



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112962037 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 202110151246.9

审查员 赵阳

(22) 申请日 2021.02.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112962037 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(73) 专利权人 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 杨沐鑫 程文强 张杭州 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
专利代理师 胡剑辉

(51) Int. Cl.
C22F 1/00 (2006.01)

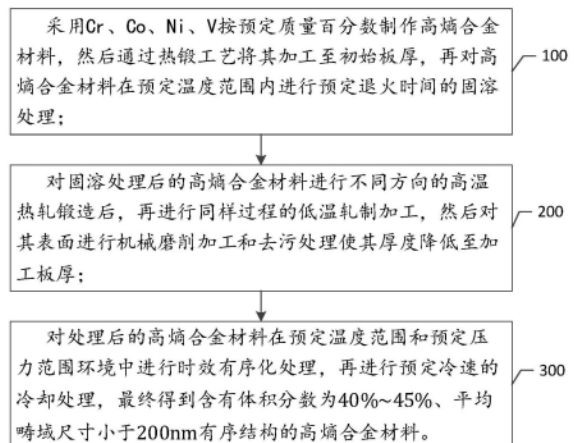
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种超高强度高熵合金的时效有序硬化方法

(57) 摘要

本发明提供一种超高强度高熵合金的时效有序硬化方法,包括:采用Cr、Co、Ni、V按预定质量百分数制作高熵合金材料,然后通过热锻工艺对其加工并进行固溶处理;再对其进行不同方向的高温热轧锻造和低温轧制锻造,然后对其表面进行机械磨削加工和去污处理使其厚度降低至加工板厚;对处理后的高熵合金材料进行时效有序化处理和冷却处理,最终得到含有体积分数为40%~45%、平均晶粒尺寸小于200nm有序结构的高熵合金材料。本发明首先使高熵合金材料的晶粒尺寸变得小,再通过低温轧制处理使其引入大量层错,并由随后的带温高压热处理使高熵合金材料中引入高密度的有序结构,最终得到具有在变形态结构基础上引入大量有序结构的高熵合金金属材料。



1. 一种超高强度高熵合金的时效有序硬化方法,其特征在於,包括如下步骤:

步骤100,采用Cr、Co、Ni、V按预定质量百分数制作高熵合金材料,然后通过热锻将其加工至初始板厚,再对高熵合金材料在预定温度范围内进行预定退火时间的固溶处理;

步骤200,对固溶处理后的高熵合金材料进行不同方向的高温热轧后,再进行同样过程的低温轧制加工,然后对其表面进行机械磨削加工和去污处理使其厚度降低至加工板厚,对高熵合金材料进行不同方向的高温热轧的过程为:

首先利用推算公式: $T_1 = (T_{Rx}^0 + 20 \sim 40)^\circ\text{C}$ 对DSC测试所获得的再结晶温度 T_{Rx}^0 进行推算,以获取预定温度范围 T_1 ;

再根据高熵合金材料轧制前在预定温度 T_1 下的保温时间和轧制变形成型时间确定轧制时间 t_1 ,选用轧制压下量0.4~0.6作为应变 ϵ_1 ,轧制道次数 $n=5\sim 10$,且单道次轧制压下量 $<15\%$ 以实现初步变形,减小晶粒尺寸;

最后对高熵合金材料进行轧制,在轧制过程中,当一个道次轧制完成后,将高熵合金材料相对轧制方向进行首尾对调和上下对调后,进行下一道次轧制,直至高熵合金材料厚度达到应变 ϵ_1 时为止,使每道次轧制后变形均匀;

对高熵合金材料进行不同方向的低温轧制的过程为:

首先选择 $-196^\circ\text{C}\sim -150^\circ\text{C}$ 的温度范围作为环境温度 T_2 ,以提高高熵合金材料内部晶体缺陷密度,为有序畴形核提供更多形核位置和更大的形核驱动力;

根据预定温度 T_2 下的保温时间和轧制变形成型时间确定轧制时间 t_2 ,选用轧制压下量0.9~0.95作为应变 ϵ_2 ,轧制道次数 $n=5\sim 10$,单道次轧制压下量 $<15\%$;

最后对高熵合金材料进行轧制,在轧制过程中,当一个道次轧制完成后,将高熵合金材料相对轧制方向进行首尾对调和上下对调后,进行下一道次轧制,直至高熵合金材料厚度达到应变 ϵ_2 时为止;

