



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103757514 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201410038226. 0

(22) 申请日 2014. 01. 27

(71) 申请人 沈阳大学

地址 110044 辽宁省沈阳市大东区望花南街
21 号

(72) 发明人 马国峰 张鸿龄 贺春林 刘岩

(74) 专利代理机构 沈阳东大专利代理有限公司
21109

代理人 戚羽

(51) Int. Cl.

C22C 30/02(2006. 01)

C22C 1/03(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法

(57) 摘要

一种耐腐高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法,所述一种耐腐高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金,其成分和原子百分比为:100%Al,100%Co,100%Cr,100%Fe,100%Ni,50%Cu,10%-100%C。其制备方法包括以下步骤:1、配料;2、母合金熔炼;3、铜模喷铸。本发明本发明涉及的高熵合金体系,其采用铜模喷铸方法制备。铜模喷铸方法制备的合金具有良好的耐腐蚀性能。铜模喷铸方法制备的高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C_{0.1}(原子百分比)合金组织由简单结构的固溶体相组成,未出现复杂金属间化合物,有利于改善合金的耐腐性能。

1. 一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法,其特征是:所述一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金,其成分和原子百分比为:100% Al, 100% Co,100%Cr,100% Fe,100% Ni,50%Cu, 10%-100% C。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法,其特征是:制备方法包括以下步骤:(1)配料:试验所用单质原料均采用纯度不低于 99.9 wt% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Cu 和 C;用钢刷除去 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Cu 表面的氧化膜,利用精密电子天平称出上述单质原料的质量,上述单质原料的总质量为 120 克;然后用石油醚和无水乙醇对上述单质原料进行超声波清洗,最后把上述单质原料混合一起放入钨极磁控电弧炉里面;(2)母合金熔炼:将钨极磁控电弧炉工作腔抽真空至 $5\sim 7\times 10^{-4}$ Pa,再通入纯度为 99.99 wt.% 的高纯氩气;将金属钛熔化,通过金属钛在高温下强烈的氧化反应以进一步降低工作腔内氧的分压,然后再熔炼上述单质原料,使其成为母合金铸锭;为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,母合金铸锭至少需要翻炼 4 次;熔炼完成后,母合金铸锭随钨极磁控电弧炉冷却至室温,然后打开钨极磁控电弧炉取出母合金铸锭;(3)铜模喷铸:将上述母合金铸锭压碎成小块合金,选择约 20 克的小块合金放入下面带有直径为 1.5 mm 小孔的石英管内,再把装有小块合金的石英管放进感应炉里;然后将感应炉工作腔抽真空至 1×10^{-3} Pa,进行感应熔炼;待小块合金由固体变成合金熔体,并且合金熔体的温度达到预设温度后,立即用高纯氩气将石英管内的合金熔体喷入正下方的铜模内,喷射气压控制在 0.025 MPa,冷却速度 $10\sim 10^3$ K/s;喷铸所得的合金即为高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金。

一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐蚀高熵合金制备方法,具体为一种耐腐高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统合金的设计理念是以一种或两种元素为主要元素,同时添加适量的其他元素来改善合金性能,从而获得所需合金。1995年,叶均蔚打破合金设计的传统理念,提出了新合金设计理念,制备多主元高熵合金,简称高熵合金。同时,高熵合金拥有许多优异性能,如高硬度、高强度、耐回火软化、较高的热稳定性、耐磨性、耐腐蚀等性能,其性能在诸多方面都优于传统合金。

[0003] 材料的腐蚀问题对人类来说不是一个陌生的话题。由于材料的腐蚀遍及生活的各个领域,材料腐蚀问题不仅对现代工业造成了直接或间接的经济损失。因此对材料耐蚀性能的研究也就成为研究材料性能必不可少的方面。对传统合金、镍基合金、不锈钢的耐蚀性能研究已经有所进展,然而到目前为止,对高熵合金耐腐蚀性能开展的研究还较少。

[0004] 高熵合金概念提出以后,人们尝试采用不同的方法制备高熵合金。目前人们利用真空电弧熔炼法、机械合金化法、磁控溅射法,电化学沉积法以及激光熔覆法等成功制备各种成分的高熵合金材料。这些方法或是工艺复杂,或是制备的高熵合金耐腐差。针对以上问题,本发明利用铜模喷铸制备方法开发一种新的耐腐高熵合金,为高熵合金的进一步的应用提供了指导。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金及其制备方法,该方法获得的高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金具有良好的耐腐蚀性能。

