

(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
2024 年 5 月 16 日 (16.05.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/098288 A1

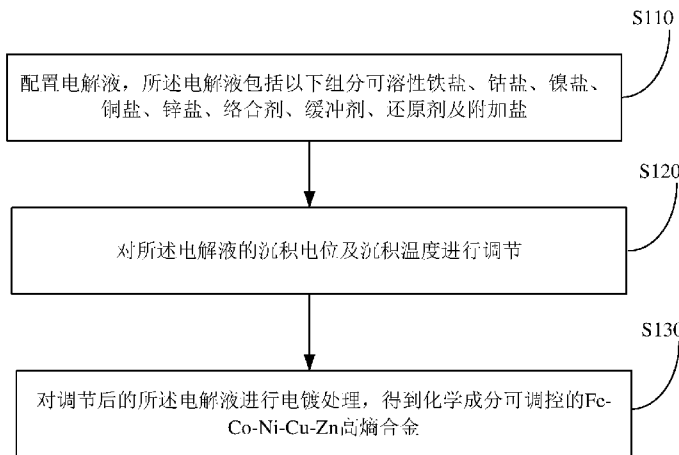
- (51) 国际专利分类号:
C25D 3/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/130894
- (22) 国际申请日: 2022 年 11 月 9 日 (09.11.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 深圳先进研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 杨良滔 (YANG, Liangtao); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 周杰 (ZHOU, Jie); 中国广东省深圳

市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 张翊 (ZHANG, Yi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 刘青 (LIU, Qing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 张志林 (ZHANG, Zhilin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 吴景龙 (WU, Jinglong); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 梁栋 (LIANG, Dong); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山

(54) Title: FE-CO-NI-CU-ZN HIGH-ENTROPY ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: Fe-Co-Ni-Cu-Zn高熵合金及其制备方法



- S110 Prepare an electrolyte, the electrolyte comprising the following components: a soluble iron salt, a cobalt salt, a nickel salt, a copper salt, a zinc salt, a complexing agent, a buffer agent, a reducing agent, and an additional salt
- S120 Adjust the deposition potential and deposition temperature of the electrolyte
- S130 Carry out electroplating treatment on the adjusted electrolyte to obtain an Fe-Co-Ni-Cu-Zn high-entropy alloy comprising adjustable chemical components

图 1

(57) Abstract: An Fe-Co-Ni-Cu-Zn high-entropy alloy and a preparation method therefor. The method comprises: preparing an electrolyte; adjusting the deposition potential and deposition temperature of the electrolyte; and carrying out electroplating treatment on the adjusted electrolyte to obtain an Fe-Co-Ni-Cu-Zn high-entropy alloy comprising adjustable chemical components. According to the Fe-Co-Ni-Cu-Zn high-entropy alloy and the preparation method therefor, an electrochemical deposition method is applied to the preparation process of a high-entropy alloy so as to prepare the high-entropy alloy comprising co-deposited metal elements, and having magnetic and good electrical properties. In addition, the described preparation method involves a simple and convenient operation, low cost and low energy consumption, can adjust the structure of the alloy, and is suitable for industrial and large-scale production of the high-entropy alloy.

(57) 摘要: 一种Fe-Co-Ni-Cu-Zn高熵合金及其制备方法，包括配置电解液，对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节;对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的Fe-Co-Ni-Cu-Zn高熵合金。所述Fe-Co-Ni-Cu-Zn高熵合金及其制备方法，将电化学沉积方法应用于高熵合金的制备过程，制备出金属元素共沉积，具有磁学 and 良好电学性能的高熵合金;同时，上述制备方法操作简便，低成本和低能耗可以调控合金组织的方法，适用与高熵合金的工业与规模化生产。

区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地
A701室, Guangdong 518057 (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,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金及其制备方法

技术领域

本申请涉及材料制备技术领域，特别涉及一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金及其制备方法。

背景技术

高熵合金是由五种及五种以上的等原子或非等原子比的金属元素组成的固溶体合金材料，高熵合金因其结构与传统合金的差异性，有以下几个独特效应：高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒效应”，也使其获得了许多吸引人的性能，如力学性能、抗腐蚀性能、独特的电磁学性能等。

目前高熵合金制备方法主要包括电弧感应熔炼、热喷涂、激光熔覆、机械压铸等物理方法，现有方法实验操作过程难度大，加工路线复杂，调控效果有限。使用电化学沉积进行高熵合金的调控是一种成本低，操作简单的制备方法，相比于其它调控方法，其可以在复杂几何形状的基底进行调控 HEA 的元素比例与化学成分，操作简便，加工环境要求低，不需要复杂的设备和昂贵的原料，为工程应用提供了极大的便利。此外，电化学沉积通过改变沉积参数（时间、温度等），能容易地控制高熵合金的元素组成、组织形貌和性能等。因此，通过电化学沉积参数的调节为调控高熵合金化学成分提供了可能。

