(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 121759737 A
(43)申请公布日 2026.03.31

(21)申请号 202511769626.3

(22)申请日 2025.11.28

(71)申请人 西安华山金属材料科技有限公司
地址 710043 陕西省西安市新城区幸福中路123号院内
申请人 中南大学

(72)发明人 罗旭 潘王虎 张广卫 吕娟宁 刘彬 叶子辉 曹远奎 付遨 刘昊澎

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114
专利代理师 钟丹

(51)Int.Cl.
C22C 1/04(2023.01)
C22C 27/04(2006.01)
B22F 9/04(2006.01)
B22F 3/04(2006.01)
B22F 3/10(2006.01)
B22F 3/24(2006.01)
F42B 12/04(2006.01)
F42B 12/72(2006.01)

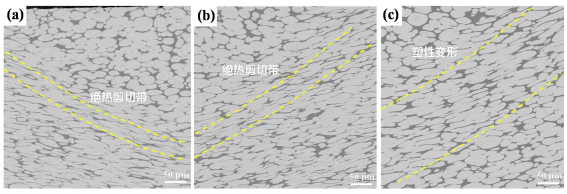
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高熵粘结相改性的高比重钨合金及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种高熵粘结相改性的高比重钨合金及其制备方法和应用,属于金属材料技术领域,所述高比重钨合金,按质量百分比计,组成如下:Ni:4.5~6.5%,Fe:1.5~3%,Co:1~3%,Cr:0~3%,Mo:0~3%,余量为W及其不可避免的杂质,本发明通过高熵合金来作为钨合金的粘结相,协同特定的工艺过程,从而实现高比重钨合金力学性能与绝热剪切能力的同步提升,穿甲自锐性能明显提升。



CN 121759737 A

1.一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:按设计成分比例配取各金属原料粉,混合获得混合粉,将混合粉压制成型获得压坯,将压坯进行烧结获得烧结坯,烧结坯再进行真空热处理即得;

所述高比重钨合金,按质量百分比计,组成如下:Ni:4.5~6.5%,Fe:1.5~3%,Co:1~3%,Cr:0~3%,Mo:0~3%,余量为W及其不可避免的杂质。

2.根据权利要求1所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:各金属原料粉的粒径均≤5μm,纯度≥99.8%。

3.根据权利要求1所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:按设计比例配取各金属原料粉,先将除W粉外的其他金属原料粉通过球磨进行机械合金化,获得预合金粉,然后再将预合金粉与W粉共同进行声学共振混合,获得混合粉;

所述球磨的转速为180-280r/min,球磨的时间为15-24h;

将球磨后所得粉末进行烘干处理后再与W粉共同进行声学共振混合,所述烘干处理的温度为80-120℃,烘干处理的时间为8-14h;

所述声学共振混合时控制共振频率为50-70Hz,加速度为50-70g,混合时间为4-8min。

4.根据权利要求1或3所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:所述压制成型的方式为等静压成型,所述等静压成型的压力为140-200MPa,所述等静压成型的时间为80-160s。

5.根据权利要求1或3所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:所述烧结的过程为,先将烧结炉以5-10℃/min的升温速率升温至1050-1150℃,然后将压坯放入烧结炉中,保温0.5-1h以实现预烧结,然后再以5-10℃/min的升温速率升温至1420-1500℃,保温1-1.5h,即得。

6.根据权利要求5所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:所述烧结炉为推杆式氢气烧结炉,烧结气氛为氨分解气,N:H=1:3。

7.根据权利要求1或3所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:所述真空热处理的升温速率为5-10℃/min,真空热处理的温度为1100-1200℃,真空热处理的时间为1-3h。

8.根据权利要求1或3所述的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,其特征在于:所述高比重钨合金,按质量百分比计,组成如下:Ni:4.5~6.5%,Fe:1.5~3%,Co:1~3%,Mo:1~3%,余量为W。

