



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112962036 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110151236.5

(22) 申请日 2021.02.03

(71) 申请人 中国科学院力学研究所

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

(72) 发明人 张杭州 杨沐鑫 程文强 武晓雷 袁福平

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51) Int. Cl.

G22F 1/00 (2006.01)

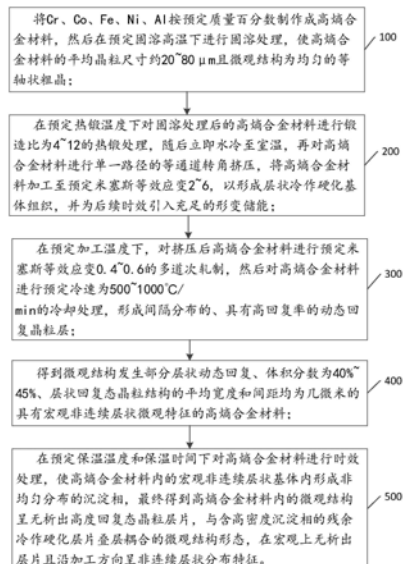
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的制备方法,包括如下步骤:将Cr、Co、Fe、Ni、Al按预定质量百分数制作成高熵合金材料,然后在预定固溶高温下进行固溶处理;在预定热锻温度下对固溶处理后的高熵合金材料进行热锻处理,随后立即水冷至室温,再对其进行单一路径的等通道转角挤压;在预定加工温度下,对挤压后高熵合金材料进行多道次轧制,再进行冷却处理;然后进行时效处理,得到微观结构呈无析出拉长晶粒层片,与含高密度沉淀相的残余冷作硬化层片叠层耦合的形态,在宏观上无析出层片且沿加工方向呈非连续层状分布特征。本发明通过已成熟的工业化热机械加工方法即实现了高熵合金材料的制备,可推广应用至其他沉淀硬化型高熵合金体系。



CN 112962036 A

1. 一种层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤100,将Cr、Co、Fe、Ni、Al按预定质量百分数制作成高熵合金材料,然后在预定固溶高温下进行固溶处理,使高熵合金材料的平均晶粒尺寸约20~80 μm 且微观结构为均匀的等轴状粗晶;

步骤200,在预定热锻温度下对固溶处理后的高熵合金材料进行锻造比为4~12的热锻处理,随后立即水冷至室温,再对高熵合金材料进行单一路径的等通道转角挤压,将高熵合金材料加工至预定米塞斯等效应变2~6,以形成层状冷作硬化基体组织,并为后续时效引入充足的形变储能;

步骤300,在预定加工温度下,对挤压后高熵合金材料进行预定米塞斯等效应变0.4~0.6的多道次轧制,然后对高熵合金材料进行预定冷速为500~1000 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却处理,形成间隔分布的、具有高回复率的动态回复晶粒层;

步骤400,得到微观结构发生部分层状动态回复、体积分数为40%~45%、层状回复态晶粒结构的平均宽度和间距均为几微米的具有宏观非连续层状微观特征的高熵合金材料;

步骤500,在预定保温温度和保温时间下对高熵合金材料进行时效处理,使高熵合金材料内的宏观非连续层状基体内形成非均匀分布的沉淀相,最终得到高熵合金材料内的微观结构呈无析出高度回复态晶粒层片,与含高密度沉淀相的残余冷作硬化层片叠层耦合的微观结构形态,在宏观上无析出层片且沿加工方向呈非连续层状分布特征。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

所述步骤100中,以 α 表示化学元素原子含量, x 为化学元素的原子百分数,则有:

$$\alpha(\text{Cr}) = \alpha(\text{Co}) = \alpha(\text{Fe}) = x/3$$

$$\alpha(\text{Ni}_y\text{Al}) = 100 - x$$

$$\alpha(\text{Ni}) : \alpha(\text{Al}) = y$$

其中,合金元素Cr、Co和Ni含量相同,均为 $x/3$,其余为Ni、Al元素含量 $100 - x$;且Ni与Al元素的原子比为 y 。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,

