



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111893362 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 09

(21) 申请号 202010721605.5

(22) 申请日 2020.07.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111893362 A

(43) 申请公布日 2020.11.06

(73) 专利权人 北京航空航天大学
地址 100191 北京市海淀区学院路37号

(72) 发明人 郑瑞晓 李国栋 肖文龙 马朝利

(74) 专利代理机构 北京航智知识产权代理事务
所(普通合伙) 11668
代理人 黄川 史继颖

(51) Int. Cl.
G22C 30/00 (2006.01)
G22C 1/04 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 110172629 A, 2019.08.27
- CN 110093548 A, 2019.08.06
- CN 109295399 A, 2019.02.01
- CN 108823481 A, 2018.11.16
- CN 111151753 A, 2020.05.15
- CN 111206174 A, 2020.05.29

审查员 张艳艳

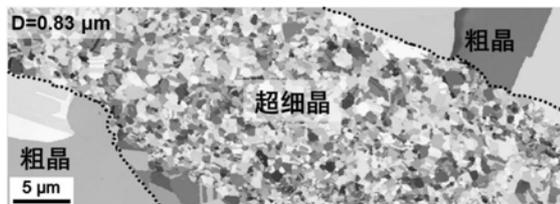
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种三维网状结构高熵合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维网状结构高熵合金及其制备方法,采用机械球磨以及放电等离子烧结成功制备出具有特殊三维网状结构的高强韧高熵合金。通过本发明的技术方案得到的高熵合金具有600~960MPa的屈服强度,960~1230MPa的抗拉强度,同时其均匀延伸率 $\geq 11\%$,展现出优异的高强韧匹配性,同时具有各向同性的力学性能,有望用于各种复杂结构小型金属构件的近净成形。



1.一种三维网状结构高熵合金的制备方法,其特征在于,所述高熵合金粉末为 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$,具体成分:Fe为49.3at.%,Mn为28.6at.%,Cr为9.8at.%,Co为12.1at.%,其余为Si和其他不可避免杂质;

所述方法包括以下步骤:

S1:球磨工艺:将通过气雾化法制备的预合金化高熵合金粉末 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ 加入球磨容器中,在氩气气氛中进行球磨,得到球磨后的粉末;

球磨容器为不锈钢球磨罐,球料比为10:1,球磨介质为3mm的不锈钢钢球;

球磨温度为15℃-35℃,球磨容器转速为200转/每分钟,转60分钟停10分钟,调整转向,转60分钟停10分钟,如此循环,总共球磨时间为50h-150h;

S2:烧结工艺:将步骤S1得到的球磨后粉末装入模具中,在放电等离子烧结设备中烧结,得到三维网状结构高熵合金块体;

烧结温度为950℃,升温速率为100℃/min,到达900℃后升温速率调整为50℃/min;烧结压力为100MPa,升压速率为10MPa/min;升温与升压同步进行;保温30分钟;之后快速随炉冷却至室温取样,得到三维网状结构高熵合金块体;

所述高熵合金包括粗大晶粒和等轴状超细晶粒,其中,二者的空间分布可控,粗大晶粒被等轴状超细晶粒完全包裹,即由等轴状超细晶构成的连续“壳”层包围着由粗大晶粒构成的“核”,形成三维网状“核壳”结构;所述粗大晶粒的体积分数为70-20%,平均晶粒尺寸为8-12.5 μm ;所述等轴状超细晶粒的体积分数为30-80%,平均晶粒尺寸小于1 μm ;

所述高熵合金的室温拉伸屈服强度 $\geq 600\text{MPa}$,抗拉强度 $\geq 900\text{MPa}$,均匀延伸率 $\geq 11\%$ 。