9.权利要求1-8任意一项所述的制备方法所制备的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金,其特征在于:所述高比重钨合金,由γ粘结相与W颗粒相组成,W颗粒相与γ粘结相之间存在μ区,μ区中W颗粒相与γ粘结相呈层状交替排列。

10.权利要求1-8任意一项所述的制备方法所制备的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的应用,其特征在于:将所述高比重钨合金作为穿甲弹材料应用于穿甲弹领域。

一种高熵粘结相改性的高比重钨合金及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及钨合金领域,具体涉及一种高熵粘结相改性的高比重钨合金及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 高比重钨合金(WHAs)广泛应用于减振器、辐射屏蔽,特别由于其无毒和无辐射的性能,是作为动能穿甲弹的贫铀合金(DUAs)的最佳替代品。然而,WHAs作为穿甲弹材料,其侵彻性能受多方面制约,W颗粒固有的脆性限制了钨合金的韧性,而基体相的强度相对较低,阻碍了强度的提高。此外,钨合金不像贫铀一样具有良好的绝热剪切敏感性,因此其作为穿甲材料在侵彻过程中易形成蘑菇头,导致其自锐性和侵彻穿深效果受限。所以开发高强韧性与自锐性的钨合金是目前穿甲材料的研究重点。

[0003] 近年来,科研人员为提高钨合金的强韧性与侵彻性能做了许多研究,主要集中在调节粘结相成分与微观结构上。在成分设计上,许多学者在W-Ni-Fe合金中加入Co、Re、Mo、Ta、Cr、Nb、La等元素来实现多组元合金化来提高合金的强度,涉及的强化机制包括细晶强化、固溶强化以及第三相颗粒强化等;然而成分调配不适当,往往会导致脆性相的析出,以及烧结不致密、组织不均匀等问题,因此成分的具体设计颇为关键。另一方面,对钨合金结构的调控主要是对钨相形态的调控。以钨纤维替代钨颗粒制备的钨纤维/Zr 基块状金属玻璃基复合材料 (WF/Zr-MG)棒的侵彻能力比 WHAs棒高 10%-20%,但此方法制备流程复杂,成本高,难以实现工程化。通过添加氧化物来细化晶粒或者通过放电等离子烧结(SPS)工艺来使晶粒得到细化得到的WHAs都具有良好的强度与侵彻性能,但是氧化物的加入会导致塑性大大降低,并且SPS并不适用于工程应用。除此之外,形变强化可以使W颗粒与粘结相预先发生变形,W颗粒从近球形变成长条形,从而储存位错,是提高钨合金强度的有效方法,但是钨合金熔点和变形抗力都很高,形变加工难度大,对加工设备和加工工艺要求极为严苛,导致形变钨合金材料成本高昂。

发明内容

[0004] 为了解决高比重钨合金的综合力学性能难以提高、绝热剪切敏感性弱的问题,本发明的第一个目的在于提供一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,本发明通过高熵合金来作为钨合金的粘结相,协同特定的工艺过程,从而实现高比重钨合金力学性能与绝热剪切能力的同步提升力。

[0005] 本发明的第二个目的在于提供上述制备方法所制备的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金。

[0006] 本发明的第三个目的在于提供上述制备方法所制备的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的应用。将本发明所提供的高比重钨合金具有良好的强韧性,应用作为穿甲弹材料时可以避免在侵彻目标时提前破碎,同时具有足够的绝热剪切敏感性,从而避免了在侵彻过程中发生绝热剪切失效。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 本发明一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的制备方法,按设计成分比例配取各金属原料粉,混合获得混合粉,将混合粉压制成型获得压坯,将压坯进行烧结获得烧结坯,烧结坯再进行真空热处理即得;

[0009] 所述高比重钨合金,按质量百分比计,组成如下:Ni:4.5~6.5%,Fe:1.5~3%,Co:1~3%,Cr:0~3%,Mo:0~3%,余量为W及其不可避免的杂质。

