



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111004953 A

(43)申请公布日 2020.04.14

(21)申请号 201911401592.7

(22)申请日 2019.12.30

(71)申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27号

(72)发明人 尹付成 谢小龙 尹冰冰

欧阳雪枚 任可柱 高志栋

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 董大媛

(51) Int. Cl.

C22C 29/04(2006.01)

C22C 1/05(2006.01)

C22C 1/10(2006.01)

B22F 3/105(2006.01)

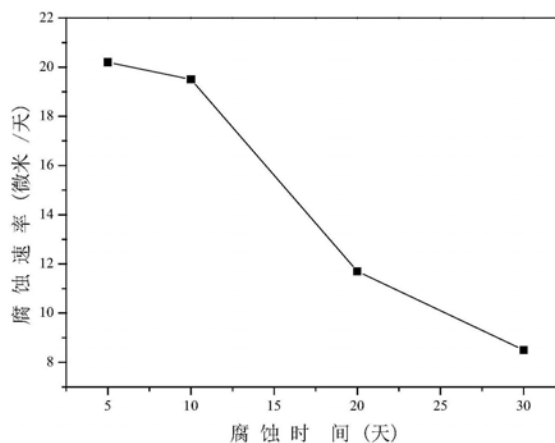
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料及其制备方法和应用,涉及金属材料腐蚀与防护技术领域。本发明提供的金属陶瓷材料的化学组成为 $Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})-Al_{0.25}FeNiCoCr$;制备所述金属陶瓷材料的原料包括 $Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})$ 和 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金;所述 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金在金属陶瓷材料中的质量百分含量为8~30%;所述金属陶瓷材料的显微维氏硬度为779.4~1237.1HV_{0.2}。本发明提供的金属陶瓷材料具有优异的耐熔融铝腐蚀性能和良好的硬度及韧性,可应用在铝工业。本发明提供了所述金属陶瓷材料的制备方法,过程简单,利于规模化生产。



1. 一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料,其特征在于,具有式I所示化学组成: $Ti(Co_{0.3}, No_{0.7})-Al_{0.25}FeNiCoCr$ 式I;

制备所述金属陶瓷材料的原料包括 $Ti(Co_{0.3}, No_{0.7})$ 和 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金,所述 $Ti(Co_{0.3}, No_{0.7})$ 为硬质相, $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金为粘结相;所述 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金在金属陶瓷材料中的质量百分含量为8~30%;

所述金属陶瓷材料的显微维氏硬度在779.4~1237.1HV_{0.2}。

2. 权利要求1所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金粉末与 $Ti(Co_{0.3}, No_{0.7})$ 粉末进行球磨混合,得到混合粉末;所述 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金粉末在混合粉末中的质量百分含量为8~30%;

(2) 将所述混合粉末依次进行真空干燥和放电等离子烧结,得到所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述 $Al_{0.25}FeNiCoCr$ 高熵合金粉末的粒度为2~38 μm ,所述 $Ti(Co_{0.3}, No_{0.7})$ 粉末的粒度为0.5~2 μm 。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述球磨混合的球料比为3~10:1,球磨介质为无水乙醇。

5. 根据权利要求2或4所述的制备方法,其特征在于,所述球磨混合的转速为150~300r/min,时间为2~5小时。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述真空干燥具体为:

(a) 将所述混合粉末在80~110 $^{\circ}C$ 、-0.1MPa的真空环境下干燥8~24小时,得到第一干燥粉末;

(b) 将所述第一干燥粉末与聚乙二醇混合,在80~110 $^{\circ}C$ 、-0.1MPa的真空环境下继续干燥8~24小时,得到烧结前体。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述聚乙二醇为第一干燥粉末质量的1~3%。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述放电等离子烧结的压力为50~80MPa。

9. 根据权利要求2或8所述的制备方法,其特征在于,所述放电等离子烧结的升温程序为:以150~200 $^{\circ}C/min$ 的升温速率从室温升温到第一中间温度;然后以30~50 $^{\circ}C/min$ 的升温速率从第一中间温度升温到第二中间温度,保温4~7min;最后随炉冷却至室温;所述第一中间温度为950~1050 $^{\circ}C$;所述第二中间温度为1200~1400 $^{\circ}C$ 。

10. 权利要求1所述的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料或由权利要求2~9任意一项所述制备方法制备得到的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料在铝工业中的应用。

一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料腐蚀与防护技术领域,特别涉及一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 铝合金具有高比强度、轻量化、低成本等优点,广泛应用于交通、电子、能源等领域。然而,熔融铝化学性质活泼、温度高(700℃),具有非常强的腐蚀性,在铸造、压铸以及热浸镀铝等铝工业中导致与之直接接触的材料因腐蚀而失效。因此,如何提高材料在熔融铝中的使用寿命是一个急需解决的难题。

