(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108660354 B (45)授权公告日 2019.07.26

(21)申请号 201810950173.8

(22)申请日 2018.08.20

(65)同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108660354 A

(43)申请公布日 2018.10.16

(73)专利权人 太原理工大学 地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽 西大街79号

(72)**发明人** 乔珺威 张敏 石晓辉 秦明杰 杨慧君 王重 吴玉程

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限 公司 14101

代理人 申艳玲

(51) Int.CI.

C22C 30/00(2006.01)

C22C 1/03(2006.01) *C22F* 1/16(2006.01)

审查员 刘锦霞

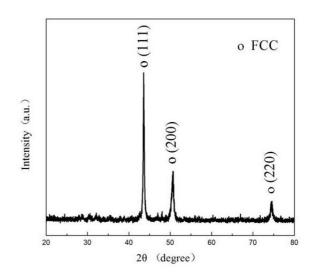
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢及其制备方法,高熵不锈钢各元素的配比为: Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比为40:15:25:20。该高熵不锈钢由不同质量的原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的Fe-Mn合金混合用真空电弧熔炼而成,具体过程包括前处理、称料、熔炼、加工处理四个步骤。本发明通过参数计算该合金满足高熵合金形成准则,其组织为单相FCC简单结构,不仅拥有良好的屈服强度和塑性变形能力,而且相比于304不锈钢在3.5%氯化钠溶液中高熵不锈钢表现出更加优异的耐蚀性能,因此,这种高熵不锈钢可以在腐蚀恶劣的环境中作为结构材料使用。



1.一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢,其特征在于:各元素的配比为:Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比为40:15:25:20:

所述的Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、前处理:将原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的Fe-Mn合金分别用砂轮机将表面氧化皮打磨干净,然后放在装有无水乙醇的烧杯中,一并将烧杯置于超声容器中进行超声处理20-30分钟,将原材料表面的杂质、污垢去除干净,然后将原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的Fe-Mn合金置于烘干箱中烘干:

步骤二、称料:按照Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比40:15:25:20;用电子天平称取步骤一中处理之后的原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的FeMn合金,为使最后炼得合金成分均匀,所以总质量控制在30-35g之间;

步骤三、熔炼:

- ①将步骤二所称的原材料放在坩埚槽中,按照熔点由低到高从下往上依次放置于同一个坩埚槽,将海绵钛块单独放于其中另一个坩埚槽中,然后将炉门关闭;
 - ②反复多次抽真空至 1.5×10^{-3} Pa以下,充入高纯氩气使得炉内压强为0.4-0.5atm:
 - ③开始熔炼,熔炼过程重复3-5次以保证成分尽可能均匀;
 - ④熔炼多次之后,让合金随炉冷却得到饼状铸锭;

步骤四、加工处理:

将步骤三所得铸锭依次进行1150~1250℃均匀化热处理2小时,该过程使得合金成分进一步变得均匀;950~1050℃再结晶退火2小时,该过程使得非平衡凝固下的树枝晶完全再结晶为无畸变的等轴晶;冷轧压下量为35%,该过程能够产生位错强化,使得材料强度、硬度得以提升;650℃去应力退火10分钟,该过程能消除冷轧过程产生的部分应力。

- 2.根据权利要求1所述的Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢,其特征在于:原材料 纯Fe、纯Ni、纯Cr的纯度均大于99.9%,而且将表面氧化皮去除干净后经过超声洗涤处理,最后再烘干。
- 3.根据权利要求1所述的Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢,其特征在于:步骤三熔炼过程中,先用机械泵抽真空至5Pa后关闭机械泵,然后启动分子泵,继续抽真空 1.5×10^{-3} Pa以下,充入高纯氯气使得炉内压强为0.4-0.5atm:

开始熔炼,引弧之后首先对钛块进行熔炼,将炉内残余氧气去除干净,若钛块冷却之后 表面没有特别大的颜色变化,则可以开始合金的熔炼,每次熔炼之后都要将合金锭子翻转, 继续下一次熔炼,熔炼过程重复3-5次以保证成分尽可能均匀。