步骤300,对处理后的高熵合金材料在预定温度范围和预定压力范围环境中进行时效有序化处理,再进行预定冷速的冷却处理,最终得到含有体积分数为40%~45%、平均畴域尺寸小于200nm有序结构的高熵合金材料;

冷却处理的过程为:在预定冷速 v_2 为500~1000 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下,将高熵合金材料直接淬入液氮中进行冷却,以保持冷却前的有序结构。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,

所述步骤100中,Cr、Co、Ni的预定质量百分数分别大于等于25%且小于等于30%,V的质量百分数大于等于10%且小于等于25%。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在於,

所述步骤100中的高熵合金材料中还加入有 ≤ 0.002 的S和 ≤ 0.005 的P。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,

所述步骤100中,固溶处理在盐浴炉中进行,并保证加热速率 $v_1 \geq 400^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,

每一道次轧制完成后,需在环境温度 T_2 下保温4~6min,以确保高熵合金材料内部固溶原子有序化充分扩散。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,

所述步骤300中,预定温度范围 T_{order}^i 由预先对高熵合金材料进行DSC测试所获得的有序化转变温度 T_{order}^0 进行推算,推算方法为: $T_{\text{order}}^i = (T_{\text{order}}^0 - 20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

预定压力范围为5~10GPa;热处理时间为2~120小时,以确保高熵合金材料有足够的热激活驱动力进行有序转变,形成高密度有序结构。

一种超高强度高熵合金的时效有序硬化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属处理领域,特别是涉及一种制作室温拉伸屈服强度达2.0~2.6GPa级别的 $(\text{CrCoNi})_x\text{V}_{100-x}$ 高熵合金的化学成分及有序硬化2.6GPa级高熵合金及其时效的有序化方法。

背景技术

[0002] 高熵合金多主元成分设计,具有极高的自由度,为高性能金属材料的发展开辟了新的契机。自高熵合金概念被提出以来,相关研究已取得了引人瞩目的进展。特别是面心立方结构(FCC)高熵合金,引起了全世界材料科学家的极大地研究兴趣。单相FCC的高熵合金表现出优异的断裂韧性 K_{IC} 、屈服强度($\sigma_{0.2}$)和均匀拉伸塑性(ϵ_u)的优异综合匹配,强韧化匹配随温度的降低而提升。然而,单相FCC高熵合金的一个显见的弱点是室温下较低的 $\sigma_{0.2}$,一般小于400MPa。室温强度低业已成为限制高熵合金实现结构应用的主要瓶颈之一。

[0003] 迄今已报道了多种对FCC高熵合金的强化途径,旨在提高其室温屈服强度。首先,最近报道了单相FCC的VCoNi高熵合金,通过加入V,在当下研究中最大限度地提升位错点阵摩擦力,使其室温 $\sigma_{0.2}$ 达到了近1GPa。这是置换型固溶强化在高熵合金显著提升其 $\sigma_{0.2}$ 的一个典型例子。其次,利用纳米析出强化,将高密度纳米尺度的富Ti、富Al金属间化合物弥散分布在FCC相的FeNiCo或CrCoNi基体中,将 $\sigma_{0.2}$ 显著提升1-1.8GPa,这是提高强度另一个典型范例。第三,利用FCC基的亚稳双相组织发生FCC→密排六方结构(HCP)相变,使得强度和塑性同时提高,但遗憾的是,这个合金体系的 $\sigma_{0.2}$ 仍然较低。第四,利用C、N间隙原子实现间隙固溶强化,跟传统的间隙原子强化不锈钢非常类似,间隙原子强化的中/高熵合金,表现出 $\sigma_{0.2}$ 的显著提高,例如N固容量~0.1%(质量分数,下同)时一般可提高150~200MPa,但FCC高熵合金中N的饱和固容量约为0.25%,所以高氮强化效果有限。第五,利用剧烈塑性变形等方式实现的细晶强化,经此处理后可以获得的 $\sigma_{0.2}$ 也很难突破1.8-2.0GPa。

[0004] 可以看出,目前存在不少可提高HEAs之 $\sigma_{0.2}$ 的有效途径,但瓶颈在于强度难以突破2.0GPa。值得注意,目前香港大学利用引入超高位错密度研发出屈服强度大于2.2GPa的层状双相钢;北京科技大学将高密度Ni(Al,Fe)纳米颗粒引入马氏体时效钢,得到纳米颗粒强化的2.2GPa超高强度钢。可见,综合已有的提高FCC高熵合金强化方法,结合其它新型钢铁材料的先进强化理念,实现协同强化机理,将有望设计出新型超高强度FCC高熵合金。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种制作室温拉伸屈服强度达2.0~2.6GPa级别的 $(\text{CrCoNi})_x\text{V}_{100-x}$ 高熵合金的化学成分及有序硬化2.6GPa级高熵合金及其时效的有序化方法。

