



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114086049 B

(45) 授权公告日 2022.08.23

(21) 申请号 202111358940.4

(22) 申请日 2021.11.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114086049 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(73) 专利权人 沈阳航空航天大学
地址 110136 辽宁省沈阳市道义经济开发
区道义南大街37号

(72) 发明人 杜兴嵩 史传鑫 盖业辉 金城焱
闫霏 武保林 段国升 杨明澄
祖润峰 王大鹏

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限
公司 21109
专利代理师 王思齐

(51) Int.Cl.

G22C 30/00 (2006.01)

G22F 1/00 (2006.01)

审查员 李建赭

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于高性能合金材料制备领域,具体涉及一种2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金及其制备方法。所述合金通过熔铸、均匀化处理、固溶热处理、冷变形以及时效热处理制得。经过冷变形以及时效热处理,制备出来的合金具有由于强化相的不连续析出以及不完全再结晶组成的双重不均质微观结构。本发明的CoCrNi基中熵合金具有超高屈服强度(2.0GPa)和足够的使用安全性(均匀延伸率>8%),可加工成多种形式的产品,在航空航天、航海、石油和天然气、食品加工、弹簧、非磁性组件、仪器部件等领域使用的紧固件生产上有广泛的应用。



1. 一种2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金的制备方法,其特征在于,按照原子百分比,CoCrNi基中熵合金包括如下成分:Cr:14-25%、Ni:25-35%、Al:4-7%、Ti:4-7%、Mo:0.5-5%,余量为Co;具体制备方法,包括如下步骤:

- (1) 按照原子百分比配制合金并熔铸成铸锭;
- (2) 对所述铸锭进行均匀化处理,形成均匀化处理的铸件;
- (3) 对所述均匀化处理的铸件进行固溶热处理,获得具有FCC单相的合金铸件;
- (4) 对固溶热处理后的铸件进行变形量为70-90%的冷变形;
- (5) 对冷变形后的材料进行时效热处理,得到所述2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金,所述时效热处理的温度为600-800℃,时间为4-28h。

2. 根据权利要求1所述的2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金的制备方法,其特征在于,按照原子百分比,CoCrNi基中熵合金包括如下成分:Cr:17-22%、Ni:28-30%、Al:5-6%、Ti:5-6%、Mo:0.5-2%,余量为Co。

3. 根据权利要求1所述的2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述均匀化处理为1000-1200℃保温12-24h,保温结束后淬火至室温。

4. 根据权利要求1所述的2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述固溶热处理为1150-1200℃保温2-8 h,保温结束后淬火至室温。

5. 根据权利要求1所述的2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述冷变形为冷轧,或者室温下旋锻或/和拉拔。

2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高性能合金材料制备领域,具体涉及一种2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 耐蚀合金系具有超高的屈服强度,赋予结构合金在高应力条件下具备极佳的抗应力腐蚀裂纹的能力,使得合金在严苛的使用环境中获得良好的服役性能。这种高性能特别适用于航空紧固件、航天飞机结构、化学加工、医疗类、低温设备、船用设备、石油和天然气、食品加工、弹簧、非磁性组件、仪器部件等领域。70年代中期以前,航空航天用标准紧固件采用的是H-11合金(AMS6408),它是热作模具钢的变种,在满足紧固件安全使用所需要的塑性(拉伸延伸率不小于8%)的前提下,具有近于1500MPa的屈服强度,最高可达到1800MPa强度水平,满足了当时航空航天等领域对紧固件的性能要求。然而,这个系列的合金在本质上来说,是一种铁基合金,为了达到高强度水平,铬含量控制在5.0mass%以下,因此该系列合金耐蚀性较差。为了提高紧固件的耐蚀性,通常需要采用低脆性氟硼酸镉工艺进行电镀,对于要求更高强度水平的紧固件,则需采用真空沉积镉,乃至扩散镍-镉,大大地增加了制造成本。即便如此,这种镀层对于应力腐蚀的防护作用很差,极易在局部发生点蚀而成为断裂的裂纹形核源,带来极大的安全隐患。另外,这种处理的紧固件不适合海水环境,海水会损坏防护层的镉镀层,从而加大地限制了该种材料在紧固件领域的应用。