4.根据权利要求1所述的Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢,其特征在于:所述熔炼过程采用的是WK-II型真空电弧炉,该装置包括炉体、水冷坩埚、真空装置、冷却装置及电源装置;在炉体左边放置冷却装置压缩机,通过压缩机给循环水制冷;真空装置采用机械泵和分子泵双重设备,真空度能抽到到10⁻⁴Pa以下;炉体采用双层水冷布置,内、外层材质分别为不锈钢、钢板,由二者精密焊接而成;在炉体内正上方设有电极,电极固定在顶端的控制把手上,能通过控制把手灵活转动,引弧之后在控制把手的作用下将电弧移动到指定的位置;在电极正下方设有水冷坩埚,在坩埚上带有五个坩埚槽,在坩埚下面设有循环水,确保在熔炼过程中坩埚不受损坏;在炉子的正面设置有观察窗,在观察窗上装有墨色玻璃。

一种Fe-Mn-Cr-Ni 系高熵不锈钢及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢及其制备方法,属于高熵合金技术领域。

背景技术

[0002] 几千年来,金属材料一直是人类最重要的材料之一,且在人类文明的发展过程中扮演着非常重要的角色,但是它的使用受到生态和经济效益的影响,对于同时具有高强度、高塑性的材料,其可以通过减轻重量,来达到提升能源的利用率。然而大多数增加金属强度的机理都会导致塑性的降低。我们设计传统合金的原则一般是选择一种或两种主要元素,然后再通过一些指导准则向其中添加不同的元素、不同的含量来改变合金的性能,比如:铁基合金、钴基合金、铝基合金等。传统合金中如果添加的元素种类过多,很容易形成比较多的的金属间化合物或者复杂相,较多的复杂相以及金属间化合物会使得合金的性能急剧下降,所以高熵合金随之应运而生,具有多组分的高熵合金极大地改善了材料的结构和性能,具有诸如高强度、高硬度、优异的耐蚀性和热稳定性、突出的的抗疲劳强度及断裂强度、强耐辐射性等优异的综合性能,这都是传统合金无法与之比较的。

[0003] 多组元高熵合金虽然拥有很多优异的性能,但由于其使用大量的贵金属元素,导致产业相对于传统的钢铁材料其经济成本非常高,实现工业化生产不太现实。随后人们参考高熵合金设计准则,开发出非等原子比的高熵合金,即高熵钢,它是一种Fe基材料,其不仅可以形成简单稳定的相结构,而且在经济成本上有显著降低。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢及其制备方法,通过提高廉价金属Fe、Mn元素含量,设计开发非等原子比Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢,在满足使用性能的条件下显著降低其成本,为工业化应用奠定基础。

[0005] 本发明对于高熵合金经济成本过高的问题,在成分上做出大的调整,大大提高廉价金属的含量,同时满足高熵合金的形成条件,在降低成本的基础上使得合金具有优异的力学性能和耐蚀性能。本发明考虑到熔炼过程中纯Mn容易挥发导致成分偏差过大而选择Fe、Mn原子比为1:1的Fe-Mn合金来代替纯Mn;以铁元素为主元,可以大大降低合金成本,为今后向钢的方向发展奠定基础;加入Cr、Ni元素是为了提升合金的耐蚀性能;经过冷轧:一是在冷轧过程中能大大减少合金中的铸造缺陷(缩松、孔洞等),而且轧制过程中大量的位错发生滑移和增殖,由此产生的位错强化作用使得材料强度大大提升;二是冷轧使合金产生严重的晶格畸变,从而对位错的阻碍作用进一步加强,合金的强度、硬度因此而明显提升。

[0006] 本发明提供了一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢,其中各元素的配比为:Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比为40:15:25:20。

[0007] 本发明提供了一种Fe-Mn-Cr-Ni 系高熵不锈钢的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一、前处理:将原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的Fe-Mn合金分别用砂轮机将表面氧化皮打磨干净,然后放在装有无水乙醇的烧杯中,一并将烧杯置于超声容器中进行超声处理20-30分钟,将原材料表面的杂质、污垢去除干净,然后将原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的Fe-Mn合金置于烘干箱中烘干;