一种三维网状结构高熵合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高熵合金制备技术领域,尤其涉及一种三维网状结构高熵合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 高熵合金是近年来涌现出的一种新型金属材料,通常由4种及以上近似等摩尔比的主要元素组成。高熵合金易形成具有简单的面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构的固溶体,在物理、化学、热力学性能方面显示出独有的优势,尤其在力学行为方面显示出高强、高硬、耐磨、耐蚀、抗高温软化等优异的性能,是应用潜力巨大的高性能金属结构材料。目前,获得关注较多的是立方晶体结构高熵合金,其中又以FeNiCrCoMn系五元合金及其子集形成的面心立方结构高熵合金获得的研究和关注最多。但是面心立方结构高熵合金的室温屈服强度较低,与现有的奥氏体不锈钢(如304,316不锈钢)相比优势并不明显,这极大地限制了其进一步的发展和应用。

[0003] 根据Hall-Petch关系($\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$,其中 σ 为屈服强度、 σ_0 为晶格摩擦应力、 d 为晶粒尺寸),通过细化晶粒尺寸可以大幅提高金属材料的强度。此外,高熵合金具有严重的晶格点阵畸变,这使得位错运动时需要克服更大的晶格阻力,从而导致高熵合金具有更好的细晶强化效应。根据文献报道,FeNiCrCoMn系高熵合金的Hall-Petch系数高达 $677\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$,这远高于传统面心立方结构合金的Hall-Petch系数。不过,高熵合金的力学性能仍然遵循传统金属材料强度与塑性之间的倒置关系,即强度的提高通常会带来塑性的显著降低。例如,通过简单的室温冷轧和退火处理,即可将面心立方结构高熵合金的拉伸屈服强度提高到1GPa以上,但是其均匀延伸率下降到不足5%,无法满足工程应用对结构材料塑性的最低要求。因此,如何改善面心立方结构高熵合金的强韧性匹配,一直是研究人员关注和研究的重点。

[0004] 通过合金组织的超细化甚至纳米化,可以大幅度提升面心立方结构高熵合金的强度,却无法避免由于结构缺陷(晶界、位错等)密度增加,位错滑移困难引起的过早颈缩甚至弹性阶段失效,难以满足工程结构材料对塑性最低要求。因此有必要在细化晶粒的基础上开展多尺度结构设计,以进一步优化材料的强韧性匹配。Wang等人通过在低温液氮环境下轧制93%及180℃退火3min制备出双尺度晶粒分布纯铜,组织为小于300nm的纳米晶包围微米晶。这种“晶粒尺寸双峰分布”结构既具有超细晶金属的超高强度,又兼顾了粗晶金属优异的塑性,展现出突出的强韧性匹配。其优异的塑性主要是由于变形过程中产生大量的几何必需位错以此来满足超细晶-粗晶界面处的大梯度应变,因此这种结构的铜与传统均质粗晶铜相比具有更明显的“加工硬化”现象。随后梯度纳米结构材料、异质层片结构等许多异质结构被相继提出。但无例外,这些异质结构金属材料均呈现出力学性能各向异性的缺陷,并且粗晶和超细晶的相对体积分数和空间分布状态也很难控制。因此如何通过结构设计既保持异质结构的优势,又能消除各向异性的劣势,对超高强韧金属材料的研究具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明针对高熵合金强度低而纳米晶态合金塑性低的问题,提出了一种三维网状结构高熵合金及其制备方法,本发明的具体技术方案如下:

[0006] 一种三维网状结构高熵合金,其特征在于,所述高熵合金包括粗大晶粒和等轴状超细晶粒,其中,二者的空间分布可控,粗大晶粒被等轴状超细晶粒完全包裹,即由等轴状超细晶构成的连续“壳”层包围着由粗大晶粒构成的“核”,形成三维网状“核壳”结构;所述粗大晶粒的体积分数为70-20%,平均晶粒尺寸为8-12.5 μm ;所述等轴状超细晶粒的体积分数为30-80%,平均晶粒尺寸小于1 μm 。

[0007] 进一步地,所述高熵合金的室温拉伸屈服强度 $\geq 600\text{MPa}$,抗拉强度 $\geq 900\text{MPa}$,均匀延伸率 $\geq 11\%$ 。