但现有方法实验周期长，操作过程难度大，生产成本低，加工路线复杂，加工环境要求高，调控效果有限。

发明内容

鉴于此，有必要针对现有技术中存在的缺陷提供一种易操作且调控高熵合金化学成分较佳的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金及其制备方法。

为解决上述问题，本申请采用下述技术方案：

本申请的目的之一，提供了一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，包括下述步骤：

配置电解液，所述电解液包括以下组分可溶性铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、络合剂、缓冲剂、还原剂及附加盐；

对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节；

对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。

在其中一些实施例中，在配置电解液的步骤中，具体包括下述步骤：

将去离子水加热并维持温度至 30℃-90℃，再加入络合剂、缓冲剂、附加盐、可溶性铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐搅拌至溶解，陈化 0.5-10h 后，得到所述电解液。

在其中一些实施例中，所述的可溶性铁盐包括硫酸亚铁，所述钴盐包括硫酸钴，所述镍盐包括硫酸镍，所述铜盐包括硫酸铜，所述锌盐包括硫酸锌，所述络合剂包括柠檬酸或柠檬酸三钠，所述还原剂包括次亚磷酸钠或抗坏血酸，

所述缓冲剂包括硼酸，所述附加盐包括氯化钾。

在其中一些实施例中，所述硫酸亚铁为 5.0-200.0g/L、所述硫酸钴为 5.0-180.0g/L、所述硫酸镍为 5.0-150g/L、所述氯化钾为 5.0-100.0g/L、所述硫酸铜为 0.1-50.0g/L、所述硫酸锌为 0.2-60.0g/L、所述柠檬酸三钠为 1.0-50.0g/L、所述次亚磷酸钠为 0.1-20g/L、所述柠檬酸为 10.0-200.0g/L、所述硼酸为 2.0-80.0g/L。

在其中一些实施例中，在对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节的步骤中，具体包括下述步骤：

在所述电解液中加入强酸性溶液，并使得所述电解液的电沉积电位范围为 0.5-3.5V，沉积温度为 30-80℃。

在其中一些实施例中，所述的强酸性溶液包括但不限于为硫酸溶液、盐酸溶液、硝酸溶液中的一种，所述硫酸溶液的浓度 0.1-6mol/L。

在其中一些实施例中，在对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的步骤中，具体包括下述步骤：

用电极棒为阳极，导电基底作为阴极，使用恒电位电镀 0.1-50min，即得到化学成分可控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。

在其中一些实施例中，所述导电基底包括钛或铜或银，所述电极棒包括石墨棒或铅或钛或铂。

在其中一些实施例中，所述导电基底在使用之前还包括下述步骤：

采用砂纸进行抛光处理，再进行超声处理 10-30min，然后使用浓度为

0.5-3mol/L 硫酸溶液浸泡处理 0.5-10h，再依次用纯水、乙醇冲洗，烘干。

本申请的目的之二，提供了一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金，由所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法制备得到。

在其中一些实施例中，所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金各金属元素的比例在 1%~50%之间。

本申请采用上述技术方案，其有益效果如下：

本申请提供的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金及其制备方法，包括配置电解液，对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节；对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金，本申请上述 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金及其制备方法，将电化学沉积方法应用于高熵合金的制备过程，制备出金属元素共沉积，具有磁学 and 良好电学性能的高熵合金；同时，上述制备方法操作简便，低成本和低能耗可以调控合金组织的方法，适用与高熵合金的工业与规模化生产。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，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。

图 1 为本申请实施例提供的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法的步骤流程图。

图 2 为申请本实施例 1 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金 SEM 图像。

图 3 为申请本实施例 1 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金 EDS 图像。

图 4 为申请本实施例 1 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金能谱图像。

图 5 为申请本实施例 2 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金 SEM 图像。

图 6 为申请本实施例 2 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金 EDS 图像。

图 7 为申请本实施例 2 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金能谱图像。

图 8 为申请本实施例 3 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金 SEM 图像。

图 9 为申请本实施例 3 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金 EDS 图像。

图 10 为申请本实施例 3 提供的调控后 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金能谱图像。

具体实施方式

下面详细描述本申请的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。

在本申请的描述中，需要理解的是，术语“上”、“下”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方

位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。

此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本申请的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。

请参阅图 1，本申请一实施例提供的一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法的步骤流程图，包括下述步骤 S110 至步骤 S130，以下详细说明各个步骤的实现方式。

步骤 S110：配置电解液，所述电解液包括以下组分可溶性铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、络合剂、缓冲剂、还原剂及附加盐。

在本实施例中，将去离子水加热并维持温度至 30℃-90℃，再加入络合剂、缓冲剂、附加盐、可溶性铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐搅拌至溶解，陈化 0.5-10h 后，得到所述电解液。