[0003] 目前,耐熔融铝腐蚀的材料主要有铁基合金、钴基合金、金属间化合物、难熔金属、陶瓷、金属陶瓷/陶瓷复合材料等。其中,铁基合金和钴基合金的耐熔融铝腐蚀性能较差;金属间化合物和陶瓷的脆性大,容易萌生裂纹,使得耐熔融铝腐蚀性能急剧下降;难熔金属的价格贵,而且加工难度大,限制了其在铝工业中的应用;金属陶瓷结合了金属和陶瓷各自的优点,常用的是WC/Co金属陶瓷,虽然WC/Co金属陶瓷的耐腐蚀性能有所提高,但是在熔融铝中依然不能表现出令人满意的耐腐蚀效果。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料及其制备方法和应用。本发明提供的金属陶瓷材料以Ti(Co_{0.3},No_{0.7})为硬质相,Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金为粘结相,具有优异的耐熔融铝腐蚀性能。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料,具有式I所示化学组成:Ti(Co_{0.3},No_{0.7})-Al_{0.25}FeNiCoCr式I;

[0007] 制备所述金属陶瓷材料的原料包括Ti(Co_{0.3},No_{0.7})和Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金,所述Ti(Co_{0.3},No_{0.7})为硬质相,Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金为粘结相;所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金在金属陶瓷材料中的质量百分含量为8~30%;

[0008] 所述金属陶瓷材料的显微维氏硬度在779.4~1237.1HV_{0.2}。

[0009] 本发明提供了以上方案所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末与Ti(Co_{0.3},No_{0.7})粉末进行球磨混合,得到混合粉末;所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末在混合粉末中的质量百分含量为8~30%;

[0011] (2) 将所述混合粉末依次进行真空干燥和放电等离子烧结,得到所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料。

[0012] 优选地,所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末的粒度优选为2~38μm,所述Ti(Co_{0.3},No_{0.7})粉末的粒度优选为0.5~2μm。

[0013] 优选地,所述球磨混合的球料比为3~10:1,球磨介质为无水乙醇。

[0014] 优选地,所述球磨混合的转速为150~300r/min,时间为2~5小时。

[0015] 优选地,所述真空干燥具体为:

[0016] (a)将所述混合粉末在80~110℃、-0.1MPa的真空环境下干燥8~24小时,得到第一干燥粉末;

[0017] (b)将所述第一干燥粉末与聚乙二醇混合,在80~110℃、-0.1MPa的真空环境下继续干燥8~24小时,得到烧结前体。

[0018] 优选地,所述聚乙二醇为第一干燥粉末质量的1~3%。

[0019] 优选地,所述放电等离子烧结的压力为50~80MPa。

[0020] 优选地,所述放电等离子烧结的升温程序为:以150~200℃/min的升温速率从室温升温到第一中间温度;然后以30~50℃/min的升温速率从第一中间温度升温到第二中间温度,保温4~7min;最后随炉冷却至室温;所述第一中间温度为950~1050℃;所述第二中间温度为1200~1400℃。

[0021] 本发明还提供了以上方案所述的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料或由以上方案所述制备方法制备得到的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料在铝工业中的应用。

[0022] 本发明提供了一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料,具有式I所示化学组成:Ti(C_{0.3},N_{0.7})-Al_{0.25}FeNiCoCr式I,制备所述金属陶瓷材料的原料包括Ti(C_{0.3},N_{0.7})和Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金,所述Ti(C_{0.3},N_{0.7})为硬质相,Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金为粘结相;所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金在金属陶瓷材料中的质量百分含量为8~30%;所述金属陶瓷材料的显微维氏硬度在779.4~1237.1HV_{0.2}。本发明采用Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金作为粘结相,代替以往金属陶瓷材料采用Co、Cr、Ni等元素中一种或者两种金属作为粘结相,运用高熵合金的高强度、高硬度以及良好的韧性来强韧化碳氮化钛基金属陶瓷材料,使提供的金属陶瓷材料同时具有优异的耐熔融铝腐蚀性能和良好的硬度及韧性,可在铝工业中进行有效应用。

[0023] 实施例结果表明,本发明提供的金属陶瓷材料在700℃熔融铝中腐蚀30天后,腐蚀速率仅为8.5微米/天;本发明提供的金属陶瓷材料的显微维氏硬度在779.4~1237.1HV_{0.2}范围内。

[0024] 本发明还提供了所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备方法,过程简单,易于控制,有利于实现规模化生产。