为使高熵合金材料在后续时效过程中实现球化转变,及确保大量沉淀相析出并获得可观的硬化效果,其中,Cr、Co和Fe三种元素原子百分含量之和介于50%至70%之间;即 x 满足:

$$50\% \leq x \leq 70\%$$

且同时满足:

$$2.0 \leq y(\text{Ni}/\text{Al}) \leq 3.25$$

即,合金元素Ni/Al原子比介于2.0至3.25之间。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

所述预定固溶高温 T_0 为1100 $^{\circ}\text{C}$ ~1250 $^{\circ}\text{C}$;所述预定热锻温度 T_F 为1150 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$;所述预定加工温度 T_R 为550 $^{\circ}\text{C}$ ~700 $^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

所述步骤200中,经过挤压后的所述高熵合金材料的表面先进行磨削加工,并将截面尺寸加工至预定尺寸,再使用5%盐酸酒精溶液对表面做去污处理,最后用无水乙醇清洗,再进入后续轧制工序。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述步骤300的多道次轧制过程中,每次轧制前高熵合金材料的保温时间为4~6min,
轧制变形成型时间为3~10min。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述步骤300中,冷却处理是将所述高熵合金材料直接淬入液氮中进行冷却。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所步骤500中,所述沉淀相的非均匀分布特征为:仅在残余冷作硬化基体内沉淀析出,
呈大小不均匀的粒状,而在高度回复的层状晶粒中少析出或无析出,最终形成层状无析出
晶粒条带与高密度析出冷作硬化带交替排布的微观组织特征。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,
所述沉淀相的尺寸分布横跨数纳米至数微米尺度范围,且所述沉淀相平均粒径分布呈
多峰分布特征。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述步骤500中,预定保温温度 T_A 为600°C~800°C,保温时间 t_A 为4~150小时。

一种层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属处理领域,特别是涉及一种通过常规工业化热机械处理工艺和设备实现层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的化学成分设计式 $(\text{CrCoFe})_x(\text{Ni}_y\text{Al})_{100-x}$,及其非均匀层片与跨尺度时效结构耦合微结构的设计和制备方法。

背景技术

[0002] 当实现金属结构材料的超高强塑性时,对服役安全性、长寿命、节能减排等具有重要意义,而如何同时提高材料强度与塑性,一直是结构材料领域的重大科学问题。多主元合金,即高熵合金,是近年来新开发的一类独特的合金体系,其丰富的成分和结构变化,极大丰富了新型合金材料研发的可能性,同时为合金结构材料的成分设计、微结构调控、以及高品质化、高性能化提供了契机。

[0003] 2014年,大连理工大学卢一平教授研究团队设计并开发了 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金,在国际上率先报导了由层状面心立方 L1_2 相与体心立方 B2 相交替排列构成的共晶高熵组织,以及室温和高温力学性能。2017年,该团队设计并提出直铸法制备 Ni 原子占比为 2.0~2.2 的共晶高熵合金的工艺方法,报导了镍含量对共晶高熵组织及其性能影响,达到高断裂强度和高韧性的平衡,有效解决了高熵合金可铸性能差的缺点。

[0004] 此外,卢一平教授与南京理工大学赵永好教授合作,利用传统热机械加工方法,对共晶层片组织进行了细化处理,获得抗拉强度 1351MPa、断后伸长率 15.4% 的优异综合力学性能,并揭示了共晶高熵合金强韧化机制。进一步地,上海大学钟云波教授研究团队,利用工业化熔炼-轧制-热处理工艺,首次制备出超细共晶层片亚稳态结构高熵合金,在共晶高熵合金体系中,率先实现了优异强塑性匹配,即,屈服强度可达到 $\sim 1.5\text{GPa}$,同时塑性保持在 $\sim 16\%$,并据此提出了双相异质层片结构的多阶段加工硬化机制。

