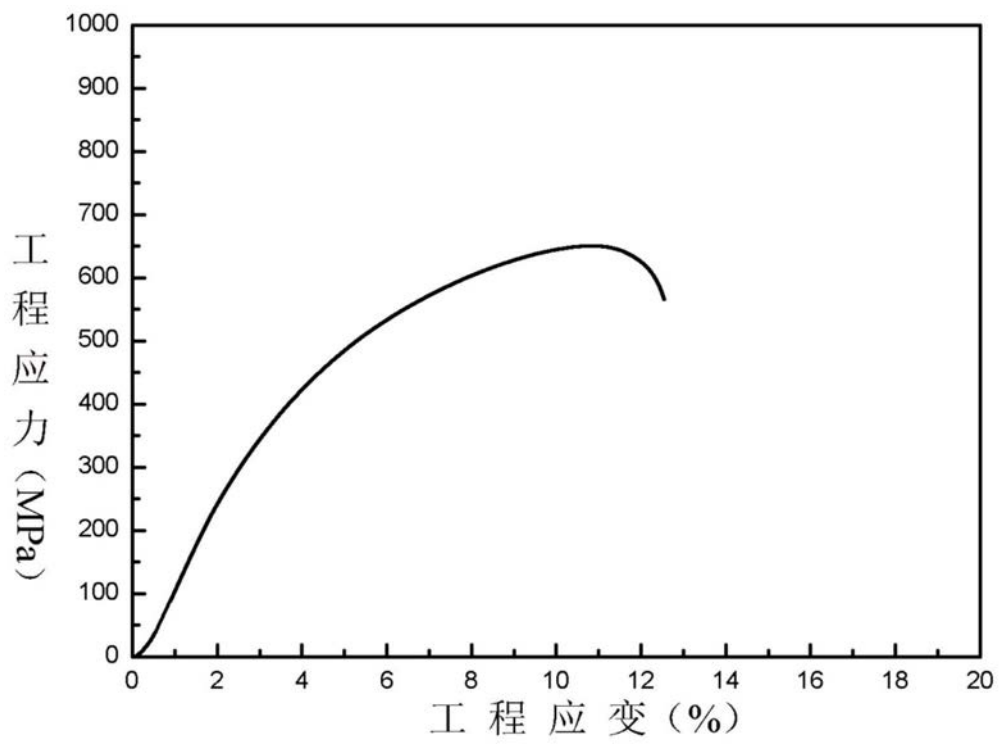


图8

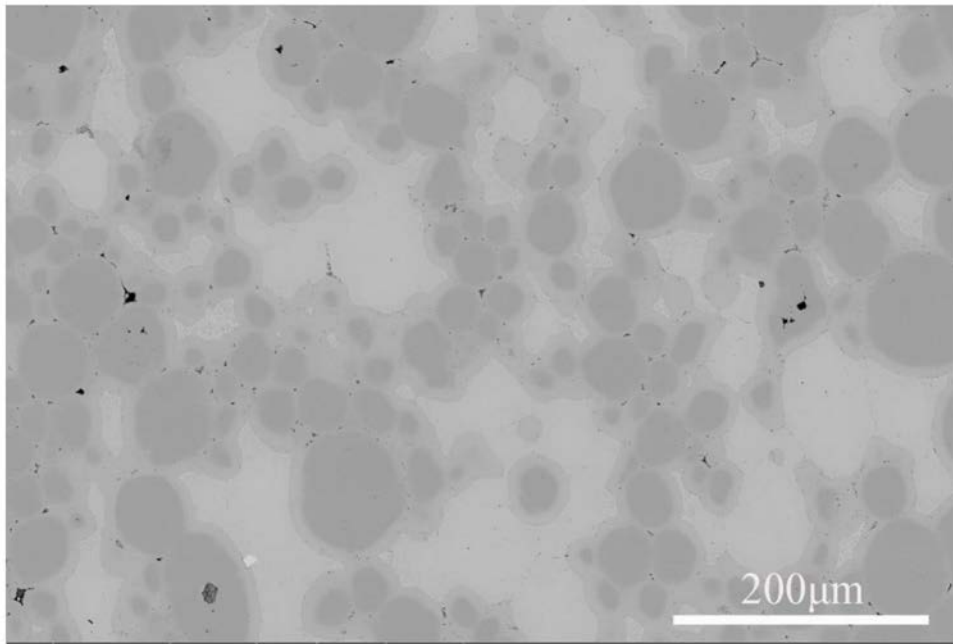


图9

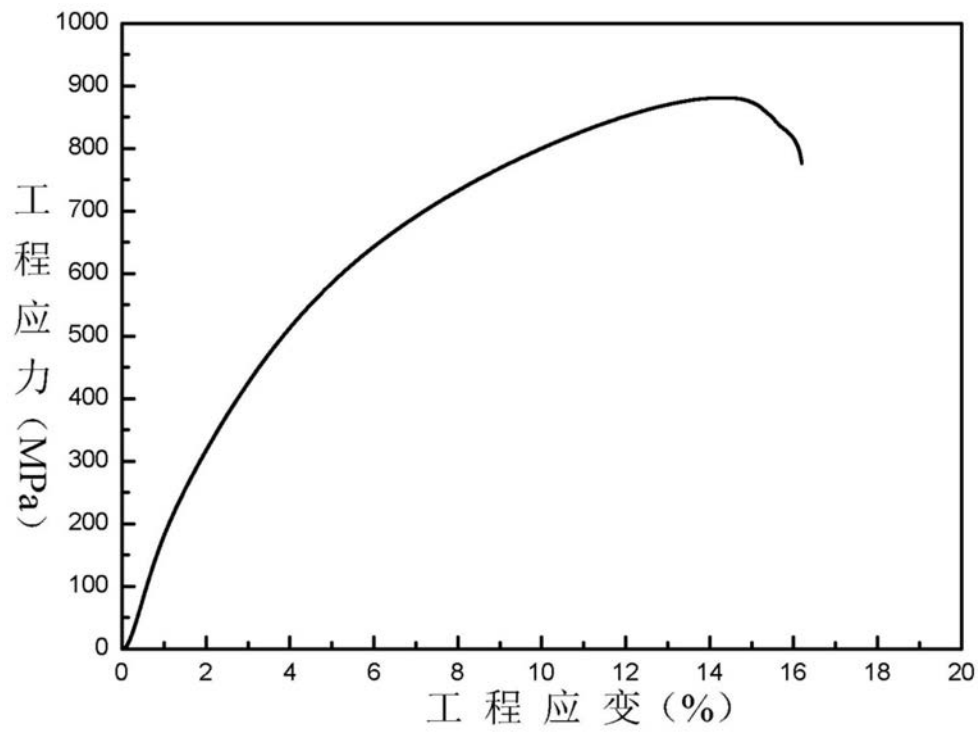


