

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155283 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/58 (2006.01) **C04B 35/645** (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/076727

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 1 日 (01.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910080151.5 2019 年 1 月 28 日 (28.01.2019) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

(72) 发明人: 龙莹 (LONG, Ying); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 车锦涛 (CHE, Jintao); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 黄路江 (HUANG,

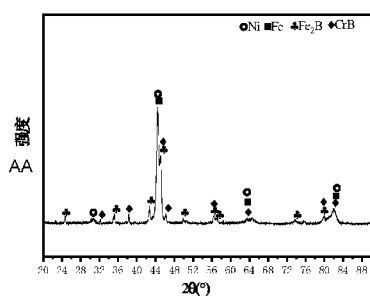
Lujiang); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 林华泰 (LIN, Huatay); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910 郑勇, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: HIGH-ENTROPY ALLOY BORIDE CERAMIC, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种高熵合金硼化物陶瓷及其制备方法和应用



AA Strength

图 2

(57) Abstract: A high-entropy alloy boride ceramic and a preparation method therefor. The molecular formula of the high-entropy alloy boride ceramic is $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$, wherein $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$. The high-entropy alloy boride is prepared by the following steps: carrying out ball milling on Al, Fe, Ni, Co, Cr, and B to prepare $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ powder; then carrying out spark plasma sintering at a heating rate of 50-200 °C/min, a temperature of 800-1500 °C, and a constant pressure of 10-50 Mpa; carrying out furnace cooling. The $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ high-entropy alloy boride powder prepared by the method is approximately spherical and is small in particle size, the ceramic main phase is an FCC solid solution in which Fe and Cr metal borides are dispersed, and high density, high hardness and wear resistance are achieved.

(57) 摘要: 一种高熵合金硼化物陶瓷及其制备方法。所述高熵合金硼化物陶瓷的分子式为 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$, 其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, 所述高熵合金硼化物是将 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 经球磨制得 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ 粉体; 再通过放电等离子烧结, 以加热速率 50 ~ 200 °C/min、在 800 ~ 1500 °C、恒定压力 10 ~ 50 Mpa 下烧结, 随炉冷却制得。该方法制备的 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ 高熵合金硼化物粉末为类球形且粒径小, 该陶瓷主相为 FCC 固溶体中弥散分布着 Fe、Cr 金属硼化物, 具有高致密度、较高的硬度和耐磨性能。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种高熵合金硼化物陶瓷及其制备方法和应用

技术领域

本发明属硼化物陶瓷材料技术领域，更具体地，涉及一种高熵合金硼化物陶瓷 ($\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 及其制备方法和应用。

背景技术

上世纪末，提出高熵系列材料的概念，即由 5 种及以上元素组成，每种元素的原子百分比介于 5%–35% 之间，结构简单，多为 BCC 相、FCC 相或 BCC+FCC 双相结构。合金组元高度无序，组织简单，多为 BCC、FCC 或 BCC+FCC 双相结构，高熵效应有效抑制了金属间化合物的产生。

近年来，高熵系材料因为其具有高强度、高硬度、耐磨、耐腐蚀和耐高温软化等特性而受到国内外学者的广泛研究。已报道的高熵材料文献主要是采用真空熔炼和铸造的方法制备，制备的块体尺寸较小，而且因为使用到材料如镍、钴、铬等比较昂贵，使得制备的材料成本高。自 2004 年 Cantor 等首先报道了具有单一结构 FeCrNiCoMn 合金以来，该合金已受到广泛关注。FeCrNiCoMn 合金具有简单的 fcc 固溶体结构，且在 1100 °C 下保温 6 h 后仍能稳定存在。该合金同时还具有非常好的锻造特性以及低温屈服强度。尽管该合金具有这些优异的性能，但该合金以 fcc 结构固溶体为主，硬度较低，这大大限制了其作为表面材料使用的寿命和范围。

目前，高熵系列材料主要采用电弧熔炼法制备，为了使各元素分布均匀，合金锭需要重复多次熔炼，工序复杂，较难制备大尺寸复杂形状的样件。受电弧熔炼水冷铜坩埚冷却的影响，铸锭易产生枝晶偏析、成分偏析和形成粗大的枝晶与柱状晶组织。粉末冶金法和表面涂层技术为该类合金的研究提供了新的发展方向，粉末冶金法可有效避免成分偏析并能细化晶粒，制备的合金具有良好的组织和成分均匀性；

机械合金化法能有效克服真空电弧熔炼法的问题，可制备良好化学均质性，细小晶粒甚至纳米晶高熵合金，还可制备陶瓷高熵合金复合材料。机械合金法不足之处在于球磨过程，球磨介质，球罐内气氛，过程控制剂可能会污染原料。因此，在制备高熵合金粉末以及烧结过程中，需严格控制和减少对粉末的污染，球磨引起加工硬化和非晶晶化，使得球磨后的合金粉末硬度显著增加。

