



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105296836 B

(45)授权公告日 2017.12.08

(21)申请号 201510788841.8

(22)申请日 2015.11.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105296836 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 北京科技大学
地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 吴渊 张垚 张飞 王辉 刘雄军
吕昭平

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51)Int.Cl.

G22C 30/00(2006.01)

G22C 1/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101532400 A,2009.09.16,

CN 104120325 A,2014.10.29,

张中艳 等.合金元素对Ni41Ti44Cu7Zr8合
金相变及力学性能的影响.《功能材料》.2013,

Zhidong Han et al.Microstructure,
phase stability and mechanical properties
of Nb-Ni-Ti-Co-Zr and Nb-Ni-Ti-Co-Zr-Hf
high entropy alloys.《Progress in Natural
Science:Materials International》.2015,

审查员 杨文昭

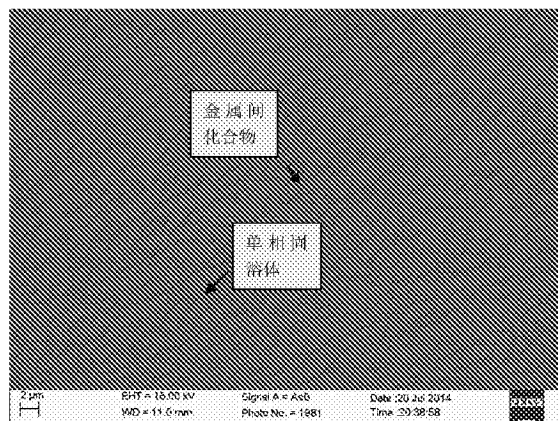
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种具有形状记忆效应的 N_xM_y 高熵合金及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有形状记忆效应的 N_xM_y 高熵合金及其制备方法,合金的化学成分如下: $45 \leq x \leq 55, 45 \leq y \leq 55$,N是Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo和W中的任意二种或二种以上,且每种元素的含量大于等于5%,小于等于35%;M是V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr及Zn中的任意二种或多种,且每种元素的含量大于等于5%,小于等于35%。本发明所涉及的合金相结构为:体积分数不低于95%的体心立方单相固溶体和金属间化合物。采用电弧熔炼的方法制备该合金。本发明所涉及的合金在较宽温度范围内具有形状记忆效应,同时具有高熵合金的特性。在航空航天领域、机械电子产品、低温工业领域具有广阔的应用前景。



1. 一种具有形状记忆效应的 N_xM_y 高熵合金,其特征在于,N和M的原子百分比含量为45%~55%,

N要求为Ti、Zr、Hf、Ta、Nb、Mo、W中的二种或二种以上,且每种元素的含量大于等于5%,小于等于35%;M要求为V、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Zn元素中的二种或二种以上,且每种元素的含量大于等于5%,小于等于35%;

该高熵合金的制备方法,包括以下几个步骤:

步骤一:取45%~55%的M加入真空电弧炉,取45%~55%的N加入真空电弧熔炼炉,置于M上层,将M覆盖,冶炼时要求将熔点高的元素放在上层;

步骤二:打开电弧,先用小电弧将上层N元素烧红,之后将电流调大使N熔化后和下层M熔融在一起;

步骤三:再分多次将合金锭置于坩埚中,并与水平面呈 $20^\circ\sim 40^\circ$ 的夹角,反复熔炼4次及以上;

N_xM_y 高熵合金在-196到600摄氏度的温度范围内存在形状记忆效应,同时具有高熵合金的特性;该合金为金相结构95%以上的体心立方单相固溶体和少量金属间化合物。