[0005] 除此之外,引入具有纳米尺寸、弥散分布、共格析出的富 Ni 、 Al 有序金属间化合物沉淀相。也被广泛证明可以较为有效地强化多主元合金,并且同时使合金保留足够的拉伸塑性。例如,北京科技大学吕昭平教授团队在 Fe 基合金中引入高密度超低错配度 $\text{Ni}(\text{Al},\text{Fe})$ 有序纳米沉淀相,开发出新型高性能的 Fe 基合金强度高达 2.2GPa,同时保留 8% 的拉伸塑性。类似的,北京理工大学薛云飞研究团队,在低强度的面心立方结构单相高熵合金中引入 L1_2 纳米沉淀相,可以使合金强度高达 1.9GPa,同时保留 9% 左右拉伸塑性。

[0006] 综上所述,通过调整 Fe-Co-Cr-Ni-Al 多主元共晶合金的精细微观结构,有望获得超强高韧的强韧化效果。同时必须指出,细化有序金属间化合物沉淀相尺寸,令其由相对粗大层片状转变为纳米尺寸弥散分布的颗粒状沉淀相,有利于该合金体系强韧性的进一步提升。然而,在已报导的共晶合金成分 ($\text{AlCoCrFeNi}_{2.0\sim 2.2}$) 前提下,通过常规热机械加工方法难以实现层状金属间化合物相的球化和细化。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种通过常规工业化热机械处理工艺和设备实现层状纳米

异构沉淀硬化高熵合金的化学成分设计式 $(\text{CrCoFe})_x(\text{Ni}_y\text{Al})_{100-x}$ ，及其非均匀层片与跨尺度时效结构耦合微结构的设计和制备方法。

[0008] 具体地，本发明提供一种层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的制备方法，包括如下步骤：

[0009] 步骤100，将Cr、Co、Fe、Ni、Al按预定质量百分数制作成高熵合金材料，然后在预定固溶高温下进行固溶处理，使高熵合金材料的平均晶粒尺寸约20~80 μm 且微观结构为均匀的等轴状粗晶；

[0010] 步骤200，在预定热锻温度下对固溶处理后的高熵合金材料进行锻造比为4~12的热锻处理，随后立即水冷至室温，再对高熵合金材料进行单一路径的等通道转角挤压，将高熵合金材料加工至预定米塞斯等效应变2~6，以形成层状冷作硬化基体组织，并为后续时效引入充足的形变储能；

[0011] 步骤300，在预定加工温度下，对挤压后高熵合金材料进行预定米塞斯等效应变0.4~0.6的多道次轧制，然后对高熵合金材料进行预定冷速为500~1000 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却处理，形成间隔分布的、具有高回复率的动态回复晶粒层；

[0012] 步骤400，得到微观结构发生部分层状动态回复、体积分数为40%~45%、层状回复态晶粒结构的平均宽度和间距均为几微米的具有宏观非连续层状微观特征的高熵合金材料；

[0013] 步骤500，在预定保温温度和保温时间下对高熵合金材料进行时效处理，使高熵合金材料内的宏观非连续层状基体内形成非均匀分布的沉淀相，最终得到高熵合金材料内的微观结构呈无析出高度回复态晶粒层片，与含高密度沉淀相的残余冷作硬化层片叠层耦合的微观结构形态，在宏观上无析出层片且沿加工方向呈非连续层状分布特征。

[0014] 本发明本限定的新型的亚共晶高熵合金化学成分，经过热机械变形和后续时效处理两个过程后，构筑形成一种新型的可时效硬化层状异构高熵组织，得到无析出回复微观层（实为高度回复的拉长晶粒）与含高密度沉淀相的残余冷作硬化层，相互交替排布的微观组织形态，并实现了层状非均匀基体与跨尺度时效结构的耦合构筑。利用异质变形诱导硬化和沉淀硬化效应，实现了1.6~2.0GPa以上抗拉强度与5~10%断后伸长率的综合性能匹配。整个处理过程仅仅通过已成熟的工业化热机械加工方法即实现了高熵合金材料的制备，因而极易推广应用至其他沉淀硬化型高熵合金体系。