图10

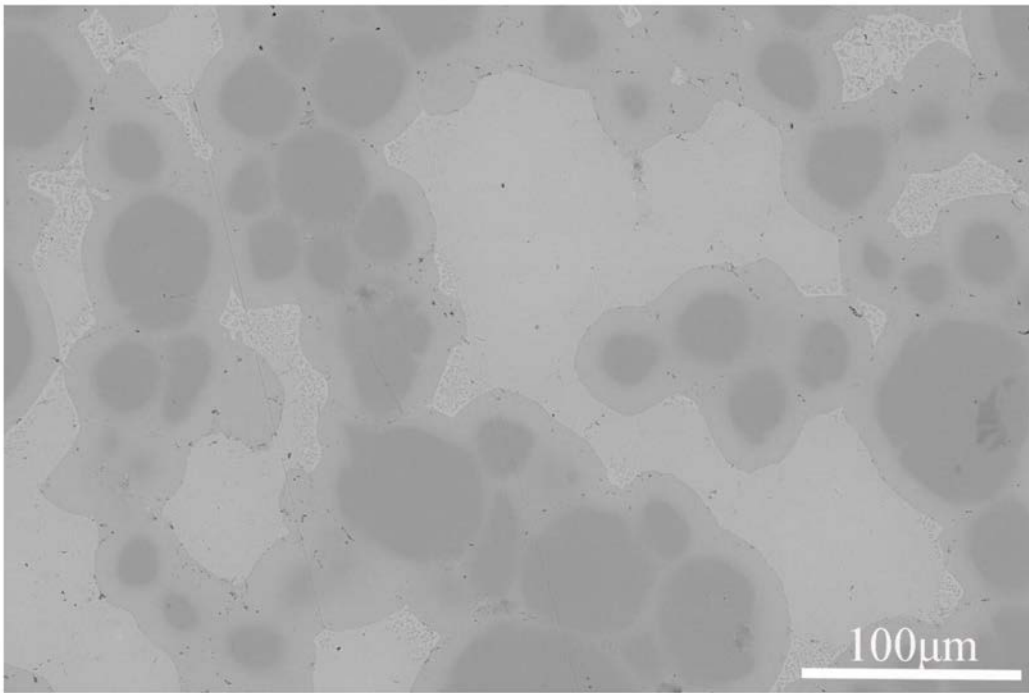


图11

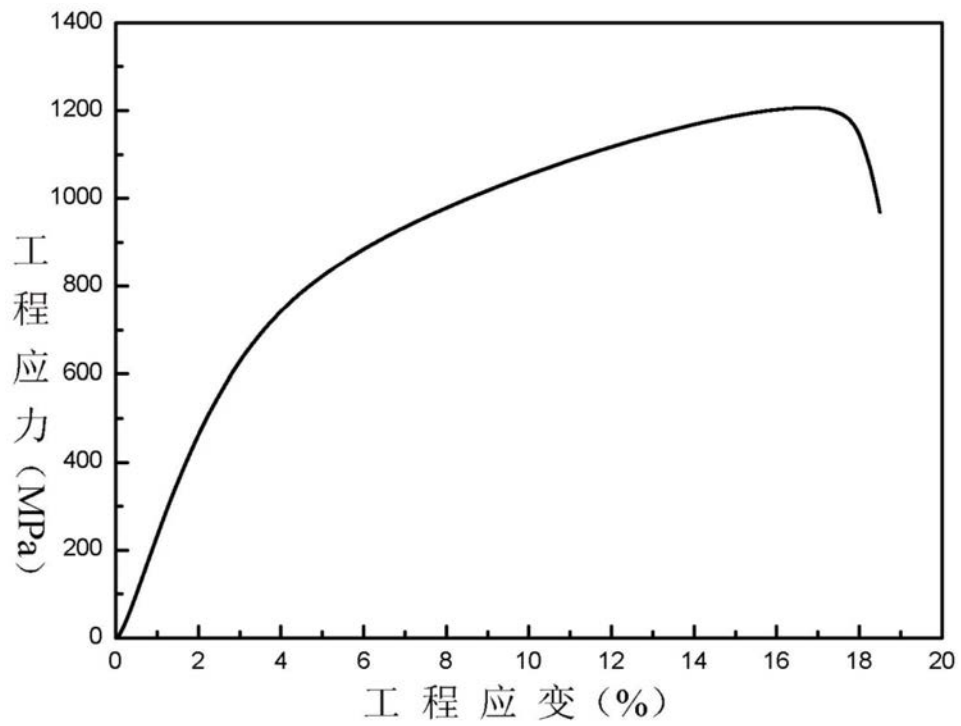


图12