一种具有形状记忆效应的 N_xM_y 高熵合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高熵合金和形状记忆合金材料领域,具体涉及一种具有形状记忆效应 N_xM_y 高熵合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属及高熵合金的形状记忆原理是晶体结构具有可以随温度发生变化的规律,且受到材料的成分、结构和相变等的影响。形状记忆特性用变形回复系数表示。1963年,美国海军军械研究所的比勒在研究工作中发现,在高于室温较多的某温度范围内,把一种镍-钛合金丝烧成弹簧,然后在冷水中把它拉直或铸成正方形、三角形等形状,再放在40℃以上的热水中,该合金丝就恢复成原来的弹簧形状。后来陆续发现,某些其他合金也有类似的功能。这一类合金被称为形状记忆合金。形状记忆合金由于具有许多优异的性能,因而广泛应用于航空航天、机械电子、生物医疗、桥梁建筑、汽车工业及日常生活等多个领域。航空事业的迅猛发展以及机械电子和生物医疗行业的爆发,引起市场对不同合金系,以及不同性能要求的大幅上涨,促使了形状记忆合金的多元化发展,形状记忆合金目前已发展到几十种,也因其许多优异的性能而广泛应用于航空航天、机械电子、生物医疗、桥梁建筑、汽车工业及日常生活等多个领域。形状记忆合金已应用到航空和太空装置。如用在军用飞机的液压系统中的低温配合连接件,欧洲和美国正在研制用于直升飞机的智能水平旋翼中的形状记忆合金材料。由于直升飞机高震动和高噪声使用受到限制,其噪声和震动的来源主要是叶片涡流干扰,以及叶片型线的微小偏差。这就需要一种平衡叶片螺距的装置,使各叶片能精确地在同一平面旋转。目前已开发出一种叶片的轨迹控制器,它是用一个小的双管形状记忆合金驱动器控制叶片边缘轨迹上的小翼片的位置,使其震动降到最低。普通的形状记忆金属发生相变的温度一般在室温以上,而且形状记忆温度范围较窄,一般的高熵金属材料不存在形状记忆效应。

[0003] 为满足不同温度下所需的各种形状记忆合金,人们研发了一大批高温或低温形状记忆合金,从1963年美国海军机械研究所开创“形状记忆”实用阶段以来,相继开发了Ni-Ti基、Cu-Al₂-Ni基和Cu-Zn-Al基形状记忆合金,到上世纪80年代开发出了Fe-Mn-Si基、不锈钢基等铁基形状记忆合金。90年代后高温形状记忆合金、宽滞后形状记忆合金成为研究热点。但是,目前市场存在以下三个方面的问题:

[0004] 1) 由于高熵合金为新型金属材料,尚未在高熵合金系列内发明高熵形状记忆合金;

[0005] 2) 由于形状记忆合金单一相相变温度较稳定,调节相变温度较困难;

[0006] 3) 由于一般形状记忆合金相变在极低温较难发生,所以服役温度较高,低温形状记忆合金种类较少。

[0007] 由于以上原因,使用现有的形状记忆合金难以满足工业上在低温下的应用要求,阻碍了低温工业的进一步发展;另外,高熵合金发明形状记忆合金,利用高熵合金的特点有效调节相变温度点,也促使相变发生的更容易。因此研发可用于低温、在较大温度区间能保持

形状记忆效应的新型合金成为此领域的新研究方向。

发明内容

[0008] 本发明内容针对目前形状记忆合金存在的使用温度有限,相变温度较难调节,且高熵合金中未发明形状记忆合金的特点,提出了一种具有形状记忆效应的 N_xM_y 高熵合金及其制备方法。

[0009] 为达到上述目的,本发明的具有形状记忆效应的 N_xM_y 高熵合金,其中包括:45%~55%的N和45%~55%的M。

[0010] 所述的N要求为Ta、Nb、Hf、Zr、Ti、Mo、W中的二种或多种元素,且每种元素的含量大于等于5%,小于等于35%;M要求为V、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Zn中的二种或多种元素,且每种元素的含量大于等于5%,小于等于35%;。

