

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2021-451
(22) Přihlášeno: 24.09.2021
(40) Zveřejněno: 05.04.2023
(Věstník č. 14/2023)
(47) Uděleno: 28.06.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 09.08.2023
(Věstník č. 32/2023)

C22C 1/04 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B22F 1/054 (2022.01)

(56) Relevantní dokumenty:
(Koval N.E., Juaristi J.I., Díez Muiño R., Alducin M.: Structure and properties of CoCrFeNiX multi-principal element alloys from ab initio calculations; Journal of Applied Physics (20200414) Vol. 127, No. 14, 145102 Coden: JAPIAU ISSN: 0021-8979
DOI:https://doi.org/10.1063/1.5142239) 2020.
CN 113564493 A; CN 113549779 A; KR 20190070173 A; CN 110273078 A; US 2017314097 A1; CZ 305703 B6.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ

(72) Původce:
Ing. Filip Průša, Ph.D., Hostivice, CZ
Bc. Zuzana Žofková, Malenice, CZ
Ing. Zbyněk Veselka, Frenštát pod Radhoštěm, CZ
Ing. Andrea Školáková, Ph.D., Záryby, CZ

(54) Název vynálezu:
**Nanokrystalický kompozit slitin
CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb s vysokou
pevností a tvárností a jeho příprava**

(57) Anotace:
Připravený nanokrystalický kompozit slitin vzniklý smísením jednotlivých vstupních slitin CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb v hmotnostním poměru 25:75 až 75:25 se vyznačuje v závislosti na podmínkách mechanického mletí různými mechanickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou výrazně odlišné v porovnání s vlastnostmi jednotlivých vstupujících komponent.

Nanokrystalický kompozit slitin CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb s vysokou pevností a tvárností a jeho příprava

5 Oblast techniky

Vynález se týká nanokrystalického kompozitu slitin CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb. Kombinací dvou procesů založených na mechanickém legování (příprava vstupních slitin) a mechanického mletí (homogenizace kompozitu) bylo dosaženo podstatného zvýšení mechanických vlastností (meze kluzu $R_{p0,2}$ a meze pevnosti R_m) v tlaku při současném zachování významné plasticity. Využití je možné předpokládat v automobilovém a leteckém a kosmickém průmyslu jako konstrukční materiál.

15 Dosavadní stav techniky

Slitiny s vysokou entropií jsou obvykle vyráběny zejména pomocí technik tavné metalurgie, zejména pomocí vakuového indukčního tavení (US 2017232155 A1; US 2002159914 A1; CN 111139391 A), obloukového tavení (US 2020149144 A1; CN 11733359 A; CN 109666811 A; CN 112317752 A; CN 111172446 A) nebo atomizací z taveniny plynným médiem (CN 111763867 A; CN 111118496 A). Zejména indukční tavení umožňuje přípravu materiálů s hrubozrnnou mikrostrukturou, která však z hlediska mechanických vlastností není žádoucí. Cíleného zjemnění mikrostruktury již připravených slitin je možné dosáhnout například mechanickým mletím (CN 107829007 A; CN 110904376 A) nebo mechanickým legováním (US 8075661 B2; CN 105478724 A; CN 111004957 A).

Kompozitní slitiny s vysokou entropií jsou v současnosti připravovány zejména jako vrstvené materiály (CN 109266947 A; CN 111497374 A), postupy tavné metalurgie (US 2020149144 A1), magnetronovým naprašováním (CN 106374116 A), povrchovým sycením plynnými prvky (CN 110257758 A), ponořením předlisku do taveniny (CN 110964940 A), rozmícháním částic entropické slitiny v tavenině (CN 105478724 A; CN 106566966 A), vzájemným smícháním/mletím/legováním s částicemi výztuže (US 8075661 B2; US 2017314097 A1; CN 109338199 A; CN 109161773 A; CN 111534712 A; CN 110423930 A), případně pomocí extruze směsi prášků entropické slitiny a pojiva ve formě čistého kovu (CN 108723371 A). Ani v jednom z výše uvedených případů však není použito k přípravě kompozitní slitiny dvou individuálních slitin s vysokou entropií.

40 Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je příprava nanokrystalického kompozitu slitin kombinací dvou procesů zahrnujících mechanické legování a mechanické mletí. Jednotlivé slitiny CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb (každý prvek zastoupen vždy 20 at. %), jsou nejprve připraveny pomocí mechanického legování. V dalším kroku jsou obě slitiny smíchány v hmotnostních poměrech 25:75, 50:50 a 75:25 a mechanicky mlety. Výsledkem je homogenní distribuce částic fází pocházejících z jednotlivých vstupních slitin a jejich zjemnění do nanokrystalické oblasti. Vynález v závislosti na parametrech mletí umožňuje podstatné zvýšení mechanických vlastností při zachování velmi vysoké plasticity. Změnou hmotnostních poměrů jednotlivých vstupujících slitin je možné dále ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti.

