



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109913673 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910189152.3

(22)申请日 2019.03.13

(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 张卓 代威 谢小龙

(74)专利代理机构 深圳精智联合知识产权代理
有限公司 44393

代理人 李慧

(51)Int.Cl.

C22C 1/02(2006.01)

C22C 30/00(2006.01)

C23C 8/12(2006.01)

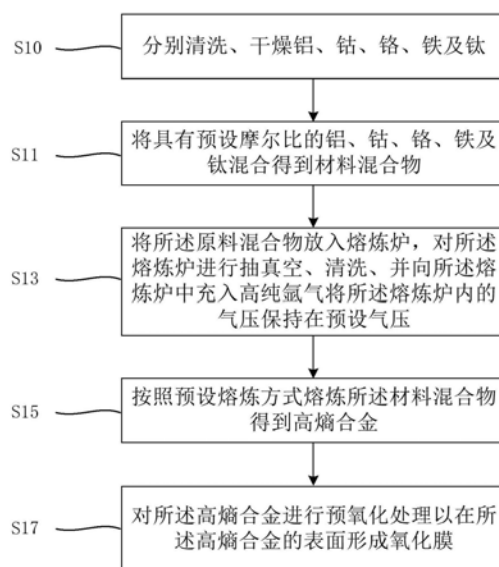
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

耐熔铝腐蚀的高熵合金及其制备方法

(57)摘要

本发明实施例公开了一种耐熔铝腐蚀的高熵合金及其制备方法。所述高熵合金制备方法包括前处理步骤：分别清洗、干燥Al、Co、Cr、Fe及Ni；配料步骤：将摩尔比为 $x:1:1:1:1$ 的所述Al、Co、Cr、Fe及Ni混合得到材料混合物；以及熔炼步骤：将所述材料混合物放入非自耗真空电弧熔炼炉，并将所述非自耗真空电弧熔炼炉抽真空，当所述非自耗真空电弧熔炼炉内部真空度达到 3×10^{-3} Pa时充入高纯氩气清洗3~5次，再充入高纯氩气使所述非自耗真空电弧熔炼炉内的气压保持在0.8~0.9个大气压，启动所述非自耗真空电弧熔炼炉并按照预设熔炼方式熔炼所述材料混合物得到 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金。本发明实施例可提升高熵合金的耐熔铝腐蚀性能、延长高熵合金产品的使用寿命之目的。



1. 一种耐熔铝腐蚀的高熵合金制备方法,其特征在于,包括:

前处理步骤:分别清洗、干燥Al、Co、Cr、Fe及Ni;

配料步骤:将摩尔比为 $x:1:1:1:1$ 的所述Al、Co、Cr、Fe及Ni混合得到材料混合物,其中 x 的取值范围为 $0.5\sim 1$;以及

熔炼步骤:将所述材料混合物放入非自耗真空电弧熔炼炉,并将所述非自耗真空电弧熔炼炉抽真空,当所述非自耗真空电弧熔炼炉内部真空度达到 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 时充入高纯氩气清洗 $3\sim 5$ 次,再充入高纯氩气使所述非自耗真空电弧熔炼炉内的气压保持在 $0.8\sim 0.9$ 个大气压,启动所述非自耗真空电弧熔炼炉并按照预设熔炼方式熔炼所述材料混合物得到 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金,其中所述预设熔炼方式包括反复翻转熔炼所述材料混合物 $4\sim 6$ 次,每次熔炼的时间为 $9\sim 10\text{min}$,每次熔炼包括:起弧电流为 30A 并保持 1min ,然后电流提升到 60A 并保持 0.5min ,然后电流提升至 90A 并保持。

2. 根据权利要求1所述的高熵合金制备方法,其特征在于,还包括:

预氧化处理步骤:将所述 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金放入管式炉中保温氧化 $10\text{h}\sim 30\text{h}$ 后随炉冷却以在所述 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金表面形成 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金氧化膜,其中保温氧化温度为 $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 。

3. 一种耐熔铝腐蚀的高熵合金制备方法,其特征在于,包括:

将具有预设摩尔比的铝、钴、铬、铁及钛混合得到材料混合物;

将所述材料混合物放入熔炼炉,对所述熔炼炉进行抽真空、清洗、并向所述熔炼炉中充入高纯氩气将所述熔炼炉内的气压保持在预设气压;以及

按照预设熔炼方式熔炼所述材料混合物得到高熵合金。

4. 根据权利要求3所述的高熵合金制备方法,其特征在于,所述铝、钴、铬、铁及钛的所述预设摩尔比为 $x:1:1:1:1$,其中 x 的取值范围为 $0.5\sim 1$ 。

5. 根据权利要求3所述的高熵合金制备方法,其特征在于,所述预设熔炼方式包括反复翻转熔炼所述材料混合物 $4\sim 6$ 次,每次熔炼的时间为 $9\sim 10\text{min}$,每次熔炼包括:起弧电流为 30A 并保持 1min ,然后电流提升到 60A 并保持 0.5min ,然后电流提升至 90A 并保持。

6. 根据权利要求3所述的高熵合金制备方法,其特征在于,还包括:

对所述高熵合金进行预氧化处理以在所述高熵合金的表面形成氧化膜。

7. 一种耐熔铝腐蚀的高熵合金,其特征在于,所述高熵合金的组成包括Al、Co、Cr、Fe以及Ni,其中所述Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为 $x:1:1:1:1$, x 的取值范围为 $0.5\sim 1$ 。

8. 根据权利要求7所述的高熵合金,其特征在于,所述高熵合金中所述Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为 $0.5:1:1:1:1$,所述高熵合金的晶体结构为面心立方结构。

9. 根据权利要求7所述的高熵合金,其特征在于,所述高熵合金中所述Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为 $1:1:1:1:1$,所述高熵合金的晶体结构为体心立方结构。

