



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112962014 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110147048.5

(22) 申请日 2021.02.03

(71) 申请人 湖南大学

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区麓山南路麓山门

(72) 发明人 徐先东 程清 陈江华

(74) 专利代理机构 湖南楚墨知识产权代理有限公司 43268

代理人 麦振声

(51) Int. Cl.

G22C 30/00 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

G22F 1/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,包括以下步骤:S1:将过渡族金属钴、铬、镍三种元素按照等原子比或近似等原子比混合,采用真空感应熔炼的方法制备CoCrNi多组元合金,后进行高温均一化处理;S2:通过冷轧的变形方式对CoCrNi多组元合金引入不同的变形量。本发明与其他冷变形(轧制,等通道挤压,高压扭转等)引入缺陷的方式相比,具有引入缺陷结构均匀,操作简单,节约成本等优点,提出的反复预变形及低温退火的方法,在总预变形40%之后,CoCrNi多组元合金的屈服强度,抗拉强度和塑性分别从692.2MPa,772.3MPa,28.7%提高到773.6MPa,897.7MPa和34.6%;分别提高了11.7%,16.2%和20.8%。

1. 一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将过渡族金属钴、铬、镍三种元素按照等原子比或近似等原子比混合,采用真空感应熔炼的方法制备CoCrNi多组元合金,后进行高温均一化处理;

S2:通过冷轧的变形方式对CoCrNi多组元合金引入不同的变形量,每一变形量的样品分别在100 °C~800 °C之间每间隔100 °C退火1 h后随炉冷却,之后对每一变形量不同温度的样品进行微观维氏硬度观察;

S3:通过室温单轴拉伸的变形方式对多组元合金引入一定变形量,预变形的拉伸样分为两组,一组预变形后不进行退火处理,另一组预变形后进行低温退火处理;

S4:两组CoCrNi多组元合金分别经单独预变形和预变形加低温退火处理后,进行单轴拉伸试验。

2. 根据权利要求1所述的一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于:所述步骤S1中使用的钴、铬、镍金属颗粒的大小约为3~10 mm;采用真空感应熔炼的温度大于2000 °C,其工艺参数为:电流为400~450 A,水冷铜模进行冷却,熔炼次数为3~5次;高温均一化的条件是1200 °C退火4 h,再进行水淬。

3. 根据权利要求1所述的一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于:所述步骤S1中所述的多组元合金,具有以单相面心立方晶体结构为主要基体相;为置换型固溶体合金;无明显氧化夹杂或铸造缺陷(如偏析、缩孔等)。

4. 根据权利要求1所述的一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于:所述步骤S2中通过冷轧的变形方式对CoCrNi多组元合金引入的变形量为20%,40%,60%,80%,90%,同一变形量样品的微观维氏硬度随温度的升高呈现出先增加后降低的趋势,峰值温度为500 °C。

5. 根据权利要求1所述的一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于:所述步骤S3中首先进行的预变形量为5%,预变形后热处理的条件是500 °C退火1h,再进行水淬。

6. 根据权利要求1所述的一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于:所述步骤S4中反复预变形及低温退火的次数为5次,这5次预变形是逐渐累积的,分别为:5%,10%,20%,30%,40%,5次热处理的条件均为500 °C退火1 h,再进行水淬。

7. 根据权利要求1所述的一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,其特征在于:所述步骤S4中经反复预变形及低温退火5次,总预变形为40%后,与反复预变形未低温退火的CoCrNi多组元合金相比,500 °C退火1 h的,水淬的CoCrNi多组元合金的屈服强度提高了11.7 %,抗拉强度提高了16.2 %,塑性提高了20.8 %。

一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多组元合金强塑性的方法,特别涉及一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,属于金属塑性技术领域。