[0008] 一种三维网状结构高熵合金的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0009] S1:球磨工艺:将高熵合金粉末加入球磨容器中,在氩气气氛中进行球磨,得到球磨后的粉末;

[0010] S2:烧结工艺:将步骤S1得到的球磨后粉末装入模具中,在放电等离子烧结设备中烧结,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0011] 进一步地,所述步骤S1中的球磨容器为不锈钢球磨罐,球料比为10:1,球磨介质为3mm的不锈钢钢球。

[0012] 进一步地,所述步骤S1中的球磨温度为15 $^{\circ}\text{C}$ -35 $^{\circ}\text{C}$,球磨容器转速为200转/每分钟,转60分钟停10分钟,调整转向,转60分钟停10分钟,如此循环,总共球磨时间为50h-150h。

[0013] 进一步地,所述步骤S2中烧结温度为950 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,到达900 $^{\circ}\text{C}$ 后升温速率调整为50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;烧结压力为100MPa,升压速率为10MPa/min;升温与升压同步进行;保温30分钟;之后快速随炉冷却至室温取样,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0014] 进一步地,所述步骤S1采用的高熵合金粉末为通过气雾化法制备的预合金化高熵合金粉末 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$,具体成分:Fe为49.3at.%,Mn为28.6at.%,Cr为9.8at.%,Co为12.1at.%,其余为Si和其他不可避免杂质。

[0015] 本发明的有益效果在于:

[0016] 1.本发明采用机械球磨与放电等离子烧结相结合的方法制备出的高熵合金同时包含超细晶粒和粗大晶粒,并且二者的空间分布可控,即等轴超细晶粒均匀包裹在粗大晶粒周围,形成三维网状结构。

[0017] 2.本发明的三维网状结构能够保证材料在具有超细晶的超高强度的同时,具有粗晶的大塑性,通过各特征组织的协调变形,确保了该高熵合金具有突出的综合力学性能;该高熵合金的屈服强度在600-960MPa之间,抗拉强度在960-1230MPa之间,均匀延伸率能达到 $\geq 11\%$ 。

[0018] 3.本发明涉及的技术环节简单,仅包括机械球磨以及后续烧结工艺,非常适合各种复杂结构小型金属构件的近净成形。

附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所

需要使用的附图作简单地介绍,通过参考附图会更加清楚的理解本发明的特征和优点,附图是示意性的而不理解为对本发明进行任何限制,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,可以根据这些附图获得其他的附图。其中:

[0020] 图1是本发明实施例1获得的三维网状结构高熵合金的低倍EBSD显微组织图;

[0021] 图2是本发明实施例1获得的三维网状结构高熵合金超细晶区域的高倍EBSD显微组织图;

[0022] 图3是本发明的三维网状结构高熵合金的工程应力-工程应变曲线图。

具体实施方式

[0023] 为了能够更清楚地理解本发明的上述目的、特征和优点,下面结合附图和具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0024] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是,本发明还可以采用其他不同于在此描述的方式来实施,因此,本发明的保护范围并不受下面公开的具体实施例的限制。

[0025] 本发明受启发于大自然中具有优异性能的贝壳、竹子、蜂窝等特殊结构,提出了一种三维网状结构设计思路,即由纳米晶/超细晶构成的连续“壳”层包围着由粗晶构成的“核”,形成了三维网状“核壳”结构组织。从局部看,材料的晶粒尺寸是不均匀的,即同时含有超细晶壳层和粗晶核芯;但是从整体看,材料呈现周期性的均匀组织,这充分保证了材料在宏观力学性能上的各向同性。传统的变形热处理工艺在制备上述结构上存在挑战,而采用粉末冶金技术则有望对晶粒尺寸的拓扑分布进行控制:首先对球形金属粉末的表层进行机械研磨获得塑性变形层,之后通过高温烧结工艺诱发粉体表层再结晶以获得纳米晶/超细晶“壳”层,而粉体芯部未变形区域仍保持原有的粗晶组织,从而实现三维网状“核壳”结构的制备。采用该技术制备的三维网状结构高熵合金在高性能复杂金属构件的近净成形方面具有重要的应用前景。