10. 根据权利要求8或9所述的高熵合金,其特征在于,所述高熵合金表面还包括氧化膜,所述氧化膜包括金属氧化物。

耐熔铝腐蚀的高熵合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料制备技术领域,尤其涉及一种耐熔铝腐蚀的高熵合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 铝及铝合金因其良好的机械性能、较高的比强度、优异的抗疲劳和耐蚀性以及良好的导电性,广泛应用于航空航天、交通、能源、电力等领域。热浸镀铝是继热浸镀锌之后发展起来的一种高效防护工艺。无论是铝的冶炼、压铸,还是热浸镀都涉及到铝液及铝合金的熔体。由于其高活性,熔铝是腐蚀性最强的金属之一。对金属及金属氧化物会造成严重的腐蚀,导致生产装备因腐蚀失效,使用寿命缩短,严重影响产品质量和生产效益。因此,金属材料的耐铝液腐蚀问题是制约铝工业发展的关键因素。

发明内容

[0003] 因此,本发明实施例提供一种耐熔铝腐蚀的高熵合金及其制备方法,可提升高熵合金的耐熔铝腐蚀性能、延长高熵合金产品的使用寿命之目的。

[0004] 一方面,本发明实施例提供一种耐熔铝腐蚀的高熵合金制备方法,包括:前处理步骤:分别清洗、干燥Al、Co、Cr、Fe及Ni;配料步骤:将摩尔比为 $x:1:1:1:1$ 的所述Al、Co、Cr、Fe及Ni混合得到材料混合物,其中 x 的取值范围为 $0.5\sim 1$;以及熔炼步骤:将所述材料混合物放入非自耗真空电弧熔炼炉,并将所述非自耗真空电弧熔炼炉抽真空,当所述非自耗真空电弧熔炼炉内部真空度达到 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 时充入高纯氩气清洗 $3\sim 5$ 次,再充入高纯氩气使所述非自耗真空电弧熔炼炉内的气压保持在 $0.8\sim 0.9$ 个大气压,启动所述非自耗真空电弧熔炼炉并按照预设熔炼方式熔炼所述材料混合物得到 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金,其中所述预设熔炼方式包括反复翻转熔炼所述材料混合物 $4\sim 6$ 次,每次熔炼的时间为 $9\sim 10\text{min}$,每次熔炼包括:起弧电流为 30A 并保持 1min ,然后电流提升到 60A 并保持 0.5min ,然后电流提升至 90A 并保持。

[0005] 在本发明的一个实施例中,所述高熵合金制备方法还包括:预氧化处理步骤:将所述 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金放入管式炉中保温氧化 $10\text{h}\sim 30\text{h}$ 后随炉冷却以在所述 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金表面形成 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金氧化膜,其中保温氧化温度为 $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 。

[0006] 另一方面,本发明实施例提供一种耐熔铝腐蚀的高熵合金制备方法,包括:将具有预设摩尔比的铝、钴、铬、铁及钛混合得到材料混合物;将所述材料混合物放入熔炼炉,对所述熔炼炉进行抽真空、清洗、并向所述熔炼炉中充入高纯氩气将所述熔炼炉内的气压保持在预设气压;以及按照预设熔炼方式熔炼所述材料混合物得到高熵合金。

[0007] 在本发明的一个实施例中,所述铝、钴、铬、铁及钛的所述预设摩尔比为 $x:1:1:1:1$,其中 x 的取值范围为 $0.5\sim 1$ 。

[0008] 在本发明的一个实施例中,所述预设熔炼方式包括反复翻转熔炼所述材料混合物 $4\sim 6$ 次,每次熔炼的时间为 $9\sim 10\text{min}$,每次熔炼包括:起弧电流为 30A 并保持 1min ,然后电流

提升到60A并保持0.5min,然后电流提升至90A并保持。

[0009] 在本发明的一个实施例中,所述高熵合金制备方法还包括:对所述高熵合金进行预氧化处理以在所述高熵合金的表面形成氧化膜。

[0010] 又一方面,本发明实施例提供了一种耐熔铝腐蚀的高熵合金,所述高熵合金的组成包括Al、Co、Cr、Fe以及Ni,其中所述Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为 $x:1:1:1:1$, x 的取值范围为0.5~1。

[0011] 在本发明的一个实施例中,所述高熵合金中所述Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为0.5:1:1:1:1,所述高熵合金的晶体结构为面心立方结构。

[0012] 在本发明的一个实施例中,所述高熵合金中所述Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为1:1:1:1:1,所述高熵合金的晶体结构为体心立方结构。

[0013] 在本发明的一个实施例中,所述高熵合金表面还包括氧化膜,所述氧化膜包括金属氧化物。

[0014] 上述技术方案可以具有如下一个或多个优点:本发明实施例提供的高熵合金制备方法通过以摩尔比为(0.5~1):1:1:1:1的Al、Co、Cr、Fe及Ni为材料、按照预设熔炼方式进行熔炼得到 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金。实验结果表明,与铸铁和316不锈钢相比,得到的 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的耐铝液腐蚀性能得到显著提升。

附图说明

[0015] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0016] 图1为本发明一实施例提供的一种高熵合金制备方法的流程示意图。

[0017] 图2为本发明一实施例提供的另一种高熵合金制备方法的流程示意图。

[0018] 图3为 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金的X射线衍射图谱。

[0019] 图4为 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金的扫描电镜图。

[0020] 图5为预氧化后 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金的X射线衍射图谱。

[0021] 图6为预氧化后 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金的扫描电镜图。

[0022] 图7为 $AlCoCrFeNi$ 高熵合金的X射线衍射图谱。

[0023] 图8为 $AlCoCrFeNi$ 高熵合金的扫描电镜图。

[0024] 图9为预氧化后 $AlCoCrFeNi$ 高熵合金的扫描电镜图。

具体实施方式

[0025] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 参见图1,其为本发明一实施例提供的一种耐熔铝腐蚀的高熵合金制备方法的流程示意图。具体地,本发明一实施例提供的高熵合金制备方法包括:

[0027] S11:将具有预设摩尔比的铝、钴、铬、铁及钛混合得到材料混合物。

[0028] S13:将所述材料混合物放入熔炼炉,对所述熔炼炉进行抽真空、清洗、并向所述熔炼炉中充入高纯氩气将所述熔炼炉内的气压保持在预设气压。

[0029] S15:按照预设熔炼方式熔炼所述材料混合物得到高熵合金。

[0030] 另外,如图2所示,在步骤S11之前,本发明实施例提供的高熵合金制备方法还包括:

[0031] S10:分别清洗、干燥所述铝、钴、铬、铁及钛。

[0032] 再者,在步骤S15之后,本发明实施例提供的高熵合金制备方法还包括:

[0033] S17:对所述高熵合金进行预氧化处理以在所述高熵合金的表面形成氧化膜。

[0034] 为便于更好地理解本发明实施例,下面将对本发明实施例提供的高熵合金制备方法进行详细说明。

[0035] 在步骤S10中,分别将材料进行清洗和干燥。此处的材料例如为纯净度不低于99.99%的颗粒状或者块状Al、Co、Cr、Fe及Ni,其粒径范围例如为0.5~1.2mm。例如,将Al放入容器例如烧杯中,并向容器中加入丙酮溶液,再将容器放置于超声波振荡器中清洗20~30min,之后再向容器中加入乙醇,然后将容器放入超声波振荡器中再次清洗20~30min,最后将Al放置于干燥设备例如干燥箱中进行干燥。以相同的方法对Co、Cr、Fe及Ni进行清洗和干燥,以备熔炼。通过清洗和干燥,降低了Al、Co、Cr、Fe及Ni中的杂质成分,有利于制备耐腐蚀性能更好的合金。此处的超声波振荡器也可以采用其它具有类似功能的振荡设备,本发明不以此为限。

[0036] 在步骤S11中,Al、Co、Cr、Fe及Ni的预设摩尔比例例如为 $x:1:1:1:1$,其中 x 的取值范围为0.5~1。采用合适的设备或工具例如精确度为0.1mg的光电分析天平按照预设摩尔比称取适量的Al、Co、Cr、Fe及Ni,混合得到材料混合物。

[0037] 在S13步骤中,将材料混合物放入熔炼炉进行熔炼。此处的熔炼炉例如为非自耗真空电弧熔炼炉或其它的熔炼设备。首先对非自耗真空电弧熔炼炉抽真空,当熔炼炉内的真空度达到预设值例如 3×10^{-3} Pa时充入高纯氩气对熔炼炉进行清洗,之后再向熔炼炉充入高纯氩气保持熔炼炉内的气压在预设气压例如0.8~0.9个大气压,以确保材料混合物不被氧化。

[0038] 在步骤S15中,启动电源按照预设熔炼方式熔炼材料混合物。所述预设熔炼方式例如包括反复翻转熔炼所述材料混合物4~6次,每次熔炼的时间为9~10min,每次熔炼包括:起弧电流为30A并保持1min,然后电流提升到60A并保持0.5min,然后电流提升至90A并保持7.5~8.5min。这样一来就得到了 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金。如此一来,采用这样的熔炼方式,可以减小了因电流提升速度过快而导致高熵合金炸裂的可能性,同时也使熔炼得到的高熵合金更加地均匀,以提升高熵合金的性能。当然此处的预设熔炼方式也可以为其它方式。

[0039] 由于 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的迟滞扩散效应,能够阻碍铝液中的Al原子在 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金中的扩散,从而提高了 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的耐铝液腐蚀性能。

[0040] 另外,步骤S15将 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金放入氧化炉进行预氧化处理以在 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的表面形成氧化膜,进一步提升了 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的耐铝液腐蚀性。具体地,将 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金放入氧化炉例如管式炉中保温氧化10h~30h后随炉冷却,在 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金表面形成氧化膜,其中保温氧化温度为 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

[0041] 为进一步理解本发明实施例,下面以两个具体的例子来说明本发明实施例提供的高熵合金制备方法。

[0042] 举例一: $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金 ($x=0.5$)

[0043] $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金制备方法包括以下步骤:

[0044] 1、前处理

[0045] Al、Co、Cr、Fe、Ni均采用纯净度不低于99.99%的材料。分别清洗、干燥Al、Co、Cr、Fe及Ni。例如将Al置于烧杯中,倒入丙酮溶液,再放置于超声波振荡器中清洗20min,以去除其表面的油污及杂质。之后再倒入乙醇重复一次相同的步骤,完成后置于干燥箱中干燥,将Al上的水分蒸发,以备熔炼使用。以相同的方法对Co、Cr、Fe及Ni进行清洗和干燥,以供熔炼用。

[0046] 2、配料

[0047] 使用精确度为0.1mg的光电分析天平按照表1所示的比例称取适量的Al、Co、Cr、Fe及Ni,混合得到材料混合物,也即Al、Co、Cr、Fe及Ni的摩尔比为:0.5:1:1:1:1。

[0048] 表1各材料的原子百分比

[0049]

编号	Al	Co	Cr	Fe	Ni
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$	11.12%	22.22%	22.22%	22.22%	22.22%

[0050] 3、合金熔炼

[0051] 先把材料混合物放在非自耗真空电弧炉内的水冷铜坩埚中,关闭炉门并将电弧炉抽真空。当非自耗真空电弧炉内真空度达到 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 后充入高纯氩气清洗3次,再充入高纯氩气使炉体内的气压保持在0.8个大气压,保护材料混合物不被氧化,最后开启电源进行熔炼。具体地,反复翻转熔炼所述材料混合物5次,每次熔炼的时间为9~10min,每次熔炼包括:起弧电流为30A并保持1min,然后电流提升到60A并保持0.5min,然后电流提升至90A并保持。这样一来就完成了高熵合金的熔炼,得到的高熵合金记为: $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金。