[0011] 合金中主要元素的作用:N是高熔点合金元素,同时也是促进形成体心立方结构的元素;M是促进形成面心立方结构的元素,增加结构中元素的混乱度,促使体心立方B2相的析出。

[0012] 合金的形状记忆性能除受合金的成分影响外,还受到合金的组织结构的影响。本发明的形状记忆高熵合金采用真空电弧熔炼炉熔炼,直接浇铸成型,工艺非常简单。

[0013] 本发明的制备方法包括以下步骤:

[0014] 步骤一:取45%~55%的M加入真空电弧炉,取45%~55%的N加入真空电弧熔炼炉,置于M上层,将M覆盖。

[0015] 步骤二:打开电弧,先用小电弧将上层N元素烧红,之后将电流调大使N熔化后和下层M熔融在一起。

[0016] 步骤三:再分多次将合金锭置于坩埚中,并与水平面呈 $20^\circ\sim 40^\circ$ 的夹角,反复熔炼4次及以上。

[0017] 本发明的制备方法制成的具有形状记忆效应 N_xM_y 高熵合金在较宽温度范围内存在形状记忆效应,同时具有高熵合金的特性。该合金为金相结构主要为95%以上的体心立方单相固溶体和少量金属间化合物。本发明的具有形状记忆效应的高熵合金适宜应用于低温条件下工作的部件。

[0018] 本发明与现有技术相比所具有的优势在于:

[0019] (1) 本发明合金形状记忆相变温度较宽,可在-196到600度的温度范围内具有形状记忆效应,在现有形状记忆合金中开发出全新系列的低温和高温形状记忆合金。

[0020] (2) 与现有形状记忆合金相比,本发明合金为高熵形状记忆合金,具有形状记忆效应同时具有高熵合金的性能。

附图说明

[0021] 图1为实施例1合金组织结构形貌SEM图

[0022] 图2为实施例1合金组织结构XRD图

[0023] 图3为实施例1合金热分析DSC曲线

[0024] 图4为实施例1合金低温下加载-卸载-升温到奥氏体转变温度以上的应力-应变曲线,表明合金的变形在升温过程中恢复到了原状,具有形状记忆效应。

[0025] 图5为实施例1合金高能同步辐射条件下的加载-卸载过程中的衍射曲线,表明合金在加载-卸载过程中发生了可逆相变。

[0026] 图6为实施例2合金组织结构形貌SEM图

[0027] 图7为实施例2合金组织结构XRD图

[0028] 图8为实施例2合金低温下加载-卸载-升温到奥氏体转变温度以上的应力-应变曲线,表明合金的变形在升温过程中恢复到了原状,具有形状记忆效应。

具体实施方式

[0029] 一、实施例1

[0030] 1. 合金成分

[0031] 实施例1的合金成分为TaNbTiNiCoFe

[0032] 2. 合金的熔炼

[0033] 合金的熔炼包括以下步骤:

[0034] 步骤一:取16.67%Ni、16.67%Co、16.67%Fe置于电弧炉中的坩锅中,再取16.67%Ta、16.66%Nb、16.66%Ti放在先放置的元素面上将其覆盖。(将熔点高的元素放在上层)

[0035] 步骤二:打开电弧,先用小电弧将上层元素烧红,之后将电流调大使上层元素熔化后和下层元素熔融在一起。

[0036] 步骤三:再分多次将合金锭置于坩锅中,并与水平面呈 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 的夹角,反复熔炼4次,得到合金锭。