附图说明

[0025] 图1是实施例2~4中球磨以后得到的混合粉末的扫描电镜图像,图1中(a)~(c)分别对应于实施例2、实施例3、实施例4中球磨以后得到的混合粉末的扫描电镜图像;

[0026] 图2为实施例2~4得到的金属陶瓷材料的扫描电镜图像,图2中(a)~(c)分别对应于实施例2、实施例3、实施例4得到的金属陶瓷材料的扫描电镜图像;

[0027] 图3为实施例3的金属陶瓷材料试样在700℃熔融铝中腐蚀5天、10天、20天、30天的扫描电镜图像,图3中(a)~(d)分别对应腐蚀5天、10天、20天、30天的扫描电镜图像;

[0028] 图4为实施例3的金属陶瓷材料试样在700℃熔融铝中的腐蚀速率随腐蚀时间的变化关系曲线。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料,具有式I所示化学组成:Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})-Al_{0.25}FeNiCoCr式I;

[0030] 制备所述金属陶瓷材料的原料包括Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})和Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金,所述Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})为硬质相,Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金为粘结相;所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金在金属陶瓷材料中的质量百分含量为8~30%;

[0031] 所述金属陶瓷材料的显微维氏硬度在779.4~1237.1HV_{0.2}。

[0032] 在本发明中,所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金在金属陶瓷材料中的质量百分含量优选为10~25%,更优选为12~20%;余量为Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})。

[0033] 在本发明中,所述Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金的制备方法优选包括以下步骤:

[0034] (A) 将质量百分比分别为2.9%、24.06%、25.35%、25.35%和22.34%的铝粉、铁粉、镍粉、钴粉和铬粉进行球磨混合,得到机械合金化的球磨料;

[0035] (B) 将所述球磨料在80~110℃、-0.1MPa的真空环境下干燥8~24小时,得到第一干燥粉末;

[0036] (C) 将所述第一干燥粉末与聚乙二醇混合,在80~110℃、-0.1MPa的真空环境下继续干燥8~24小时,得到第二干燥粉末;

[0037] (D) 将所述第二干燥粉末进行真空烧结,得到Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金。

[0038] 在本发明中,所述步骤(A)中铝粉、铁粉、镍粉、钴粉和铬粉的纯度均优选为99.9%,粒度独立的优选为2~5μm。在本发明中,所述球磨混合的球料比优选为(3~10):1,球磨介质优选为无水乙醇;所述球磨混合的转速优选为200~300r/min,时间优选为50~60h。在本发明中,所述球磨后得到的机械合金化的球磨料的粒度优选为2~10μm。

[0039] 在本发明中,所述步骤(B)中干燥的温度进一步优选为90~100℃,干燥的时间进一步优选为24小时;所述步骤(B)中的干燥是将球磨料中的球磨介质(无水乙醇)完全蒸干。

[0040] 在本发明中,所述步骤(C)中聚乙二醇优选为所述第一干燥粉末质量的1~3%,所述聚乙二醇作为成型剂,有利于后续的粉末烧结成型。

[0041] 在本发明中,所述步骤(D)中的真空烧结优选在真空烧结炉中进行;所述真空烧结的升温程序优选为:将真空烧结炉抽真空至 1×10^{-6} MPa,以2℃/min的速率从室温升温至100℃;再以4℃/min的速率从100℃升温至300℃,保温80min;然后以1℃/min的速率从300℃升温至420℃,保温80min;再以10℃/min的速率从420℃升温至1000℃,保温150min;最后随炉冷却至室温。

[0042] 真空烧结后,本发明还优选将所得烧结料依次进行研磨和筛分,得到Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末。在本发明中,所述研磨优选在研钵中进行;所述筛分优选采用400目筛进行筛分,所得Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末的粒度优选为2~38μm。在本发明中,真空烧结以后的Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末的物相是FCC固溶体。

[0043] 本发明采用Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金作为粘结相,运用高熵合金的高强度、高硬度以及良好的韧性来强韧化碳氮化钛基金属陶瓷材料,使提供的金属陶瓷材料同时具有优异的耐熔融铝腐蚀性能和良好的硬度及韧性。本发明提供的金属陶瓷材料在700℃熔融铝中腐蚀30天后,腐蚀速率仅为8.5微米/天;本发明提供的金属陶瓷材料的硬度在779.4~1237.1HV_{0.2}范围内。

[0044] 本发明提供了以上方案所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0045] (1) 将 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末与 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 粉末进行球磨混合,得到混合粉末;所述 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末在混合粉末中的质量百分含量为8~30%;

[0046] (2) 将所述混合粉末依次进行真空干燥和放电等离子烧结,得到所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料。