附图说明

[0015] 图1是本发明一个实施方式的制备方法流程示意图；

[0016] 图2是制备方法的执行过程中加工温度-时序关系示意图；

[0017] 图3是本发明的实施例中层状纳米异构基体耦合跨尺度时效结构的微观组织照片，其中a,b为层状纳米异构基体，白/深色条带为高度回复的层状晶粒，黑色条带为时效残余冷作硬化层状基体；c,d为高密度析出的冷作硬化基体层和无析出的高度回复层状晶粒层，白亮颗粒为沉淀相；

[0018] 图4为本发明一个实施方式的层状纳米异构沉淀硬化 $(\text{PHL}(\text{CrCoFe})_x(\text{Ni}_y\text{Al})_{100-x})$ 高熵合金的拉伸工程应力-应变曲线示意图。其中，对照虚线为共晶高熵合金 $(\text{EHEA AlCoCrFeNi}_{2.1})$ 拉伸曲线。

具体实施方式

[0019] 以下通过具体实施例和附图对本方案的具体结构和实施过程进行详细说明。

[0020] 如图1所示,在本发明的一个实施方式中,公开一种层状纳米异构沉淀硬化高熵合金的制备方法,包括如下步骤:

[0021] 步骤100,将Cr、Co、Fe、Ni、Al按预定质量百分数制作成高熵合金材料,然后在预定固溶高温下进行固溶处理,使高熵合金材料的平均晶粒尺寸约20~80 μm 且微观结构为均匀的等轴状粗晶;

[0022] 其中Cr、Co、Fe、Ni、Al构成的亚共晶高熵合金化学成分如表1所示。

[0023] 表1 $(\text{CrCoFe})_x(\text{Ni}_y\text{Al})_{100-x}$ 高熵合金材料的化学成分设计表

化学元素	Cr	Co	Fe	Ni	Al
含量 (原子百分数)	$x/3$	$x/3$	$x/3$	$\frac{y \cdot (100 - x)}{y + 1}$	$\frac{100 - x}{y + 1}$

[0025] 其中,二次硬化高熵合金的化学成分设计如下式所示:

$$[0026] \quad \alpha(\text{Cr}) = \alpha(\text{Co}) = \alpha(\text{Fe}) = x/3, \quad (1)$$

$$[0027] \quad \alpha(\text{Ni}_y\text{Al}) = 100 - x, \quad (2)$$

$$[0028] \quad \alpha(\text{Ni}) : \alpha(\text{Al}) = y, \quad (3)$$

[0029] 其中, α 表示化学元素原子含量, x 为化学元素的原子百分数;由此可得该化学成分设计的特征为:(1)非传统单一组元合金体系,含有Cr、Co、Fe、Ni、Al等5种主元;(2)合金元素Cr、Co和Ni含量相同,均为 $x/3$,其余为Ni、Al元素含量 $100 - x$;(3)同时,Ni与Al元素的原子比为 y 。

[0030] 为使高熵合金材料在后续时效过程中实现球化转变,以及确保大量沉淀相析出获得可观的硬化效果,化学成分的控制条件应满足式(5)和(6):

$$[0031] \quad 50\% \leq x \leq 70\%, \quad (5)$$

[0032] 即,Cr、Co和Fe的三种元素原子百分含量之和介于50%至70%之间。

[0033] 且同时满足:

$$[0034] \quad 2.0 \leq y(\text{Ni}/\text{Al}) \leq 3.25, \quad (6)$$

[0035] 即,合金元素Ni/Al原子比介于2.0至3.25之间。

[0036] 该步骤中的预定温度 $T_0 = 1100^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$,预定保温时间 $t_0 = 6\text{h} \sim 24\text{h}$ 。

