



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117025992 B

(45) 授权公告日 2023.12.22

(21) 申请号 202311300326.1

CN 112522645 A, 2021.03.19

(22) 申请日 2023.10.10

CN 112962037 A, 2021.06.15

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 113151727 A, 2021.07.23

申请公布号 CN 117025992 A

CN 116536562 A, 2023.08.04

US 2004060620 A1, 2004.04.01

(43) 申请公布日 2023.11.10

Dae Cheol Yang. Effects of cryogenic

(73) 专利权人 中国科学院力学研究所

temperature on tensile and impact

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

properties in a medium-entropy VCoNi

alloy.《Journal of Materials Science &

Technology》.2021,第90卷159-167.

(72) 发明人 武晓雷 徐博文 姜萍 袁福平

Jin Tian. Fast and diverse phase

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理

evolution in VCoNi medium entropy alloy.

事务所(普通合伙) 11390

《Materials Science & Engineering A》.2022,

专利代理师 席卷

第860卷1-8.

(51) Int. Cl.

Raymond Kwesi Nutor. Liquid helium

G22C 1/02 (2006.01)

temperature deformation and local atomic

G22C 30/00 (2006.01)

structure of CoNiV medium entropy alloy.

G22F 1/00 (2006.01)

《Materials Today Communications》.2022,第

30卷1-10.

(56) 对比文件

CN 109097713 A, 2018.12.28

审查员 黄洋杨

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

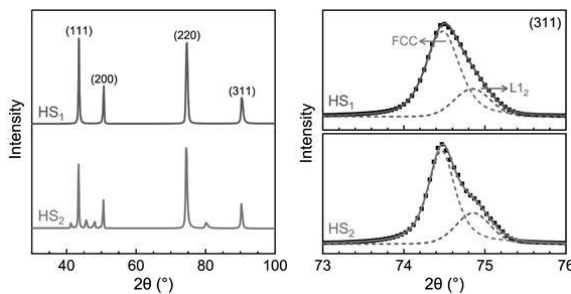
(54) 发明名称

一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法

FCC中/高熵合金在低温环境中屈服强度仍然较低的技术瓶颈问题。

(57) 摘要

本发明提供了一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,包括:(1)采用V、Co、Ni按预定质量百分数进行配比并按顺序放入坩埚中,进行反复熔炼制并冷却得到中熵合金材料;(2)将制得的中熵合金材料进行真空环境下固溶处理,再通过热锻处理将其加工至初始板厚后得到板材;(3)将热锻处理后的板材进行不同方向的高温轧制后,再进行轧制加工以获得预定的压下量,然后对其表面进行机械磨削加工和去污处理后得到高熵合金材料;(4)将制得的高熵合金材料进行有序化退火处理和预定冷速的冷却处理,最终得到多级异构中熵合金材料。本发明构思合理,能解决现有技术中低温钢和传统



1. 一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法具体包括以下步骤:

(1) 采用V、Co、Ni作为合金原料并按预定质量百分数进行配比, 随后将合金原料按照各合金元素熔点由低到高的顺序放入坩埚中, 通过真空电弧炉进行反复熔炼制并随炉冷却, 得到铸锭形态的中熵合金材料;

(2) 将上述步骤(1)制得的中熵合金材料在预定退火处理温度-时间范围内进行真空环境下固溶处理, 然后通过热锻处理将其加工至初始板厚后得到板材;

(3) 将上述步骤(2)中热锻处理后的板材进行高温轧制后, 再进行液氮温度下的冷轧加工以获得预定的压下量, 然后对冷轧加工后得到的冷轧板材表面进行机械磨削加工和去污处理后得到高熵合金材料;

(4) 将上述步骤(3)制得的高熵合金材料在预定温度-时间范围内进行有序化退火处理, 再进行预定冷速的冷却处理, 最终得到多级异构中熵合金材料;

所述步骤(1)的中熵合金材料表示为 $V_xCo_yNi_z$, x, y, z 分别为化学元素V、Co、Ni的摩尔百分数; 且所述 $V_xCo_yNi_z$ 中V、Co、Ni元素的物质的量之比为 $x:y:z = (0.8\sim 1.2) : (0.5\sim 1.5) : (0.5\sim 1.5)$;