[0047] 本发明将 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末与 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 粉末进行球磨混合,得到混合粉末。在本发明中,所述 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末在混合粉末中的质量百分含量为8~30%,优选为10~25%,更优选为12~20%。在本发明中,所述 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末的粒度优选为2~38 μm ,所述 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 粉末的粒度优选为0.5~2 μm 。

[0048] 在本发明中,所述球磨混合的球料比优选为3~10:1,更优选为5~8:1,球磨介质优选为无水乙醇,即采用湿磨。在本发明中,所述球磨混合的转速优选为150~300r/min,更优选为200~250r/min;时间优选为2~5小时,更优选为3~4小时。本发明对所述球磨混合的设备没有特别的要求,采用本领域技术人员熟知的球磨机即可;本发明通过球磨混合,使 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末与 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 粉末混合均匀。

[0049] 得到混合粉末后,本发明将所述混合粉末依次进行真空干燥和放电等离子烧结,得到所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料。在本发明中,所述真空干燥的方案优选与上述技术方案所述 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金制备方法中真空干燥的方案一致,在此不再赘述。

[0050] 在本发明中,所述放电等离子烧结的压力优选为50~80MPa,更优选为60MPa;所述放电等离子烧结的升温程序优选为:以150~200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温第一升温到950~1050 $^{\circ}\text{C}$;然后以30~50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从950~1050 $^{\circ}\text{C}$ 第二升温到1200~1400 $^{\circ}\text{C}$,保温4~7min;最后随炉冷却至室温。在本发明中,所述第一升温的升温速率进一步优选为160~180 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;所述第一升温的终点温度进一步优选为1000 $^{\circ}\text{C}$;所述第二升温的升温速率进一步优选为35~45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;所述第二升温的终点温度进一步优选为1250~1350 $^{\circ}\text{C}$;第二升温后保温的时间进一步优选为5~6min。本发明对放电等离子烧结的升温程序进行特别的设置,使得金属陶瓷烧结体实现致密化,利于提高耐熔融铝腐蚀性能和硬度。本发明对所述放电等离子烧结的设备没有特别的要求,采用本领域技术人员熟知的设备即可。放电等离子烧结后,得到所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料。与常用的真空烧结相比,本发明采用的放电等离子烧结具有升温速率快、烧结时间短、生产效率高等特点可以快速实现致密化,有效抑制晶粒长大,从而避免材料的综合性能下降。

[0051] 本发明提供的所述耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备方法过程简单,易于控制,有利于实现规模化生产。

[0052] 本发明还提供了以上方案所述的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料或由以上方案所述制备方法制备得到的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料在铝工业中的应用。本发明提供的金属陶瓷材料同时具有优异的耐熔融铝腐蚀性能和良好的硬度及韧性,可在铝工业中进行有效应用,如铸造、压铸以及热浸镀铝等铝工业,与熔融铝直接接触不会因腐蚀而快速失效。

[0053] 下面结合实施例对本发明提供的耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料及其制备方法和应用进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0054] 实施例1

[0055] $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末的制备:

[0056] (1) 将质量百分比分别为2.9%、24.06%、25.35%、25.35%、22.34%的铝粉、铁粉、镍粉、钴粉以及铬粉(纯度均为99.9%,粒度均为2~5 μm)加入到球磨机中进行球磨,以10:1的球料比(质量比)加入钢球,并倒入50mL无水乙醇(湿磨介质),以300r/min的转速球磨50h,得到机械合金化的混合粉末。

[0057] (2) 将球磨后的混合粉末在90 $^{\circ}\text{C}$ 、-0.1MPa的真空环境干燥24小时,向干燥后的混合粉末中加入质量为所述混合粉末质量1%的聚乙二醇,在同样的温度下继续真空干燥12小时。

[0058] (3) 将真空干燥后的混合粉末放入真空烧结炉中进行真空烧结:将真空烧结炉抽真空至 1×10^{-6} MPa,以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温手动升温至100 $^{\circ}\text{C}$,再以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从100 $^{\circ}\text{C}$ 升温至300 $^{\circ}\text{C}$ 、并在300 $^{\circ}\text{C}$ 保温80min,然后以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从300 $^{\circ}\text{C}$ 升温至420 $^{\circ}\text{C}$ 、并在420 $^{\circ}\text{C}$ 保温80min,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从420 $^{\circ}\text{C}$ 升温至1000 $^{\circ}\text{C}$ 、并在1000 $^{\circ}\text{C}$ 保温150min,最后随炉冷却至室温。然后,取出烧结后的胚体、并利用研钵研磨所述胚体,之后采用400目筛子进行筛分,得到粒度为2~38 μm 的 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末(FCC固溶体)。