[0010] 本发明提出的粘结相的成分,由Ni、Fe、Co、Cr、Mo共同构成,除去W元素外,各元素在粘结相中的摩尔含量均比较高,可以形成高熵合金,高熵合金具有独特的“熵效应”,可以抑制多组元成分导致的脆性相析出问题,使粘结相保持良好的韧塑性,并获得显著的固溶强化效应。此外,结合本发明的制备工艺,可以在高熵粘结相(也称γ粘结相)与W颗粒相的界面形成μ区,μ区中W相与γ粘结相呈层状交替排列,有利于协调界面变形能力,使界面性能提升。

[0011] 优选的方案,各金属原料粉的粒径均≤5μm,纯度≥99.8%。

[0012] 优选的方案,按设计比例配取各金属原料粉,先将除W粉外的其他金属原料粉通过球磨进行机械合金化,获得预合金粉,然后再将预合金粉与W粉共同进行声学共振混合,获得混合粉。

[0013] 先将其他粉末预合金化获得高熵粘结相粉体,再与W粉进行声学共振混合,使密度较小的高熵粘结相粉体与密度较大的W粉末均匀混合,可以更好的使μ区中W相与γ相层状排列,从而提高界面性能。

[0014] 实验发现,若是将预合金粉与W粉采用球磨混合,会导致W与高熵粘结相合金化,影响高熵粘结相的性质。

[0015] 进一步的优选,所述球磨的转速为180-280r/min,球磨的时间为15-24h。

[0016] 进一步的优选,将球磨后所得粉末进行烘干处理后再与W粉共同进行声学共振混合,所述烘干处理的温度为80-120℃,烘干处理的时间为8-14h。

[0017] 进一步的优选,所述声学共振混合时控制共振频率为50-70Hz,加速度为50-70g,混合时间为4-8min。

[0018] 更进一步的优选,将经声学共振混合获得的混合粉进行烘干处理后再压制成型获得压坯,所述烘干处理的温度为80-120℃,烘干处理的时间为8-14h。

[0019] 优选的方案,所述压制成型的方式为等静压成型,所述等静压成型的压力为140-200MPa,优选为150-180MPa,所述等静压成型的时间为80-160s,优选为120-160 s。

[0020] 优选的方案,所述烧结的过程为,先将烧结炉以5-10℃/min的升温速率升温至1050-1150℃,然后将压坯放入烧结炉中,保温0.5-1h以实现预烧结,然后再以5-10℃/min的升温速率升温至1420-1500℃,保温1-1.5h,即得。通过上述程序即可以获得致密的合金材料,对最终所得样品的形貌不受限定,如可以为长棒状,直径为15-22 mm,长度为22-30 mm。

[0021] 实验发现,先升温至1050-1150℃,然后再将压坯放入烧结炉中进行保温预烧结,可以更好的让高熵粘结相与W相进行反应,获得具有交替层状的μ区。

[0022] 进一 步的优选,所述烧结炉为推杆式氢气烧结炉,烧结气氛为氨分解气,N:H=1:3。

[0023] 优选的方案,所述真空热处理的升温速率为5-10℃/min,真空热处理的温度为1100-1200℃,真空热处理的时间为1-3h。通过真空热处理除氢去除合金中的残氢,提升材料的强韧性。

[0024] 优选的方案,所述高比重钨合金,按质量百分比计,组成如下:Ni:4.5~6.5%,Fe:1.5~3%,Co:1~3%,Mo:1~3%,余量为W。

[0025] 本发明的第二个目的在于提供上述制备方法所制备的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金。

[0026] 优选的方案,所述高比重钨合金,由γ粘结相与W颗粒相组成,W颗粒相与γ粘结相之间存在μ区,μ区中W颗粒相与γ粘结相呈层状交替排列。

[0027] 本发明还提供上述制备方法制备的一种高熵粘结相改性的高比重钨合金的应用,将所述高比重钨合金作为穿甲弹材料应用于穿甲弹领域。

[0028] 本发明的有益效果:

[0029] (1)本发明所述方法制备的高比重钨合金是引入特殊高熵成分来作为钨合金的粘结相,借助高熵合金的特点来写协同提高钨合金的强韧性,并同时提高钨合金作为穿甲弹材料所需的良好绝热剪切敏感性,从而提升钨合金穿甲弹的侵彻能力。