[0009] 步骤二、称料:按照Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比为40:15:25:20;用精度为0.01g的电子天平称取步骤一中前处理之后的原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的FeMn合金;

[0010] 步骤三、熔炼:

[0011] ①将步骤二所称的原材料放在坩埚槽中,按照熔点由低到高从下往上依次放置,将海绵钛块放于其中另一个坩埚槽中,将炉门关闭;

[0012] ②先用机械泵抽真空至5Pa后关闭机械泵,然后启动分子泵,继续抽真空至 1.5×10^{-3} Pa以下,充入高纯氩气使得炉内压强为0.4-0.5atm;

[0013] ③开始熔炼,引弧之后首先对钛块进行熔炼,将炉内残余氧气去除干净,若钛块冷却之后表面没有特别大的颜色变化,则可以开始合金的熔炼,每次熔炼之后都要将合金锭子翻转,继续下一次熔炼,熔炼过程重复3-5次以保证成分尽可能均匀;

[0014] ④熔炼多次之后,让合金随炉冷却得到饼状铸锭;

[0015] 步骤四、加工处理:将步骤三所得铸锭依次进行1200±50℃均匀化热处理2小时,该过程使得合金成分进一步变得均匀;1000±50℃再结晶退火2小时,该过程使得非平衡凝固下的树枝晶完全再结晶为无畸变的等轴晶;冷轧压下量35%,该过程能够产生位错强化,使得材料强度、硬度得以提升;650℃去应力退火10分钟,该过程可以去除冷轧过程产生的一部分应力。

[0016] 步骤一中所选择原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr的纯度均大于99.9%,而且将表面氧化皮去除干净后经过超声洗涤处理,最后再烘干。

[0017] 本发明采用WK—II型非自耗真空电弧炉进行熔炼,该电弧炉包括炉体、水冷坩埚、真空装置、冷却装置及电源装置;在炉体左边放置冷却装置压缩机,通过压缩机给循环水制冷;真空装置采用机械泵和分子泵双重设备,真空度能抽到到10⁻⁴Pa以下;炉体采用双层水冷布置,内、外层材质分别为不锈钢、钢板,由二者精密焊接而成;在炉体内正上方设有电极,电极固定在顶端的控制把手上,能通过控制把手灵活转动,引弧之后在控制把手的作用下将电弧移动到指定的位置;在电极正下方设有水冷坩埚,在坩埚上带有五个坩埚槽,在坩埚下面设有循环水,确保在熔炼过程中坩埚不受损坏;在炉子的正面设置有观察窗,在观察窗上装有墨色玻璃,该设置用在操作引弧时保护操作者眼睛不受伤害。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] 本发明内容的高熵不锈钢为单相FCC简单结构,不仅拥有良好的屈服强度和塑性变形能力,而且相比于304不锈钢在3.5%氯化钠溶液中高熵不锈钢表现出更加优异的耐蚀性能,更重要的是,以廉价金属Fe为主元,大大降低材料成本,因此,这种高熵不锈钢可以在腐蚀恶劣的环境中作为结构材料使用。

附图说明

[0020] 图1 是实施例1步骤三炼制的Fe40Mn₁₅Cr₂₅Ni₂₀高熵不锈钢XRD图谱:

[0021] 图2 是实施例1步骤三炼制的Fe40Mn₁₅Cr₂₅Ni₂₀高熵不锈钢金相显微组织;

[0022] 图3 是实施例1步骤四处理后的Fe40Mn15Cr25Ni20高熵不锈钢金相显微组织;

[0023] 图4 熔炼合金使用的WK-II型真空电弧炉示意图;

[0024] 图5是实施例4中试样的室温静态单轴拉伸应力-应变曲线图:

[0025] 图6 是实施例1步骤四处理之后试样与304不锈钢在3.5%氯化钠溶液中的电化学腐蚀极化曲线;