背景技术

[0002] 单相面心立方多组元合金因其优异的低温力学性能引起了人们的广泛关注。在众多等原子比的多组元合金中,如:CoCrNi,CoCrFeNi,CoCrFeMnNi等,CoCrNi表现出更好的屈服强度,抗拉强度和塑性。(Z. Wu, H. Bei, G.M. Pharr, et al. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures[J]. Acta Materialia 81 (2014) 428-441.)在室温下,虽然CoCrNi具有较好的塑性(> 60 %),但是其屈服强度依然很低(< 350 MPa),限制了其作为结构材料的实际应用。商用合金必须满足抗拉强度的范围在900~2400 MPa,屈服强度在500~2200 MPa,为了实现这一规范,科研工作者们提出了很多方法以提高CoCrNi强度的同时维持良好的塑性。如:Wang等人采用放电等离子体烧结的方法在CoCrNi基体中加入5 wt.%的Mo元素,CoCrNi基体中析出的 μ 相使其屈服强度从352 MPa提高到815 MPa,仍维持近25%的塑性。Lu等人在CoCrNi基体中引入0~30 at.%的Al原子,由于Al与基体元素相比具有较大的原子半径和电负性,随着Al元素的增加合金沿着单相FCC到FCC加BCC再到双相BCC转变,Al原子的固溶强化效应及BCC相的增多使初始CoCrNi的压缩强度从204 MPa增加到1792 MPa。(Jianying Wang, Hailin Yang, Hua Huang et al. In-situ Mo nanoparticles strengthened CoCrNi medium entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds 798 (2019) 576e586. Wenjie Lu, Xian Luo, Yanqing Yang, et al. Effects of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics 238 (2019) 121841.)几个世纪以来,金属结构材料的发展仍然主要依靠合金化技术,即把金属和其他元素结合起来以获得所需要的性能,此过程的目的是改变基底晶格的电子态和应变能,从而改变其性质,或形成具有其他性能的替代相。通过调节CoCrNi合金成分和添加其他金属元素已被证明可以有效的调节其力学性能。然而,合金化使材料开发更加依赖于资源,使其面临资源逐步枯竭和关键元素无法获得的风险。而且成分复杂的合金材料的回收也变得更加困难,此外,合金的总生产成本逐渐增加,特别是那些含有贵金属合金化元素的材料。

[0003] Li和Lu提出在金属材料中引入缺陷结构(空位,位错,晶界或者相界)可以高效而可持续的提高金属材料的性能,这些缺陷可以替代合金化元素,在不改变化学成分的情况下调节材料的性能。(Xiuyan Li, K. Lu. Playing with defects in metals[J]. Nature Materials 16 (2017) 700-701.)Deng等人采用等通道挤压的方式在CoCrNi多组元合金中引入了位错,层错,孪晶,并通过不同道次的等通道挤压来调节CoCrNi中的缺陷结构与密度以调节其力学性能,在1道次,2道次和3道次等通道挤压之后CoCrNi的屈服强度从200 MPa

分别增加到829 MPa,1068 MPa和1191 MPa,并在3道次之后仍保持了9 %的塑性。值得注意的是CoCrNi经过3道次等通道挤压并在300~1000 °C退火1 h之后,其维氏硬度和屈服强度均呈现出了先增加后减小的趋势,在500 °C退火1 h时强度达到峰值,屈服强度达到了1298 MPa,塑性为4 %,作者认为低温退火在CoCrNi产生了纳米孪晶和HCP相复合结构促进了其强度的进一步提升。(H.W. Deng, Z.M. Xie, B.L. Zhao et al. Tailoring mechanical properties of a CoCrNi medium-entropy alloy by controlling nanotwin-HCP lamellae and annealing twins[J]. Materials Science & Engineering A 744 (2019) 241-246.)由此可见,经过冷变形或冷变形后低温退火是一种提高金属材料强度的有效方法。

[0004] 类似经过大变形后低温退火(再结晶温度以下)产生强度上升的现象有很多,比如:Cu合金,Mg合金以及CoCrFeMnNi等多组元合金,但是其硬化增加量不是很大($< 15\%$),在不引入其他合金化元素的同时退火硬化效应仍需提高。而且大变形的金属虽然具有较高的强度但是其塑性牺牲很大,缺陷结构不均匀,不稳定,不利于工程结构的实际应用,低温退火后的大变形金属强度得到了提升,但是其塑性会进一步降低,Gu等人在高压扭转的CoCrFeMnNi多组元合金低温退火后也观察到了硬化现象,强度从1150 MPa增加到1300 MPa,塑性几乎降为零,(Ji Gu, Min Song. Annealing-induced abnormal hardening in a cold rolled CrMnFeCoNi high entropy alloy[J]. Scripta Materialia 162 (2019) 345-349.)因此,我们采用反复预变形及后低温退火(500 °C)相结合的方法,实现了强度和塑性同时提高,屈服强度提高了11.7 %,抗拉强度提高了16.2 %,塑性提高了20.8 %,使其在工程结构材料中具有广泛的应用前景。

发明内容

[0005] 本发明是为了将缺陷结构引入到金属材料中来代替合金化元素以调控材料的性能,在传统金属材料冷变形后的低温退火硬化效应小和塑性急速下降等问题上,开发出一种CoCrNi多组元合金反复预变形后低温退火的方法,该方法不仅提高了CoCrNi多组元合金退火硬化效应,而且显著的增加了其塑性。为减少合金化元素的使用,节约资源,降低成本提供了途径,为国防军工等领域关键零部件的制造提供了广泛的应用前景。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:包括以下步骤:

S1:将过渡族金属钴、铬、镍三种元素按照等原子比或近似等原子比混合,采用真空感应熔炼的方法制备CoCrNi多组元合金,后进行高温均一化处理;

S2:通过冷轧的变形方式对CoCrNi多组元合金引入不同的变形量,每一变形量的样品分别在100 °C~800 °C之间每间隔100 °C退火1 h后随炉冷却,之后对每一变形量不同温度的样品进行微观维氏硬度观察;

S3:通过室温单轴拉伸的变形方式对多组元合金引入一定变形量,预变形的拉伸样分为两组,一组预变形后不进行退火处理,另一组预变形后进行低温退火处理;

S4:两组CoCrNi多组元合金分别经单独预变形和预变形加低温退火处理后,进行单轴拉伸试验。

[0007] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤S1中使用的钴、铬、镍金属颗粒的大小约为3~10 mm;采用真空感应熔炼的温度大于2000 °C,其工艺参数为:电流为400~450 A,水

冷铜模进行冷却,熔炼次数为3~5次;高温均一化的条件是1200 °C退火4 h,再进行水淬。

[0008] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤S1中所述的多组元合金,具有以单相面心立方晶体结构为主要基体相;为置换型固溶体合金;无明显氧化夹杂或铸造缺陷(如偏析、缩孔等)。

[0009] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤S2中通过冷轧的变形方式对CoCrNi多组元合金引入的变形量为20%,40%,60%,80%,90%,同一变形量样品的微观维氏硬度随温度的升高呈现出先增加后降低的趋势,峰值温度为500 °C。

[0010] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤S3中首先进行的预变形量为5%,预变形后热处理的条件是500 °C退火1h,再进行水淬。

[0011] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤S4中反复预变形及低温退火的次数为5次,这5次预变形是逐渐累积的,分别为:5%,10%,20%,30%,40%,5次热处理的条件均为500 °C退火1 h,再进行水淬。

[0012] 作为本发明的一种优选技术方案,所述步骤S4中经反复预变形及低温退火5次,总预变形为40%后,与反复预变形未低温退火的CoCrNi多组元合金相比,500 °C退火1 h的,水淬的CoCrNi多组元合金的屈服强度提高了11.7 %,抗拉强度提高了16.2 %,塑性提高了20.8 %。

[0013] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

1.本发明一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,本发明与其他冷变形(轧制,等通道挤压,高压扭转等)引入缺陷的方式相比,具有引入缺陷结构均匀,操作简单,节约成本等优点。

[0014] 2.本发明一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法,本发明提出的反复预变形及低温退火的方法,在总预变形40%之后,CoCrNi多组元合金的屈服强度,抗拉强度和塑性分别从692.2 MPa,772.3 MPa,28.7 %提高到773.6 MPa,897.7 MPa和34.6 %;分别提高了11.7 %,16.2 %和20.8 %。

附图说明

[0015] 图1表示不同轧制量的CoCrNi在100~800 °C之间的微观硬度曲线;

图2表示预变形后未低温退火和低温退火的两组合金的工程应力应变曲线图;

图3表示不同预应变后未低温退火和低温退火的两组合金的屈服强度对比图。

具体实施方式

[0016] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅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。

[0017] 请参阅图1-3,本发明提供了一种基于退火硬化提高多组元合金强塑性的方法的技术方案:

实施例1

CoCrNi多组元合金预变形10 %后低温退火。其具体步骤如下:

(1) 制备CoCrNi多组元合金:采用感应熔炼的方法将提前称量好的等原子比的Co、Cr和Ni颗粒熔炼成80 mm × 55 mm × 15 mm大小的铸锭,其中Co、Cr和Ni颗粒的纯度>99.5 %,尺寸为3~10 mm,感应电流为450 A,熔炼温度大约为2000 °C。将熔炼出的铸锭进行1200 °C退火4 h均一化处理;

(2) 做不同变形量的CoCrNi多组元合金:然后利用电火花线切割机切出5块高10 mm的试样,试样表面用2000目砂纸打磨后进行冷轧,冷轧分别为20 %,40 %,60 %,80 %和90 %;

(3) 探究退火硬化峰值温度:之后将不同变形量的CoCrNi多组元合金分别在100~800 °C每间隔100 °C退火1 h后随炉冷,对退火后的样品打磨抛光后进行微观维氏硬度观察;