[0030] (2)本发明所述方法制备的高比重钨合金可以有效区别于其他文献或者专利中通过添加合金元素提升性能的方法。典型的添加元素进行合金化通常基于单一或少数几种合金元素(如Ni、Fe、Cu、Co等)作为粘结相,主要通过固溶强化、晶粒细化等方式来改善性能,性能提升主要依赖于单一或少数合金元素的作用,性能优化空间有限。而采用多主元合金设计思想,粘结相由多种主要元素组成,形成高熵合金,利用了高熵合金的“高熵效应”、“迟滞扩散效应”和“晶格畸变效应”,从而实现更高的强度、韧性和抗裂性,由于高熵合金的多主元特性,合金在高强度、高韧性、高温稳定性等方面表现出显著优势。特别是在高应变速率下,其性能优势更加明显,可以展现出优异的应变速率敏感性。

[0031] (3)本发明引入多主元合金设计思想,以高熵合金作为钨合金的粘结相,构筑起特殊的微观组织结构,在原来依赖于单一或少数合金元素的作用的基础上,进一步引入其他的强化效果,提高合金的强韧性、动态强度以及高温稳定性。

附图说明

[0032] 图1为本发明制备的具有高熵合金粘结相的高比重钨合金的微观形貌,其中,(a)实施例1,(b)实施例2,(c)对比例1,(d)对比例2,(e)对比例3。

[0033] 图2为本发明制备的具有高熵合金粘结相的高比重钨合金动态冲击后的变形组织,其中,(a)实施例1,(b)实施例2,(c)对比例1。

具体实施方式

[0034] 实施例1

[0035] (1)以W粉、Ni粉、Fe粉、Co粉、Mo粉为原料。其中W粉以质量百分计为91%,Ni粉以质量百分计为4.9%,Fe粉以质量百分数为2.1%,Co粉以质量百分计为1%,Mo粉以质量百分计为1%,具体成分为91W-4.9Ni-2.1Fe-Co-Mo。

[0036] (2) 将Ni粉、Fe粉、Co粉、Mo粉在球磨机中进行机械合金化,转速250r/min,时间为

20h。然后对球磨后的粉末进行烘干处理,温度100℃,时间10h。

[0037] (3)再将W粉与(Ni,Fe,Co,Mo)合金粉末在声学共振(RAM)混合仪中进行混合均匀,共振频率为60Hz,加速度为60g,粉末混合3min,待粉末冷却后再混合3min,共混合6min,每罐混合的粉末质量为1kg。

[0038] 对混合均匀的粉末进行烘干处理,温度为100℃,时间10h。

[0039] (4)对粉末进行冷等静压成型:把所述粉末装填在冷等静压模具里,进行人工压实与密封,然后放置在冷等静压压力罐(油压)里进一步压制成型,压力为160 MPa,保压时间为120s。

[0040] (5)成型后对压坯进行烧结,选区合适的加热温度和保温时间以避免晶粒过分长大,同时保证材料的致密度。

[0041] 优选的,烧结工艺为:待推杆式氢气烧结炉以10℃/min的加热速率升至1150℃后,把压坯推至炉内,保温0.75h以实现预烧结;之后炉子再以8℃/min的加热速率升至1440℃,在此温度保温1.25 h,以得到致密样品,样品为长棒状,直径为18.5 mm,长度为25 mm。