所述步骤(3)中选择在液氮温度下进行多道次冷轧, 控制每道次轧制压下量为0.05 mm, 同时在每道次轧制前后都将冷轧条在液氮罐中静置5min以充分冷却; 重复前述冷轧与充分冷却的过程, 最终达到大于90%的压下量;

所述步骤(4)中选择在再结晶温度50-100℃以上进行短时退火处理; 所述步骤(4)中在预定冷速的冷却处理时, 样品在马弗炉中热处理前并不进行封管真空处理, 直接将样品平放在坩埚片上, 随后快速将样品直接掷入液氮中以得到1000℃/s的冷却速度。

2. 如权利要求1所述的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法, 其特征在于: 所述 $V_xCo_yNi_z$ 中V、Co、Ni元素的物质的量之比具体为 $x:y:z \approx 1:1:1$ 。

3. 如权利要求1所述的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(1)在熔炼过程中, 在高纯度氩气的保护下, 每种合金原料反复熔炼10次, 以此保证化学成分和微观组织的均匀性, 使各合金原料在低损耗和高度均匀混合状态条件下完成融化成合金液, 然后让合金液在真空熔炼炉内自然冷却以达到缓慢成型目标。

4. 如权利要求1所述的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(2)中退火处理的条件为: 真空环境中, 温度为1373~1473K, 时间为2~4h。

5. 如权利要求1所述的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(2)中热锻处理的压下量不超过75%。

6. 如权利要求1所述的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法, 其特征在于: 所述退火处理的温度为880-950℃, 时间为30-600s。

一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及先进结构材料力学性能领域,具体涉及一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代工业和技术的发展,机械设备在低温环境下的服役场景越来越多,为确保材料的结构应用安全性和轻量化,对新型结构材料的强塑性匹配提出了更高的要求。近年来,单相面心立方结构(FCC)中/高熵合金,表现出优异的低温(4-77 K)拉伸塑性(ϵ_u)和断裂韧性(K_{IC}),引起学术和工程界广泛关注。最近报道了一种新型单相FCC的VCoNi中熵合金,通过加入尺寸较大的V原子,产生显著的晶格畸变和化学短程有序。VCoNi中熵合金具有优异的力学性能,如室温强塑性匹配、高温下超塑性、抗氢脆性能等,是一种在航空航天、交通运输等领域极具应用潜力的新型结构材料。然而,在低温环境下表现优异的低温钢和FCC中/高熵合金,其拉伸屈服强度(σ_y)均偏低(<0.5 GPa),始终是限制其获得实际应用的最大瓶颈。此外,在室温环境下具有超高屈服强度的先进高强钢,在低温下会不可避免地发生韧脆转变,从而导致塑性严重损失。因此,当前亟待解决的难题是如何进一步提升低温环境下的力学性能,特别是在超高强度下仍然保持高塑性。

[0003] 旨在尽可能提升高强度金属材料的拉伸塑性,基于以“塑性应变梯度”为出发点的微结构设计,近年来提出了异构的应变硬化策略。异构是有序构筑强度和塑性这两个力学性能具有显著差异的区域而形成的微结构,被认为是一种能够兼顾金属材料强度与塑性的有效应变硬化策略。利用异质变形诱导的额外应变硬化,异构提高了拉伸均匀塑性以及强度与拉伸塑性之间的协同关系,并特别适用于高强度材料。此外,FCC中/高熵合金的层错能在低温环境下进一步降低,这会产生层错、变形孪晶、密排六方结构(HCP)相变等额外变形机制,从而不断提高应变硬化能力。可见,综合已有的异构强韧化策略,结合FCC中高熵合金本征的优异变形能力,实现协同强化机理,将有望设计出低温下新型高强度高塑性FCC中熵合金。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其构思合理,利用合金化处理、预变形加工和热处理工艺相结合,制备低温下拉伸屈服强度近2.2 GPa且拉伸均匀延伸率接近20%的VCoNi中熵合金,用以解决现有技术中低温钢和传统FCC中/高熵合金在低温环境中屈服强度仍然较低的技术瓶颈问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供的一种低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其具体包括以下步骤:

[0006] (1) 采用V、Co、Ni作为合金原料并按预定质量百分数进行配比,随后将合金原料按照各合金元素熔点由低到高的顺序放入坩埚中,通过真空电弧炉进行反复熔炼制并随炉冷却,得到铸锭形态的中熵合金材料;

[0007] (2)将上述步骤(1)制得的中熵合金材料在预定退火处理温度-时间范围内进行真空环境下固溶处理,然后通过热锻处理将其加工至初始板厚后得到板材;

[0008] (3)将上述步骤(2)中热锻处理后的板材进行高温轧制后,再进行液氮温度下的冷轧加工以获得预定的压下量,然后对冷轧加工后得到的冷轧板材表面进行机械磨削加工和去污处理后得到高熵合金材料;

[0009] (4)将上述步骤(3)制得的高熵合金材料在预定温度-时间范围内进行有序化退火处理,再进行预定冷速的冷却处理,最终得到多级异构中熵合金材料。

[0010] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述步骤(1)的中熵合金材料表示为 $V_xCo_yNi_z$, x,y,z 分别为化学元素V、Co、Ni的摩尔百分数;且所述 $V_xCo_yNi_z$ 中V、Co、Ni元素的物质的量之比为 $x:y:z=(0.8\sim 1.2):(0.5\sim 1.5):(0.5\sim 1.5)$ 。

[0011] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述 $V_xCo_yNi_z$ 中V、Co、Ni元素的物质的量之比具体为 $x:y:z\approx 1:1:1$ 。

[0012] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述步骤(1)在熔炼过程中,在高纯度氩气的保护下,每种合金原料反复熔炼10次,以此保证化学成分和微观组织的均匀性,使各合金原料在低损耗和高度均匀混合状态条件下完成融化成合金液,然后让合金液在真空熔炼炉内自然冷却以达到缓慢成型目标。

[0013] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中,所述步骤(2)中退火处理的条件为:真空环境中,温度为1373~1473K,时间为2~4h。

[0014] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述步骤(2)中热锻处理的压下量不超过75%。

[0015] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述步骤(3)中选择在液氮温度下进行尽可能多的多道次冷轧,控制每道次轧制压下量为0.05 mm,同时在每道次轧制前后都将冷轧条在液氮罐中静置5min以充分冷却;重复前述过程,最终达到大于90%的压下量。

[0016] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述步骤(4)中选择在再结晶温度50-100℃以上进行短时退火处理;所述步骤(4)中在预定冷速的冷却处理时,样品在马弗炉中热处理前并不进行封管真空处理,直接将样品平放在坩埚片上,随后快速将样品直接掷入液氮中以得到尽可能快的冷却速度1000℃/s。

[0017] 所述低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,其中:所述退火处理的温度为880-950℃,时间为30-600s。

[0018] 本发明还具有以下优点:

[0019] (1)VCoNi合金是FCC+L1₂的双相合金,不同与以往的纳米尺度L1₂纳米析出相,本合金中第二相L1₂是大尺寸的金属间化合物,可以起到以下的几点关键作用:(a)大尺寸片层状L1₂贯穿晶粒,将等轴的超细晶一分为二,使Hall-Petch效应发挥到极致,从而实现创纪录级的高屈服强度;(b)L1₂内部存在高密度的仅有几个原子层厚的层错、纳米孪晶和HCP相,因此具有本征的高强度;(c)L1₂和FCC基体存在共格界面,大量位错塞积在两相界面的同时,L1₂也能通过旋转进行协调变形,从而避免了界面提前开裂,因此具有一定的异构强化效果,从而提高材料的塑性;

[0020] (2)FCC基体为超细晶结构,平均晶粒尺寸小于1.5μm;

[0021] (3) FCC基体中的亚纳米尺度化学短程有序结构,能够起到类似于析出相的作用,产生额外的应变场以显著阻碍位错运动,进一步实现协同强韧化;

[0022] (4) 在低温(77K和4K)下拥有创纪录级的力学性能,远优于其他高性能合金,比如不锈钢、FCC中/高熵合金,高锰钢等;

[0023] (5) 合金具有很好的热加工以及冷加工性能;