在本实施例中，所述的可溶性铁盐包括硫酸亚铁，所述钴盐包括硫酸钴，所述镍盐包括硫酸镍，所述铜盐包括硫酸铜，所述锌盐包括硫酸锌，所述络合剂包括柠檬酸或柠檬酸三钠，所述还原剂包括次亚磷酸钠或抗坏血酸，所述缓冲剂包括硼酸，所述附加盐包括氯化钾。

在本实施例中，所述硫酸亚铁为 5.0-200.0g/L、所述硫酸钴为 5.0-180.0g/L、

所述硫酸镍为 5.0-150g/L、所述氯化钾为 5.0-100.0g/L、所述硫酸铜为 0.1-50.0g/L、所述硫酸锌为 0.2-60.0g/L、所述柠檬酸三钠为 1.0-50.0g/L、所述次亚磷酸钠为 0.1-20g/L、所述柠檬酸为 10.0-200.0g/L、所述硼酸为 2.0-80.0g/L。

步骤 S120：对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节。

在本实施例中，在对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节的步骤中，具体包括下述步骤：在所述电解液中加入强酸性溶液，并使得所述电解液的沉积电位范围为 0.5-3.5V，沉积温度为 30-80℃。

在本实施例中，所述的强酸性溶液包括但不限于为硫酸溶液、盐酸溶液、硝酸溶液中的一种，所述硫酸溶液的浓度 0.1-6mol/L。

步骤 S130：对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。

在本实施例中，在对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的步骤中，具体包括下述步骤：

用电极棒为阳极，导电基底作为阴极，使用恒电位电镀 0.1-50min，即得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。

在本实施例中，所述导电基底包括钛或铜或银，所述电极棒包括石墨棒或铅或钛或铂。

在本实施例中，所述导电基底在使用之前还包括下述步骤：

采用砂纸进行抛光处理，再进行超声处理 10-30min，然后使用浓度为

0.5-3mol/L 硫酸溶液浸泡处理 0.5-10h，再依次用纯水、乙醇冲洗，烘干。

本申请上述实施例提供的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，通过配置电解液，对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节，对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金，上述制备方法，将电化学沉积方法应用于高熵合金的制备过程，制备出金属元素共沉积，具有磁学和良好电学性能的高熵合金；同时，操作简便，成本降低、低能耗，适用与高熵合金的工业与规模化生产。

本申请还提供了一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金，所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金各金属元素的比例在 1%~50%之间。

可以理解，本申请上述实施例提供的制备方法不仅适用于上述 5 种元素组成的高熵合金化学组分调控，还可以对其他的高熵合金化学组分进行调控。

以下结合具体实施例对本申请上述技术方案进行详细说明。

实施例 1：

本实施例 1 提供的 FeCoNiCuZn 高熵合金化学成分的方法，具体过程如下：

电解液的制备：分别称取 55g/L 硫酸亚铁、70g/L 硫酸钴、90g/L 硫酸镍、1.5g/L 硫酸铜、3g/L 硫酸锌，105g/L 柠檬酸、15g/L 柠檬酸三钠，1g/L 次亚磷酸钠，30g/L 硼酸，37g/L 氯化钾按照权利要求 6 所述方法添加进加热至 55 摄氏度的 300ml 去离子水中，搅拌至溶解并陈化 4h，得到电解液。

调控条件控制：未添加上述实施例提供的强酸性溶液，沉积电位为-1.5V，

温度 60℃ 进行调控。

沉积制备：采用石墨棒为阳极，钛片作为阴极，钛片使用砂纸进行抛光处理，再超声处理 10min，使用浓度为 2mol/L 硫酸浸泡处理 2h，使用恒电位进行电镀 10min，即得到化学成分调控好的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。使用扫描电镜进行观测，如图 2、3、4 所示；该高熵合金以颗粒型形态均匀分布，化学组成成分中 Co、Cu 元素含量较高，具体为 $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Zn}$ ；

实施例 2：

本实施例 2 提供的 FeCoNiCuZn 高熵合金化学成分的方法，具体过程如下：

本实施例 2 与实施例 1，不同之处在于，添加上述实施例提供的硫酸，浓度为 3mol/L，沉积电位为 -1.75V，温度为 55℃，使用扫描电镜进行观测，如图 5、6、7 所示。该高熵合金以薄膜形态均匀分布，化学组成成分中 Co、Ni 元素含量较高，具体为 $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn}$ 。与实施例 1、3 相比较实现了组织形态和化学成分上的调控。

实施例 3：

本实施例 3 提供的 FeCoNiCuZn 高熵合金化学成分的方法，具体过程如下：

本实施例 3 与实施例 1，不同之处在于，添加上述实施例提供的硫酸，硫酸浓度为 2mol/L，沉积电位为 -1.5V，温度为 55℃，如图 8、9、10 所示。该高熵合金以石状颗粒形态均匀分布，化学组成成分 Co、Ni 元素含量较高，具体为 $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn}$ 。与实施例 1、2 相比较实现了组织形态和化学成分上的调控。