[0037] 3. 合金的组织特征及形状记忆性能

[0038] 由图1和图2可以看出所制备实施例1合金的微观结构,其中树枝晶为体心立方固溶体,晶粒间少量分布金属间化合物,固溶体占95%以上。由图3所示的DSC热分析曲线可以看出,降温时在 -35.8°C 时存在一个马氏体型相变,相变峰值出现在 -84.3°C ,在升温时存在一个逆相变,逆相变起始温度为 -38.1°C ,说明本发明实施例在温度变化时存在可逆相变。将合金在低温下压缩,其应力-应变曲线(如图4)为典型的记忆合金类型的变形曲线,将合金升温到室温,也就是逆相变温度以上时,可以看到合金完全恢复到初始长度,表明发生了形状记忆效应。通过对所发明合金在同步辐射下变形,原位观察其在变形过程中的结构变化,如图5所示,可以发现在加载过程中发生了母相 \rightarrow 子相的相变,而卸载过程中发生了子相 \rightarrow 母相的逆相变,表明本发明的形状记忆效应是由母相和子相间的形状记忆效应造成的。

[0039] 二、实施例2

[0040] 1. 合金成分

[0041] 实施例2的合金成分为TiZrFeNi。

[0042] 2. 合金的熔炼

[0043] 合金的熔炼包括以下步骤:

[0044] 步骤一:取25%Ni、25%Fe置于电弧炉中的坩锅中,再取25%Ti、25%Zr放在先放置的元素面上将其覆盖。(将熔点高的元素放在上层)

[0045] 步骤二:打开电弧,先用小电弧将上层元素烧红,之后将电流调大使上层元素熔化

后和下层元素熔融在一起。

[0046] 步骤三:再分多次将合金锭置于坩锅中,并与水平面呈 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 的夹角,反复熔炼4次,得到合金锭。

[0047] 3.合金的组织特征及形状记忆性能

[0048] 图6和图7为所发明合金实施例的XRD和SEM形貌图,可以看出所制备实施例合金的微观结构主要由单相固溶体构成,其中树枝晶为单相固溶体,晶粒间少量分布金属间化合物。将合金在低温下压缩,其应力-应变曲线如图8所示,表现为典型的记忆合金类型的变形曲线,将合金升温到室温,也就是逆相变温度以上时,可以看到合金完全恢复到初始长度,表明发生了形状记忆效应。

[0049] 综上所述,本发明所提供的合金具有宽的适用的温度范围,尤其在低温条件下具有优异的形状记忆性能,同时本发明合金具有高熵合金的成分和组织结构特征,也具有高熵合金的特性,本发明再提供了性能优异的形状记忆合金的同时,提供了一种基于高熵合金设计理念下的形状记忆合金设计方案。