[0052] 对 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金进行取样作为试样,进行SEM显微组织分析和X射线衍射分析。所述试样均为块状试样。采用镶样机将试样镶嵌在胶木粉内,将其依次以180#、240#、400#、600#、800#的SiC砂纸打磨平整,然后在涂抹了颗粒度为W2.5的抛光膏的绒布上抛光。抛光后的试样用王水(HNO_3+3HCl)作为侵蚀液侵蚀,然后再以配备了英国INCA 500型能谱仪的日本电子株式会社的JSM~63601v型扫描电子显微镜进行组织观察和成分分析。实验中所主要采用二次电子成像和背散射成像。使用日本Ultima IV型X射线多晶粉末衍射仪进行试样X射线衍射分析,步进波长为 $0.02^\circ/\text{步}$,扫描速度为 $8^\circ/\text{分钟}$,扫描范围由 10° 到 90° 。

[0053] 图3为 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的X射线衍射图谱。 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的晶体结构为单一的面心立方结构(FCC),形成了简单的固溶体结构。图4为 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的扫描电镜图。 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金呈现出典型的合金铸态组织,由枝晶和枝晶间隙组成。

[0054] 将得到的 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金试样与铸铁、316不锈钢试样放入熔融的铝液中进行腐蚀实验。在 700°C 铝液中腐蚀12小时后测量各试样的平均腐蚀速率数据如表2所示。

[0055] 表2各试样平均腐蚀速率

[0056]

试样	Al _{0.5} CoCrFeNi	铸铁	316不锈钢
平均腐蚀速率 (mm/h)	0.8×10^{-1}	3.0×10^{-1}	2.2×10^{-1}

[0057] 显然,与316L不锈钢、铸铁相比,Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金在铝液中平均腐蚀速率比铸铁和316L不锈钢的平均腐蚀速率有所降低,因此Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的耐腐蚀性能提高,其主要是因为Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的迟滞扩散效应,阻碍铝液中的Al原子在高熵合金中的扩散,从而提高Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的耐铝液腐蚀性能。

[0058] 4、预氧化处理

[0059] 将Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金依次用180#、240#、400#、600#、800#的SiC砂纸打磨平整,然后在涂抹了颗粒度为W2.5的抛光膏的绒布上抛光,抛光后放置于900℃管式炉中保温氧化20h,而后随炉冷却,在Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金表面形成Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金氧化膜,得到预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金。

[0060] 获取预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金试样进行组织分析和X射线衍射分析。图5为预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的X射线衍射图谱。从图5可知,预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金除了基体例如AlNi₃外,基体表面的氧化膜的主要成分为金属氧化物,例如包括镍铬氧化物如NiCr₂O₄以及铁铬氧化物等。图6为预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的扫描电镜图。从图6可以明显观察到颗粒状氧化物,且随着氧化温度的提高,氧化膜更加致密,氧化物生长更加均匀。氧化膜的存在,有利于提高Al_{0.5}CoCrFeNi合金的耐铝液腐蚀性能。

[0061] 同样,预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金与316L不锈钢、铸铁试样在700℃铝液中腐蚀12小时后得到的平均腐蚀速率如表3所示。

[0062] 表3各试样平均腐蚀速率

[0063]

试样	预氧化后 Al _{0.5} CoCrFeNi 高熵合金	铸铁	316 不锈钢
平均腐蚀速率 (mm/h)	3.2×10^{-3}	3.0×10^{-1}	2.2×10^{-1}

[0064] 显然,预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的平均腐蚀速率比铸铁、不锈钢在铝液中的腐蚀速率明显降低,因此预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的耐铝液腐蚀性能也比铸铁和316不锈钢有较大幅度的提升,而且比预氧化前的Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金的耐腐蚀性能同样有较大提升。通过高温氧化,在Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金表面生成致密的氧化物膜,从而进一步达到提高Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金耐铝液腐蚀性能之目的。

[0065] 举例二:AlCoCrFeNi高熵合金(x=1)

[0066] AlCoCrFeNi高熵合金制备方法包括以下步骤:

[0067] 1、前处理

[0068] Al、Co、Cr、Fe、Ni均采用纯净度不低于99.99%的材料。分别清洗、干燥Al、Co、Cr、Fe及Ni。例如将Al置于烧杯中,倒入丙酮溶液,再放置于超声波振荡器中清洗30min,以去除其表面的油污及杂质。之后再倒入乙醇重复一次相同的步骤,完成后置于干燥箱中干燥,将

Al上的水分蒸发,以备熔炼使用。以相同的方法对Co、Cr、Fe及Ni进行清洗和干燥,以供熔炼用。

[0069] 2、配料

[0070] 使用精确度为0.1mg的光电分析天平按照表4所示的比例称取适量的Al、Co、Cr、Fe及Ni,混合得到材料混合物,也即Al、Co、Cr、Fe及Ni的摩尔比为:1:1:1:1:1。

[0071] 表4各材料的原子百分比

[0072]

编号	Al	Co	Cr	Fe	Ni
AlCoCrFeNi	20.00%	20.00%	20.00%	20.00%	20.00%

[0073] 3、合金熔炼

[0074] 先把材料混合物放在非自耗真空电弧炉内的水冷铜坩埚中,关闭炉门并将电弧炉抽真空。当非自耗真空电弧炉内真空度达到 3×10^{-3} Pa后充入高纯氩气清洗3次,再充入高纯氩气使炉体内的气压保持在0.9个大气压,保护材料混合物不被氧化,最后开启电源进行熔炼。具体地,反复翻转熔炼所述材料混合物5次,每次熔炼的时间为9~10min,每次熔炼包括:起弧电流为30A并保持1min,然后电流提升到60A并保持0.5min,然后电流提升至90A并保持。这样一来就完成了高熵合金的熔炼,得到的高熵合金记为:AlCoCrFeNi高熵合金。

[0075] 对AlCoCrFeNi高熵合金进行取样作为试样,并按照相同的方法对其进行SEM显微组织分析和X射线衍射分析。其中,图7为AlCoCrFeNi高熵合金的X射线衍射图谱。AlCoCrFeNi高熵合金的晶体结构为单一的体心立方结构(BCC),形成了简单的固溶体结构。图8为AlCoCrFeNi高熵合金的扫描电镜图。AlCoCrFeNi高熵合金呈现出典型的合金铸态组织,由枝晶和枝晶间隙组成。