[0003] 为了提高紧固件的使用性能,到了80年代,紧固件产业开始利用耐蚀性较好的镍基超合金研发新一代的高性能紧固件用的材料,首选硬化能力最为突出的GH4169合金以实现材料高强度的要求,选用的强韧化工艺是应变量可控的冷变形加低温时效热处理,然而在满足紧固件塑性(拉伸延伸率不小于8%)的同时,屈服强度只达到1500MPa水平,仅仅达到AMS6408合金制备紧固件强度水平的下限。因此该合金系只能取代AMS6408制备1500MPa级别的低端紧固件。

[0004] 为了满足航空航天和高性能导弹等军工领域的更高端发展的需要,力学性能更高的钴基合金被相继开发出来,其中代表合金是多相MP35N和MP159。其中,MP35N该合金系利用冷变形以及低温时效产生的马氏体相变强韧化,特殊的强韧化机理使得合金可以获得2000MPa以上的抗拉强度,同时保留很好的韧性。但是,这种材料持续的应变硬化能力较差,在形变过程中过早的发生颈缩,均匀变形能力较差,给应用带来隐患。一般屈服强度在2000MPa级别的强度,均匀拉伸延伸率只有1-2%。而且该合金的可使用温度较低。

[0005] MP159系列和金是当今最高牌号的航空航天紧固件使用的合金,是八十年代以来获得最广泛使用的钴基多相合金。该种合金由冷变形以及低温时效生成的马氏体相变(ϵ 片层)以及结构为 Ni_3X ($x=Ti, Nb, Al$)有序 η 相进行综合的强韧化。由于 ϵ 片层的生成,使得冷变形中的塑性形变工艺控制要求十分严格,材料的加工性较差。同时在满足工程中所需要的塑性前提下,由于Fe的加入,获得的屈服强度值较低,仅仅为1800MPa级别。另外,该多相材料持续的应变硬化能力仍然较差,在形变过程中较早的发生颈缩,表现为断裂后断面收

缩率很高(普遍在35%以上),使得合金的使用安全性较差。同时可使用温度也有待提高。

[0006] 综合起来,上述合金系主要依靠形变强化以及析出强化来实现强韧化,存在着很显著的“韧性-强度”之间的此消彼长(trade-off)的效应。因此,在保持一定的塑性前提下,强度提高特别是屈服强度的提高的能力就受到限制。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提出了一种超高屈服强度(2.0GPa)、具有足够的使用安全性(均匀延伸率>8%)的CoCrNi基中熵耐蚀合金及制备方法,室温条件下该合金在满足均匀延伸率大于8%的前提下,强度达到MP35N系列合金(屈服强度达到2.0GPa)的水平。

[0008] 本发明的超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金成分如下:按照原子百分比(at.%),包括:Cr:14-25%、Ni:25-35%、Al:4-7%、Ti:4-7%、Mo:0-5%,余量为Co。

[0009] 其中,优选成分为:按照原子百分比,包括如下成分:Cr:17-22%、Ni:28-30%、Al:5-6%、Ti:5-6%、Mo:0-2%,余量为Co。

[0010] 本发明还提供了上述超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1)按照上述原子百分比配制合金并熔铸成铸锭;

[0012] (2)对所述铸锭进行均匀化处理,形成均匀化处理的铸件;

[0013] (3)对所述均匀化处理的铸件进行固溶热处理,获得具有FCC单相的合金铸件;

[0014] (4)对固溶热处理后的铸件进行变形量为70-90%的冷变形;

[0015] (5)对冷变形后的材料进行时效热处理,得到所述2.0GPa级超高屈服强度塑性CoCrNi基中熵合金。

[0016] 优选的,步骤(2)中,所述均匀化处理为1000-1200℃保温12-24h,保温结束后淬火至室温。

[0017] 优选的,步骤(3)中,所述固溶热处理为1150-1200℃保温2-8h,保温结束后淬火至室温。

[0018] 优选的,步骤(4)中,所述冷变形为冷轧,或者室温下旋锻或/和拉拔。

[0019] 优选的,步骤(5)中,所述时效热处理的温度为600-800℃,时间为4-28h。

[0020] 本发明中,对CoCrNi基中熵合金的成分进行了精准的设计,获得低层错能以及强析出能力,并通过特殊的冷机械形变以及时效工艺,调控再结晶以及强化相的不连续析出动力学,获得具有明显结构梯度的结晶基体内分布高密度纳米强化相的双重异质结构,由此在背应力有效提高屈服强度前提下,在形变过程中通过局部不均匀形变产生额外的应变硬化效应,从而实现形变过程中的综合的强韧化,产生背应力强韧化以及析出强韧化的相互耦合行为,赋予合金具有超高的强塑性能指标。除此之外,本发明中Mo的低合金化可以产生很强烈的固溶强化效果,有助于屈服强度的提高。