50

Objasnění výkresů

Obr. 1 je zobrazení průběhu mechanických zkoušek v tlaku pro připravené kompozitní slitiny v závislosti na podmínkách mechanického mletí.

55

Obr. 2 znázorňuje porovnání mechanických vlastností v tlaku jednotlivých výchozích slitin a kompozitu CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb (smísen v hmotnostním poměru 50:50) připraveného 2h mechanickým mletím.

Obr. 3 znázorňuje porovnání mechanických vlastností v tlaku kompozitů připravených 2h mletím v závislosti na měnícím se hmotnostním poměru jednotlivých vstupních slitin.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1 – Příprava vstupních slitin:

Pro přípravu ekvatomárních slitin CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb byly použity prášky Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Nb s velikostí částic: $<2\ \mu\text{m}$ (Co), $<44\ \mu\text{m}$ (Cr); $<20\ \mu\text{m}$ (Fe); $<10\ \mu\text{m}$ (Ni); $<10\ \mu\text{m}$ (Mn); $<44\ \mu\text{m}$ (Nb) a čistoty 99,8 % (Co); 99,0 % (Cr); 99,9 % (Fe); 99,9 % (Ni); 99,6 % (Mn); 99,0 % (Nb). Slitiny byly připraveny mechanickým legováním v kulovém mlýnu Retsch PM-100 s využitím optimalizovaných podmínek: 10,5 h procesu, poměr hmotnosti mlecích elementů k hmotnosti vsázky 15:1, rychlosti otáčení $400\ \text{ot. min}^{-1}$ a přidavkem 4 % hmotn. *n*-heptanu. Nádoba byla následně proplachována Ar (čistota 99,996 %) průtokem $2\ \text{l min}^{-1}$ po dobu 1,5 min. Legování probíhalo vždy po dobu 30 min a následovala pauza 10 min k ochlazení. Celkový čas mechanického legování byl 8 h.

Příprava nanokrystalického kompozitu:

Obě výchozí ekvatomární slitiny CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb připravené v předchozím kroku byly smíchány v hmotnostních poměrech 50:50. Směs byla umístěna do mlecí nádoby společně s mlecími elementy, poměr hmotnosti elementů a prášku byl 15:1, a bylo přidáno 4 % hmotn. *n*-heptanu. Nádoba byla uzavřena, propláchnuta Ar (čistota 99,996 %) průtokem $2\ \text{l min}^{-1}$ po dobu 1,5 min. Následovalo mechanické mletí v přístroji Retsch E-max s rychlostí otáčení 500 až $1000\ \text{ot. min}^{-1}$ po dobu 0,5 až 8 h. Kombinace parametrů (2 h, $1000\ \text{ot. min}^{-1}$) poskytující nejlepší kombinaci mechanických vlastností byla použita pro přípravu kompozitů smíchaných v hmotnostních poměrech 25:75 (CoCrFeNiMn:CoCrFeNiNb) a 75:25 (CoCrFeNiMn:CoCrFeNiNb).

Kompaktizace nanokrystalického kompozitu: Kompaktizace byla provedena v zařízení pro slinování v plazmatu (FCT Systeme HP-D 10) s rychlostí ohřevu $100\ ^\circ\text{C min}^{-1}$, stlačením tlakem 48 MPa při dosažení kompaktizační teploty $1000\ ^\circ\text{C}$. Vzorek setrval stlačen na této teplotě po dobu 9 min a následovalo okamžité ochlazení maximálním ochlazovacím výkonem přístroje.

Zkoušky v tlaku: Byly provedeny na univerzálním testovacím přístroji LabTest 5.250SP1-VM s rychlostí relativní deformace $0,001\ \text{s}^{-1}$.

S narůstající rychlostí a dobou mletí došlo k promíchání jednotlivých prášků, nejprve na úrovni samotných práškových částic, dále na úrovni samotných fází. Toto se projevilo nárůstem meze kluzu $R_{p0,2}$ a meze pevnosti R_m (obr. 1, tabulka 1). Kompozitní slitina připravená mletím při rychlosti otáčení $1000\ \text{ot. min}^{-1}$ po dobu 2 h se vyznačovala vynikajícím poměrem mezi mezi kluzu $R_{p0,2}$ ($180 \pm 82\ \text{MPa}$), mezi pevnosti R_m ($2423 \pm 67\ \text{MPa}$) a nejvyšší plastickou deformací. Tyto vlastnosti výrazně překonaly vlastnosti jednotlivých vstupních slitin (obr. 2).