硼是金属材料中重要的合金元素，硼作为固溶原子往往可极大的提高固溶体

的硬度和耐磨性能。研究表明在合金中引入硼元素会生成金属硼化物硬质第二相，从而可以显著提升合金的力学性能。已有有关含硼合金块体研究结果显示硼在高熵合金中主要以固溶体和硼化物析出相形式存在。现将 AlFeNiCoCr 高熵合金中添加硼元素，利用机械化学法将硼元素固溶于合金元素之间，通过高能球磨强化高熵合金的晶格畸化效应，重点增加 B 元素及其他元素的固溶度，再经放电等离子烧结、热压烧结、气压烧结制备高熵合金块体，减少金属间化合物的析出，并通过改变硼元素含量，以此强化 AlFeNiCoCrB_x 高熵合金硼化物块体硬度并提高耐磨性。

发明内容

为了解决上述现有技术存在的不足和缺点，本发明提供一种 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 高熵合金硼化物陶瓷。该陶瓷具有较高硬度和良好耐磨性能。

本发明的另一目的在于提供上述 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ 高熵合金硼化物陶瓷的制备方法。通过机械化学法和放电等离子烧结得到微观组织为 FCC 固溶体基体中弥散分布着金属硼化物的高熵材料，并通过改变 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ 高熵合金中 B 元素、Al 元素的摩尔百分比，以调节 FCC 固溶体相和金属硼化物相的体积分数，得到具有较高硬度和良好耐磨性能的高熵硼化物陶瓷。

本发明再一目的在于提供上述高熵合金硼化物陶瓷的应用。

本发明的目的通过下述技术方案来实现：

一种高熵合金硼化物陶瓷，所述高熵合金硼化物陶瓷的分子式为 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ ，所述高熵合金硼化物是采用机械化学法将 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 经球磨制得 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ 粉体；再在恒定压力 10~50Mpa 下，以加热速率 50~200℃/min，在 800~1500℃下烧结（烧结方式可以采用放电等离子烧结、热压烧结或是气压烧结），最后随炉冷却制得。

优选地，所述 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 粉末的纯度均为 99.95~99.99wt.%。

所述的高熵合金硼化物陶瓷的制备方法，包括以下具体步骤：

S1. 在充满氩气气氛下，将 Al、Fe、Ni、Co、Cr、B 粉末按照配比配料，混合均匀置于高能球磨机中进行球磨，经球磨后制得高熵合金硼化物粉末；

S2. 取出球磨后的粉末，干燥、过筛，得到固溶完成的高熵合金硼化物粉末；

S3. 将粉末放入放电等离子烧结模具中并进行预压，在 Ar 气氛保护下进行烧结，烧结工艺参数为：加热速率 50~200℃/min，烧结温度 800~1500℃并保温，恒定压力 10~50Mpa，最后随炉冷却，制得高熵合金硼化物陶瓷。

优选地，步骤 S1 中所述球磨的转速为 300~1425rpm，所述球料比为(2~20)：

1，所述球磨的时间为 5~200h。

优选地，步骤 S1 中所述高熵合金硼化物粉末的粒径为 5~45μm。

优选地，步骤 S3 中所述烧结的时间为 5~30min。

所述的高熵合金硼化物陶瓷在刀具领域中的应用。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

本发明利用机械化学法结合放电等离子烧结经（热压烧结或气压烧结）获得组织均匀、不易偏析、晶粒细小的高熵合金硼化物陶瓷，得到一种微观结构以 FCC 固溶体为基体，弥散分布着 Fe、Cr 的硼化物 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ 高熵合金硼化物，以此强化 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 高熵合金硼化物块体硬度并提高耐磨性。

附图说明

图 1A 和图 1B 为实施例 1 制备的 $Al_{1/3}(FeNiCoCr)_{1/3}B_{1/3}$ 高熵合金硼化物粉末在不同放大倍数下的 SEM 照片。

图 2 为实施例 1 制备的 $Al_{1/3}(FeNiCoCr)_{1/3}B_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。

图 3 为实施例 1 制备的 $Al_{1/3}(FeNiCoCr)_{1/3}B_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的 SEM 照片。

图 4 为实施例 1 制备的 $Al_{1/3}(FeNiCoCr)_{1/3}B_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的金相显微镜照片。

图 5 为实施例 1 制备的 $Al_{1/3}(FeNiCoCr)_{1/3}B_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的在维氏硬度计 10Kg 载荷下压痕的 SEM 照片。

图 6 为实施例 1 制备的 $Al_{1/3}(FeNiCoCr)_{1/3}B_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的在载荷 5N、摩擦磨损距离为 200m 时磨痕的 SEM 照片。

图 7 为实施例 2 制备的 $Al_{0.2}(FeNiCoCr)_{0.6}B_{0.2}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。