[0021] 本发明提供系列了一种超高力学性能的CoCrNi基中熵合金及其制备方法,该合金为耐蚀合金,通过Co-Cr-Ni-Al-Ti(Mo)的成分以及制备工艺的合理设计,可获得基体晶粒组织以及析出相等双重不均匀组织,使得合金在很大的温度范围内获得极佳的综合力学性能,且具有足够的使用安全性(均匀延伸率>8%)。该合金型材可加工成多种形式的产品,在航空航天、航海、石油和天然气、食品加工、弹簧、非磁性组件、仪器部件等领域使用的紧固

件生产上有广泛的应用。Co, Ni, Cr, Al, Ti以及少量Mo的使用使合金价格适中,材料制备工艺相对简单。产业化投资低廉。

附图说明

[0022] 下面结合附图及实施方式对本发明作进一步详细的说明:

[0023] 图1为本发明实施例1中的超高力学性能CoCrNi基中熵合金通过时效热处理后得到的晶粒不均匀结构图;

[0024] 图2为本发明实施例1中的超高力学性能CoCrNi基中熵合金在室温下拉伸过程中的力学性能图。

具体实施方式

[0025] 实施例1

[0026] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5)_{0.995}\text{Mo}_{0.5}$ (at.%) 的合金,其中各元素的脚标为元素的原子百分比,通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭;

[0027] (2) 对所述铸锭进行1200°C/12h的均匀化处理并淬火至室温,形成均匀化处理的铸件;

[0028] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200°C/2h的固溶热处理并淬火至室温,获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件;

[0029] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻);

[0030] (5) 对冷变形后的部件进行650°C/24h的时效热处理,得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0031] 所得的CoCrNi基中熵合金的微观组织结构图如图1所示,可见合金的微观组织中,既有纳米级的再结晶基体晶粒组织,又有微米尺度的未再结晶组织,形成强烈的异质结构组织。

[0032] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸,结果如图2所示,在室温条件下,样品拉伸塑性达到10%,屈服强度达到2000MPa,抗拉强度达到2018MPa。

[0033] 实施例2

[0034] (1) 配制成分为 $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$ (at.%) 的合金,通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭;

[0035] (2) 对所述铸锭进行1000°C/20h的均匀化处理并淬火至室温,形成均匀化处理的铸件;

[0036] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200°C/3h的固溶热处理并淬火至室温,获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件;

[0037] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为75%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻);

[0038] (5) 对冷变形后的部件进行650°C/28h的时效热处理,得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0039] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸,在室温条件下,样品拉伸塑性

达到8%，屈服强度达到1950MPa，抗拉强度达到1980MPa。

[0040] 实施例3

[0041] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5)_{0.985}\text{Mo}_{1.5}$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0042] (2) 对所述铸锭进行1100°C/24h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0043] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200°C/4h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0044] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为75%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0045] (5) 对冷变形后的部件进行700°C/12h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0046] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性达到9%，屈服强度达到2001MPa，抗拉强度达到2012MPa。

[0047] 实施例4

[0048] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{43}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6)_{0.995}\text{Mo}_{0.5}$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0049] (2) 对所述铸锭进行1200°C/12h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0050] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1150°C/8h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0051] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0052] (5) 对冷变形后的部件进行650°C/18h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0053] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性达到10%，屈服强度达到1999MPa，抗拉强度达到2018MPa。

[0054] 实施例5

[0055] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{43}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6)_{0.99}\text{Mo}_1$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0056] (2) 对所述铸锭进行1200°C/12h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0057] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200°C/4h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0058] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0059] (5) 对冷变形后的部件进行700°C/18h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0060] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性

达到8%，屈服强度达到1990MPa，抗拉强度达到2018MPa。

[0061] 实施例6

[0062] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{43}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6)_{0.985}\text{Mo}_{1.5}$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0063] (2) 对所述铸锭进行1200℃/24h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0064] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200℃/4h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0065] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0066] (5) 对冷变形后的部件进行725℃/10h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性C°CrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0067] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性达到8%，屈服强度达到1990MPa，抗拉强度达到2018MPa。