[0037] 步骤200,在预定热锻温度下对固溶处理后的高熵合金材料进行锻造比为4~12的热锻处理,随后立即水冷至室温,再对高熵合金材料进行单一路径的等通道转角挤压,将高熵合金材料加工至预定米塞斯等效应变2~6,以形成层状冷作硬化基体组织,并为后续时效引入充足的形变储能;

[0038] 这里的预定热锻温度 $T_F = 1150^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 。

[0039] 步骤300,在预定加工温度下,对挤压后高熵合金材料进行预定米塞斯等效应变0.4~0.6的多道次轧制,然后对高熵合金材料进行预定冷速为500~1000 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却处理,形成间隔分布的、具有高回复率的动态回复晶粒层;

[0040] 预定加工温度 $T_R=550^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 。这里的预定米塞斯等效应变 $0.4\sim 0.6$ ，相当于多道次高温轧制时的轧制压下量约为 $50\%\sim 90\%$ 。5. 多道次轧制过程中，每次轧制前高熵合金材料的保温时间为 $4\sim 6\text{min}$ ，轧制变形成型时间为 $3\sim 10\text{min}$ 。

[0041] 对经过多道次轧制后的高熵合金材料可需要进行加工清洁：首先对高熵合金材料的外表面进行机械磨削加工，以获得较好的表面质量；再用 5% 盐酸酒精溶液对高熵合金材料的表面做去污处理，最后用无水乙醇清洗。

[0042] 这里的冷速处理将高熵合金材料直接淬入液氮中进行冷却。

[0043] 步骤400，得到微观结构发生部分层状动态回复、体积分数为 $40\%\sim 45\%$ 、层状回复态晶粒结构的平均宽度和间距均为几微米的具有宏观非连续层状微观特征的高熵合金材料；

[0044] 步骤500，在预定保温温度和保温时间下对高熵合金材料进行时效处理，使高熵合金材料内的宏观非连续层状基体内形成非均匀分布的沉淀相，最终得到高熵合金材料内的微观结构呈无析出高度回复态晶粒层片，与含高密度沉淀相的残余冷作硬化层片叠层耦合的微观结构形态，在宏观上无析出层片且沿加工方向呈非连续层状分布特征。

[0045] 其中的预定保温温度 T_A 为 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 t_A 为 $4\sim 150$ 小时。

[0046] 在前述各步骤中，在前述各加工步骤中，温度与时间的关系如图2所示。最终得到的高熵合金材料微观照片如图3所示。

[0047] 高熵合金内含时效结构特征为：形成无析出的回复层与高密度析出的冷作硬化层交替排布；形成沉淀相平均粒径分布在纳米至亚微米尺度呈现多个峰值。

[0048] 沉淀相的非均匀分布特征为：仅在残余冷作硬化基体内沉淀析出，呈大小不均匀的粒状，而在高度回复的层状晶粒中少析出或无析出，最终形成层状无析出晶粒条带与高密度析出冷作硬化带交替排布的微观组织特征。

[0049] 高熵合金内含时效结构特征为：沉淀相的尺寸分布横跨数纳米至数微米尺度范围，形成无析出的回复层与高密度析出的冷作硬化层交替排布，且沉淀相平均粒径分布在纳米至亚微米尺度呈现多个峰值。

[0050] 本实施方式限定的新型的亚共晶高熵合金化学成分，经过热机械变形和后续时效处理两个过程后，构筑形成一种新型的可时效硬化层状异构高熵组织，得到无析出回复微观层（实为高度回复的层状晶粒）与含高密度沉淀相的残余冷作硬化层，相互交替排布的微观组织形态，并实现了层状非均匀基体与跨尺度时效结构的耦合构筑。利用异质变形诱导硬化和沉淀硬化效应，实现了 $1.6\sim 2.0\text{GPa}$ 以上抗拉强度与 $5\sim 10\%$ 断后伸长率的综合性能匹配。整个处理过程仅仅通过已成熟的工业化热机械加工方法即实现了高熵合金材料的制备，因而极易推广应用至其他沉淀硬化型高熵合金体系。