[0006] 具体地,本发明提供一种超高强度高熵合金的时效有序硬化方法,包括如下步骤;

[0007] 步骤100,采用Cr、Co、Ni、V按预定质量百分数制作高熵合金材料,然后通过热锻工艺将其加工至初始板厚,再对高熵合金材料在预定温度范围内进行预定退火时间的固溶处

理；

[0008] 步骤200,对固溶处理后的高熵合金材料进行不同方向的高温热轧锻造后,再进行同样过程的低温轧制加工,然后对其表面进行机械磨削加工和去污处理使其厚度降低至加工板厚；

[0009] 步骤300,对处理后的高熵合金材料在预定温度范围和预定压力范围环境中进行时效有序化处理,再进行预定冷速的冷却处理,最终得到含有体积分数为40%~45%、平均畴域尺寸小于200nm有序结构的高熵合金材料。

[0010] 本发明通过对高熵合金材料进行高温轧制处理及后续的快速冷却处理,使晶粒尺寸变得小,再通过低温轧制处理在高熵合金材料中引入大量层错,并由随后的带温高压热处理使高熵合金材料中引入高密度的有序结构,最终得到具有在变形态结构基础上引入大量有序结构的高熵合金金属材料。

附图说明

[0011] 图1是本发明一个实施方式的方法流程示意图；

[0012] 图2是本发明的实施例中得到的有序结构示意图,其中,(a)为TEM明场相照片,(b)为暗场像照片,(c)为其尺寸分布图；

[0013] 图3是根据本方法制备的有序结构高熵合金的有序硬化曲线,其中,(a)为有序硬化-时效时间曲线图,(b)为不同温度峰值时效拉伸曲线。

具体实施方式

[0014] 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。

[0015] 如图1所示,在本发明的一个实施方式中,公开一种超高强度高熵合金的时效有序硬化方法,包括如下步骤；

[0016] 步骤100,采用Cr、Co、Ni、V按预定质量百分数制作高熵合金材料,然后通过热锻工艺将其加工至初始板厚,再对高熵合金材料在预定温度范围内进行预定退火时间的固溶处理；

[0017] 其中高熵合金材料为二次硬化高熵合金材料 $(\text{CrCoNi})_x\text{V}_{100-x}$,其成分设计如表1所示。

[0018] 表1 $(\text{CrCoNi})_x\text{V}_{100-x}$ 高熵合金材料的化学成分设计表

| 化学元素 | Cr | Co | Ni | V | S | P |
|-----------|-------|-------|-------|---------|--------------|--------------|
| 含量(质量百分数) | $x/3$ | $x/3$ | $x/3$ | $100-x$ | ≤ 0.002 | ≤ 0.005 |

[0020] 其中,二次硬化高熵合金的化学成分设计,如式(1)和(2)所示：

$$w(\text{Cr}) = w(\text{Co}) = w(\text{Ni}) = x/3, \quad (1)$$

$$w(\text{V}) = 100-x, \quad (2)$$

[0023] 其中,w表示化学元素含量,x为化学元素的质量百分数；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、Ni、V等4种主元；(2)合金元素Cr、Co和Ni含量相同,均为 $x/3$,其余为V元素含量。

[0024] 为使高熵合金材料在后续时效过程中实现有序化转变,获得有序强化效果,化学成分的控制条件应满足式(3)或(4)：

[0025] $25\% \leq x \leq 30\%$, (3)

[0026] 即,合金元素Cr、Co和Ni的质量百分数介于25%至30%之间。

[0027] 于是有:

[0028] $10\% \leq w(V) \leq 25\%$, (4)

[0029] 即,合金元素V的质量百分数介于10%至25%之间。

[0030] 这里的预定温度 T_0 范围为 $1100^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$,预定退火时间 t_0 为 $2 \sim 5\text{min/mm}$,预定退火时间 t_0 与高熵合金材料的初始厚度 δ_0 关系为 t_0/δ_0 ,初始板厚 $\delta_0 \geq 20\text{mm}$ 。前述条件上能够满足后续加工的尺寸要求同时方便进行冷变形加工。