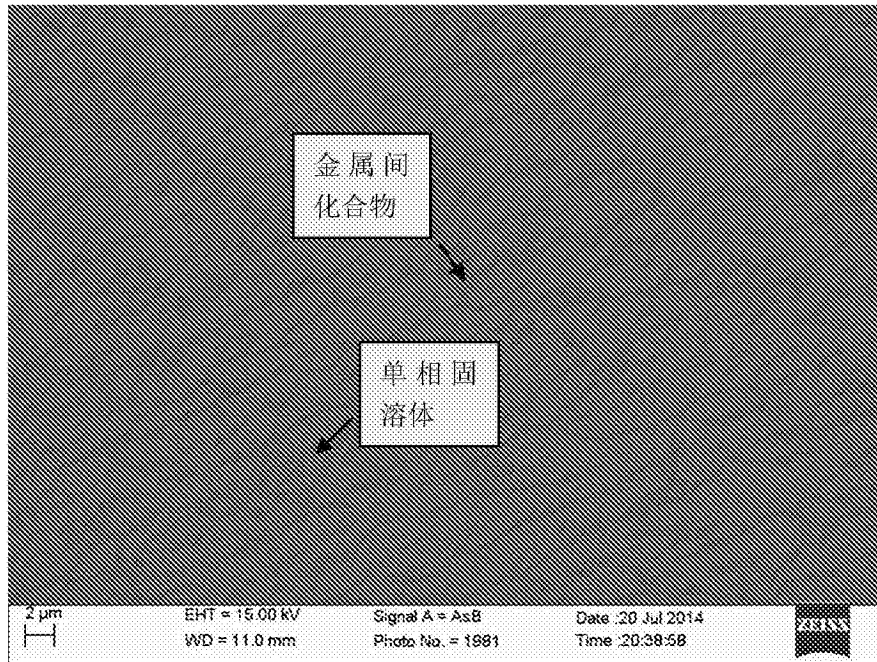


图1

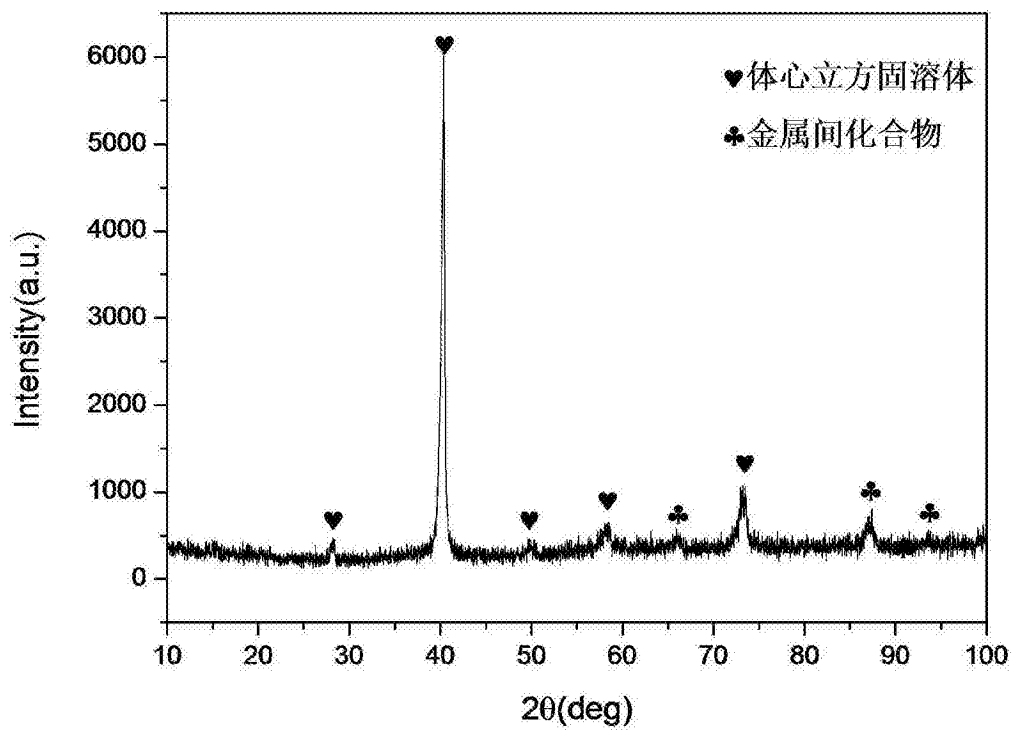


图2