可以理解，以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上仅为本申请的较佳实施例而已，仅具体描述了本申请的技术原理，这些描述只是为了解释本申请的原理，不能以任何方式解释为对本申请保护范围的限制。基于此处解释，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进，及本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本申请的其他具体实施方式，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求

1.一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，包括下述步骤：

配置电解液，所述电解液包括以下组分可溶性铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、络合剂、缓冲剂、还原剂及附加盐；

对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节；

对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。

2.如权利要求 1 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，在配置电解液的步骤中，具体包括下述步骤：

将去离子水加热并维持温度至 30℃-90℃，再加入络合剂、缓冲剂、附加盐、可溶性铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐搅拌至溶解，陈化 0.5-10h 后，得到所述电解液。

3.如权利要求 1 或 2 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，所述的可溶性铁盐包括硫酸亚铁，所述钴盐包括硫酸钴，所述镍盐包括硫酸镍，所述铜盐包括硫酸铜，所述锌盐包括硫酸锌，所述络合剂包括柠檬酸或柠檬酸三钠，所述还原剂包括次亚磷酸钠或抗坏血酸，所述缓冲剂包括硼酸，所述附加盐包括氯化钾。

4.如权利要求 3 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，所述硫酸亚铁为 5.0-200.0g/L、所述硫酸钴为 5.0-180.0g/L、所述硫酸镍为

5.0-150g/L、所述氯化钾为 5.0-100.0g/L、所述硫酸铜为 0.1-50.0g/L、所述硫酸锌为 0.2-60.0g/L、所述柠檬酸三钠为 1.0-50.0g/L、所述次亚磷酸钠为 0.1-20g/L、所述柠檬酸为 10.0-200.0g/L、所述硼酸为 2.0-80.0g/L。

5.如权利要求 1 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，在对所述电解液的沉积电位及沉积温度进行调节的步骤中，具体包括下述步骤：

在所述电解液中加入强酸性溶液，并使得所述电解液的电沉积电位范围为 0.5-3.5V，沉积温度为 30-80℃。

6.如权利要求 5 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，所述的强酸性溶液包括但不限于为硫酸溶液、盐酸溶液、硝酸溶液中的一种，所述硫酸溶液的浓度 0.1-6mol/L。

7.如权利要求 1 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，在对调节后的所述电解液进行电镀处理，得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的步骤中，具体包括下述步骤：

用电极棒为阳极，导电基底作为阴极，使用恒电位电镀 0.1-50min，即得到化学成分可调控的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金。

8.如权利要求 7 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，所述导电基底包括钛或铜或银，所述电极棒包括石墨棒或铅或钛或铂。

9.如权利要求 8 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法，其特征在于，所述导电基底在使用之前还包括下述步骤：

采用砂纸进行抛光处理，再进行超声处理 10-30min，然后使用浓度为 0.5-3mol/L 硫酸溶液浸泡处理 0.5-10h，再依次用纯水、乙醇冲洗，烘干。

10.一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金，其特征在于，由权利要求 1 至 9 任一项所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金的制备方法制备得到。

11. 如权利要求 10 所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金，其特征在于，所述的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金各金属元素的比例在 1%~50%之间。