[0051] 以下以具体实施例对本方法的处理过程进行说明。

[0052] 以 $(\text{CrCoFe})_x(\text{Ni}_y\text{Al})_{100-x}$ 高熵合金为例，其化学成分特征为 $x=50, y=2$ 。对具有该成分的高熵合金 $\text{CrCoFeNi}_{3.3}\text{Al}$ 进行如下操作：

[0053] 1、预先对高熵合金材料在预定温度 $T_0=1100^{\circ}\text{C}$ 下，进行预定保温时间的 $t_0=6\text{h}$ 的固溶处理，使高熵合金材料的平均晶粒尺寸约 $20\mu\text{m}$ ，微观结构为均匀的等轴状粗晶；

[0054] 2、在 $T_F=950^{\circ}\text{C}$ 条件下，对均匀化处理后的的高熵合金材料进行锻造比为 ~ 8 的热锻处理，随后立即水冷至室温；

[0055] 3、在室温下,对均匀化处理后的的高熵合金材料进行单一 B_A 路径、预定米塞斯等效应变为 ~ 2 的等通道转角挤压加工处理;

[0056] 4、对高熵合金材料的外表面进行机械磨削加工,获得较好的表面质量,同时加工至预定的截面尺寸 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$;

[0057] 5、再进行去污处理:先用5%盐酸酒精溶液对高熵合金材料的表面做去污处理,然后再用无水乙醇清洗;

[0058] 6、在预定温度 $T_R = 550^\circ\text{C}$ 温度下,对挤压态的高熵合金材料进行预定米塞斯等效应变0.4,即轧制压下量约为50%的 ~ 20 道次轧制处理,轧制前的保温时间通常为5min,以及3 ~ 10 min的轧制变形成型时间;

[0059] 7、最后对高熵合金材料进行预定冷速 v 约 $500 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却处理,得到的高熵合金材料中含有大量的层状晶粒结构,体积分数约为40%。这层状晶粒结构的平均宽度和间距均为 $5 \sim 13\mu\text{m}$ 。

[0060] 8、在预定温度 $T_A = 800^\circ\text{C}$ 温度下,对经过热机械加工处理后的高熵合金材料进行8h时效热处理,获得非均匀层片基体与跨尺度时效结构耦合微结构。

[0061] 其中,沉淀相尺寸分布 $7\text{nm} \sim 8\mu\text{m}$ 区间,其平均粒径分布呈现多峰分布特征,较小尺寸的沉淀相的平均粒径分布峰为 20nm ,较大尺寸的沉淀相的平均粒径分布峰为 $4.5\mu\text{m}$ 。

[0062] 如图4所示,室温准静态拉伸测试结果表明,该层状纳米异构沉淀硬化高熵合金 $\text{CrCoFeNi}_{3.3}\text{Al}$ 具有 1.6GPa 抗拉强度,以及7%断后伸长率,拉伸性能明显优于共晶 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.0 \sim 2.2}$ 高熵合金。

[0063] 至此,本领域技术人员应认识到,虽然本文已详尽示出和描述了本发明的多个示例性实施例,但是,在不脱离本发明精神和范围的情况下,仍可根据本发明公开的内容直接确定或推导出符合本发明原理的许多其他变型或修改。因此,本发明的范围应被理解和认定为覆盖了所有这些其他变型或修改。