Tabulka 1 shrnuje výsledky mechanických vlastností v tlaku připravené kompozitní slitiny v závislosti na podmínkách mechanického mletí

Tabulka 1: Porovnání mechanických vlastností v tlaku u připraveného kompozitu s ohledem na podmínky mechanického mletí v E-max.

Podmínky přípravy v E-max	Mechanické vlastnosti			
	$R_{p0,2}$ (MPa)	$\pm$	R_m (MPa)	$\pm$
500 ot. min ⁻¹ ; 0,5 h	989	21	1658	36
800 ot. min ⁻¹ ; 0,5 h	1276	1	2052	21
1000 ot. min ⁻¹ ; 0,5 h	1311	41	2143	22
1000 ot. min ⁻¹ ; 1 h	1395	50	2250	103
1000 ot. min ⁻¹ ; 2 h	1580	82	2423	67
1000 ot. min ⁻¹ ; 4 h	1759	75	2278	31
1000 ot. min ⁻¹ ; 8 h	1791	12	2376	151

5

Tabulka 1 shrnuje výsledky mechanických vlastností v tlaku připravené kompozitní slitiny v závislosti na podmínkách mechanického mletí. Změnou hmotnostních poměrů vstupujících slitin v rozmezí Mn(25):Nb(75) až po Mn(75):Nb(25) je možné dále podstatně ovlivnit výsledné vlastnosti připraveného nanokrystalického kompozitu (obr. 3).

10

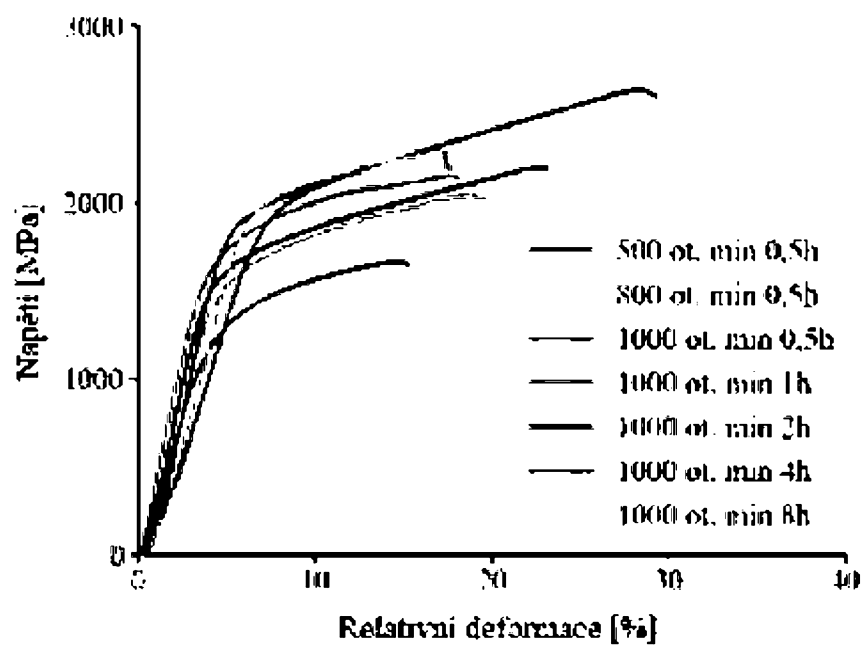
Průmyslová využitelnost

- 15 Připravený kompozitní materiál lze využít v mnoha průmyslových aplikacích, zejména pak v automobilovém, leteckém nebo kosmickém průmyslu. Kombinace vysoké pevnosti při zachování dostatečné tvárnosti umožňuje snížení hmotnosti při zachování požadovaných mechanických vlastností. Úpravou hmotnostních poměrů vstupujících slitin je možné dále ovlivnit mechanické vlastnosti připravených kompozitů.