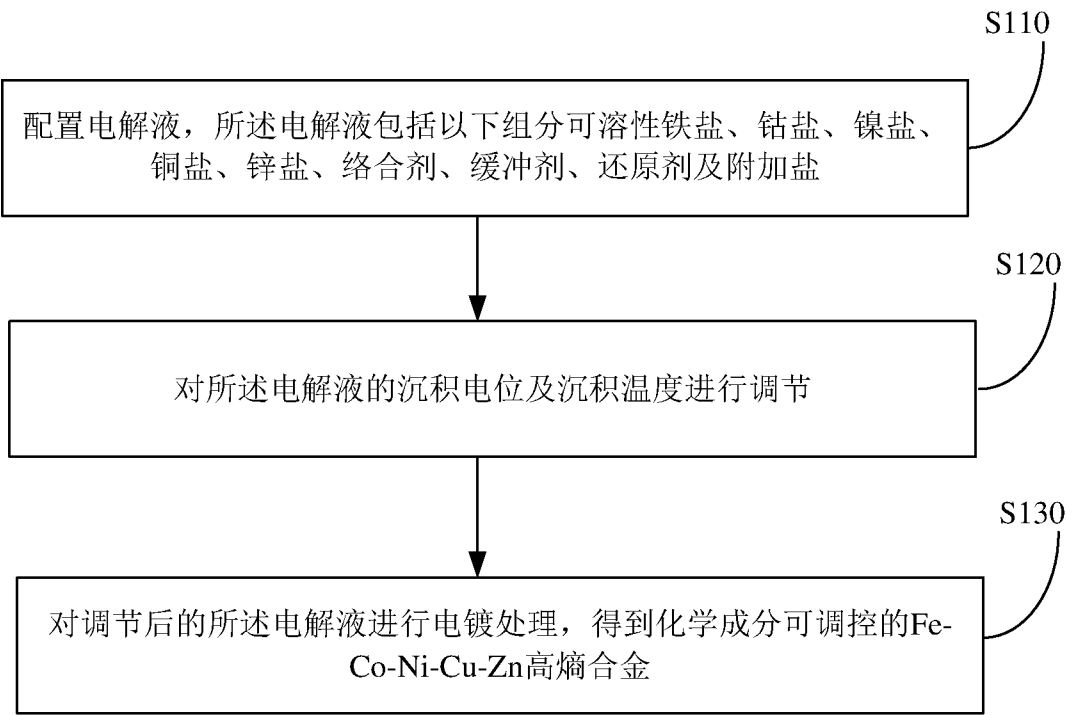


图 1

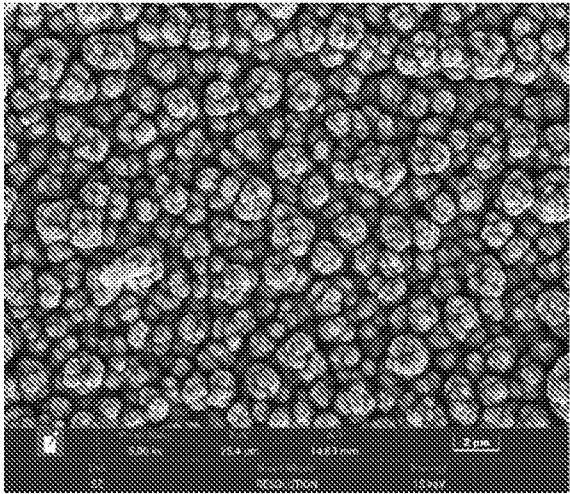


图 2

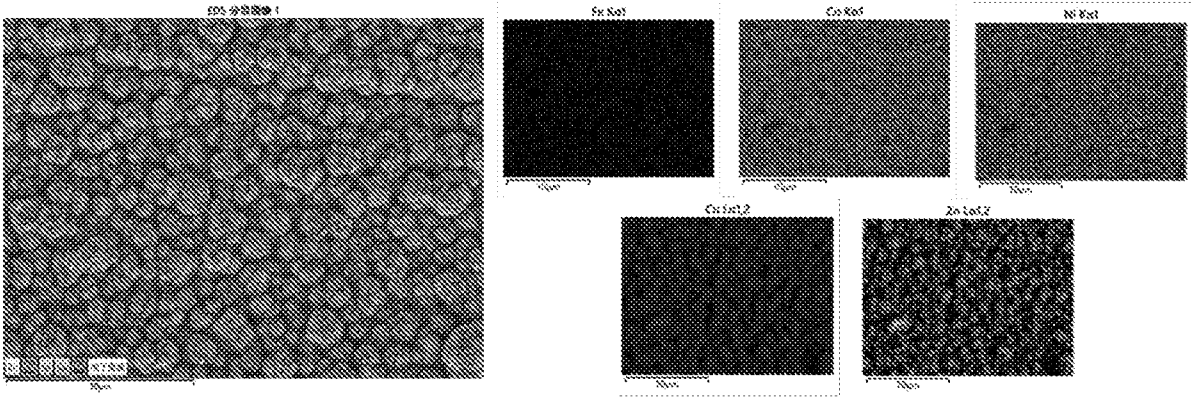


图 3

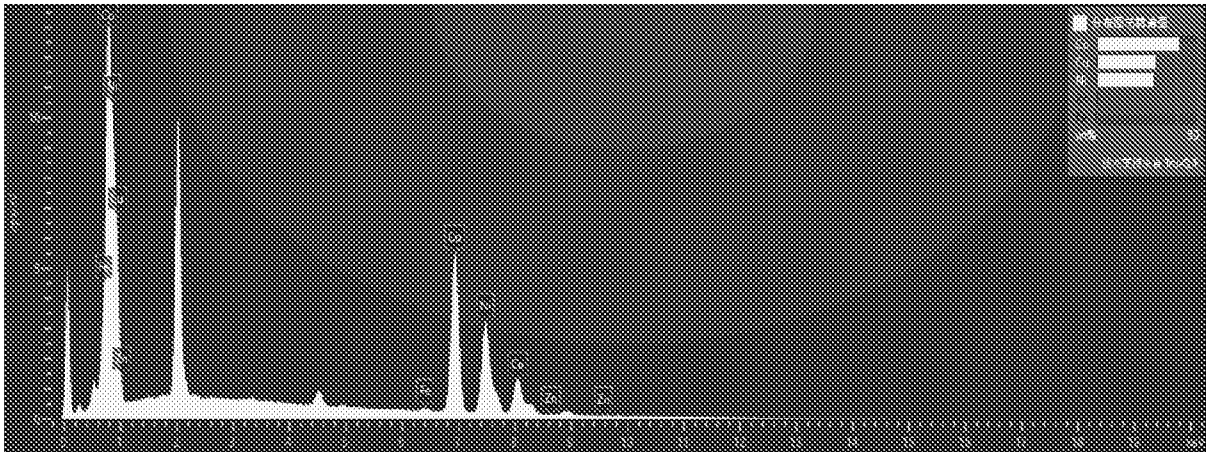


图 4

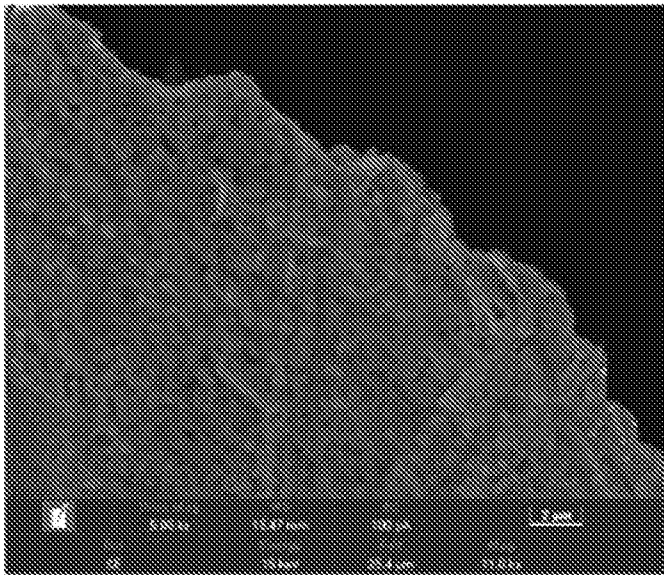