[0026] 图7 是实施例1步骤四处理之后试样与304不锈钢在3.5%氯化钠溶液中的电化学腐蚀阻抗曲线。

[0027] 图中:1为炉体,2为水冷坩埚,3为控制把手,4为电极,5为压缩机,6为机械泵,7为分子泵,8为炉盖;a为冷却水,b为高纯氩气;c为空气。

具体实施方式

[0028] 下面通过实施例来进一步说明本发明,但不局限于以下实施例。

[0029] 本发明采用WK—II型非自耗真空电弧炉进行熔炼,如图4所示,该装置包括炉体1、水冷坩埚2、真空装置、冷却装置及电源装置。在炉体左边放置冷却装置压缩机5,通过压缩机5给循环水制冷;真空装置部分采用机械泵6和分子泵7双重设备,真空度能抽到到10⁻⁴Pa以下;炉体1采用双层水冷的布置,内、外层材质分别为不锈钢、钢板,由二者精密焊接而成;在炉体1内正上方设有电极4,电极4固定在顶端的控制把手3上,能通过控制把手3灵活转动,引弧之后在控制把手3的作用下可以将电弧移动到指定的位置;在电极4正下方布置有水冷坩埚2,在坩埚上带有五个坩埚槽,在坩埚下面设有循环水,确保在熔炼过程中坩埚不受损坏;在炉子的正面设置有观察窗(图中未示出),在观察窗上装有墨色玻璃,这部分用在操作引弧时保护操作者眼睛不受伤害。

[0030] 实施例1:

[0031] 本实施方式是一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢由Fe、Mn、Cr、Ni元素组成,且Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比为40:15:25:20。对于此合金的配制原材料选择纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的FeMn合金,各材料具体质量见下表所示:

[0032] 表1原材料配比

[0000]	原材料	纯 Fe	Fe-Mn	纯 Cr	纯 Ni	总质量
[0033] -	质量/g	7.526	9.103	7.050	6.366	30.045

[0034] 具体的实施过程如下:

[0035] 一种Fe-Mn-Cr-Ni系高熵不锈钢的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 步骤一、前处理:将原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的Fe-Mn合金分别用砂轮机将表面氧化皮打磨干净,然后放在装有无水乙醇的烧杯中,一并将烧杯置于超声容器中进行超声处理30分钟,将原材料表面的杂质、污垢去除干净,然后将原材料置于烘干箱中烘干;

[0037] 步骤二、称料:按照Fe、Mn、Cr、Ni元素的摩尔比为40:15:25:20;用精度为0.01g的电子天平称取步骤一中前处理之后的原材料纯Fe、纯Ni、纯Cr和原子比为1:1的FeMn合金;

见表1所示;

[0038] 步骤三、熔炼:

[0039] ①将步骤二所称的原材料放在铜坩埚中,按照熔点由低到高从下往上依次放置, 将海绵钛块放于其中另一个坩埚槽中,将炉门关闭;

[0040] ②先用机械泵抽真空至5Pa后关闭机械泵,然后启动分子泵,继续抽真空至 1×10^{-3} Pa以下,充入高纯氩气使得炉内压强为0.5atm;

[0041] ③开始熔炼,引弧之后首先对钛块进行熔炼,将炉内残余氧气去除干净,若钛块冷却之后表面没有特别大的颜色变化,则可以开始合金的熔炼,每次熔炼之后都要将合金锭子翻转,继续下一次熔炼,熔炼过程重复5次以保证成分尽可能均匀;

[0042] ④熔炼多次之后,让合金冷却得到饼状铸锭;

[0043] 步骤四、加工处理:将步骤三所得铸锭依次进行1200±50℃均匀化热处理2小时,该过程使得合金成分进一步变得均匀;1000±50℃再结晶退火2小时,该过程使得非平衡凝固下的树枝晶完全再结晶为无畸变的等轴晶;冷轧压下量35%,该过程能够产生位错强化,使得材料强度、硬度得以提升;650℃去应力退火10分钟,该过程可以去除冷轧过程产生的一部分应力。