[0026] 具体地,一种三维网状结构高熵合金,其特征在于,高熵合金包括粗大晶粒和等轴状超细晶粒,其中,二者的空间分布可控,粗大晶粒被等轴状超细晶粒完全包裹,即由等轴状超细晶构成的连续“壳”层包围着由粗大晶粒构成的“核”,形成三维网状“核壳”结构;粗大晶粒的体积分数为70-20%,平均晶粒尺寸为8-12.5 μm ;等轴状超细晶粒的体积分数为30-80%,平均晶粒尺寸小于1 μm 。高熵合金的室温拉伸屈服强度 $\geq 600\text{MPa}$,抗拉强度 $\geq 900\text{MPa}$,均匀延伸率 $\geq 11\%$ 。

[0027] 本发明利用粉末冶金技术控制合金的晶粒尺寸和三维空间分布,在不改变合金化学成分的前提下,通过微观组织调控,在保证塑性的基础上大幅提高合金的强度。具体地,一种三维网状结构高熵合金的制备方法,其特征在于,方法包括以下步骤:

[0028] S1:球磨工艺:将高熵合金粉末加入球磨容器中,在氩气气氛中进行球磨,得到球磨后的粉末;

[0029] S2:烧结工艺:将步骤S1得到的球磨后粉末装入模具中,在放电等离子烧结设备中烧结,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0030] 步骤S1中的球磨容器为不锈钢球磨罐,球料比为10:1,球磨介质为3mm的不锈钢钢

球。

[0031] 步骤S1中的球磨温度为15℃-35℃,球磨容器转速为200转/每分钟,转60分钟停10分钟,调整转向,转60分钟停10分钟,如此循环,总共球磨时间为50h-150h。

[0032] 步骤S2中烧结温度为950℃,升温速率为100℃/min,到达900℃后升温速率调整为50℃/min;烧结压力为100MPa,升压速率为10MPa/min;升温与升压同步进行;保温30分钟;之后快速随炉冷却至室温取样,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0033] 步骤S1采用的高熵合金粉末为通过气雾化法制备的预合金化高熵合金粉末 $Fe_{50}Mn_{30}Cr_{10}Co_{10}$,具体成分:Fe为49.3at.%,Mn为28.6at.%,Cr为9.8at.%,Co为12.1at.%,其余为Si和其他不可避免杂质。

[0034] 为了方便理解本发明的上述技术方案,以下通过具体实施例对本发明的上述技术方案进行详细说明。

[0035] 实施例中的设备均采用行星球磨机、放电等离子烧结机;采用的高熵合金粉末为通过气雾化法制备的预合金化高熵合金粉末 $Fe_{50}Mn_{30}Cr_{10}Co_{10}$,具体成分:Fe为49.3at.%,Mn为28.6at.%,Cr为9.8at.%,Co为12.1at.%,其余为Si和其他不可避免杂质。

[0036] 实施例1

[0037] (1) 机械球磨

[0038] 将平均粒径约为110 μ m的高熵合金粉末10g和直径为3mm的不锈钢钢球100g先后放入不锈钢球磨罐中,然后完全密封罐体,全过程在充满氩气的手套箱中操作。

[0039] 再将准备好的球磨罐放在行星球磨机进行球磨,在另一侧放置同等质量的对称罐以保证球磨机运行平稳。球磨转速为200转/每分钟,转60min停10min,并调整转向,球磨时间为50h。