图 5

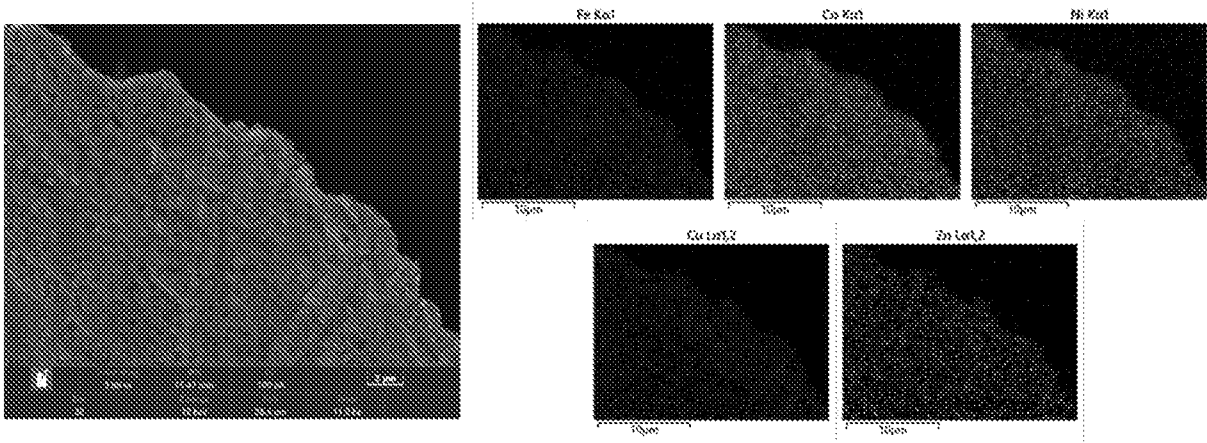


图 6

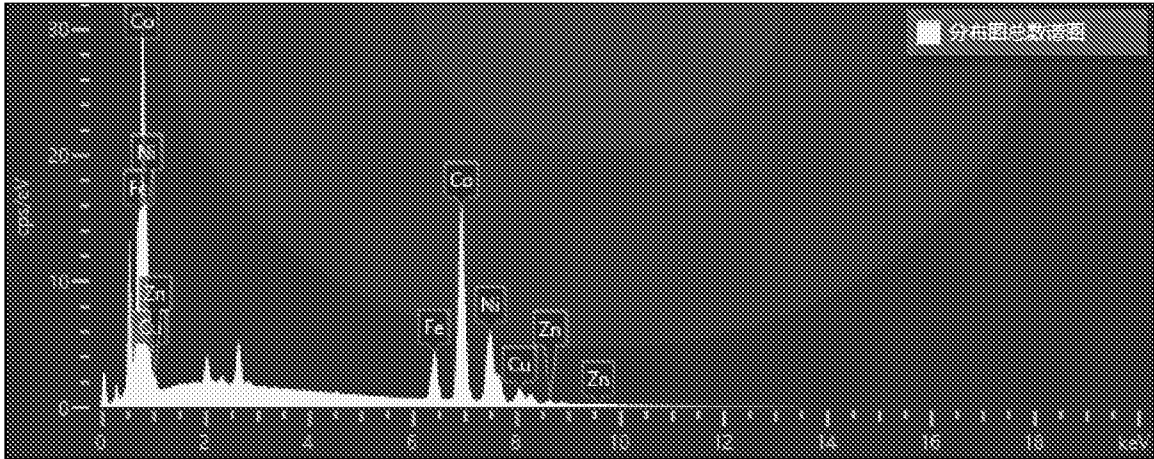


图 7

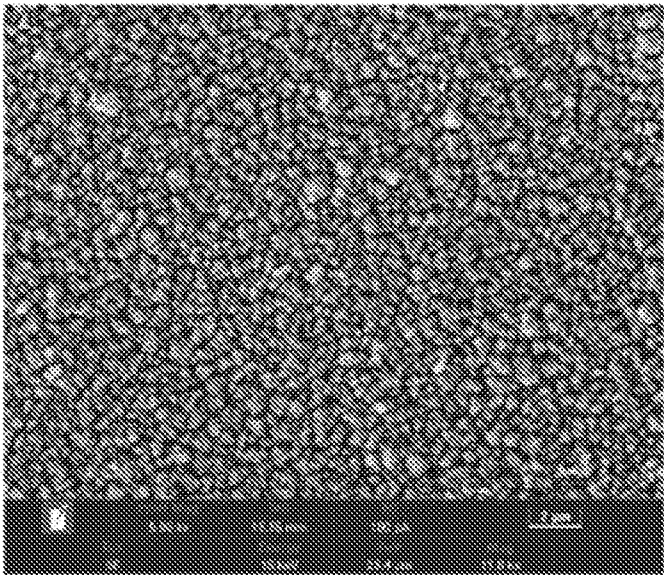


图 8

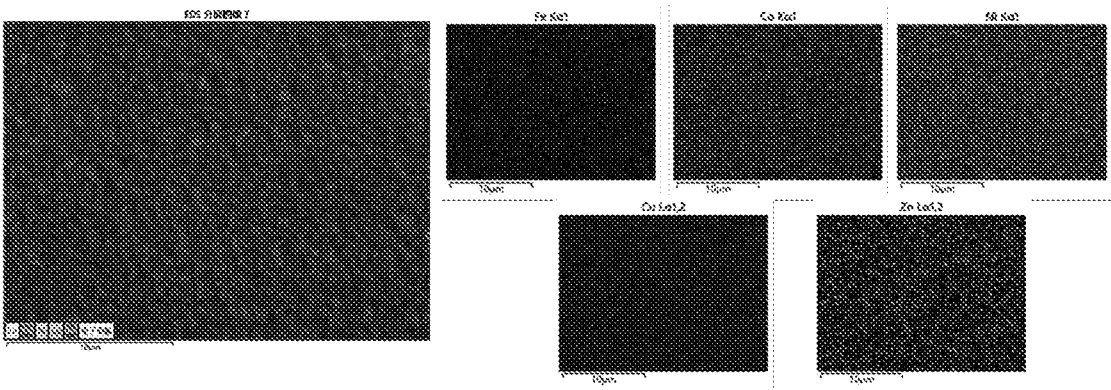


图 9