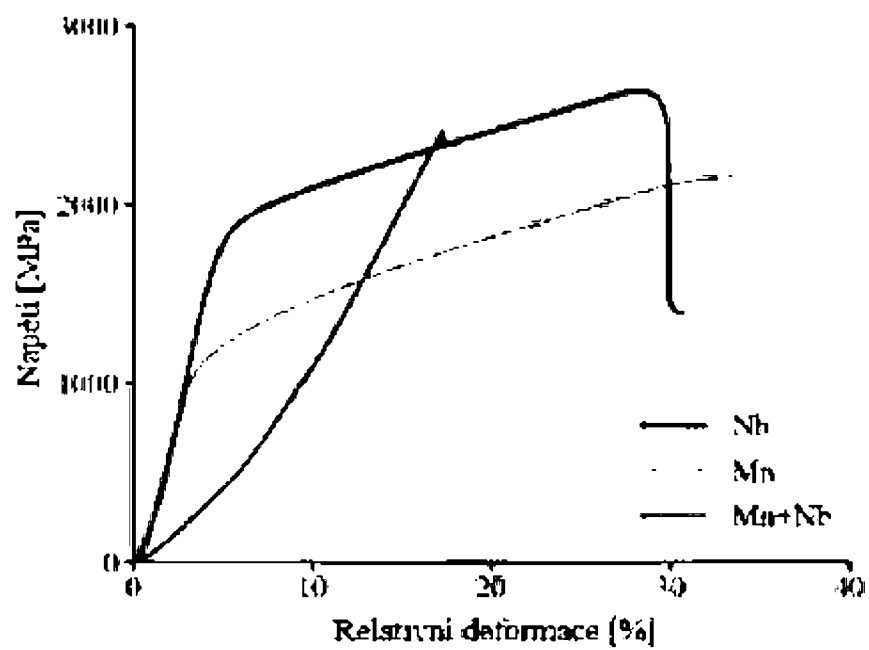
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nanokrystalický kompozit slitin CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb, **vyznačující se tím**, že obsahuje ekvatomární slitiny CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb v hmotnostním poměru 25:75 až 75:25.
- 5 2. Způsob přípravy nanokrystalického kompozitu slitin CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jednotlivé slitiny CoCrFeNiMn a CoCrFeNiNb jsou nejprve připraveny pomocí mechanického legování, přičemž v dalším kroku jsou obě slitiny smíchány a mechanicky mlety, kdy výsledkem je homogenní distribuce částic fází pocházejících z jednotlivých vstupních slitin a jejich zjemnění do nanokrystalické oblasti.
- 10 3. Způsob přípravy nanokrystalického kompozitu slitin podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že v případě poměru smísení 50:50 je dosaženo zvýšení $R_{p0,2}$ v rozmezí 989 až 1791 MPa a R_m v rozmezí 1658 až 2376 MPa v závislosti na podmínkách mechanického mletí zahrnujících rychlost a dobu mletí.
- 15 4. Způsob přípravy nanokrystalického kompozitu slitin podle nároku 2, **vyznačující se** zvýšením mechanických vlastností při zachování plasticity až 23 %, přičemž úprava hmotnostních poměrů jednotlivých výchozích slitin při mletí 1000 ot.min⁻¹, 2 h vede k cílenému ovlivnění meze kluzu $R_{p0,2}$ v tlaku v rozmezí 1236 až 2016 MPa a meze pevnosti R_m v rozmezí 2157 až 2572 MPa.

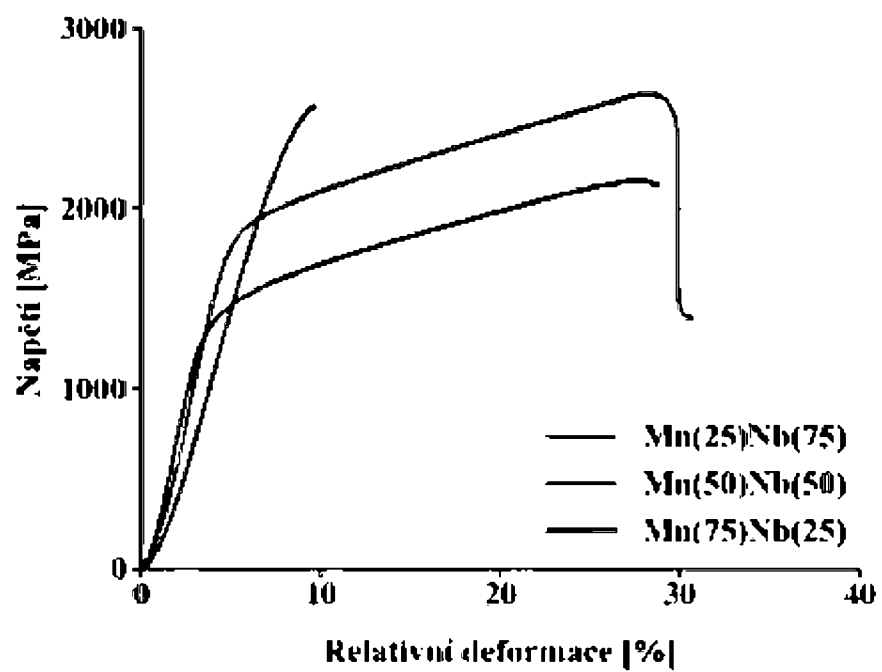
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3