[0031] 在对高熵合金材料进行固溶处理时满足加热速率 $v_1 \geq 400^\circ\text{C/min}$ 的条件。

[0032] 步骤200,对固溶处理后的高熵合金材料进行不同方向的高温热轧锻造后,再进行同样过程的低温轧制加工,然后对其表面进行机械磨削加工和去污处理使其厚度降低至加工板厚;对高熵合金材料进行不同方向的高温热轧锻造的过程为:

[0033] 首先利用推算公式: $T_1 = (T_{R_x}^0 + 20 \sim 40)^\circ\text{C}$ 对DSC测试所获得的再结晶温度($T_{R_x}^0$)进行推算,以获取预定温度范围 T_1 ;

[0034] 再根据高熵合金材料轧制前在预定温度 T_1 下的保温时间和轧制变形成型时间确定轧制时间 t_1 ,选用轧制压下量 $0.4 \sim 0.6$ 作为应变量 ϵ_1 ,轧制道次数 $n \approx 5 \sim 10$,且单道次轧制压下量 $< 15\%$;

[0035] 该步骤可以实现高熵合金材料的初步变形,减小内部晶粒尺寸;这里的保温时间通常为 5min ,轧制变形成型时间通常为 $3 \sim 10\text{min}$ 。

[0036] 最后对高熵合金材料进行轧制,在轧制过程中,当一个道次轧制完成后,将高熵合金材料相对轧制方向进行首尾对调和上下对调后,进行下一道次轧制,直至高熵合金材料厚度达到应变量 ϵ_1 时为止。

[0037] 该步骤可以使每道次轧制后的高熵合金材料变形均匀。

[0038] 对高熵合金材料进行不同方向的低温轧制锻造的过程为:

[0039] 首先选择 $-196^\circ\text{C} \sim -150^\circ\text{C}$ 的温度范围作为环境温度 T_2 ,

[0040] 该温度范围内可以提高高熵合金材料内部晶体缺陷密度,为有序畴形核提供更多形核位置和更大的形核驱动力。

[0041] 根据预定温度 T_2 下的保温时间和轧制变形成型时间确定轧制时间 t_2 ,选用轧制压下量 $0.9 \sim 0.95$ 作为应变量 ϵ_2 ,轧制道次数 $n \approx 5 \sim 10$,且单道次轧制压下量 $< 15\%$;

[0042] 轧制时间 t_2 可以保证高熵合金材料获得所需的压下量,使高熵合金材料内部在保持较高密度晶体缺陷的同时,加速有序结构形成所必需的固溶原子的短程扩散过程。轧制道次数 n 可以保证固溶原子完成必要的扩散。

[0043] 该步骤中的保温时间通常 $\geq 15\text{min}$,轧制变形成型时间通常约 $3 \sim 10\text{min}$ 。

[0044] 最后对高熵合金材料进行轧制,在轧制过程中,当一个道次轧制完成后,将高熵合金材料相对轧制方向进行首尾对调和上下对调后,进行下一道次轧制,直至高熵合金材料厚度达到应变量 ϵ_2 时为止。

[0045] 每一个道次轧制完成后,需在环境温度 T_2 下保温 $4 \sim 6\text{min}$,这样可以确保高熵合金材料内部固溶原子有序化充分扩散。

[0046] 去污处理的方式为: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。

[0047] 步骤300,对处理后的高熵合金材料在预定温度范围和预定压力范围环境中进行时效有序化处理,再进行预定冷速的冷却处理,最终得到含有体积分数为40%~45%、平均畴域尺寸小于200nm有序结构的高熵合金材料。

[0048] 该步骤可以确保高熵合金材料有足够的热激活驱动力以进行有序转变,形成高密度有序结构。

[0049] 预定温度范围 T_{order}^i 由预先对高熵合金材料进行DSC测试所获得的有序化转变温度(T_{order}^0)进行推算,推算方法为: $T_{\text{order}}^i = (T_{\text{order}}^0 - 20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

[0050] 预定压力范围为5~10Gpa,优选为6GPa;热处理时间为2~120小时,优选为4~6小时。冷却处理的过程为:在预定冷速 v_2 为500~1000 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下,将高熵合金材料直接淬入液氮中进行冷却,以保证高熵合金材料冷却前的有序结构尽可能多的保留下来。

[0051] 本实施方式通过对高熵合金材料进行高温轧制处理及后续的快速冷却处理,使晶粒尺寸变得小,再通过低温轧制处理在高熵合金材料中引入大量层错,并由随后的带温高压热处理使高熵合金材料中引入高密度的有序结构,最终得到具有在变形态结构基础上引入大量有序结构的高熵合金金属材料。