[0006] 本发明的技术方案是:

其所述一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金,其成分和原子百分比为:100% Al, 100% Co, 100%Cr, 100% Fe, 100% Ni, 50%Cu, 10%~100% C。

[0007] 本发明提供了上述高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金的制备方法,具体步骤如下:

(1) 配料:试验所用单质原料均采用纯度不低于 99.9 wt% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Cu 和 C。用钢刷除去 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Cu 表面的氧化膜,利用精密电子天平称出上述单质原料的质量,上述单质原料的总质量为 120 克。然后用石油醚和无水乙醇对上述单质原料进行超声波清洗,最后把上述单质原料混合一起放入钨极磁控电弧炉里面。

[0008] (2) 母合金熔炼:将钨极磁控电弧炉工作腔抽真空至 $5\sim 7 \times 10^{-4}$ Pa,再通入纯度为 99.99 wt.% 的高纯氩气。将金属钛熔化,通过金属钛在高温下强烈的氧化反应以进一步降低工作腔内氧的分压,然后再熔炼上述单质原料,使其成为母合金铸锭。为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,母合金铸锭至少需要翻炼 4 次。熔炼完成后,母合金铸锭随钨极磁控电弧炉冷却至室温,然后打开钨极磁控电弧炉取出母合金铸锭。

[0009] (3) 铜模喷铸:将上述母合金铸锭压碎成小块合金,选择约 20 克的小块合金放入下面带有直径为 1.5 mm 小孔的石英管内,再把装有小块合金的石英管放进感应炉里。然后将感应炉工作腔抽真空至 1×10^{-3} Pa,进行感应熔炼。待小块合金由固体变成合金熔体,并且合金熔体的温度达到预设温度后,立即用高纯氩气将石英管内的合金熔体喷入正下方的铜模内,喷射气压控制在 0.025 MPa,冷却速度 $10 \sim 10^3$ K/s。喷铸所得的合金即为高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金。

[0010] 本发明提供了一种耐腐高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金经 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察,合金组织由简单结构的固溶体相组成,未出现复杂金属间化合物。

[0011] 本发明提供了一种耐腐高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金腐蚀性能通过电化学工作站和在 3.5% (质量百分比) NaCl 溶液中的浸泡实验进行测试。其性能指标为下:腐蚀速率 0.06-0.3 (g/m²h);自腐蚀电位 -0.6 -0.22V;腐蚀电流密度为 1.53-0.73 μ A/cm²。

[0012] 由此看出,本发明具有的优点:

1、本发明通过铜模喷铸来增大冷却速率,获得组织均匀的高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金。

[0013] 2、本发明涉及的高熵合金体系,其采用铜模喷铸方法制备。铜模喷铸方法制备的合金具有良好的耐腐蚀性能。铜模喷铸方法制备的高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C_{0.1} (原子百分比)合金组织由简单结构的固溶体相组成,未出现复杂金属间化合物,有利于改善合金的耐腐蚀性能。

附图说明

[0014] 图 1 为高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C_{0.1} 合金的扫描电镜背散射图片。

[0015] 图 2 为高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C_{0.5} 合金的扫描电镜背散射图片。

[0016] 图 3 为高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C 合金的扫描电镜背散射图片。

具体实施方式

[0017] 以下通过实施例详述本发明。

[0018] 实施例 1

其所述一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金,其成分和原子百分比为:100% Al, 100% Co, 100%Cr, 100% Fe, 100% Ni, 50%Cu, 10% C。

[0019] 本发明提供了上述制备高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C_{0.1} 合金的制备方法,具体步骤如下:

(1) 配料:试验所用单质原料均采用纯度不低于 99.9 wt% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Cu 和 C。用钢刷除去 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Cu 表面的氧化膜,利用精密电子天平称出上述单质原料的质量,上述单质原料的总质量为 120 克。然后用石油醚和无水乙醇对上述单质原料进行超声波清洗,最后把上述单质原料混合一起放入钨极磁控电弧炉里面。

[0020] (2) 母合金熔炼:将钨极磁控电弧炉工作腔抽真空至 5×10^{-4} Pa,再通入纯度为 99.99 wt.% 的高纯氩气。将金属钛熔化,通过金属钛在高温下强烈的氧化反应以进一步降低工作腔内氧的分压,然后再熔炼上述单质原料,使其成为母合金铸锭。为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,母合金铸锭至少需要翻炼 4 次。熔炼完成后,母合金铸锭随钨极磁控电弧炉冷却至室温,然后打开钨极磁控电弧炉取出母合金铸锭。