[0076] 将得到的AlCoCrFeNi高熵合金试样与铸铁、316不锈钢试样放入熔融的铝液中进行腐蚀实验。在700℃铝液中腐蚀12小时后测量各试样的平均腐蚀速率数据如表5所示。

[0077] 表5各试样平均腐蚀速率

[0078]

试样	AlCoCrFeNi 高熵合金	铸铁	316 不锈钢
平均腐蚀速率 (mm/h)	3.5×10^{-2}	3.0×10^{-1}	2.2×10^{-1}

[0079] 显然,与316L不锈钢、铸铁相比,AlCoCrFeNi高熵合金在铝液中平均腐蚀速率比铸铁和316L不锈钢的平均腐蚀速率有所降低,因此AlCoCrFeNi高熵合金的耐腐蚀性能提高,其主要是因为AlCoCrFeNi高熵合金的迟滞扩散效应,阻碍铝液中的Al原子在高熵合金中的扩散,从而提高AlCoCrFeNi高熵合金的耐铝液腐蚀性能。

[0080] 4、预氧化处理

[0081] 将AlCoCrFeNi高熵合金依次用180#、240#、400#、600#、800#的SiC砂纸打磨平整,然后在涂抹了颗粒度为W2.5的抛光膏的绒布上抛光,抛光后放置于1000℃管式炉中保温氧化20h,而后随炉冷却,在AlCoCrFeNi高熵合金表面形成AlCoCrFeNi高熵合金氧化膜,得到预氧化后AlCoCrFeNi高熵合金。

[0082] 获取预氧化后AlCoCrFeNi高熵合金试样进行组织分析和X射线衍射分析。图9为预

氧化后AlCoCrFeNi高熵合金的扫描电镜图。预氧化后AlCoCrFeNi高熵合金的氧化膜的主要成分主要为金属氧化物,例如包括镍铬氧化物、铁铬氧化物等。

[0083] 同样,将预氧化后Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金与316L不锈钢、铸铁试样放入700℃铝液中腐蚀12小时后得到的平均腐蚀速率如表6所示。

[0084] 表6各试样平均腐蚀速率

[0085]

试样	预氧化后 AlCoCrFeNi 高熵合金	铸铁	316 不锈钢
平均腐蚀速率 (mm/h)	1.2×10^{-2}	3.0×10^{-1}	2.2×10^{-1}

[0086] 显然,预氧化后AlCoCrFeNi高熵合金的平均腐蚀速率比铸铁、不锈钢在铝液中的腐蚀速率明显降低,因此预氧化后AlCoCrFeNi高熵合金的耐铝液腐蚀性能也比铸铁和316不锈钢有较大幅度的提升,而且比预氧化前的AlCoCrFeNi高熵合金的耐腐蚀性能同样有较大提升。

[0087] 综上所述,本发明实施例提供的高熵合金制备方法通过以摩尔比为(0.5~1):1:1:1:1的Al、Co、Cr、Fe及Ni为材料、按照预设熔炼方式进行熔炼得到Al_xCoCrFeNi高熵合金。实验结果表明,与铸铁和316不锈钢相比,得到的Al_xCoCrFeNi高熵合金的耐铝液腐蚀性能得到显著提升。此外,高熵合金多组元等原子比合金所固有的高混合熵特性降低了合金的自由能,从而降低了其有序化的可能性,提高了合金的高温稳定性以及抗高温氧化性。进一步地,对Al_xCoCrFeNi高熵合金再进行预氧化处理得到预氧化后Al_xCoCrFeNi高熵合金。实验结果显示,预氧化后Al_xCoCrFeNi高熵合金的耐铝液腐蚀性能得到进一步提升,这样一来,本发明实施例提供的高熵合金制备方法得到的高熵合金具有双重耐铝液腐蚀保护,其耐腐蚀性能得到显著提升,极大地延长了高熵合金产品的使用寿命,提升了高熵合金产品质量和热浸镀铝工艺的生产效益,节约了成本。另外,本发明实施例提供的高熵合金制备方法操作简便,所用设备为常用设备,有利于大批量生产,促进高熵合金的工业应用和发展,使其满足现代工业对材料耐铝液腐蚀性能的要求。

[0088] 另外,本发明另一实施例提供一种高熵合金。高熵合金的组成包括Al、Co、Cr、Fe以及Ni,其中,Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为x:1:1:1:1,其中x的取值范围为0.5~1。本发明实施例提供的高熵合金可以通过前述实施例的高熵合金制备方法制备而成。生成的高熵合金记为Al_xCoCrFeNi高熵合金。

[0089] 进一步地,高熵合金中的Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为0.5:1:1:1:1,高熵合金的晶体结构为面心立方结构。

[0090] 进一步地,高熵合金指中的Al、Co、Cr、Fe以及Ni的摩尔比为1:1:1:1:1,高熵合金的晶体结构为体心立方结构。

[0091] 再者,高熵合金经过预氧化处理后得到预氧化后高熵合金。预氧化后高熵合金的表面形成有氧化膜,所述氧化膜主要包括金属氧化物,所述金属氧化物膜例如包括镍铬氧化物如NiCr₂O₄、铁铬氧化物等。