[0024] (6) 步骤(3)中的“每道次冷轧压下量0.05mm”和“冷轧前后将冷轧条在液氮罐中静置5 min以充分冷却”是在初始结构中获得高密度位错和层错(高屈服强度)的关键,步骤(4)中的“再结晶温度50-100℃以上进行短时退火”和“将样品直接掷入液氮中以得到尽可能快的冷却速度 1000 °C/s”是同时获得大尺寸 $L1_2$ 金属间化合物和小尺寸化学短程有序结构的关键。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案下面将对具体实施方式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,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,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。

[0026] 图1为本发明实施例1和实施例2的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法制得的合金的XRD图谱;

[0027] 图2为本发明实施例1的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法制得的合金的EBSD质量图(a)、IFFT点阵像(b)和室/低温力学性能图(c);

[0028] 图3为本发明实施例2的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法制得的合金的EBSD质量图(a)、IFFT点阵像(b)和室/低温力学性能图(c)。

具体实施方式

[0029] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例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做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。

[0030] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的解释说明。

实施例1

[0031] 如图1所示,本实施例1提供的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,具体包括以下步骤:

[0032] S 101、采用V、Co、Ni元素作为合金原料并接近等原子比进行配比,随后将合金原料按照各合金元素熔点由低到高的顺序放入坩锅中,通过真空电弧炉进行反复熔炼10次并随炉冷却得到成分均匀的无孔洞铸锭形态的中熵合金材料。

[0033] S102、对上述步骤S101中制得的中熵合金材料在1200℃/24 h进行真空环境下固溶处理,然后通过进行不同方向的热锻处理工艺将其加工成30 mm厚的板材。

[0034] S103、对上述步骤S102中热锻处理后得到的板材进行1150 °C高温轧制后,再进行液氮温度下每道次压下量为0.05mm的多道次冷轧加工,最终压下量为95%,然后对冷轧加工

后获得的冷轧板材表面进行机械磨削加工和去污处理。

[0035] S104、对上述步骤S103处理后的高熵合金材料在预定的900 °C/2.5 min下进行有序化退火处理(指选择能产生小尺寸化学短程有序CSRO和大尺寸L1₂金属间化合物的热处理时间和温度,其中CSRO和L1₂都是有序结构),随后再快速将其放置于液氮中以得到尽可能快的冷却速度1000 °C/s,最终得到多级异构中熵合金VCoNi (HS₁)。

[0036] 图1中绿色曲线为实施例1所制备VCoNi (HS₁) 中熵合金的X射线衍射结果,表明该合金为FCC+L1₂双相结构。

[0037] 图2中(a)为实施例1所制备VCoNi (HS₁) 中熵合金中的EBSD质量图,从图中可以看见:该合金含有FCC超细晶基体(平均晶粒尺寸为0.42 μm)和L1₂金属间化合物(平均厚度为0.12 μm)。同时还存在尺寸在1nm以下的化学短程有序结构,图2中(b)。

[0038] 本发明还对实施例1制备所得的中熵合金VCoNi (HS₁) 进行了拉伸测试,图2中(c)。拉伸试样标距段的长度、宽度和厚度分别为10mm、4.0mm和1.0mm。分别在298K(25 °C)、77K(-196 °C)和4K(-269 °C) 温度条件下,采用标准试验机(MTS model SANS UTM 5305S)以 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的准静态拉伸速率进行了单轴拉伸试验。每次拉伸试验重复三次,以确保拉伸曲线的再现性。图2中(c)为VCoNi (HS₁) 的室/低温力学性能。在298K中,VCoNi (HS₁) 中熵合金的屈服强度(σ_y)、抗拉强度(σ_u)和均匀延伸率(e_u)分别为2.01GPa、2.03GPa和16%。随温度的降低,在77 K中, σ_y 、 σ_u 和 e_u 进一步提升至2.21 GPa、2.31 GPa和19%。此外,在4K下的强塑性匹配和77K接近,出现了锯齿流变行为。VCoNi (HS₁) 中熵合金在低温环境下(4K和77K)拥有目前最优异的强塑性匹配,已经超过了所有文献中报道的合金材料,具有非常广泛的应用场景。

实施例2

[0039] 本实施例2提供的低温下高强度高塑性VCoNi中熵合金的制备方法,具体包括以下步骤:

[0040] S201、采用V、Co、Ni元素作为合金原料并接近等原子比进行配比,随后将合金原料按照元素熔点由低到高的顺序放入坩锅中,通过真空电弧炉进行反复熔炼10次并随炉冷却得到成分均匀的无孔洞铸锭形态的中熵合金材料。