图 8 为实施例 2 制备的 $Al_{0.2}(FeNiCoCr)_{0.6}B_{0.2}$ 高熵合金硼化物块体的在载荷 5N、摩擦磨损距离为 200m 时磨痕的 SEM 照片。

图 9 为实施例 3 制备的 $\text{Al}_{0.25}(\text{FeNiCoCr})_{0.25}\text{B}_{0.25}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。

图 10 为实施例 4 制备的 $\text{Al}_{0.5}(\text{FeNiCoCr})_{0.5}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。

图 11 为实施例 4 制备的 $\text{Al}_{0.5}(\text{FeNiCoCr})_{0.5}$ 高熵合金硼化物块体的 SEM 照片。

图 12 为实施例 1-4 制备的 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ 高熵合金硼化物块体在不同载荷下硬度变化曲线。

图 13 为实施例 4 制备的 $\text{Al}_{0.5}(\text{FeNiCoCr})_{0.5}$ 高熵合金硼化物块体的在载荷 5N、摩擦磨损距离为 200m 时磨痕的 SEM 照片。

具体实施方式

下面结合具体实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

本发明实施例中粉体制备过程全程氩气保护,采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机进行粉末合成。所用的碳化钨磨球一共六个,尺寸为 11.20mm,球与混合粉末的质量之比为 4:1。

实施例 1

一种 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ ($x=1/3$, $y=1/3$) 高熵合金硼化物粉末,高熵合金硼化物粉末由 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 元素组成,各元素含量摩尔比为 $\text{Al}:\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Cr}:\text{B}=1:1:1:1:1:1$ 。放入球磨罐后按球磨设计工艺参数进行球磨 200h,球磨后粉末。

其次将球磨后的高熵合金硼化物粉末放入放电等离子烧结模具中进行烧结,烧结工艺参数为:加热速率 $100^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度 1100°C ,保温时间 10min,恒定压力 30Mpa,制得 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 陶瓷。

图 1 为实施例 1 制备的 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 高熵合金硼化物粉末在不同放大倍数下的 SEM 照片。其中,1A 为放大 500 倍,1B 为放大 4000 倍。由图 1 可知,球磨后粉末的颗粒形貌为粒度均匀的球形或近似球形,粒度范围 $5\sim 45\mu\text{m}$ 。图 2 为实施例 1 制备的 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。由图 2 可知,生成了有硼化物。图 3 为本实施例制备的 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 高熵

合金硼化物块体的 SEM 照片。其中，(a) 为 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 断面 SEM 图，(b) 为 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 腐蚀面 SEM 图，腐蚀液配置摩尔比为 $\text{HCl}:\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$ ，由图 3 可知，网状结构区富集 Fe、Cr、B 形成硼化物。图 5 为实施例 1 制备的 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的在维氏硬度计 10Kg 载荷下压痕的 SEM 照片。图 6 为实施例 1 制备的 $\text{Al}_{1/3}(\text{FeNiCoCr})_{1/3}\text{B}_{1/3}$ 高熵合金硼化物块体的在载荷 5N、摩擦磨损距离为 200m 时磨痕的 SEM 照片。20Kg 载荷下维氏硬度为 1195.2Hv；压痕法测得断裂韧性为 $4.42\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

实施例 2

一种 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ ($x=1/5$, $y=2/5$) 高熵合金硼化物粉末，高熵合金粉末由 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 组成，各元素含量摩尔比为 $\text{Al}:\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Cr}:\text{B}=1:1:1:1:1:0.5$ 。放入球磨罐后按球磨设计工艺参数进行球磨 60h，颗粒形貌为粒度均匀的球形或近似球形，粒径范围 $5\sim 45\mu\text{m}$ 。

其次将球磨后的高熵合金硼化物粉末放入放电等离子烧结模具中进行烧结，烧结工艺参数为：加热速率 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度 1100°C ，保温时间 10min，恒定压力 30Mpa，制得 $\text{Al}_{0.2}(\text{FeNiCoCr})_{0.6}\text{B}_{0.2}$ 陶瓷。

图 7 为实施例 2 制备的 $\text{Al}_{0.2}(\text{FeNiCoCr})_{0.6}\text{B}_{0.2}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。如图 7 可知，硼化物生成量少；图 8 为实施例 2 制备的 $\text{Al}_{0.2}(\text{FeNiCoCr})_{0.6}\text{B}_{0.2}$ 高熵合金硼化物块体的在载荷 5N、摩擦磨损距离为 200m 时磨痕的 SEM 照片。烧结后块体在 20Kg 载荷下维氏硬度为 804.1Hv；压痕法测得断裂韧性为 $5.13\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