[0059] 实施例2

[0060] 耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备:

[0061] (1) 将实施例1制备的质量百分比为8%的 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末和质量百分比为92%的 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 粉末加入球磨机中进行球磨,以3:1的球料比(质量比)装入磨球,并倒入80mL无水乙醇,以200r/min的转速球磨3小时,得到均匀的混合粉末;球磨以后得到的混合粉末的扫描电镜图像如图1(a)所示,球磨以后,混合粉末的物相是由 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 和 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金(FCC固溶体)组成,物相没有发生改变;

[0062] (2) 将球磨后的混合粉末在100 $^{\circ}\text{C}$ 、-0.1MPa的真空环境干燥24小时,向干燥后的混合粉末中加入质量为所述混合粉末质量1%的聚乙二醇,在同样的温度下继续真空干燥24小时;

[0063] (3) 将真空干燥后的混合粉末进行放电等离子烧结:在55MPa的压力下,以160 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温到1000 $^{\circ}\text{C}$,然后以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从1000 $^{\circ}\text{C}$ 升温到1200 $^{\circ}\text{C}$,再保温4min,最后随炉冷却至室温,得到耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料;得到的金属陶瓷材料的扫描电镜图像如图2(a)所示,放电等离子烧结以后,材料的物相仍然是由 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 和 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金(FCC固溶体)组成,物相没有发生改变。

[0064] 实施例3

[0065] 耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备:

[0066] (1) 将实施例1制备的质量百分比为12%的 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金粉末和质量百分比为88%的 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 粉末加入球磨机中进行球磨,以3:1的球料比(质量比)装入磨球,并倒入80mL无水乙醇,以200r/min的转速球磨3小时,得到均匀的混合粉末;球磨以后得到的混合粉末的扫描电镜图像如图1(b)所示,球磨以后,混合粉末的物相是由 $\text{Ti}(\text{Co}_{0.3},\text{Ni}_{0.7})$ 和 $\text{Al}_{0.25}\text{FeNiCoCr}$ 高熵合金(FCC固溶体)组成,物相没有发生改变;

[0067] (2) 将球磨后的混合粉末在90 $^{\circ}\text{C}$ 、-0.1MPa的真空环境干燥24小时,向干燥后的混合粉末中加入质量为所述混合粉末质量1%的聚乙二醇,在同样的温度下继续真空干燥24小时;

[0068] (3) 将真空干燥后的混合粉末进行放电等离子烧结：在60MPa的压力下，以150℃/min的升温速率从室温升温到1000℃，然后以50℃/min的升温速率从1000℃升温到1300℃，再保温5min，最后随炉冷却至室温，得到耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料；得到的金属陶瓷材料的扫描电镜图像如图2(b)所示，放电等离子烧结以后，材料的物相仍然是由Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})和Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金(FCC固溶体)组成，物相没有发生改变。

[0069] 实施例4

[0070] 耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料的制备：

[0071] (1) 将实施例1制备的质量百分比为30%的Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金粉末和质量百分比为70%的Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})粉末加入球磨机中进行球磨，以3:1的球料比(质量比)装入磨球，并倒入80mL无水乙醇，以200r/min的转速球磨3小时，得到均匀的混合粉末；球磨以后得到的混合粉末的扫描电镜图像如图1(c)所示，球磨以后，混合粉末的物相是由Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})和Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金(FCC固溶体)组成，物相没有发生改变；

[0072] (2) 将球磨后的混合粉末在100℃、-0.1MPa的真空环境干燥24小时，向干燥后的混合粉末中加入质量为所述混合粉末质量1%的聚乙二醇，在同样的温度下继续真空干燥24小时；

[0073] (3) 将真空干燥后的混合粉末进行放电等离子烧结：在70MPa的压力下，以200℃/min的升温速率从室温升温到1050℃，然后以50℃/min的升温速率从1050℃升温到1400℃，再保温6min，最后随炉冷却至室温，得到耐熔融铝腐蚀的金属陶瓷材料；得到的金属陶瓷材料的扫描电镜图像如图2(c)所示，放电等离子烧结以后，材料的物相仍然是由Ti(Co_{0.3},Ni_{0.7})和Al_{0.25}FeNiCoCr高熵合金(FCC固溶体)组成，物相没有发生改变。