[0052] 本实施方式虽然是以高熵合金材料作为描述,但实际是给出一种获得高强度金属材料的新思路,因此可将本方法应用于其它金属材料的制备,尤其是以层错能较低的中熵/高熵合金等,在应用到其他金属材料的制备时,只需要根据该金属材料的特性做适应的参数调整即可。

[0053] 以下以具体实施例对制作过程作进一步说明。

[0054] 1、对高熵合金材料进行热锻处理,过程为:预先对高熵合金材料在预定温度 $T_0 = 1200^\circ\text{C}$ 范围内进行预定退火 $t_0 = 12\text{h}$ 的固溶处理,使高熵合金材料的平均晶粒尺寸约20 μm ,微观结构为均匀的等轴状粗晶;

[0055] 2、对处理后的高熵合金材料进行不同方向的锻造,将高熵合金材料加工至预定初始板厚 $\delta_0 = 25\text{mm}$;

[0056] 3、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,同时加工至预定板厚 $\delta_1 = 20\text{mm}$;

[0057] 4、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] 5、在预定温度 $T_1 = 650^\circ\text{C}$ 的范围内,对热锻态的高熵合金材料进行预定米塞斯等效应变0.4~0.6,即轧制压下量约为50%的多道次高温轧制,轧制前的保温时间通常为5min,以及3~10min的轧制变形成型时间;

[0059] 6、经过预定温度 T_1 、应变 ε_1 、退火时间 t_1 的高温轧制处理后,高熵合金材料内的微观结构发生动态再结晶,获得了具有细小等轴晶微观结构特征的高熵合金材料;

[0060] 7、在预定温度 $T_2 = -196 \sim -150^\circ\text{C}$ 的范围内,对经过热轧处理的高熵合金材料再次进行预定轧至时间 t_2 以及米塞斯等效应变0.9~0.95,即轧制压下量约为90%的多道次的低温轧制处理;这里轧制道次数 $n \approx 5 \sim 10$,且单道次米塞斯等效应变 ≤ 0.15 ,即单道次轧制压下量 $< 15\%$;预定温度 T_2 下的保温时间 t_2 通常 $\geq 15\text{min}$,轧制变形成型时间通常3~10min;

[0061] 经预订温度 T_2 、应变 ε_2 和退火时间 t_2 的多道次高温轧制处理后,高熵合金材料的微观结构引入了大量位错和层错等晶体缺陷,这一方面大幅度提高了高熵合金材料的强度,另一方面也为后面有序结构的引入提供了大量的形核位置。

[0062] 8、在预定温度 T_3 分别为400℃、500℃、600℃,预定压力范围P分别为6.0GPa高压环境中,对经低温轧制处理后的高熵合金材料进行时间为10h的热处理;

[0063] 9、最后对高熵合金材料进行预定冷速 v_2 约500~1000℃/min的冷却处理,得到的高熵合金材料中含有大量地有序结构,体积分数约为40%~45%。这里的有序结构尺度为几纳米。