[0040] (2) 放电等离子烧结

[0041] 将(1)得到球磨粉末装入石墨模具,放置在放电等离子烧结设备中进行烧结;烧结温度为950℃,升温速率为100℃/min,到达900℃后调整为50℃/min;烧结压力为100MPa,升压速率为10MPa/min,升温与升压同步进行;保温时间为30min;之后快速随炉冷却至室温取样,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0042] 本实例得到了具有三维网状结构的高熵合金。图1为本实施例样品的低倍EBSD照片,超细晶粒均匀包裹在粗大晶粒周围,具有典型的周期性结构。图2为本实施例样品超细晶区域的高倍EBSD照片,这些超细晶粒具有等轴形貌,其平均晶粒尺寸为0.83 μ m。

[0043] 本实例得到的三维网状结构高熵合金的屈服强度为607MPa,极限抗拉强度为962MPa,均匀延伸率为18%。三维网状结构高熵合金的工程应力-工程应变曲线如图3所示,可以看出通过本发明制备的高熵合金具有优异的强塑性匹配,可极大地拓宽其应用范围。

[0044] 实施例2

[0045] (1) 机械球磨

[0046] 将平均粒径约为110 μ m的高熵合金粉末10g和直径为3mm的不锈钢钢球100g先后放入不锈钢球磨罐中,最后完全密封罐体,全过程在充满氩气的手套箱中操作。再将准备好的球磨罐放在行星球磨机进行球磨,在另一侧放置同等质量的对称罐以保证球磨机运行平稳。球磨转速为200转/每分钟,转60min停10min,并调整转向,球磨时间为100h。

[0047] (2) 放电等离子烧结

[0048] 将(1)得到球磨粉末装入石墨模具,放置在放电等离子烧结设备中进行烧结;烧结温度为950℃,升温速率为100℃/min,到达900℃后调整为50℃/min;烧结压力为100MPa,升压速率为10MPa/min,升温与升压同步进行;保温时间为30min;之后快速随炉冷却至室温取样,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0049] 本实例通得到的三维网状结构高熵合金的屈服强度为740MPa,极限抗拉强度为1016MPa,均匀延伸率为11%。三维网状结构高熵合金的工程应力-工程应变曲线如图3所示,可以看出通过本发明制备的高熵合金具有优异的强塑性匹配,可极大地拓宽其应用范围。

[0050] 实施例3

[0051] (1) 机械球磨

[0052] 将平均粒径约为~110μm的高熵合金粉末10g和直径为3mm的不锈钢钢球100g先后放入不锈钢球磨罐中,最后完全密封罐体,全过程在充满氩气的手套箱中操作。再将准备好的球磨罐放在行星球磨机进行球磨,在另一侧放置同等质量的对称罐以保证球磨机运行平稳。球磨转速为200转/每分钟,转60min停10min,并调整转向,球磨时间为150h。

[0053] (2) 放电等离子烧结

[0054] 将(1)得到球磨粉末装入石墨模具,放置在放电等离子烧结设备中进行烧结;烧结温度为950℃,升温速率为100℃/min,到达900℃后调整为50℃/min;烧结压力为100MPa,升压速率为10MPa/min,升温与升压同步进行;保温时间为30min;之后快速随炉冷却至室温取样,得到三维网状结构高熵合金块体。

[0055] 本实例得到的三维网状结构高熵合金的屈服强度为960MPa,极限抗拉强度为1228MPa,均匀延伸率为12%。三维网状结构高熵合金的工程应力-工程应变曲线如图3所示,可以看出通过本发明制备的高熵合金具有优异的强塑性匹配,可极大拓宽其应用范围。