[0074] 分别对实施例2~4制备的金属陶瓷材料进行性能测试：

[0075] (一) 耐熔融铝腐蚀试验

[0076] 实施例2~4制备的金属陶瓷材料的耐熔融铝腐蚀性能通过试样在熔融铝中的腐蚀速率来体现。本发明采用深度法计算腐蚀速率 v ，腐蚀速率 v 计算公式为：

$$[0077] \quad v = (a-b) / 2t$$

[0078] 其中， a 为试样腐蚀前的厚度， b 为试样腐蚀后的厚度， t 为腐蚀时间。

[0079] 测试方法为：在进行耐熔融铝腐蚀性能试验之前，先用螺旋测微器测量腐蚀前实施例2~4金属陶瓷材料试样的厚度，每个样品的厚度测量5次，然后求平均值。然后将各试样分别置于盛放熔融铝的石墨坩埚中，利用井式炉对这些石墨坩埚进行加热，并且使得熔融铝的温度保持在700℃，分别腐蚀5天、10天、20天和30天以后将试样取出。在扫描电子显微镜下观察试样腐蚀后的横截面形貌，之后采用软件例如smileview对这些扫描电镜照片进行测量，以求得试样腐蚀后的剩余厚度，其测量方法为：每间隔0.5mm选取一个测量点，每个试样取9个测量点，然后求平均值。

[0080] 实施例3的金属陶瓷材料试样在700℃熔融铝中腐蚀5天、10天、20天、30天的扫描电镜图像分别如图3(a)~(d)所示。由图3可以看出，实施例3的金属陶瓷材料试样在700℃熔铝中随着腐蚀时间延长，基体的厚度逐渐减少，但是厚度减少量不多，表明该金属陶瓷材料在熔铝中具有优异的耐腐蚀性能。实施例3的金属陶瓷材料试样在700℃熔融铝中的腐蚀速率随腐蚀时间的变化关系曲线如图4所示，对应的腐蚀速率随腐蚀时间的变化数据如表1所示。由图4和表1可知，随着腐蚀时间延长，腐蚀产物越来越多，阻碍了熔融铝进一步腐蚀

金属陶瓷材料基体,从而使得腐蚀速率下降,在腐蚀30天后,金属陶瓷材料试样的腐蚀速率仅为8.5微米/天。实施例2和实施例4的金属陶瓷材料试样表现出与实施例3金属陶瓷材料相似的耐熔融铝腐蚀性能。

[0081] 表1实施例3的金属陶瓷材料试样在700℃熔融铝中的腐蚀速率随腐蚀时间的变化情况

[0082] 金属陶瓷材料	腐蚀时间 (天)			
	5	10	20	30
腐蚀速率 (微米/天)	20.2	19.5	11.7	8.5

[0083] (二) 显微维氏硬度测试

[0084] 通过MH-5L显微维氏硬度计对实施例2~4制备的金属陶瓷材料分别进行显微硬度测试,其中,载荷为200g,加载时间为15秒,每个试样选取5个不同的位置。实施例2~4制备的金属陶瓷材料的显微维氏硬度分别位于993.6~1237.1HV_{0.2}、1017.2~1103.9HV_{0.2}、779.4~954.2HV_{0.2}范围内。