(4) 预变形5 %及低温退火:用电火花线切割设备制备标距尺寸为17 mm × 5 mm × 2 mm的板状拉伸样,首先将拉伸样预变形5 %,再分为两组,一组不进行退火处理,另一组进行500 °C退火1 h处理;

(5) 再变形5 %及低温退火:对上诉两组预变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处理的拉伸样进行再预变形5 %,同样,对步骤(4)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形10%及500 °C退火1 h处理的样品。

[0018] 由图1可知,不同变形量的CoCrNi多组元合金的维氏硬度值随温度的升高呈现出显增加后降低的趋势,峰值温度在500 °C,因此预变形后低温退火的温度为500 °C;由图2的工程应力应变曲线和图3的屈服强度图可知,当预应变10 %及500 °C退火1 h处理后,与未退火样品相比,退火样品的屈服强度从369.5 MPa增加到394.8 MPa。

[0019] 实施例2

CoCrNi多组元合金预变形20 %后低温退火。其具体步骤如下:

(1) 制备CoCrNi多组元合金:采用感应熔炼的方法将提前称量好的等原子比的Co、Cr和Ni颗粒熔炼成80 mm × 55 mm × 15 mm大小的铸锭,其中Co、Cr和Ni颗粒的纯度>99.5 %,尺寸为3~10 mm,感应电流为450 A,熔炼温度大约为2000 °C。将熔炼出的铸锭进行1200 °C退火4 h均一化处理;

(2) 做不同变形量的CoCrNi多组元合金:然后利用电火花线切割机切出5块高10 mm的试样,试样表面用2000目砂纸打磨后进行冷轧,冷轧分别为20 %,40 %,60 %,80 %和90 %;

(3) 探究退火硬化峰值温度:之后将不同变形量的CoCrNi多组元合金分别在100~800 °C每间隔100 °C退火1 h后随炉冷,对退火后的样品打磨抛光后进行微观维氏硬度观察;

(4) 预变形5 %及低温退火:用电火花线切割设备制备标距尺寸为17 mm × 5 mm × 2 mm的板状拉伸样,首先将拉伸样预变形5 %,再分为两组,一组不进行退火处理,另一组进行500 °C退火1 h处理;

(5) 再变形5 %及低温退火:对上诉两组预变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处理的拉伸样进行再预变形5 %,同样,对步骤(4)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形10%及500 °C退火1 h处理的样品;

(6) 再变形10%及低温退火:对上诉两组再变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处

理的拉伸样进行再预变形10%，同样，对步骤(5)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形20%及500 °C退火1 h处理的样品。

[0020] 由图2的工程应力应变曲线和图3的屈服强度图可知，当预应变20 %及500 °C退火1 h处理后，与未退火样品相比，退火样品的屈服强度从476.6 MPa增加到509.6 MPa。

[0021] 实施例3

CoCrNi多组元合金预变形40 %后低温退火。其具体步骤如下：

(1) 制备CoCrNi多组元合金：采用感应熔炼的方法将提前称量好的等原子比的Co、Cr和Ni颗粒熔炼成80 mm × 55 mm × 15 mm大小的铸锭，其中Co、Cr和Ni颗粒的纯度>99.5 %，尺寸为3~10 mm，感应电流为450 A，熔炼温度大约为2000 °C。将熔炼出的铸锭进行1200 °C退火4 h均一化处理；

(2) 做不同变形量的CoCrNi多组元合金：然后利用电火花线切割机切出5块高10 mm的试样，试样表面用2000目砂纸打磨后进行冷轧，冷轧分别为20 %，40 %，60 %，80 %和90 %；

(3) 探究退火硬化峰值温度：之后将不同变形量的CoCrNi多组元合金分别在100~800 °C每间隔100 °C退火1 h后随炉冷，对退火后的样品打磨抛光后进行微观维氏硬度观察；

(4) 预变形5 %及低温退火：用电火花线切割设备制备标距尺寸为17 mm × 5 mm × 2 mm的板状拉伸样，首先将拉伸样预变形5 %，再分为两组，一组不进行退火处理，另一组进行500 °C退火1 h处理；

(5) 再变形5 %及低温退火：对上诉两组预变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处理的拉伸样进行再预变形5 %，同样，对步骤(4)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形10%及500 °C退火1 h处理的样品；

(6) 再变形10%及低温退火：对上诉两组再变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处理的拉伸样进行再预变形10%，同样，对步骤(5)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形20%及500 °C退火1 h处理的样品；