[0064] 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。

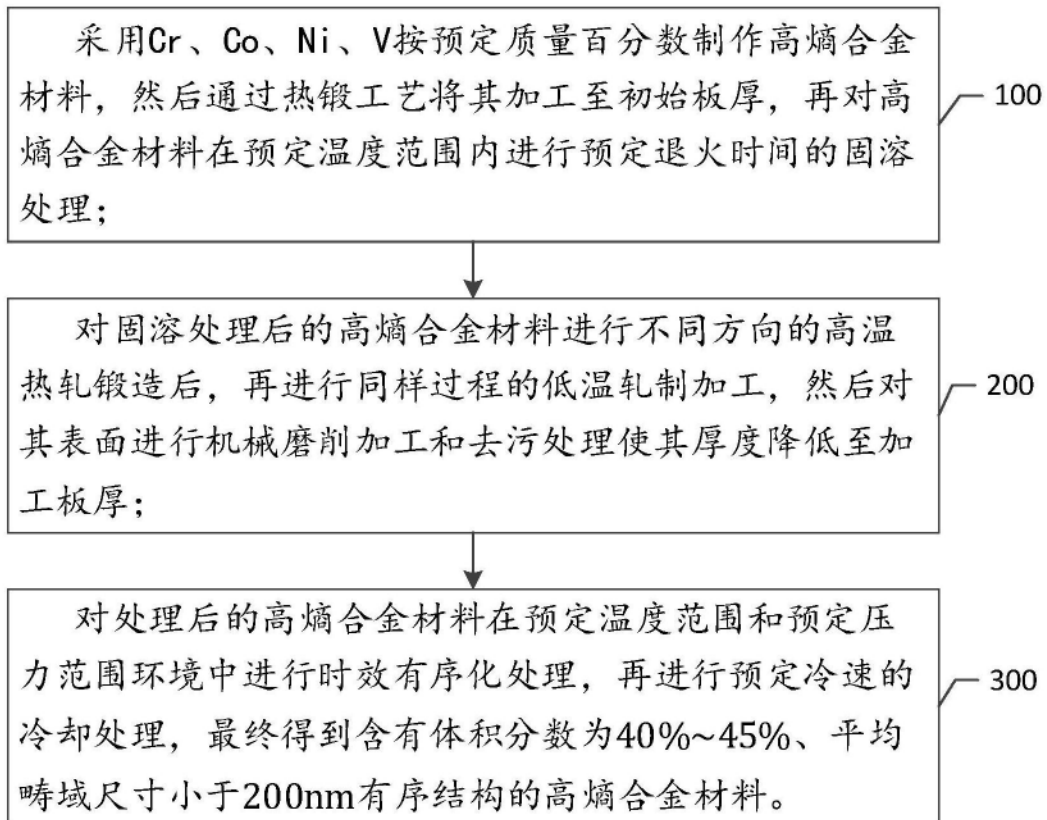


图1

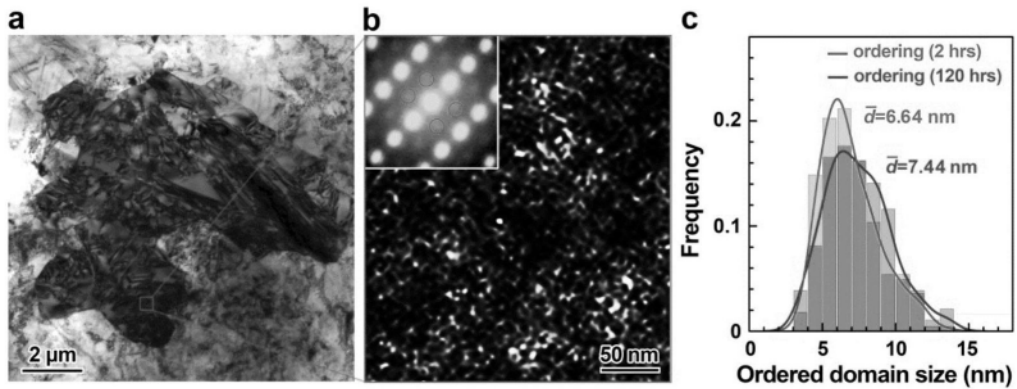


图2

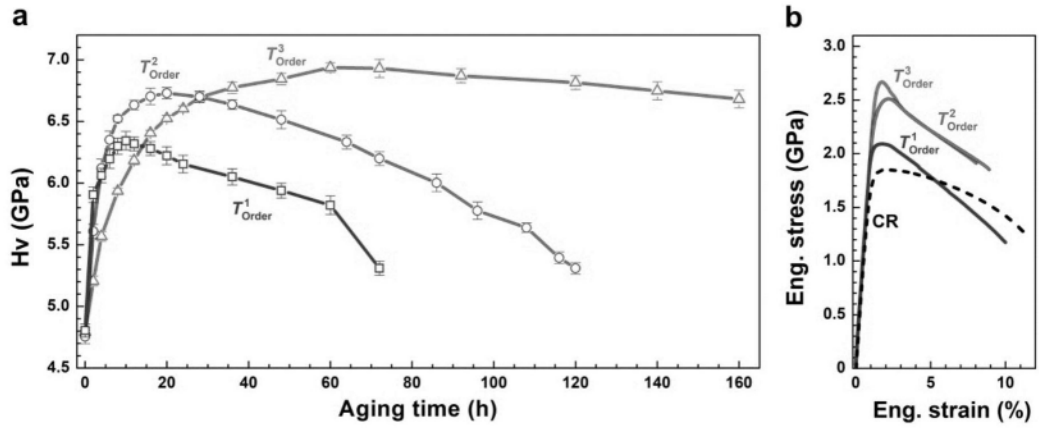


图3