[0085] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

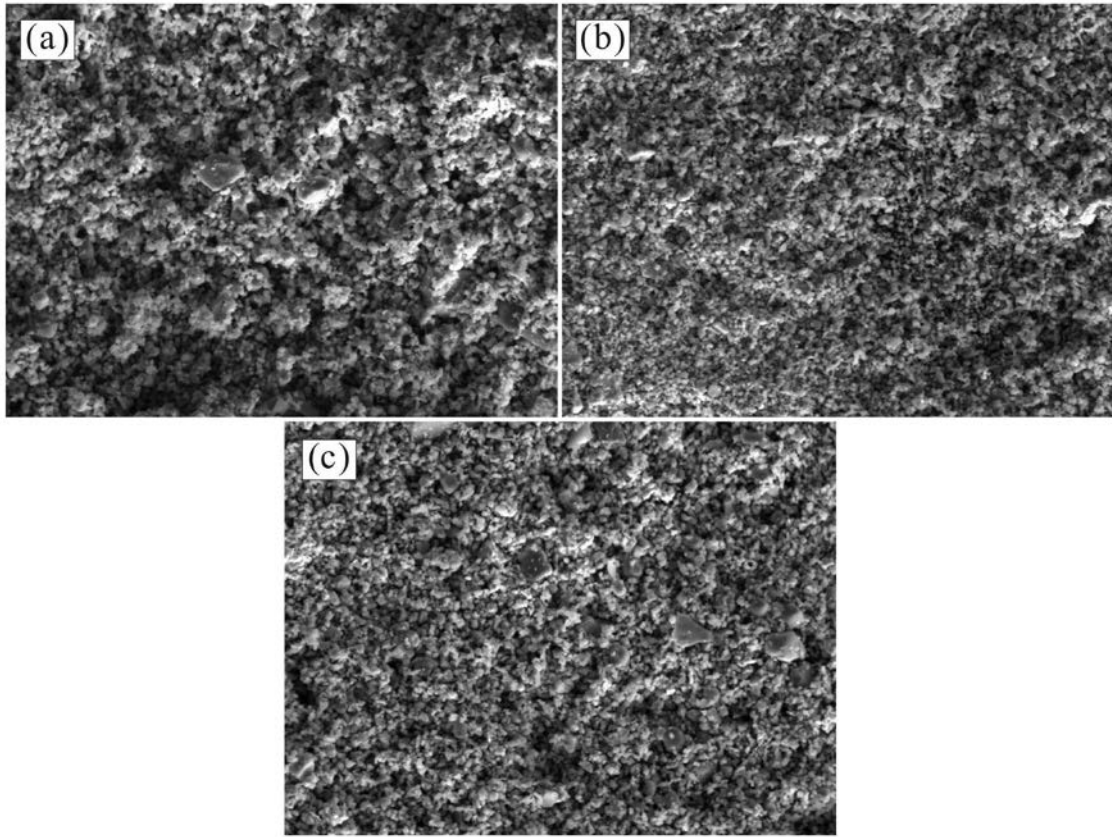


图1