(7) 再变形10%及低温退火：对上诉两组再变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处理的拉伸样进行再预变形10%，同样，对步骤(6)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形30%及500 °C退火1 h处理的样品；

(8) 再变形10%及低温退火：对上诉两组再变形5%未退火处理和500 °C退火1 h处理的拉伸样进行再预变形10%，同样，对步骤(7)退火处理的样品仍进行500 °C退火1 h处理。由此可以得到预变形40%及500 °C退火1 h处理的样品。

[0022] 由图2的工程应力应变曲线和图3的屈服强度图可知，当预应变20 %及500 °C退火1 h处理后，与未退火样品相比，退火样品的屈服强度，抗拉强度和塑性分别从692.2 MPa，772.3 MPa，28.7 %提高到773.6 MPa，897.7 MPa和34.6 %；分别提高了11.7 %，16.2 %和20.8 %。

[0023] 在本发明的描述中，需要理解的是，为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

[0024] 在本发明中，除非另有明确的规定和限定，例如，可以是固定连接，也可以是可拆

卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系,除非另有明确的限定,对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0025] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

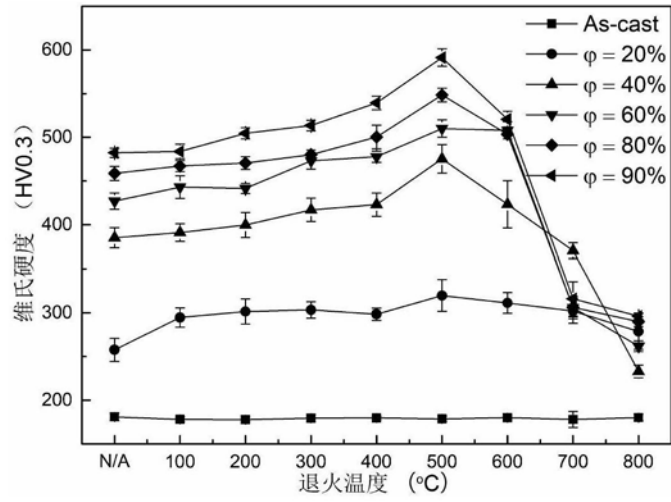


图1

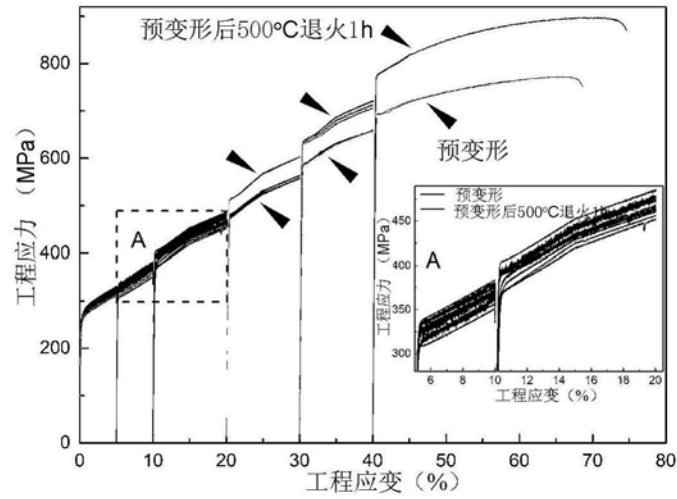


图2

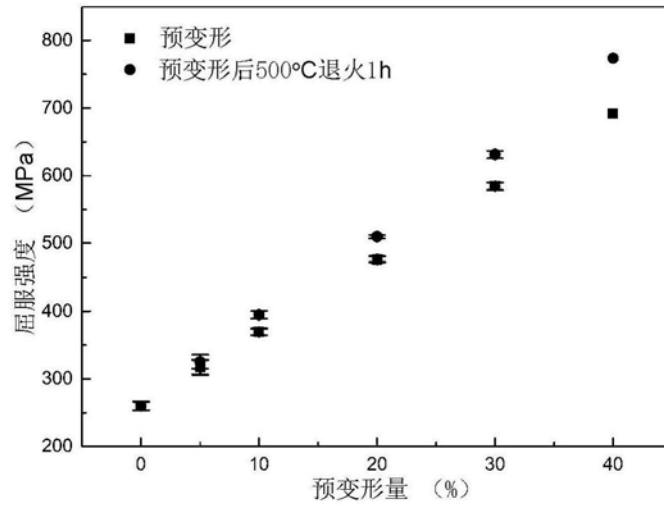


图3