[0042] (6)把烧结完毕的样品放置真空烧结炉中,进行去氢热处理,升温速度为8℃/min,热处理温度为1200℃,保温时间为3h。

[0043] 对制备的钨合金进行微观结构、室温拉伸性能与动态力学性能进行测试,结果如图1(a)所示,表明该钨合金由典型的W/γ两相组成,无其他杂相,W颗粒平均尺寸约为25μm,W颗粒与粘结相之间存在一层宽度约为20nm的μ区,μ区中W相与γ相层状排列,交替出现。μ区可以有效增加两相的界面结合强度,有效提高钨合金的强韧性,并提供多层相界面,阻碍位错运动,还能缓解应力集中,保证合金韧塑性。合金的抗拉强度为1003 MPa,延伸率为27%,动态冲击强度为1988 MPa(应变速率为5000/s),冲击形变量为71%。动态冲击后的微观结构表明合金有明显的绝热剪切现象,绝热剪切带宽度仅有30μm,如图2(a)所示,表明合金具有良好的绝热剪切能力。高温压缩强度为423 MPa(1000℃)。

[0044] 实施例2:工艺改变

[0045] 其余步骤与实施例1相同,区别在于:Ni粉、Fe粉、Co粉、Mo粉末不先进行预合金化,而是直接与W粉进行混合。

[0046] 本实例中的钨合金微观组织如图1(b)所示,仍由典型的W/γ两相组成,W颗粒尺寸约为25μm,W颗粒与粘结相之间仍存在一层厚度约为20nm的扩散过渡层,但无出现层状排列现象,扩散过渡层仍能增加两相的界面结合强度,有效提高钨合金的强韧性。测得抗拉强度为963 MPa,延伸率为26%,动态冲击强度为1910 MP($5000s^{-1}$),冲击形变量为68%。绝热剪切带宽度约为50μm,如图2(b)所示,表明合金具有较好的绝热剪切能力。高温压缩强度为407MPa(1000℃)。

[0047] 对比例1:成分改变无Co、Mo

[0048] 其余步骤与实施例1相同,区别在于调整合金成分,具体成分为91W-6.3Ni-2.1Fe。对制备的钨合金进行微观结构观察,如图1(c)所示,合金由典型的W/γ两相组成,无其他杂相,W颗粒平均尺寸约为26.5μm,W相与γ相之间无界面层,两相界面清晰。测得所制备的钨合金的抗拉强度为916MPa,延伸率为25 %,动态冲击强度为1784MPa($5000\ s^{-1}$),冲击形变量为65%,合金中只出现了塑性变形带,如图2(c)所示,宽度约为150μm,表明合金的剪切局部化能力弱。高温压缩强度为312MPa(1000℃)。

[0049] 对比例2:成分改变

[0050] 其余步骤与实施例1相同,改变Ni、Fe、Co、Mo成分,使其为以Ni为主的等比高熵合金(N_2FeCoMo)。具体的成分以质量百分计为:W:91%,Ni:3.2%,Fe:1.5%,Co:1.6%,Mo:2.7%,即91W-3.2Ni-1.5Fe-1.6Co-2.7Mo。

[0051] 对制备的钨合金进行微观结构观察,结果如图1(d)所示,在W/γ两相间出现一层厚度为1μm的界面层,界面层是除了W/γ两相以外的第三相:金属间化合物$(Co,Ni,Fe)_7(W,Mo)_6$。测得所制备的钨合金的抗拉强度为793MPa,延伸率为2.2%,动态冲击强度为1712MPa($5000\ s^{-1}$),冲击应变量仅有14%。

[0052] 对比例3:成分改变无Mo,加入Cr

[0053] 其余步骤与实施例1相同,区别在于调整合金成分,具体成分为91W-5Ni-2.2Fe-0.9Co-0.9Cr。对制备的钨合金进行微观结构观察,如图1(e)所示,合金组织中存在大量的孔洞,孔洞为富Cr、O元素的区域,Cr的加入在内部形成Cr_2O_3,导致合金内部烧结不致密,W颗粒平均尺寸约为28.5μm。测得所制备的钨合金的抗拉强度为436 MPa,延伸率为0.9 %,合金还没到达屈服点就已发生断裂。

[0054] 上述实施例和对比例制备的高熵合金粘结相高比重钨合金的力学性能如下表1所示。

表1 实施例和对比例制备的高熵合金粘结相高比重钨合金的力学性能

[0055]