[0056] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

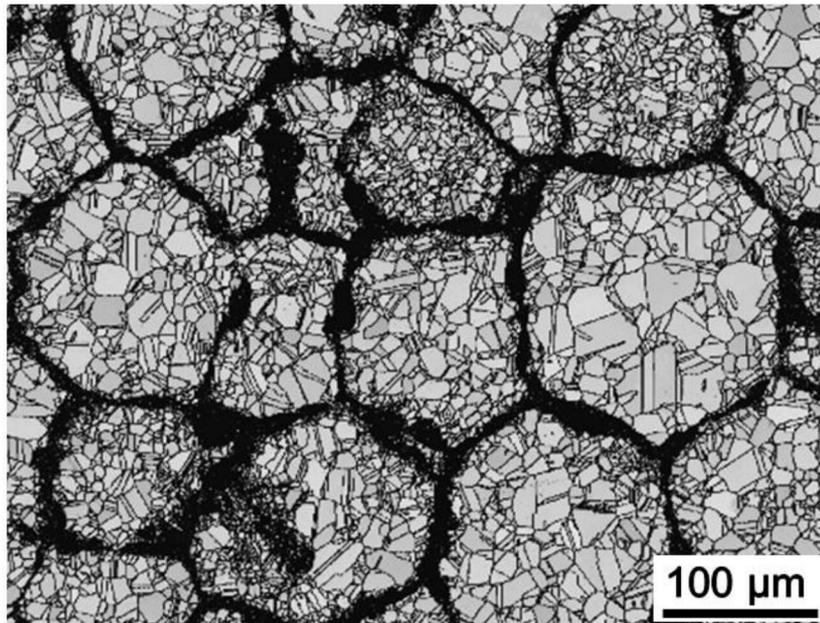


图1

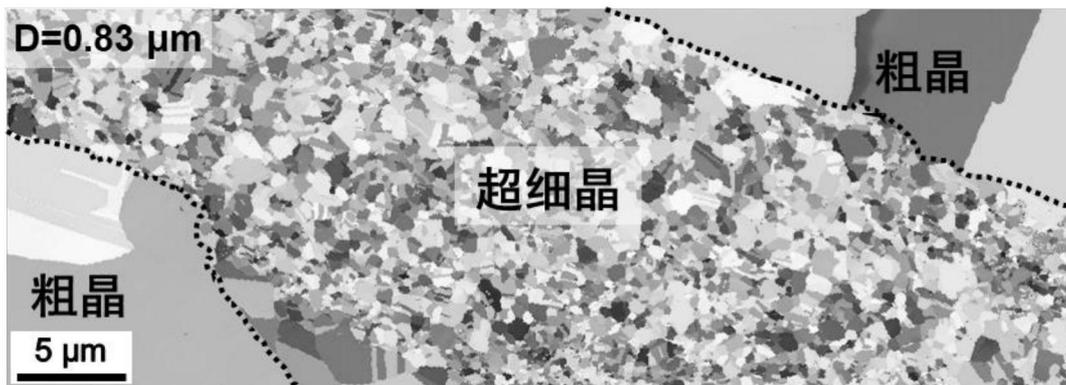


图2

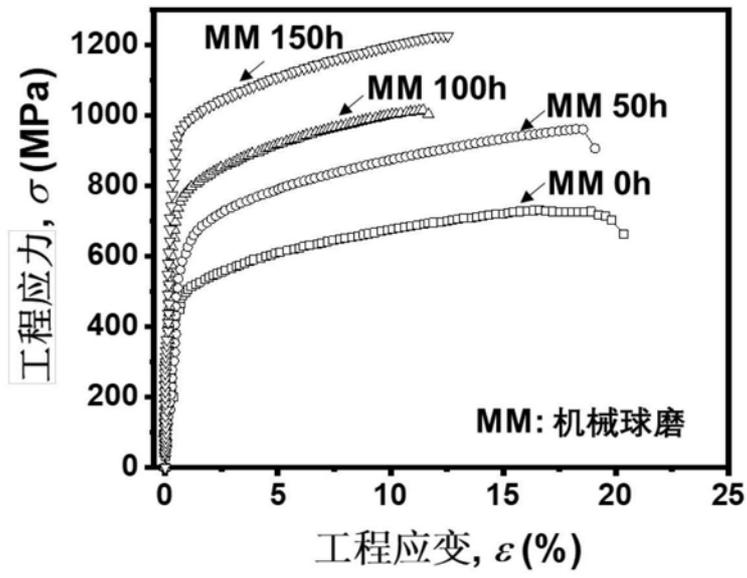


图3