[0044] 对所得产品进行性能检测。

[0045] 图1 是步骤三炼制的Fe40Mn15Cr25Ni20高熵不锈钢XRD图谱,从图中能清楚的看出此种材料为单相FCC结构;

[0046] 图2 是步骤三炼制的 $Fe_{40}Mn_{15}Cr_{25}Ni_{20}$ 高熵不锈钢金相显微组织,从中可以看出其为非平衡凝固下经典的树枝晶组织:

[0047] 图3 是步骤四处理后的Fe₄₀Mn₁₅Cr₂₅Ni₂₀高熵不锈钢金相显微组织;该图说明了经过热处理之后发生了完全再结晶,且经过冷轧之后成为晶粒沿轧制方向拉长;

[0048] 这种实施方式的优势:本实施方式中步骤三制备的高熵不锈钢为单相FCC结构,组织为非平衡凝固下经典的树枝晶结构,经过步骤四处理之后晶粒沿轧制方向被拉长,因此沿轧制方向本材料拥有优异的力学性能,屈服强度约为640MPa,断裂伸长率20%。,同时还有突出的的耐蚀性能。

[0049] 实施例2:经过计算Fe₄₀Mn₁₅Cr₂₅Ni₂₀高熵不锈钢的高熵合金相关参数混合熔点T_m、混合熵S_{mix}、混合焓 \triangle H_{mix}、原子尺寸差 δ 、参数 Ω 、价电子浓度VEC、电负性差 \triangle x汇总于表2中,结合文献[3]中所述,参数 Ω 判据更有意义,即 \triangle S_{mix}不需要满足 \triangle S_{mix}>1.61R,只要参数 Ω 值大于1,就可定义合金为高熵合金,本发明合金由于 Ω =6.471,故可称为高熵合金;而且由于高含量的Cr、Ni其耐蚀性能大大提升,因此我们定义本发明合金为高熵不锈钢。

[0050] 表2 高熵合金相关参数计算表

[0051]	参数	T _m [K]	$\triangle S_{mix}$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	△H _{mix} [KJ/mol]	δ %	Ω	VEC	$\Delta \chi$
	高熵不锈钢	1828.6	10.971	-3.1	3.542	6.471	7.75	0.125

[0052] 相关参数的计算公式如下:

[0053]
$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^{N} (Ci \ln Ci)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j=1}^{N} 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}} C_{i} C_{j}$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} C_{i} [1 - r_{i} / (\sum_{i=1}^{N} C_{i} r_{i})]^{2}}$$

$$VEC = \sum_{i=1}^{N} [(VEC)_{i} C_{i}]$$

[0055] 式中:R 为气体常数,取8.314 J/(K•mol);Ci表示第 i种元素在该合金体系中所占的原子分数; r_i 是组分i的原子半径; $\triangle H_{mix}$ 为A-B二元混合焓

[0056]
$$\Delta \chi = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} C_i (\chi_i - \overline{\chi})^2}$$

[0057] 式中: x_i 为元素i的电负性值, γ 为合金的平均电负性,可用计算

$$\overline{\chi} = \sum_{i=1}^{n} (\chi_i C_i)$$

[0058]

$$\Omega = T_{\rm m} \frac{\Delta S_{\rm mix}}{|\Delta H_{\rm mix}|}$$

[0059] 实施例3:测试步骤三和步骤四所得合金显微维氏硬度所使用的仪器型号为MH-600型显微硬度计,载荷为500g,实验之前试样处理依次用240#、600#、800#、1000#、1200#、1500#、2000#、3000#、4000#型号的砂纸进行打磨试样表面,然后进行抛光,保证试样平面足够平整,为确保实验结果的准确性,将每个试样选择不同的位置测试5次,每次施加载荷时间为15s,最后读取显微镜显示的合金维氏硬度值,测试完毕后将五次测量的平均值作为最终值,汇总于下表3中:

[0060] 表3 产品硬度

	试样	1	2	3	4	5	平均值
[0061]	步骤三	126.0	129.7	128.6	131.2	120.8	127.26
	步骤四	244.7	238.4	235.9	249.1	240.8	241.78

[0062] 表3中数据说明了:经过热处理、冷轧退火之后材料硬度发生明显的增加,一方面原因是在冷轧过程中能大大减少合金中的铸造缺陷(缩松、孔洞等),而且轧制过程中大量的位错发生滑移和增殖,由此产生的位错强化作用使得材料强度大大提升;另一方面,冷轧使合金产生严重的晶格畸变,从而对位错的阻碍作用进一步加强,合金的强度、硬度因此而明显提升。

[0063] 实施例4:将步骤四所处理之后的试样用线切割切取三个标准拉伸式样,标距段长度5mm,宽度3mm。使用INSTRON型力学试验机进行室温静态拉伸实验,实验过程中应变率为 $1\times10^{-3}/s$,为保证实验结果的准确性,每种材料至少测试3个样品,拉伸之前夹试样的时

候一定要保证标距段和拉伸臂尽最大可能平行,最后选择结果相近的数据用0rigin软件作出拉伸应力-应变曲线图。从拉伸应力应变曲线图中能清楚地看出,步骤四处理之后的试样屈服强度约为640MPa,断裂伸长率约为20%。

[0064] 实施例5:与304不锈钢进行对比

[0065] 将步骤四处理所得试样和304不锈钢板分别用线切割切取大小为10×10的正方形片,然后分别用240#、600#、800#、1000#、1200#、1500#、2000#、3000#、4000#型号的砂纸进行打磨试样表面并抛光处理至光学显微镜下观察没有划痕之后在3.5%的氯化钠溶液中做电化学腐蚀试验,然后用0rigin软件作出两者的Tafel曲线和阻抗曲线对比图,两者的腐蚀数据见下表,经过对比得出高熵不锈钢的腐蚀速率明显低于304不锈钢。

[0066] 表4 电化学腐蚀数据表

	材料	E _{corr} (V)	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$
[0067]	304 不锈钢	-0.144	2.304
	高熵不锈钢	-0.248	0.462

[0068] 如图6从二者的Tafe1曲线中可以看出,与304不锈钢比较而言FeMnCrNi高熵不锈钢的腐蚀电位要更负一些,因此其发生腐蚀的倾向性要更大;如图7从二者的阻抗曲线中可以得出,FeMnCrNi高熵不锈钢的阻抗曲线弧直径明显大于304不锈钢,而且从表4中也可以知道FeMnCrNi高熵不锈钢的腐蚀速率也明显小于304,综合以上结果得出:在3.5%氯化钠溶液中FeMnCrNi高熵不锈钢的耐蚀性能要明显优于304不锈钢。