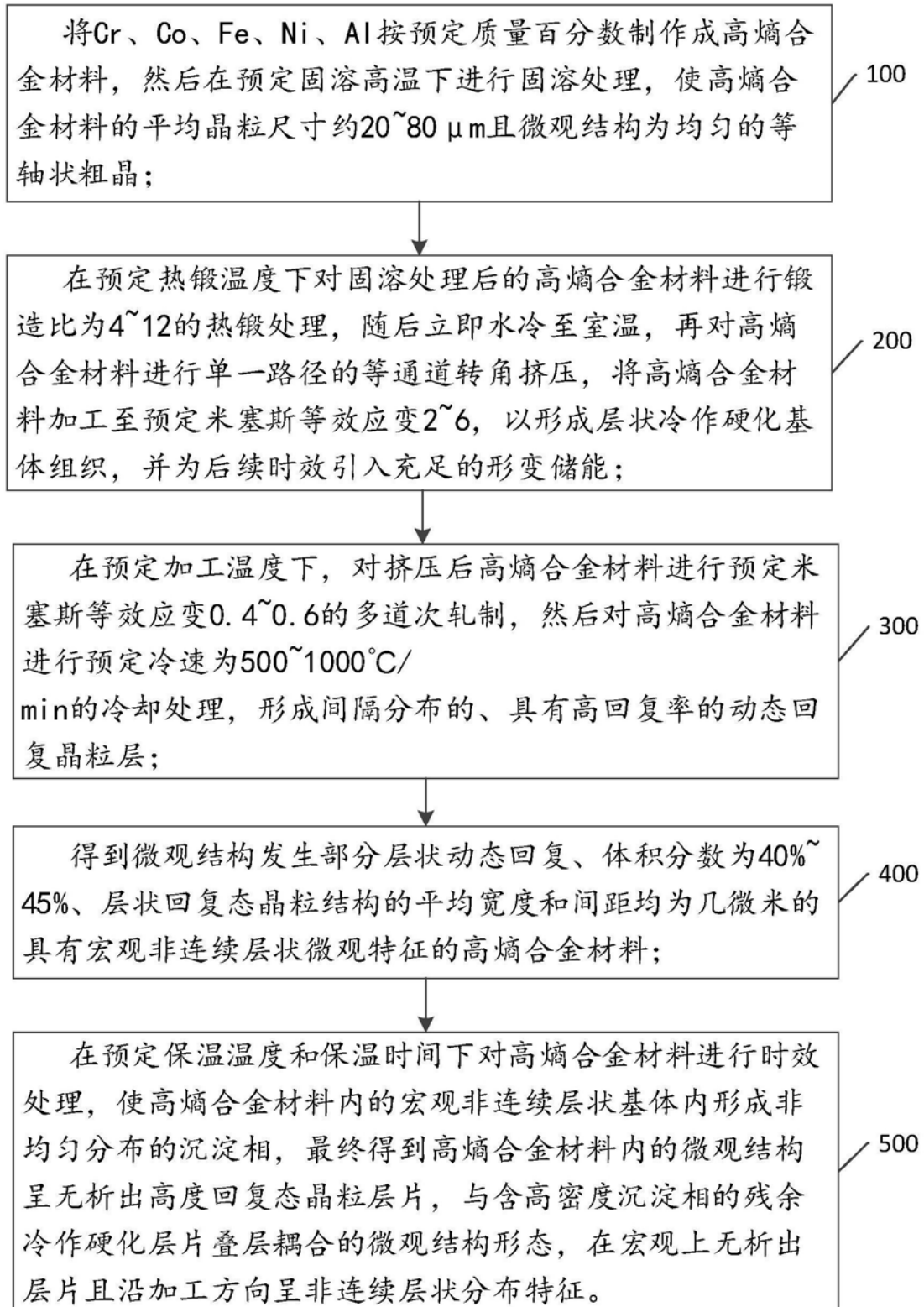


图1

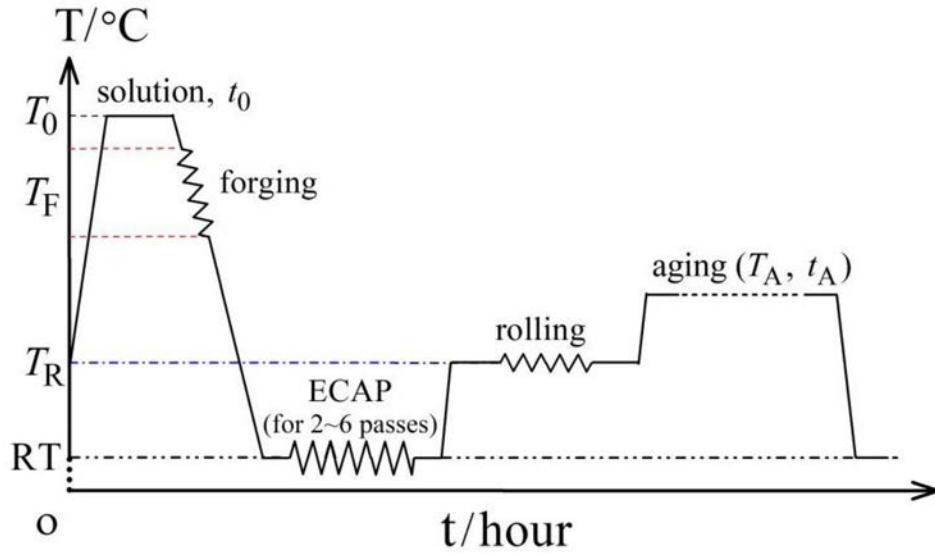


图2