实施例 3

一种 $\text{Al}_y(\text{FeNiCoCr})_{1-x-y}\text{B}_x$ ($x=1/2$, $y=1/4$) 高熵合金硼化物粉末，高熵合金硼化物粉末由 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 组成，各元素含量摩尔比为 $\text{Al}:\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Cr}:\text{B}=1:1:1:1:1:2$ 。放入球磨罐后按球磨设计工艺参数进行球磨 60h，颗粒形貌为粒度均匀的球形或近似球形，粒径范围 $5\sim 45\mu\text{m}$ 。

其次将球磨后的高熵合金硼化物粉末放入放电等离子烧结模具中进行烧结，烧结工艺参数为：加热速率 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度 1100°C ，保温时间 10min，恒定压力 30Mpa，制得 $\text{Al}_{0.25}(\text{FeNiCoCr})_{0.25}\text{B}_{0.25}$ 陶瓷。图 9 为实施例 3 制备的 $\text{Al}_{0.25}(\text{FeNiCoCr})_{0.25}\text{B}_{0.25}$ 高熵合金硼化物块体的 XRD 图。如图 9 可知，硼化物生

本发明属硼化物陶瓷材料技术领域,公开了一种高熵合金硼化物陶瓷及其制备方法。所述高熵合金硼化物陶瓷的分子式为 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$, 其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, 所述高熵合金硼化物是将 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 经球磨制得 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ 粉体; 再通过放电等离子烧结加热速率 $50 \sim 200^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 $800 \sim 1500^\circ\text{C}$, 恒定压力 $10 \sim 50\text{Mpa}$ 下烧结, 随炉冷却制得。本发明制备的 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ 高熵合金硼化物粉末为类球形且粒径小, 该陶瓷主相为 FCC 固溶体中弥散分布着 Fe、Cr 金属硼化物, 具有高致密度、较高的硬度和耐磨性能。

权 利 要 求 书

1. 一种高熵合金硼化物陶瓷，其特征在于，所述高熵合金硼化物陶瓷的分子式为 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，所述高熵合金硼化物是采用机械化学法将 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 经球磨制得 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ 粉体；将上述粉体在 Ar 气气氛保护下，恒定压力 10~50Mpa，以加热速率 50~200℃/min，在 800~1500℃ 下烧结，最后随炉冷却制得。

2. 根据权利要求 1 所述的高熵合金硼化物陶瓷，其特征在于，所述 Al、Fe、Ni、Co、Cr 和 B 粉末的纯度均为 99.95~99.99wt.%。

3. 根据权利要求 1 所述的高熵合金硼化物陶瓷，其特征在于，所述 $Al_y(FeNiCoCr)_{1-x-y}B_x$ 粉体的粒径为 5~45μm。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的高熵合金硼化物陶瓷的制备方法，其特征在于，包括以下具体步骤：

S1. 在充满氩气气氛下，将 Al、Fe、Ni、Co、Cr、B 粉末按照配比配料，混合均匀置于高能球磨机中进行球磨，经球磨后制得高熵合金硼化物粉末；

S2. 取出球磨后的粉末，干燥、过筛，得到固溶完成的高熵合金硼化物粉末；

S3. 将粉末放入放电等离子烧结模具中并进行预压，在 Ar 气气氛保护下，恒定压力 10~50Mpa，以速率 50~200℃/min 升温至 800~1500℃ 并保温，最后随炉冷却，制得高熵合金硼化物陶瓷。

5. 根据权利要求 4 所述的高熵合金硼化物陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中所述球磨的转速为 300~1425rpm，所述球料比为 (2~20): 1，所述球磨的时间为 5~200h。

6. 根据权利要求 4 所述的高熵合金硼化物陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中所述高熵合金硼化物粉末的粒径为 5~45μm。

7. 根据权利要求 4 所述的高熵合金硼化物陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤 S3 中所述烧结的时间为 5~30min。