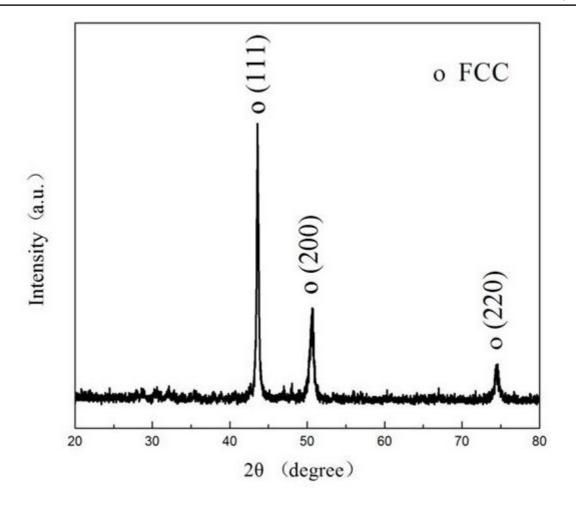


图1

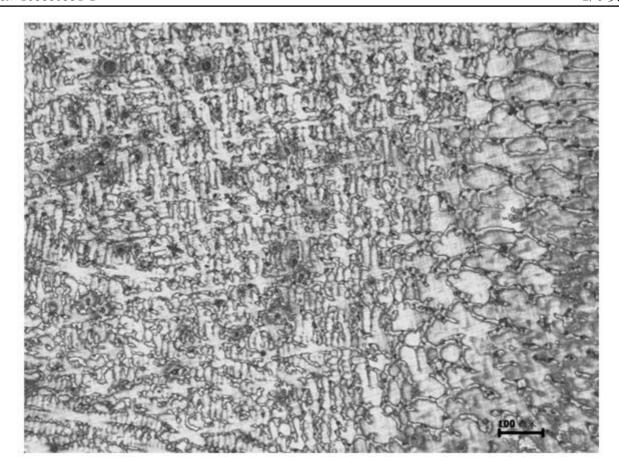
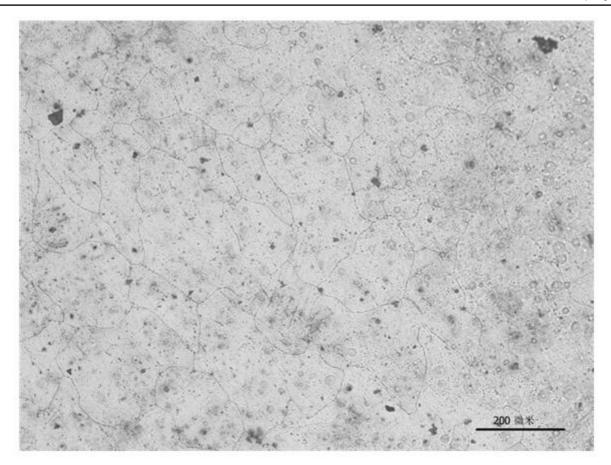


图2



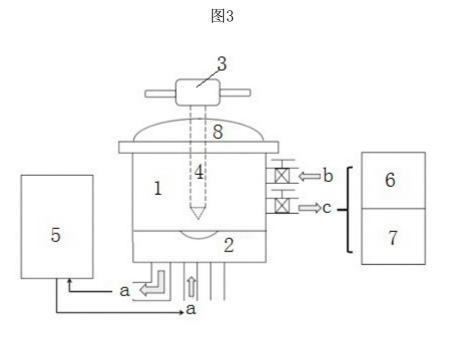


图4

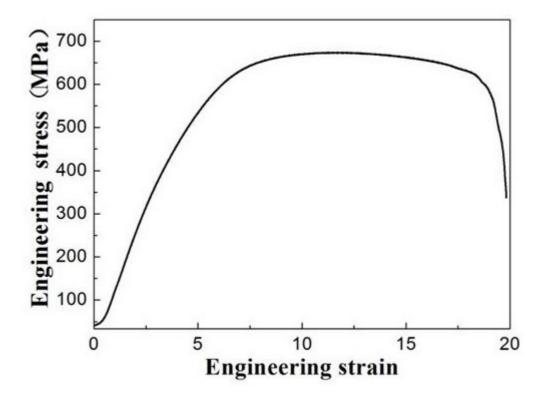


图5

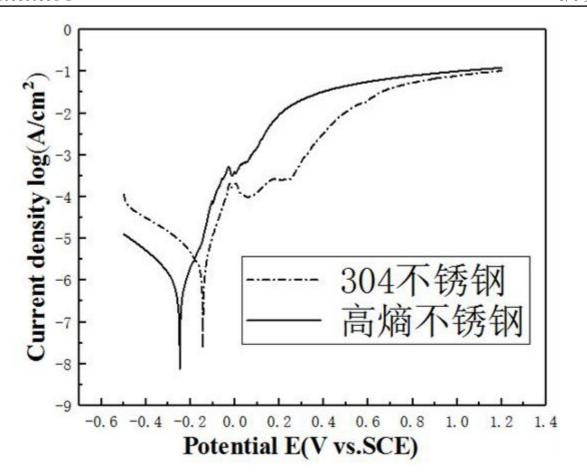


图6