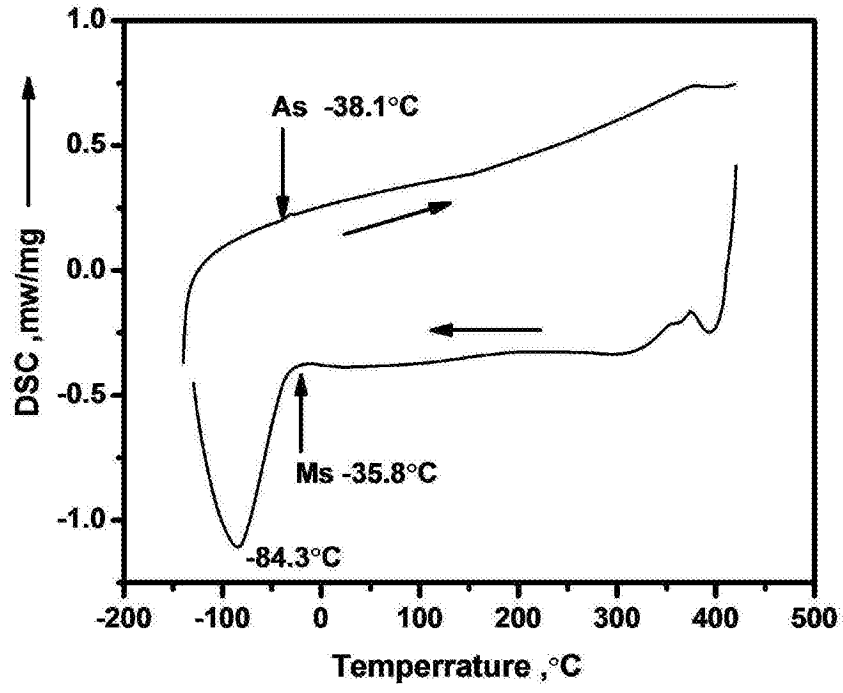


图3

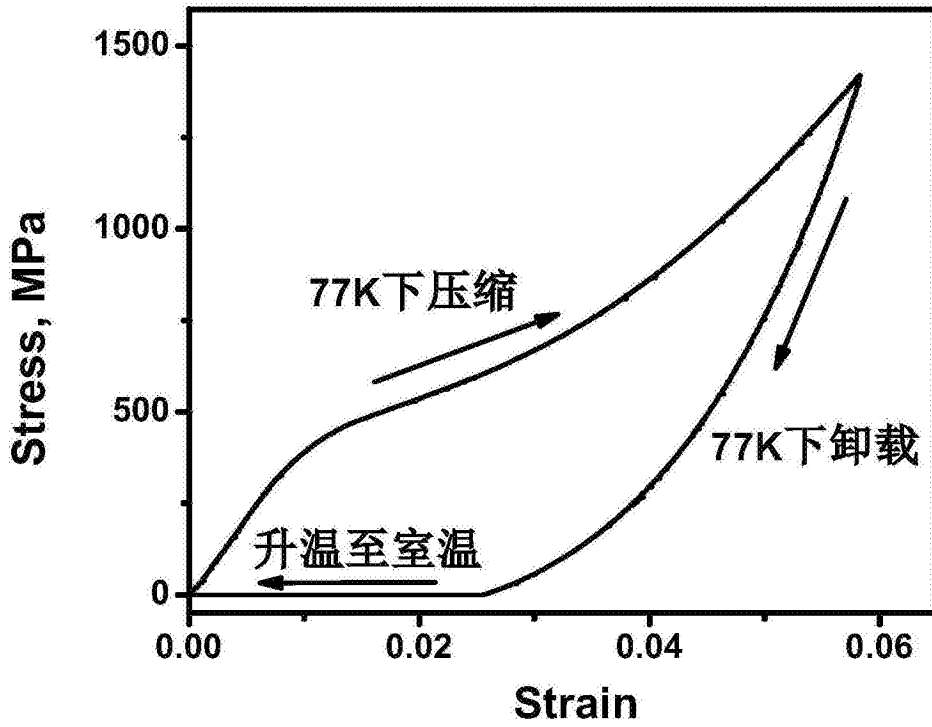


图4