[0068] 实施例7

[0069] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5)_{0.99}\text{Mo}_1$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0070] (2) 对所述铸锭进行1200℃/18h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0071] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200℃/4h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0072] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0073] (5) 对冷变形后的部件进行700℃/18h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0074] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性达到8%，屈服强度达到2003MPa，抗拉强度达到2020MPa。

[0075] 实施例8

[0076] (1) 配制成分为 $(\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5)_{0.98}\text{Mo}_2$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0077] (2) 对所述铸锭进行1200℃/24h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0078] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200℃/4h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0079] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0080] (5) 对冷变形后的部件进行780℃/6h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0081] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性

达到8%，屈服强度达到1999MPa，抗拉强度达到2010MPa。

[0082] 实施例9

[0083] (1) 配制成分为 $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{20}\text{Al}_5\text{Ti}_5$ (at.%) 的合金，通过真空感应炉熔铸成5Kg铸锭；

[0084] (2) 对所述铸锭进行1200°C/24h的均匀化处理并淬火至室温，形成均匀化处理的铸件；

[0085] (3) 对所述均匀化处理的铸件进行1200°C/4h的固溶热处理并淬火至室温，获得具有面心立方结构(FCC)的单相的合金铸件；

[0086] (4) 对固溶热处理后的合金铸件进行变形量为80%的冷变形(冷轧或者室温下旋锻)；

[0087] (5) 对冷变形后的部件进行600°C/28h的时效热处理，得到所述具有超高屈服强度的塑性CoCrNi基中熵合金(片材或棒材)。

[0088] 以 10^{-3}s^{-1} 的拉伸速率对得到的合金样品进行拉伸，在室温条件下，样品拉伸塑性达到8%，屈服强度达到1990MPa，抗拉强度达到1980MPa。

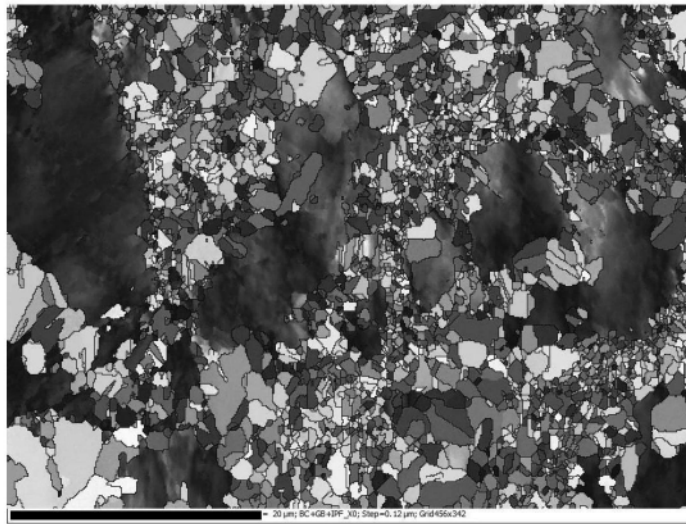


图1

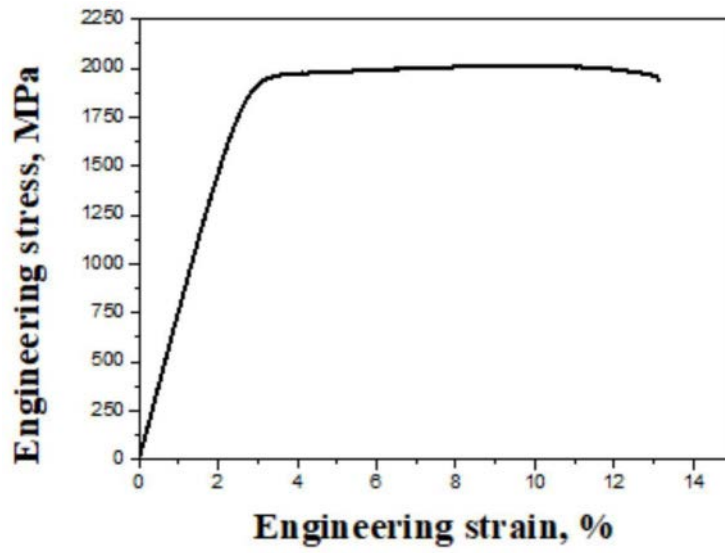


图2