8. 权利要求 1-3 任一项所述的高熵合金硼化物陶瓷在刀具领域中的应用。

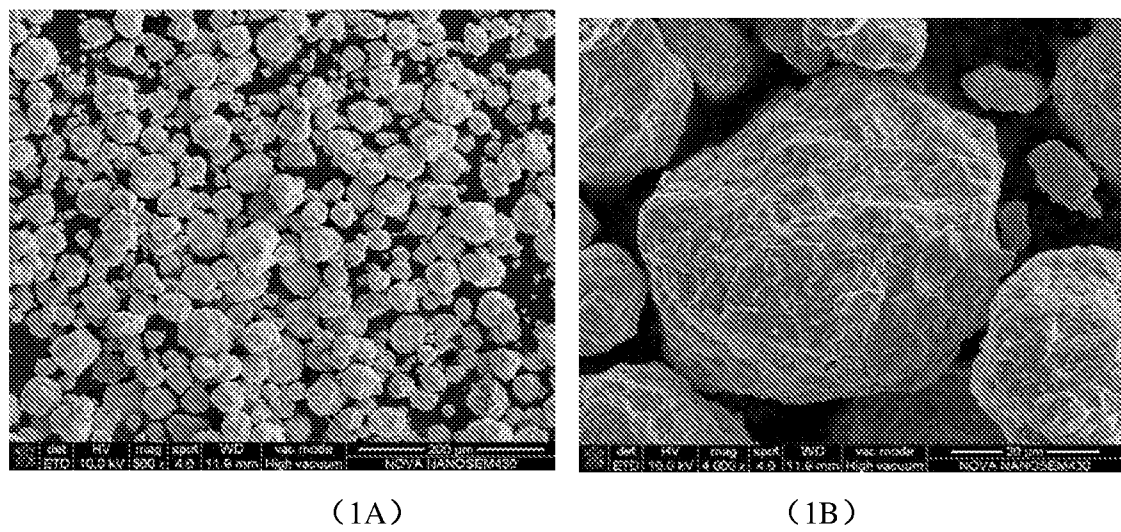


图 1

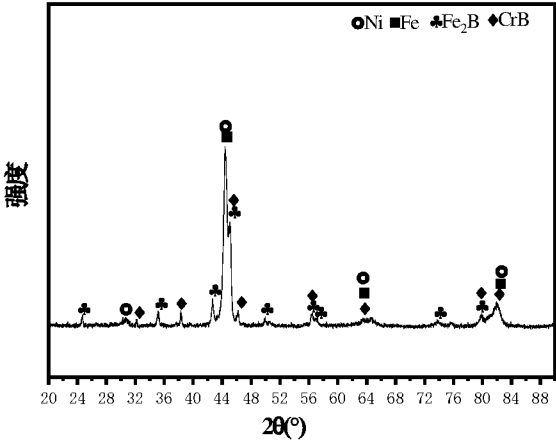


图 2

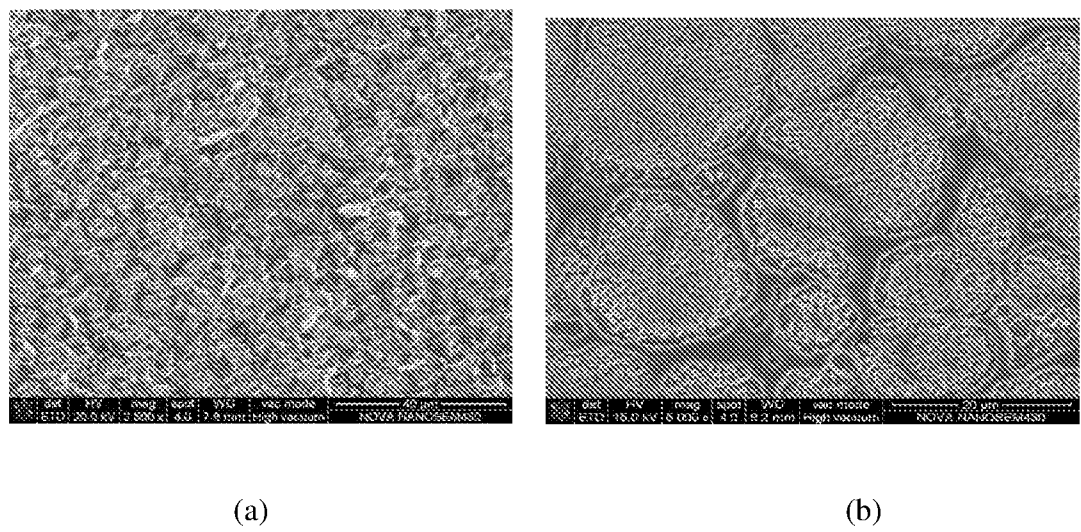


图 3

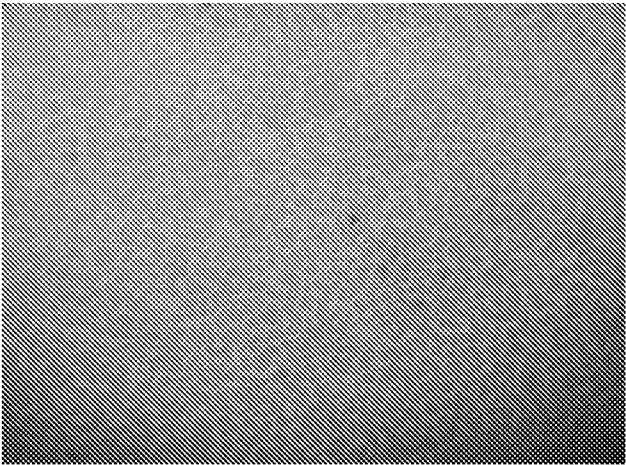


图 4

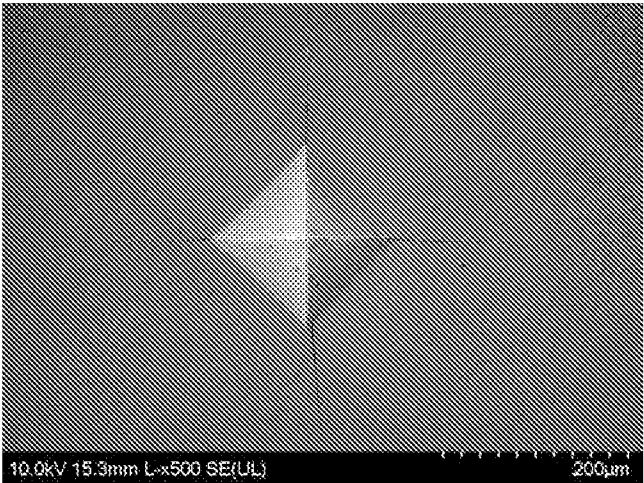


图 5

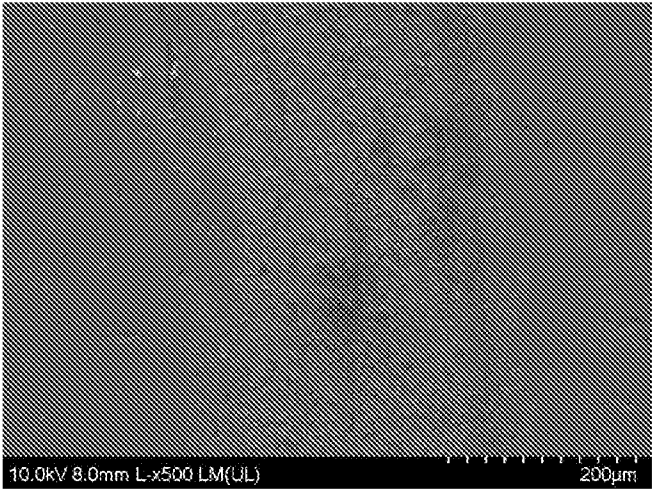


图 6

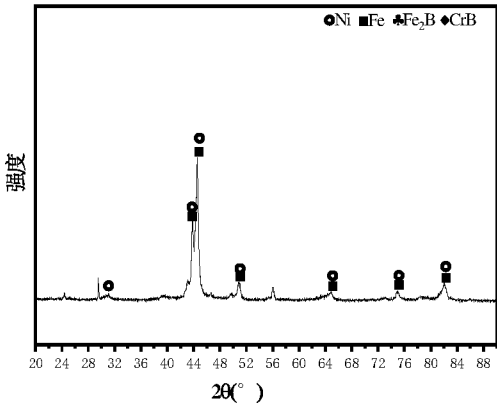


图 7

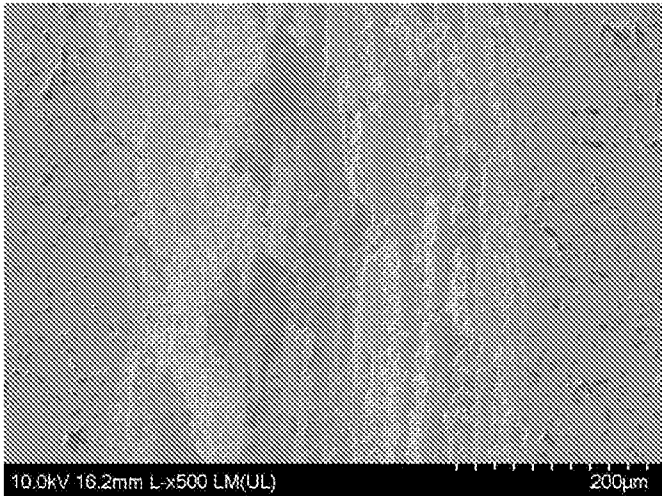


图 8

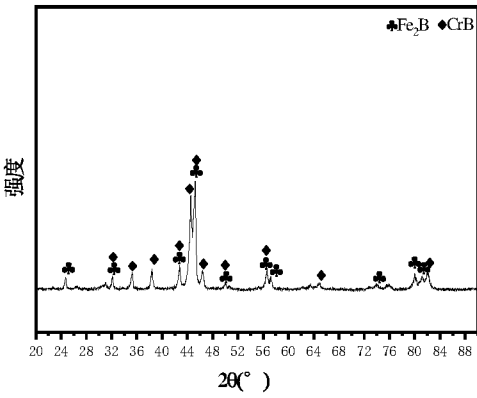


图 9

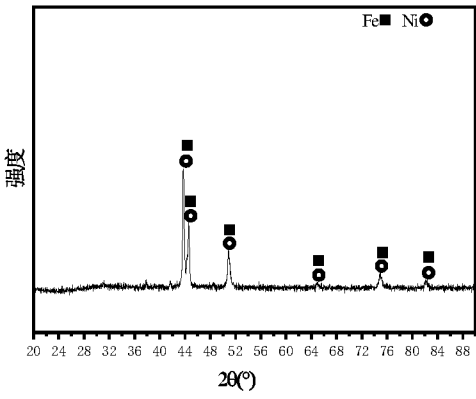


图 10

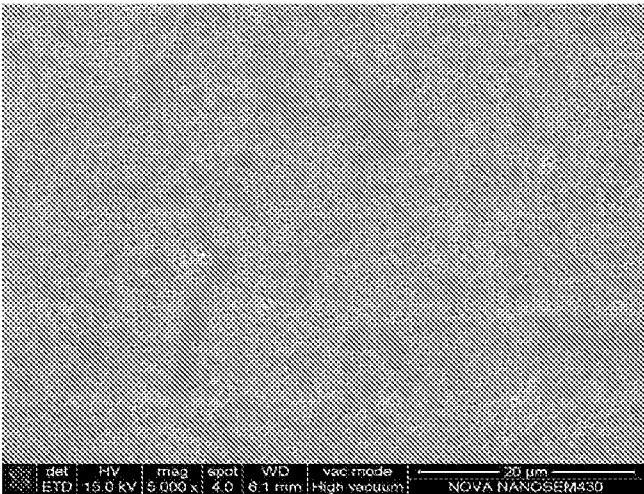


图 11

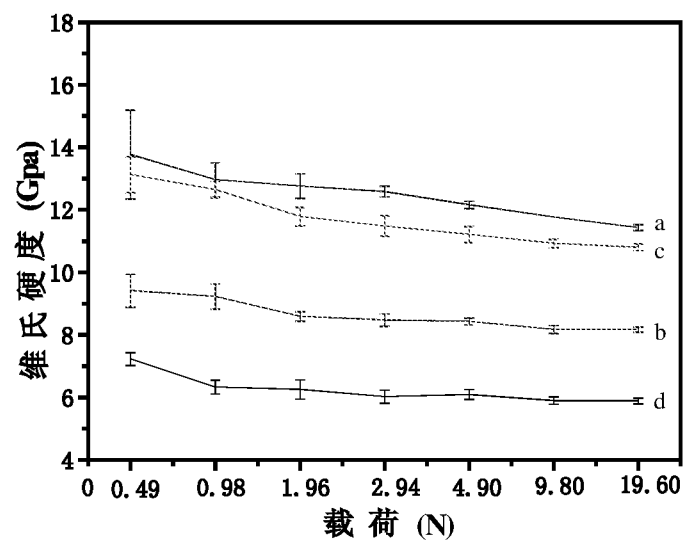


图 12

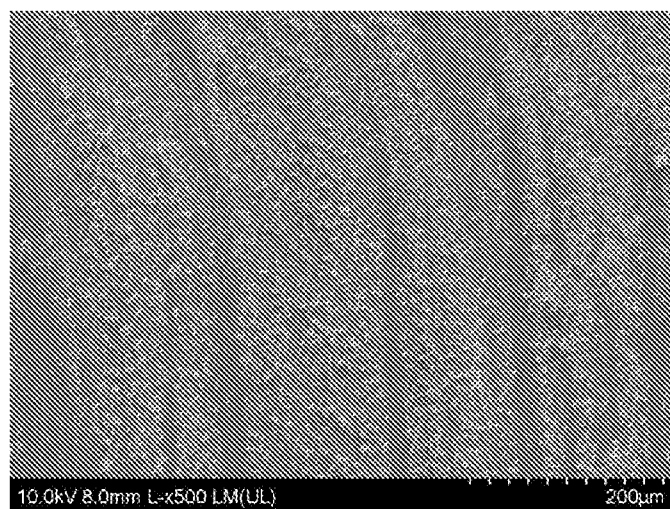


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/076727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/58(2006.01)i; C04B 35/65(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, SIPOABS, DWPI, CNKI: 硼, 高熵合金, 球磨, 研磨, 压力, 加热, 烧结, 粉末, boron, high w entropy w alloy, ball w grind+, pressure, heat+, sinter+, powder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107130125 A (LANZHOU INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 September 2017 (2017-09-05) description, paragraphs 6-28, and figures 1-6	1-8
Y	陈秋实 (CHEN, Qiushi). "硼元素和铁元素对AlCoCrFeNi基高熵合金的改性研究 (Study on the Modification of AlCoCrFeNi-Based High Entropy Alloys by B and Fe Element)" 大连理工大学硕士学位论文 (Master's Dissertation of Dalian University of Technology), 31 March 2016 (2016-03-31), pages 18-25	1-8
A	CN 109234690 A (XI'AN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 18 January 2019 (2019-01-18) entire document	1-8
A	CN 109207830 A (YANSHAN UNIVERSITY) 15 January 2019 (2019-01-15) entire document	1-8
A	CN 109082553 A (YANSHAN UNIVERSITY) 25 December 2018 (2018-12-25) entire document	1-8
A	CN 104451351 A (ANHUI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25 March 2015 (2015-03-25) entire document	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2019