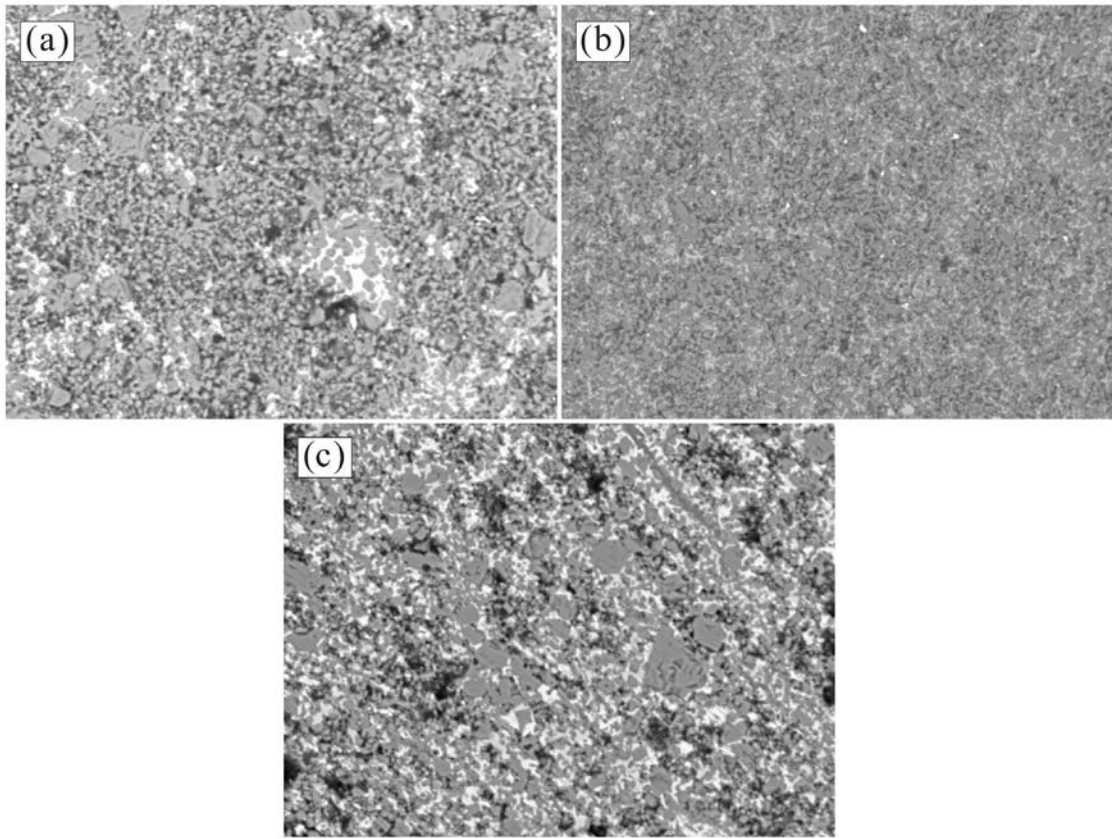


图2

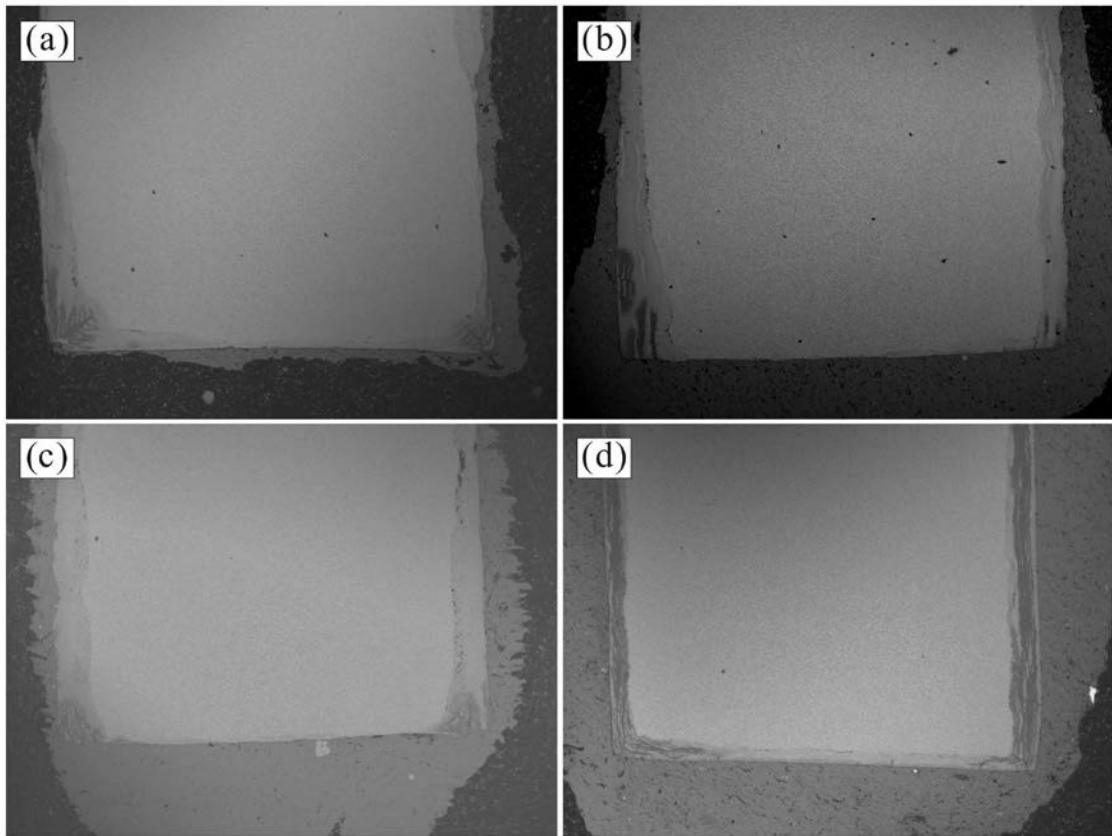


图3

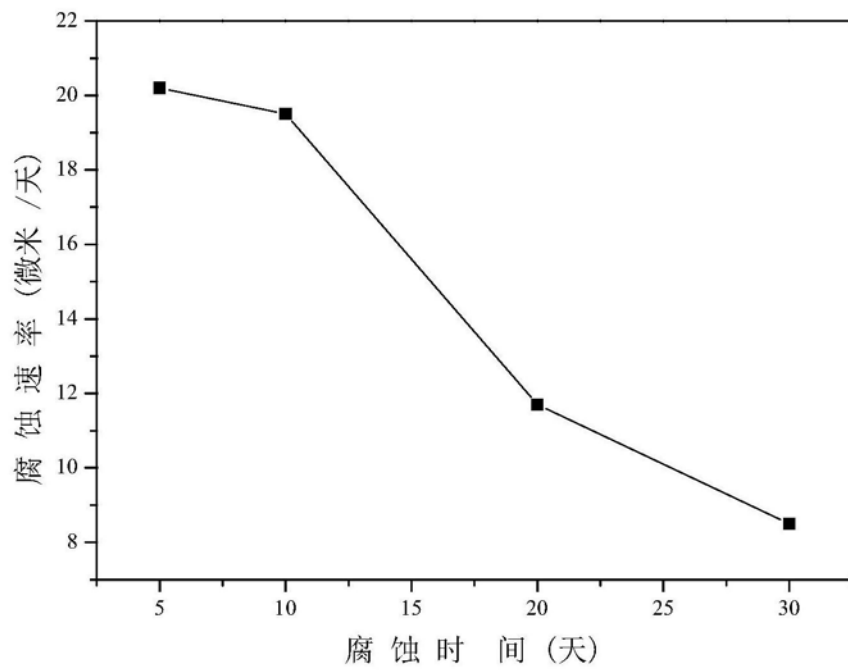


图4