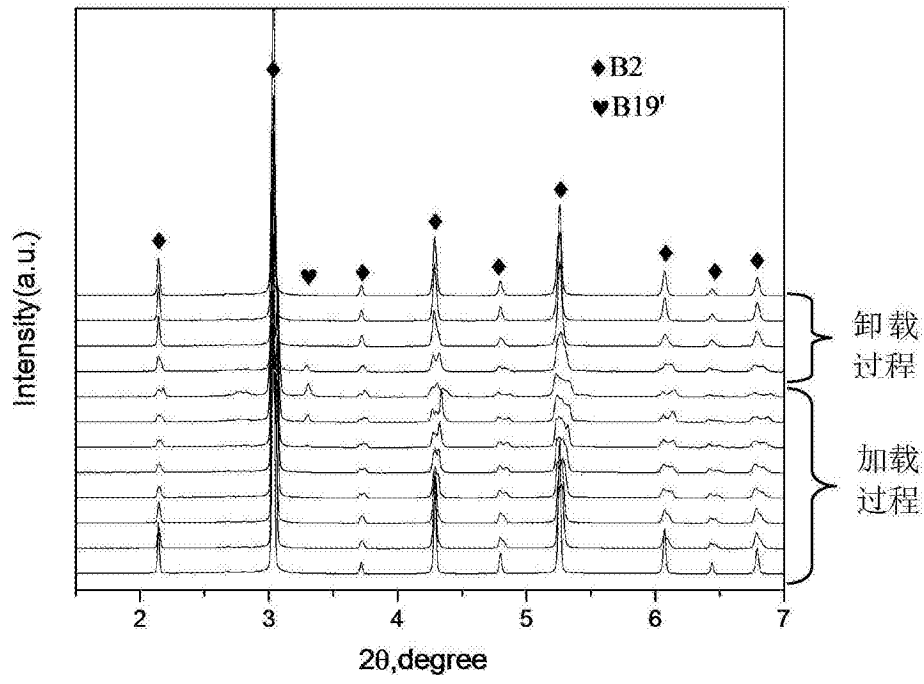


图5

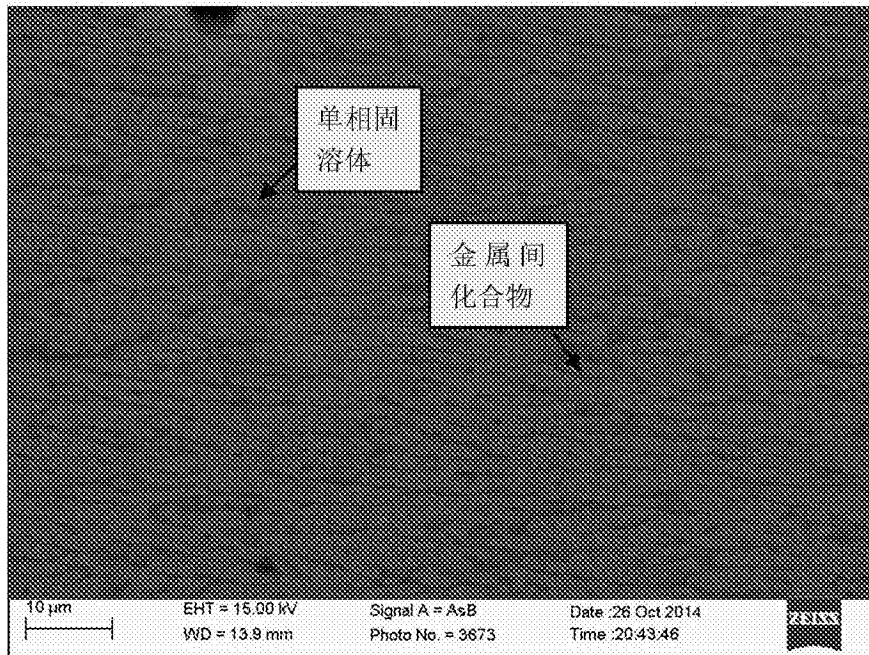


图6