[0092] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管

参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

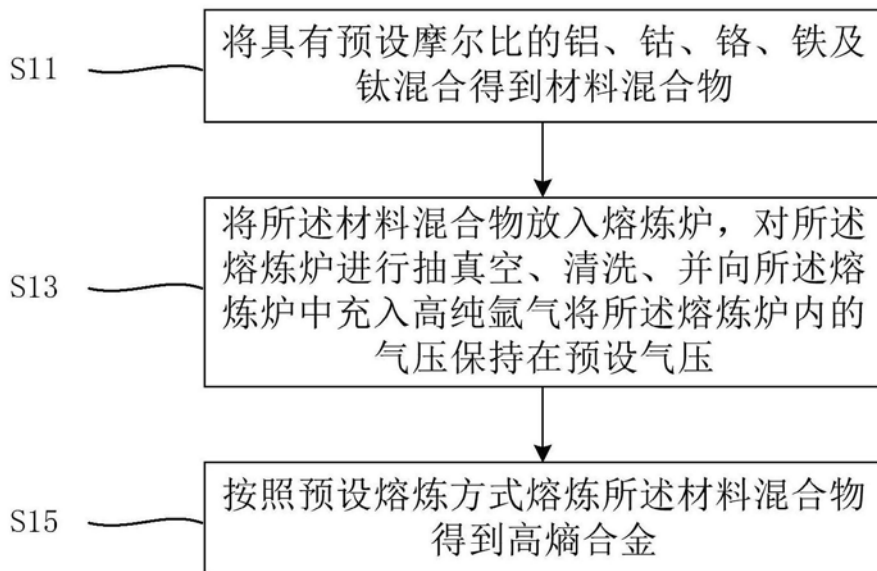


图1