[0041] S202、对中熵合金材料在1200 °C/24 h进行真空环境下固溶处理,然后通过进行不同方向的热锻工艺将其加工成30 mm厚的板材。

[0042] S203、对热锻处理后的板材进行1150 °C高温轧制后,再进行液氮温度下每道次压下量为0.05 mm的多道次冷轧,最终压下量为95%,然后对冷轧板材表面进行机械磨削加工和去污处理。

[0043] S204、对处理后的高熵合金材料在预定的880 °C/10 min下进行有序化退火处理,再快速将其放置于液氮中以得到尽可能快的冷却速度(~1000 °C/s),最终得到多级异构中熵合金VCoNi (HS₂)。

[0044] 图1中黄色曲线为实施例2所制备VCoNi (HS₂) 中熵合金的X射线衍射结果,表明该合金为FCC+L1₂双相结构。

[0045] 图3中(a)分别为实施例2所制备VCoNi (HS₂) 中熵合金中的EBSD质量图,从图中可以看见:该合金含有FCC超细晶基体(平均晶粒尺寸为1.26 μm)和L1₂金属间化合物(平均厚

度为 $0.38\mu\text{m}$)及少量尺寸的 σ 析出相(平均直径为 10 nm)。图3中(b)表明合金中还存在尺寸在 1 nm 以下的化学短程有序结构。

[0046] 图3中(c)为 $\text{VCoNi}(\text{HS}_2)$ 的室/低温力学性能。在 298 K 中, $\text{VCoNi}(\text{HS}_2)$ 中熵合金的 σ_y 、 σ_u 和 e_u 分别为 1.57 GPa 、 1.82 GPa 和 24.8% 。随温度的降低,在 77 K 中, σ_y 、 σ_u 和 e_u 进一步提升至 1.79 GPa 、 2.12 GPa 和 24.1% 。此外,在 4 K 下的强塑性匹配和 77 K 类似,也出现了锯齿流变行为。

[0047] 本发明利用合金化处理、预变形加工和热处理工艺相结合,制备低温下拉伸屈服强度近 2.2 GPa 且拉伸均匀延伸率接近 20% 的 VCoNi 中熵合金,用以解决现有技术中低温钢和传统FCC中/高熵合金在低温环境中屈服强度仍然较低的技术瓶颈问题。

[0048] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各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,或者对其中部分或者全部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范围。