[0021] (3) 铜模喷铸:将上述母合金铸锭压碎成小块合金,选择约 20 克的小块合金放入下面带有直径为 1.5 mm 小孔的石英管内,再把装有小块合金的石英管放进感应炉里。然后将感应炉工作腔抽真空至 1×10^{-3} Pa,进行感应熔炼。待小块合金由固体变成合金熔体,并且合金熔体的温度达到 1000°C 后,立即用高纯氩气将石英管内的合金熔体喷入正下方的铜模内,喷射气压控制在 0.025 MPa,冷却速度 10^2K/s 。喷铸所得的合金即为高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ (原子百分比) 合金。

[0022] 本实施例制备的高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ (原子百分比) 合金组织如图 1 所示。由图 1 可以看出,该组织由简单结构的固溶体相组成,未出现复杂金属间化合物,使得高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ (原子百分比) 合金的腐蚀性能得以提高。

[0023] 本实施例制备的高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ (原子百分比) 合金腐蚀性能指标为: 3.5% (质量百分比) NaCl 溶液中的腐蚀速率 $0.06\text{ (g/m}^2\text{h)}$; 自腐蚀电位 0.22V; 腐蚀电流密度为 $0.73\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。

[0024] 实施例 2

其所述一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金,其成分和原子百分比为:100% Al, 100% Co, 100%Cr, 100% Fe, 100% Ni, 50%Cu, 50% C。

[0025] 本发明提供了上述制备高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 合金的制备方法,具体步骤如下:

(1) 配料:试验所用单质原料均采用纯度不低于 99.9 wt% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Cu 和 C。用钢刷除去 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Cu 表面的氧化膜,利用精密电子天平称出上述单质原料的质量,上述单质原料的总质量为 120 克。然后用石油醚和无水乙醇对上述单质原料进行超声波清洗,最后把上述单质原料混合一起放入钨极磁控电弧炉里面。

[0026] (2) 母合金熔炼:将钨极磁控电弧炉工作腔抽真空至 5×10^{-4} Pa,再通入纯度为 99.99 wt.% 的高纯氩气。将金属钛熔化,通过金属钛在高温下强烈的氧化反应以进一步降低工作腔内氧的分压,然后再熔炼上述单质原料,使其成为母合金铸锭。为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,母合金铸锭至少需要翻炼 4 次。熔炼完成后,母合金铸锭随钨极磁控电弧炉冷却至室温,然后打开钨极磁控电弧炉取出母合金铸锭。

[0027] (3) 铜模喷铸:将上述母合金铸锭压碎成小块合金,选择约 20 克的小块合金放入下面带有直径为 1.5 mm 小孔的石英管内,再把装有小块合金的石英管放进感应炉里。然后将感应炉工作腔抽真空至 1×10^{-3} Pa,进行感应熔炼。待小块合金由固体变成合金熔体,并且合金熔体的温度达到 1000°C 后,立即用高纯氩气将石英管内的合金熔体喷入正下方的铜模内,喷射气压控制在 0.025 MPa,冷却速度 10^3K/s 。喷铸所得的合金即为高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ (原子百分比) 合金。

[0028] 本实施例制备的高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ (原子百分比)合金组织如图 2 所示。由图 2 可以看出,碳化物(ϵ 相)形成并使得合金中的元素发生了严重偏聚,粗大不均匀分布的 ϵ 相是合金耐腐性能下降的主要原因。

[0029] 本实施例制备高熵 $\text{AlCoCrFeNiCu}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ (原子百分比) 合金腐蚀性能指标为: 3.5% (质量百分比) NaCl 溶液中的腐蚀速率 $0.15\text{ (g/m}^2\text{h)}$; 自腐蚀电位 -0.15V; 腐蚀电流密度为 $1.131\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。

[0030] 实施例 3

其所述一种高熵 AlCoCrFeNiCuC 合金,其成分和原子百分比为:100% Al, 100% Co, 100%Cr,100% Fe,100% Ni,50%Cu, 100% C。

[0031] 本发明提供了上述制备高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C 合金的制备方法,具体步骤如下:

(1) 配料:试验所用单质原料均采用纯度不低于 99.9 wt% 的 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Cu 和 C。用钢刷除去 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Cu 表面的氧化膜,利用精密电子天平称出上述单质原料的质量,上述单质原料的总质量为 120 克。然后用石油醚和无水乙醇对上述单质原料进行超声波清洗,最后把上述单质原料混合一起放入钨极磁控电弧炉里面。

[0032] (2) 母合金熔炼:将钨极磁控电弧炉工作腔抽真空至 5×10^{-4} Pa,再通入纯度为 99.99 wt.% 的高纯氩气。将金属钛熔化,通过金属钛在高温下强烈的氧化反应以进一步降低工作腔内氧的分压,然后再熔炼上述单质原料,使其成为母合金铸锭。为保证母合金铸锭的化学成分均匀性,母合金铸锭至少需要翻炼 4 次。熔炼完成后,母合金铸锭随钨极磁控电弧炉冷却至室温,然后打开钨极磁控电弧炉取出母合金铸锭。

[0033] (3) 铜模喷铸:将上述母合金铸锭压碎成小块合金,选择约 20 克的小块合金放入下面带有直径为 1.5 mm 小孔的石英管内,再把装有小块合金的石英管放进感应炉里。然后将感应炉工作腔抽真空至 1×10^{-3} Pa,进行感应熔炼。待小块合金由固体变成合金熔体,并且合金熔体的温度达到 1000° C 后,立即用高纯氩气将石英管内的合金熔体喷入正下方的铜模内,喷射气压控制在 0.025 MPa,冷却速度 10^2 K/s。喷铸所得的合金即为高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C (原子百分比)合金。

[0034] 本实施例制备的高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C (原子百分比)合金组织如图 3 所示,组织由 BCC 结构固溶体构成,随着 C 元素的加入量的增大,导致碳化物(ϵ 相)形成并使得合金中的元素发生了严重偏聚,当 C 元素的原子百分比含量为 1.0 时,合金中有单质 C(石墨)存在,C 元素主要以碳化物或者石墨的方式存在于合金中。粗大不均匀分布的 ϵ 相是合金耐腐蚀性能下降的主要原因。

[0035] 本实施例制备的高熵 AlCoCrFeNiCu_{0.5}C (原子百分比)合金腐蚀性能指标为:3.5% (质量百分比) NaCl 溶液中的腐蚀速率 0.29 (g/m²h);自腐蚀电位 -0.6V;腐蚀电流密度为 1.53 μ A/cm²。

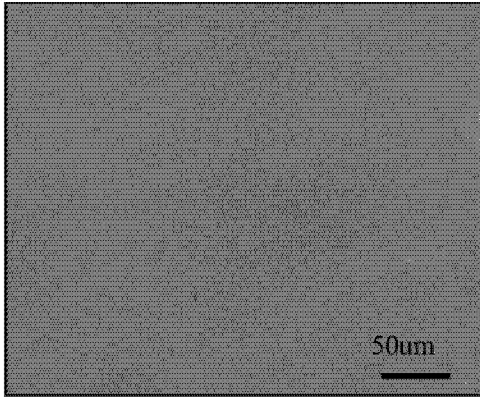


图 1

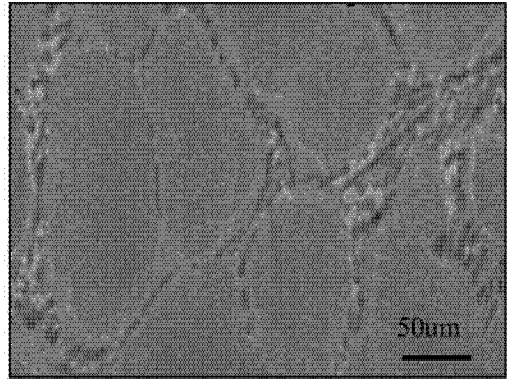


图 2

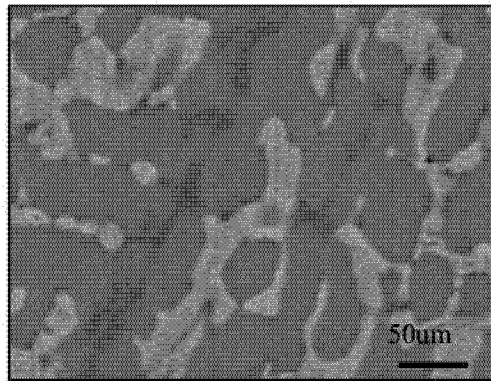


图 3