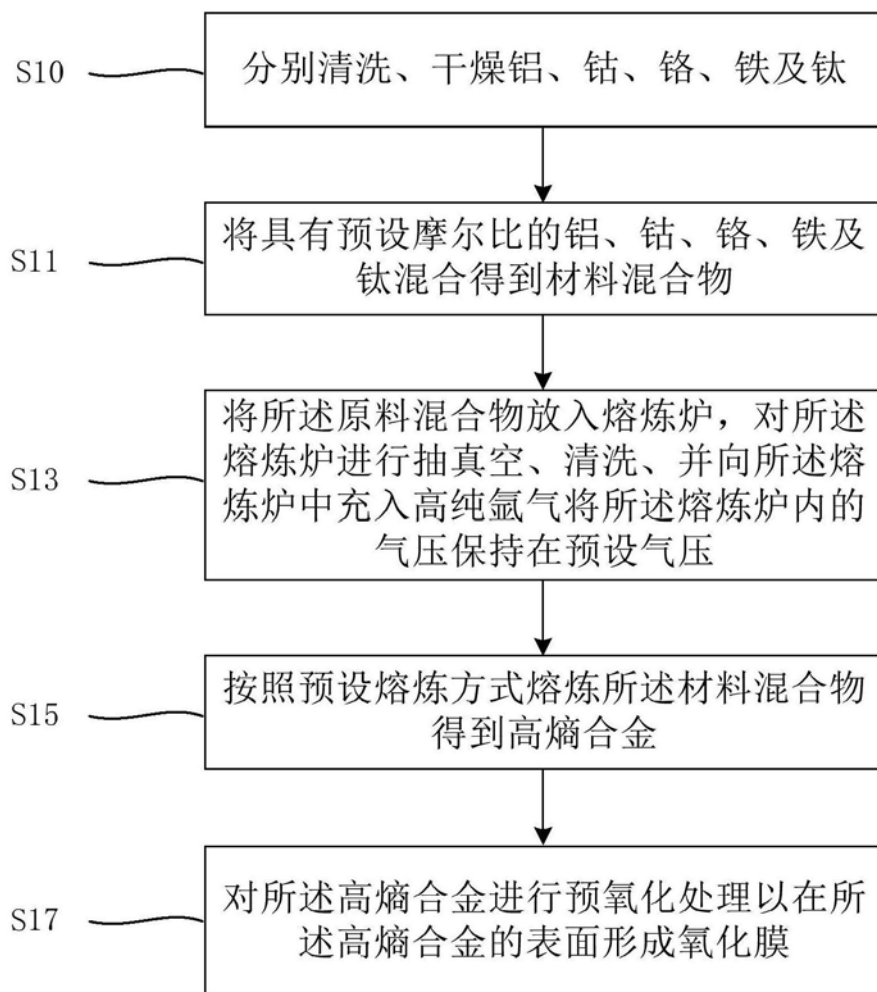


图2

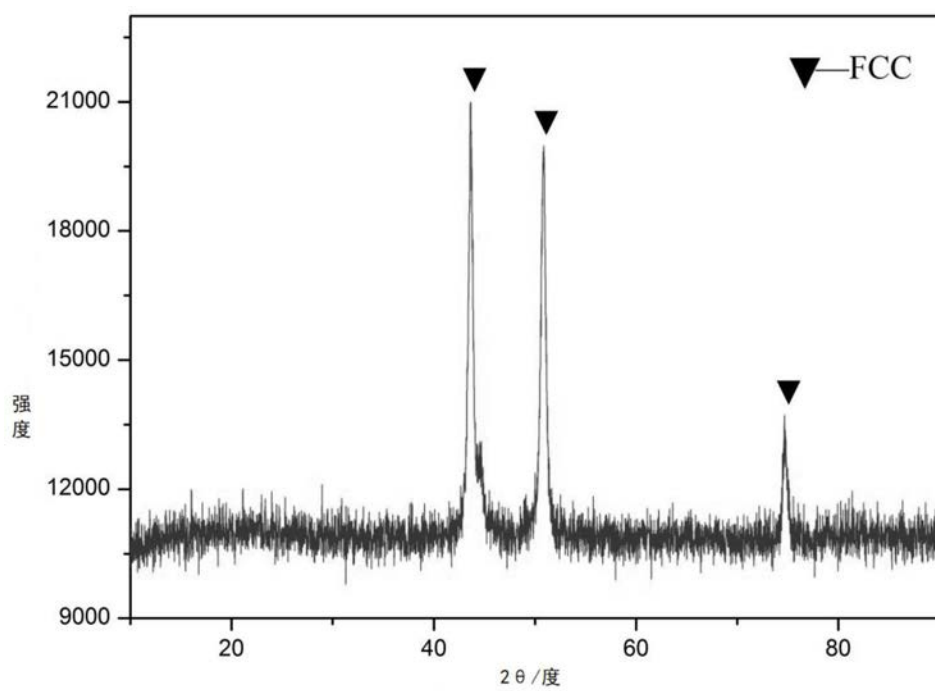


图3

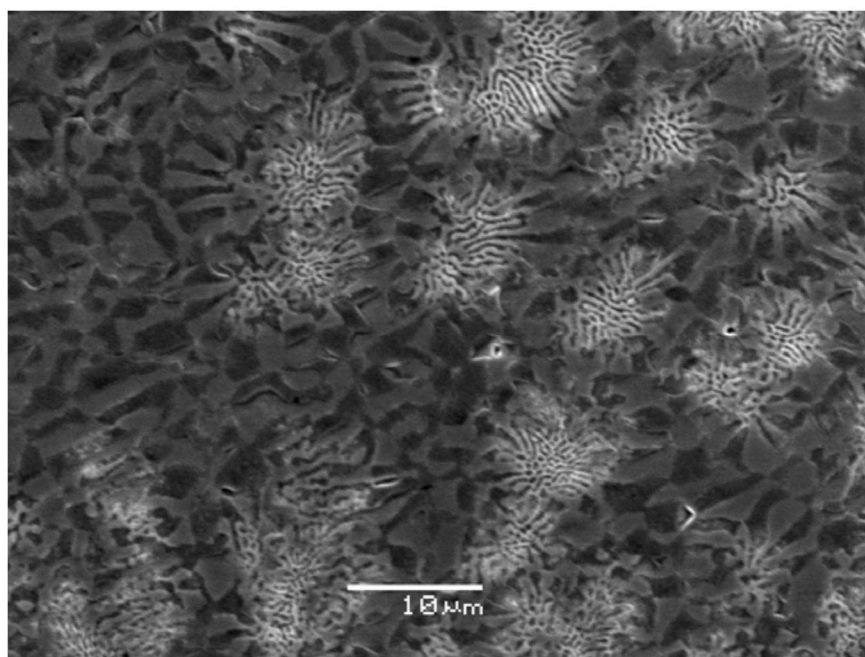


图4

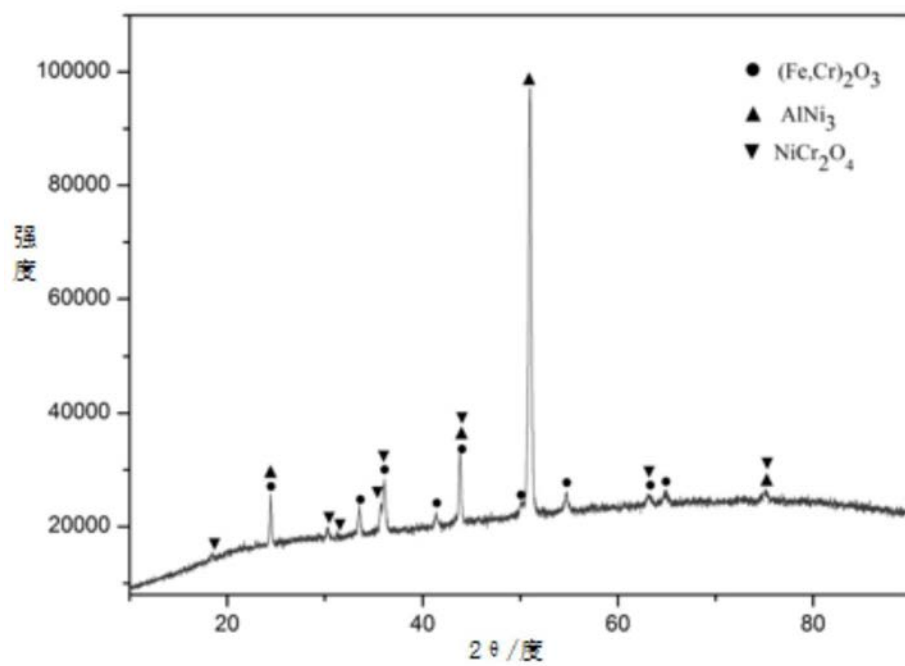


图5