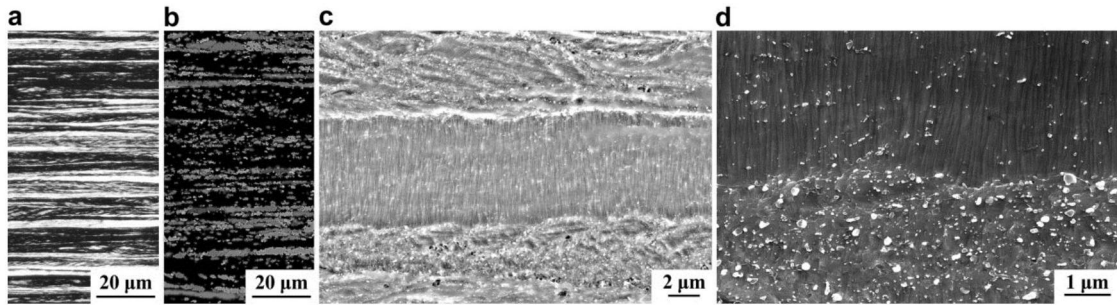


图3

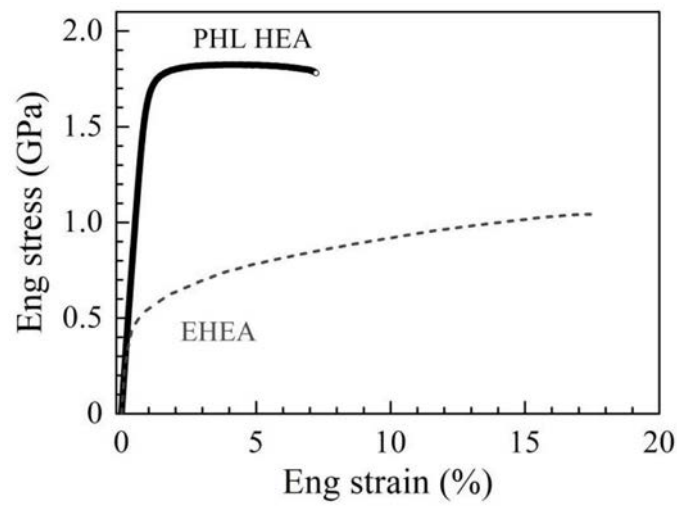


图4