编号	室温抗拉强度（MPa）	延伸率（%）	动态强度（MPa）(5000 s^{-1})	高温强度（MPa）（1000 ℃）
实施例 1	1003	27	1988	423
实施例 2	963	26	1910	407
对比例 1	916	25	1784	312
对比例 2	793	2.2	1712	——
对比例 3	436	0.9	——	——

[0056] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

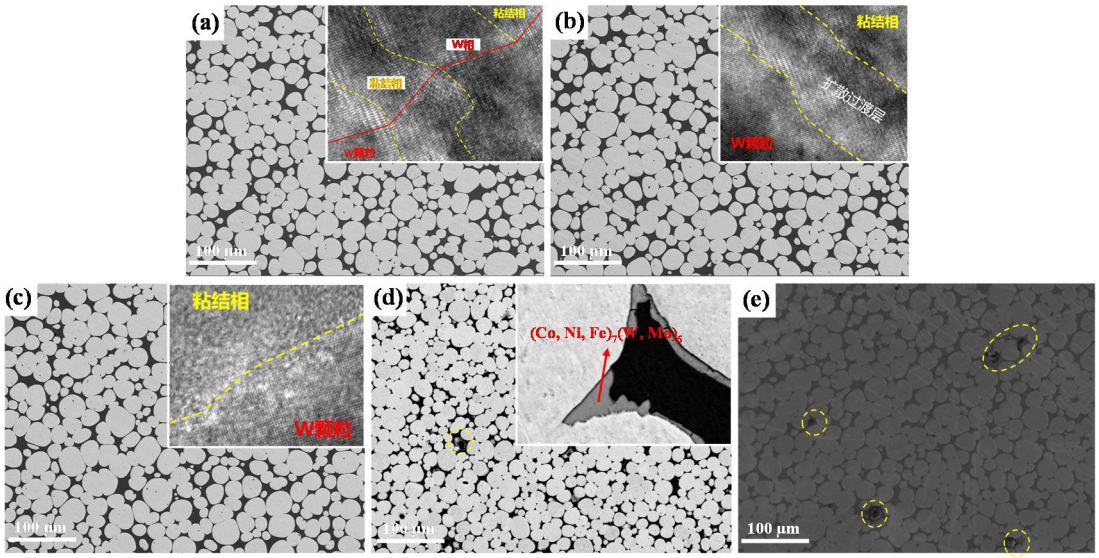

(a)
粘结相
W相
粘结相
W颗粒
100 μm
(b)
粘结相
扩散过渡层
W颗粒
100 μm
(c)
粘结相
W颗粒
100 μm
(d)
(Co, Ni, Fe)$_7$(W, Mo)$_6$
100 μm
(e)
100 μm

图1

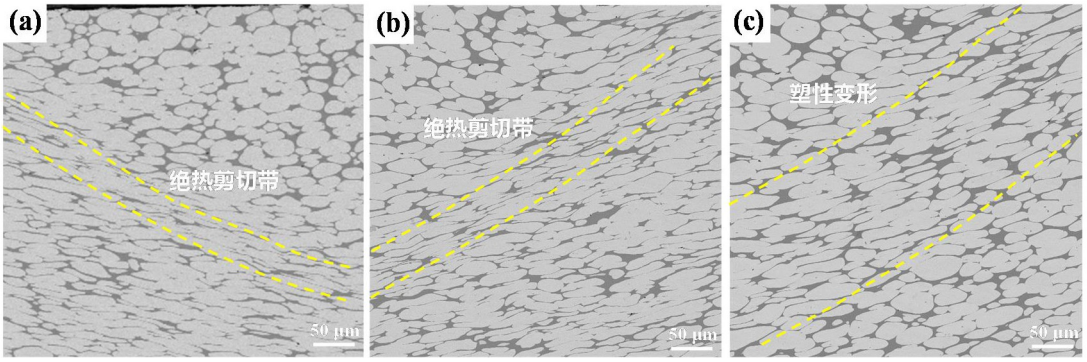

(a)
绝热剪切带
50 μm
(b)
绝热剪切带
50 μm
(c)
塑性变形
50 μm

图2