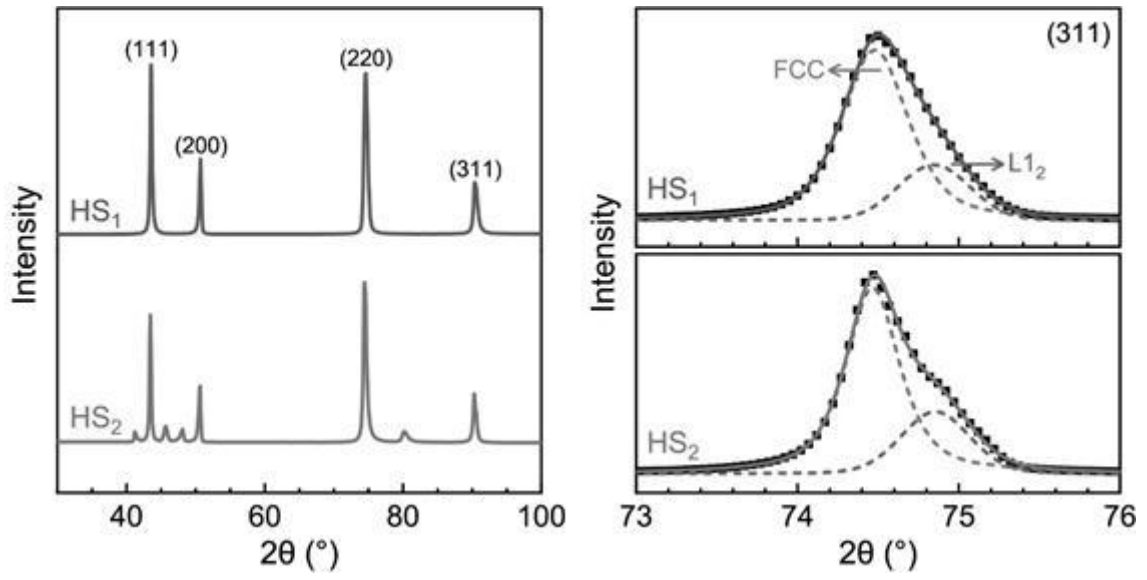


图 1

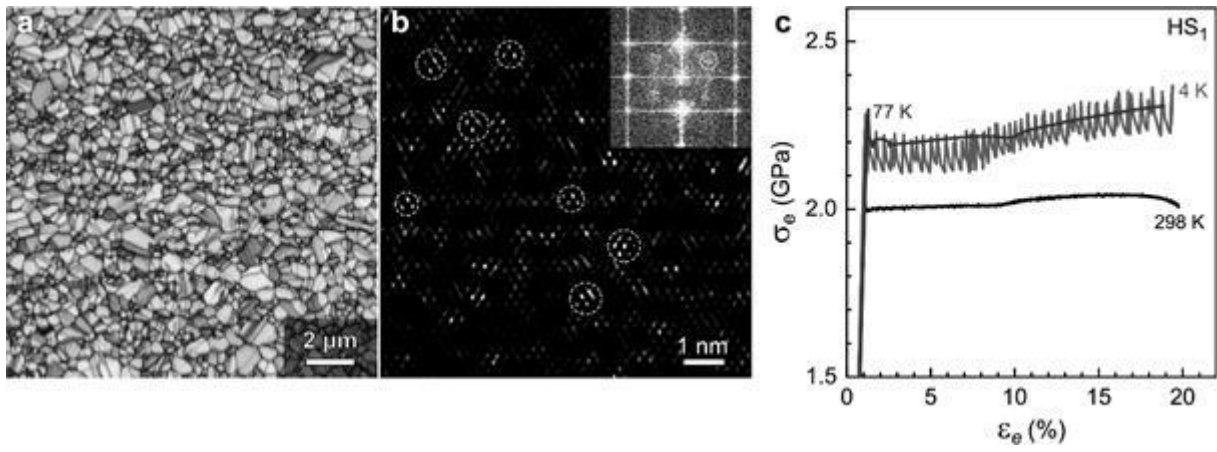


图 2

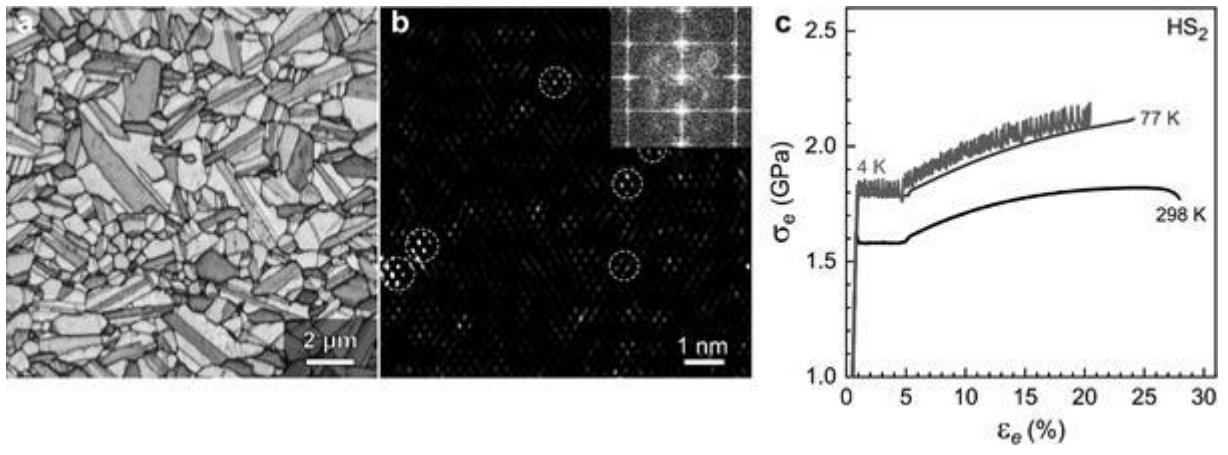


图 3