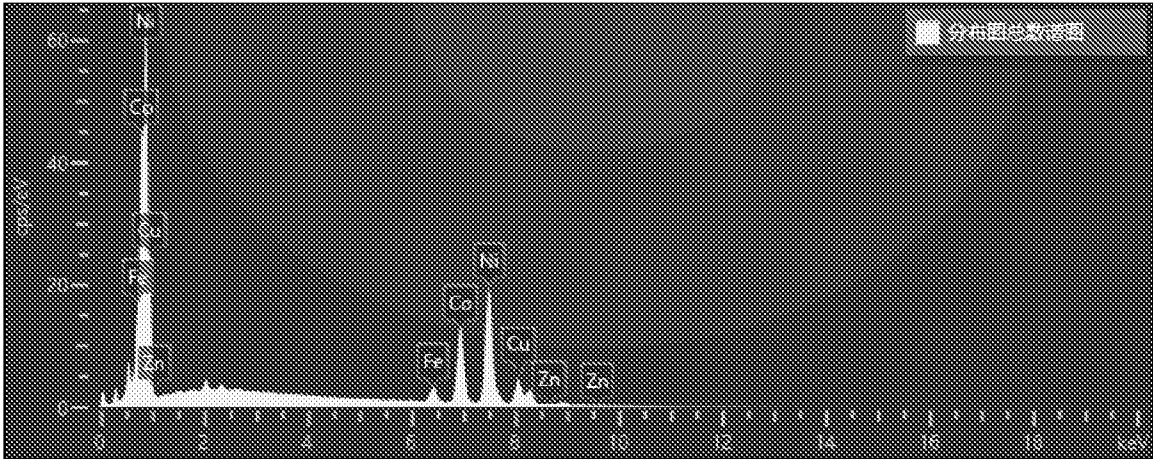


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/130894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/56(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)