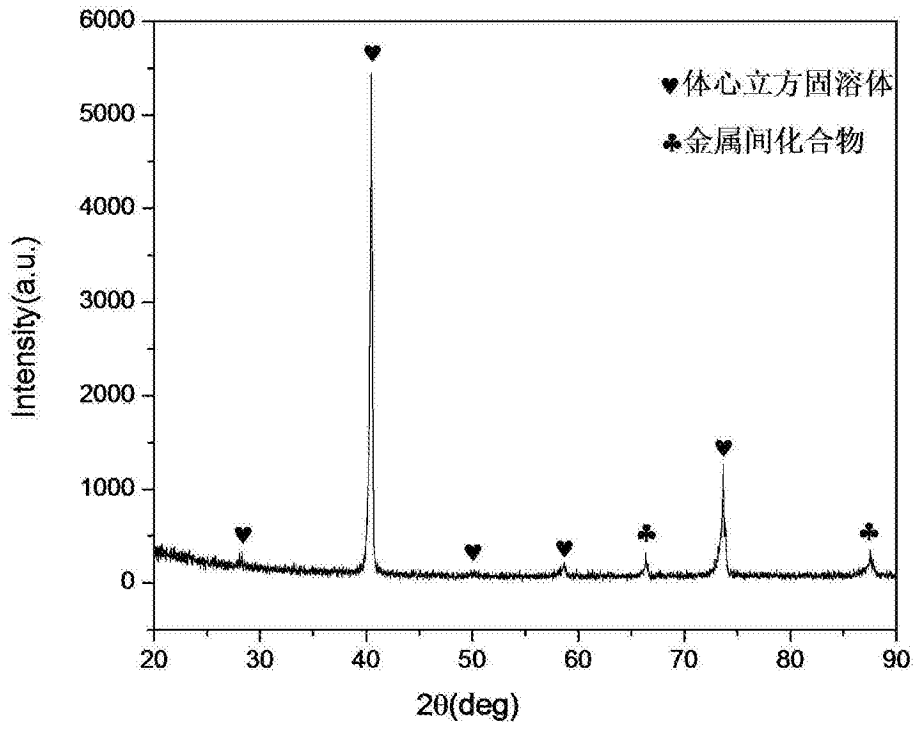


图7

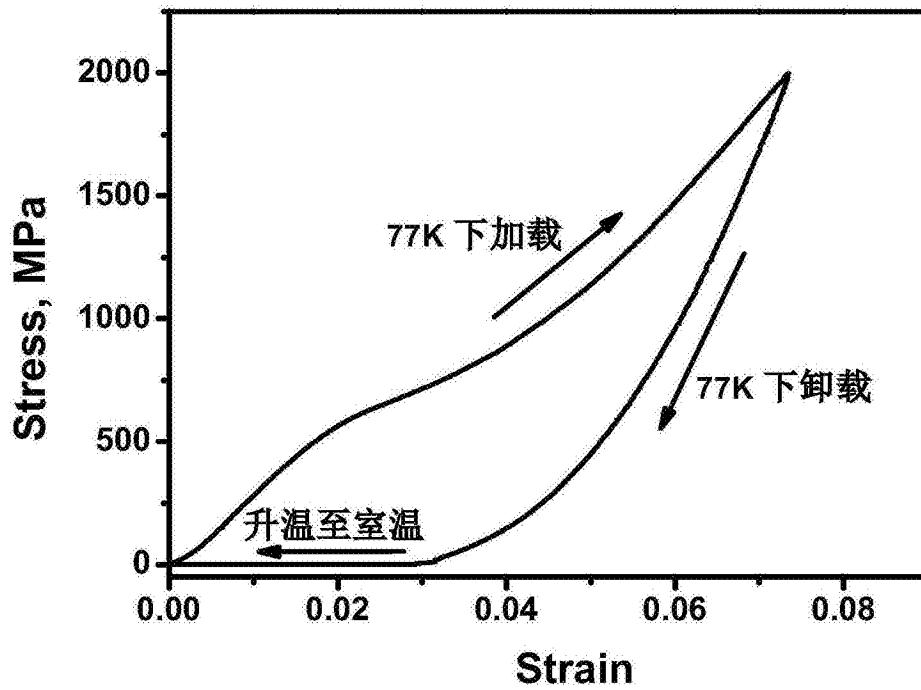


图8