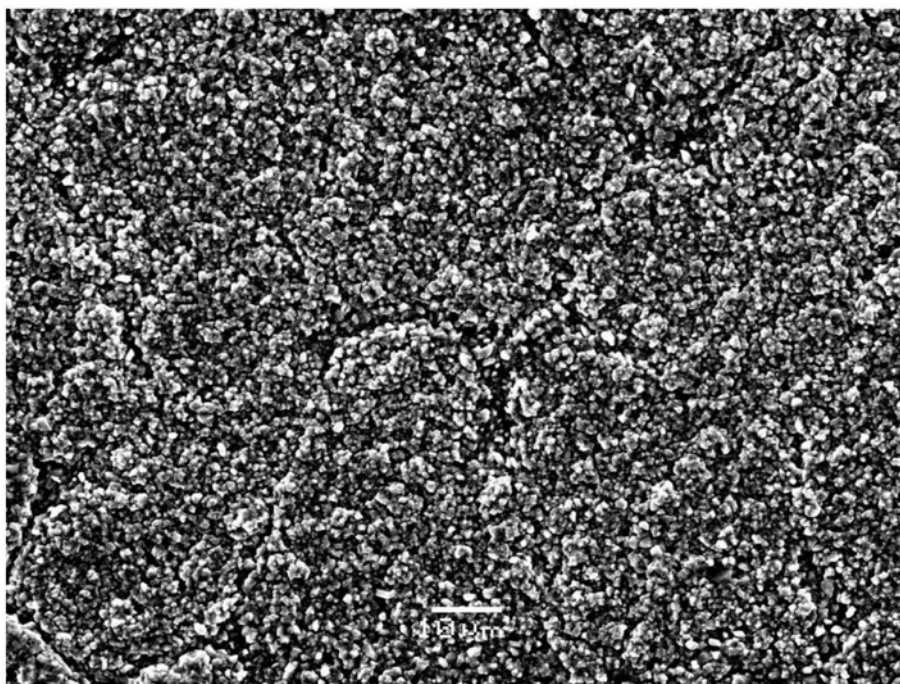


图6

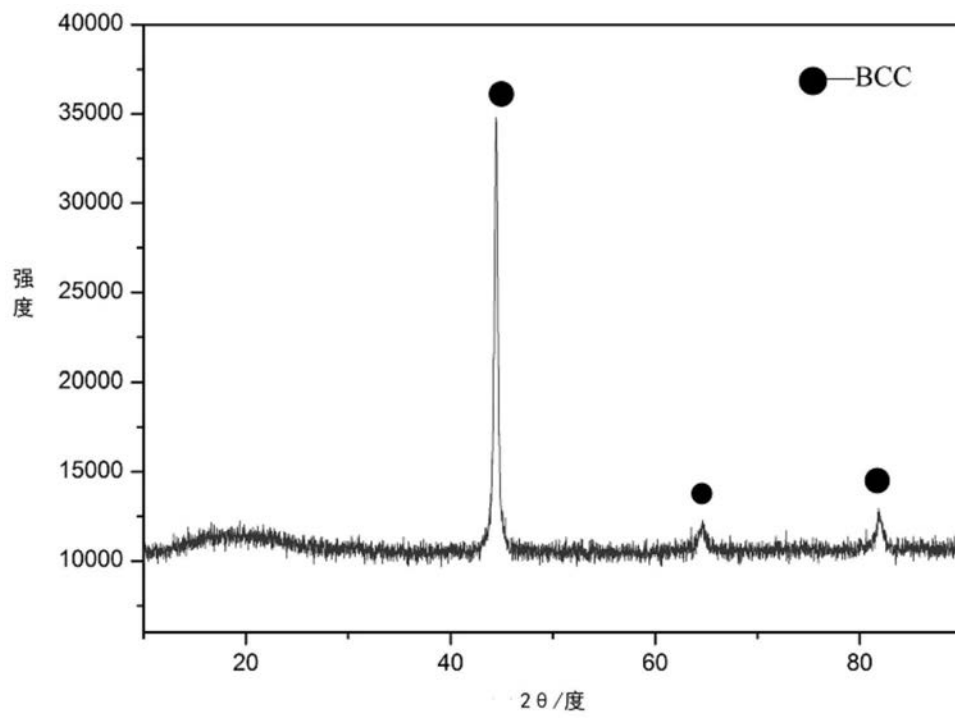


图7

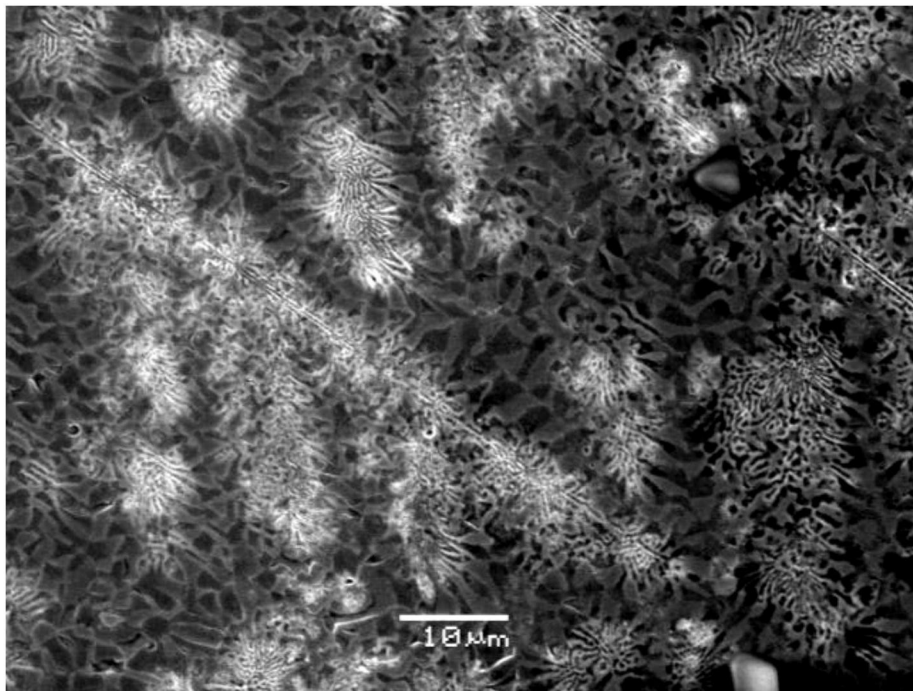


图8

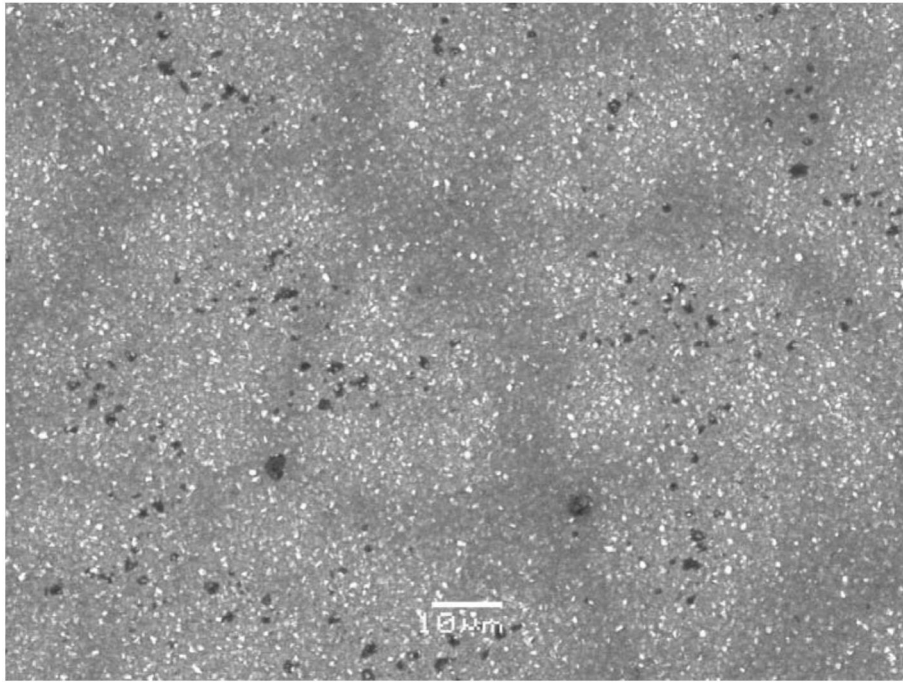


图9