C25D

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)

CJFD, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, 中国优秀硕士学位论文全文数据库, China Master's Theses Full-Text Database: 电沉积, 电镀, 电化学沉积, 电解, 电位, 电压, 高熵, 抗坏血酸, 梁栋, 硫酸, 盐酸, 刘青, 氯化钾, 柠檬酸, 柠檬酸三钠, 硼酸, 强酸, 深圳先进技术研究院, 吴景龙, 硝酸, 亚磷酸钠, 杨良滔, 张志林, 张翊, 周杰, co, cu, electrodeposition, entropy, fe, FECONICR, feconicuzn, H3BO3, high, KCL, ni, zn, "high entropy"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112609213 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 06 April 2021 (2021-04-06) description, paragraph 12	1-11
A	CN 108728876 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 02 November 2018 (2018-11-02) entire document	1-11
A	CN 114059116 A (ANHUI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 February 2022 (2022-02-18) entire document	1-11
A	CN 115142073 A (TIANJIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 October 2022 (2022-10-04) entire document	1-11
A	US 2021156041 A1 (HAMILTON SUNDSTRAND CORP.) 27 May 2021 (2021-05-27) entire document	1-11

☒ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

15 February 2023

Date of mailing of the international search report

23 February 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/130894

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2022081794 A1 (UNIVERSITY OF CINCINNATI) 17 March 2022 (2022-03-17) entire document	1-11
Y	赵玺臻 (ZHAO, Xican). "FeCoNiCr高熵合金镀层制备及其耐腐蚀性研究 (Preparation and Corrosion Resistance of FeCoNiCr High Entropy Alloy Coatings)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (电子期刊) (<i>Chinese Master's Theses Full-text Database (Electronic Journals)</i>), No. 1, 15 January 2021 (2021-01-15), ISSN: 1674-0246, section 2.2.1, paragraph 1, section 2.2.2, paragraph 1, page 21, section 2.2.3, paragraph 1, section 2.3.1 and section 2.3.2, and table 2-3 and table 2-4	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/130894

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112609213	A	06 April 2021	CN 112609213 B	29 July 2022
CN	108728876	A	02 November 2018	CN CN108728876 B	07 August 2020
CN	114059116	A	18 February 2022	None	
CN	115142073	A	04 October 2022	None	
US	2021156041	A1	27 May 2021	EP 3825444 A1	26 May 2021
US	2022081794	A1	17 March 2022	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/130894

A. 主题的分类 C25D3/56(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) C25D 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)) CJFD, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, 中国优秀硕士学位论文全文数据库:电沉积, 电镀, 电化学沉积, 电解, 电位, 电压, 高熵, 抗坏血酸, 梁栋, 硫酸, 盐酸, 刘青, 氯化钾, 柠檬酸, 柠檬酸三钠, 硼酸, 强酸, 深圳先进技术研究院, 吴景龙, 硝酸, 亚磷酸钠, 杨良滔, 张志林, 张翊, 周杰, co, cu, electrodeposition, entropy, fe, FECONICR, feconicuzn, H3BO3, high, KCL, ni, zn, "high entropy"		
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
Y	CN 112609213 A (东北大学) 2021年4月6日 (2021 - 04 - 06) 说明书第12段	1-11
A	CN 108728876 A (西南石油大学) 2018年11月2日 (2018 - 11 - 02) 全文	1-11
A	CN 114059116 A (安徽工业大学) 2022年2月18日 (2022 - 02 - 18) 全文	1-11
A	CN 115142073 A (天津理工大学) 2022年10月4日 (2022 - 10 - 04) 全文	1-11
A	US 2021156041 A1 (HAMILTON SUNDSTRAND CORP.) 2021年5月27日 (2021 - 05 - 27) 全文	1-11
A	US 2022081794 A1 (UNIVERSITY OF CINCINNATI) 2022年3月17日 (2022 - 03 - 17) 全文	1-11
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年2月15日		国际检索报告邮寄日期 2023年2月23日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 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 吴静 电话号码 (+86) 010-53962679

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/130894

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	112609213	A	2021年4月6日	CN 112609213 B	2022年7月29日
CN	108728876	A	2018年11月2日	CN CN108728876 B	2020年8月7日
CN	114059116	A	2022年2月18日	无	
CN	115142073	A	2022年10月4日	无	
US	2021156041	A1	2021年5月27日	EP 3825444 A1	2021年5月26日
US	2022081794	A1	2022年3月17日	无	