Date of mailing of the international search report

10 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/076727**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101386928 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 March 2009 (2009-03-18) entire document	1-8
A	EP 3392359 A1 (HITACHI METALS LTD.) 24 October 2018 (2018-10-24) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/076727

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107130125	A	05 September 2017	None			
CN	109234690	A	18 January 2019	None			
CN	109207830	A	15 January 2019	None			
CN	109082553	A	25 December 2018	None			
CN	104451351	A	25 March 2015	CN	104451351	B	24 August 2016
EP	3392359	A1	24 October 2018	US	2018363104	A1	20 December 2018
				SG	11201804917Q	A	30 July 2018
				WO	2017098848	A1	15 June 2017
				EP	3392359	A4	17 July 2019
				JP	6493561	B2	03 April 2019
				CN	108431262	A	21 August 2018
				JP	WO2017098848	A1	08 November 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/076727

A. 主题的分类 C04B 35/58(2006.01)i; C04B 35/65(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, SIPOABS, DWPI, CNKI: 硼, 高熵合金, 球磨, 研磨, 压力, 加热, 烧结, 粉末, boron, high w entropy w alloy, ball w grind+, pressure, heat+, sinter+, powder																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107130125 A (中国科学院兰州化学物理研究所) 2017年 9月 5日 (2017 - 09 - 05) 说明书第6-28段, 附图1-6</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>陈秋实. “硼元素和铁元素对AlCoCrFeNi基高熵合金的改性研究” 大连理工大学硕士学位论文, 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31), 第18-25页</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109234690 A (西安工业大学) 2019年 1月 18日 (2019 - 01 - 18) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109207830 A (燕山大学) 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109082553 A (燕山大学) 2018年 12月 25日 (2018 - 12 - 25) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104451351 A (安徽工业大学) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101386928 A (昆明理工大学) 2009年 3月 18日 (2009 - 03 - 18) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 107130125 A (中国科学院兰州化学物理研究所) 2017年 9月 5日 (2017 - 09 - 05) 说明书第6-28段, 附图1-6	1-8	Y	陈秋实. “硼元素和铁元素对AlCoCrFeNi基高熵合金的改性研究” 大连理工大学硕士学位论文, 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31), 第18-25页	1-8	A	CN 109234690 A (西安工业大学) 2019年 1月 18日 (2019 - 01 - 18) 全文	1-8	A	CN 109207830 A (燕山大学) 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15) 全文	1-8	A	CN 109082553 A (燕山大学) 2018年 12月 25日 (2018 - 12 - 25) 全文	1-8	A	CN 104451351 A (安徽工业大学) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-8	A	CN 101386928 A (昆明理工大学) 2009年 3月 18日 (2009 - 03 - 18) 全文	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 107130125 A (中国科学院兰州化学物理研究所) 2017年 9月 5日 (2017 - 09 - 05) 说明书第6-28段, 附图1-6	1-8																								
Y	陈秋实. “硼元素和铁元素对AlCoCrFeNi基高熵合金的改性研究” 大连理工大学硕士学位论文, 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31), 第18-25页	1-8																								
A	CN 109234690 A (西安工业大学) 2019年 1月 18日 (2019 - 01 - 18) 全文	1-8																								
A	CN 109207830 A (燕山大学) 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15) 全文	1-8																								
A	CN 109082553 A (燕山大学) 2018年 12月 25日 (2018 - 12 - 25) 全文	1-8																								
A	CN 104451351 A (安徽工业大学) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-8																								
A	CN 101386928 A (昆明理工大学) 2009年 3月 18日 (2009 - 03 - 18) 全文	1-8																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2019年 8月 13日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 10日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李晓丽 电话号码 62085373																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	EP 3392359 A1 (HITACHI METALS LTD) 2018年 10月 24日 (2018 - 10 - 24) 全文	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/076727

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107130125	A	2017年 9月 5日	无	
CN	109234690	A	2019年 1月 18日	无	
CN	109207830	A	2019年 1月 15日	无	
CN	109082553	A	2018年 12月 25日	无	
CN	104451351	A	2015年 3月 25日	CN	104451351 B 2016年 8月 24日
EP	3392359	A1	2018年 10月 24日	US	2018363104 A1 2018年 12月 20日
				SG	11201804917Q A 2018年 7月 30日
				WO	2017098848 A1 2017年 6月 15日
				EP	3392359 A4 2019年 7月 17日
				JP	6493561 B2 2019年 4月 3日
				CN	108431262 A 2018年 8月 21日
				JP	W02017098848 A1 2018年 11月 8日