



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109536817 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201811375433.X

(22)申请日 2018.11.19

(71)申请人 中国科学院力学研究所

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15
号

(72)发明人 戴兰宏 田智立 刘兴发

(74)专利代理机构 北京和信华成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51)Int.Cl.

C22C 30/00(2006.01)

C22C 1/02(2006.01)

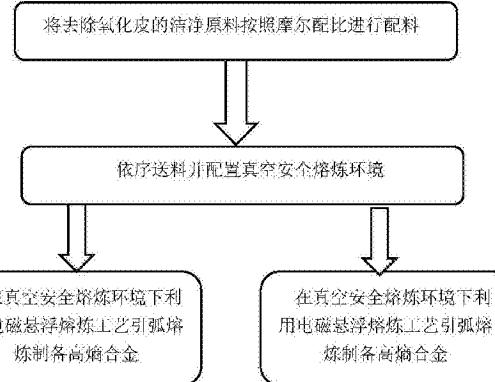
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金及其制备方法,钨高熵合金组分按原子数比记为 $W_aMo_bFe_cNi_d$,其中 $0.15 \leq a \leq 0.4$, $0.05 \leq b \leq 0.25$, $0.2 \leq c \leq 0.4$, $0.2 \leq d \leq 0.4$,制备过程为:首先进行原材料的隔离打磨、清洗并按照摩尔配比进行配料,然后依序送料并配置真空安全熔炼环境,最后采用非自耗真空电弧熔炼或电磁悬浮熔炼技术经反复熔炼制取高熵合金,本发明通过隔离打磨清洗、调整放料次序以及翻转熔炼,不仅避免了金属原料的二次氧化,保证了金属原料的纯度,同时还使得金属原料之间能够得到充分混合以及降低金属原料的损失量,大大提升了高熵合金的生产质量以及产率,制得的高熵合金具有优良的“自锐”效果。



1. 一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金，其特征在于：所述钨高熵合金组分按原子数比记为 $W_aMo_bFe_cNi_d$ ，其中 $0.15 \leq a \leq 0.4$, $0.05 \leq b \leq 0.25$, $0.2 \leq c \leq 0.4$, $0.2 \leq d \leq 0.4$ 。

2. 根据权利要求1述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金，其特征在于，所述钨高熵合金的每种组分所占的摩尔比例相等， $a=b=c=d=0.25$ 。

3. 一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S100、将去除氧化皮的洁净原料按照摩尔配比进行配料；

S200、依序送料至水冷铜模，关闭炉门，配置真空安全熔炼环境；

S300、在真空安全熔炼环境下引弧熔炼，冷却后将合金铸锭翻转并反复熔炼多次，至合金铸锭成分均匀，制得高熵合金铸锭。

4. 根据权利要求3述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于，所述步骤S100中洁净原料包括W、Mo、Fe、Ni四种金属元素，且四种金属元素的纯度均高于99.9wt.%。

5. 根据权利要求3述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于：所述步骤S100中，所述去除氧化皮的步骤包括：使用砂纸和砂轮机对所选原料进行打磨，去除氧化皮，经酒精清洗超声清洗，得到洁净的原料。

6. 根据权利要求3述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于：所述步骤S300的引弧熔炼工艺包括非自耗真空电弧熔炼工艺和电磁悬浮熔炼工艺；

当利用非自耗真空电弧熔炼工艺熔炼时：

所述步骤S200的送料次序为：将洁净的四种金属元素按熔点由低至高的顺序从下至上堆放于水冷铜模的一个熔炼池内；

当利用电磁悬浮熔炼工艺熔炼时：

所述步骤S200的送料次序为：将洁净的W金属元素和Mo金属元素先放入水冷铜模中，将Fe金属元素和Ni金属元素放入送料器中。

7. 根据权利要求3述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于：所述步骤S200中真空安全熔炼环境为：炉膛抽真空至 3×10^{-3} MPa，之后充入高纯氩气至0.01MPa。

8. 根据权利要求3或6述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于：当利用非自耗真空电弧熔炼工艺熔炼时，熔炼电流为450~600A。

9. 根据权利要求3或6所述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于：

当利用电磁悬浮熔炼工艺熔炼时，对铜模中的W和Mo进行熔炼，利用交变电磁场在线圈内产生的感应电流加热熔化金属，依靠电磁场和感应电流之间相互作用形成的洛伦兹力把金属熔体悬浮起来，待W和Mo完全熔化后打开送料器开关，加入Fe和Ni。

10. 根据权利要求3所述的一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法，其特征在于：所述步骤300中引弧熔炼后，保持合金液态的时间至少为20分钟，合金铸锭翻转180°。

一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及合金材料领域,具体为一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 钨合金具有强度高、塑性好,机加工性好,热膨胀系数小、抗腐蚀性、抗氧化性、导电导热性好等优点,作为杆式动能穿甲弹的弹芯材料、平衡配重原件、惯性原件、射线屏蔽材料等,在国防、航空航天、能源以及电子等领域等得到了广泛应用。然而现有制备工艺采用的粉末冶金技术,流程长、材料致密度低、杂质含量高等缺点。尤其在穿甲过程中,传统钨合金弹头通常会形成粗大的“蘑菇头”,严重降低了穿甲效果。为满足对穿甲性能日益增长的需求,需要发展新型的具有“穿甲自锐”效应的穿甲材料。

[0003] 高熵合金(High-entropy Alloys)是20世纪90年代提出的一种新的合金设计理念,其是以多种金属元素皆占有高原子百分比为特点的合金。这类合金突破了以1种或2种金属元素为主的传统合金的发展框架,具备热力学上的高熵效应、动力学上的缓慢扩散效应、晶体结构上的晶格错配效应和性能上的鸡尾酒效应等四大效应,可根据需求设计新型合金材料。Senkov.O.N等首次采用电弧熔炼技术制备出由含钨元素的WNbMoTa和WNbMoTaV高熔点高熵合金。两种高熵合金具有良好的高温性能,但室温塑性差,加工性能低,限制了材料的应用。近年来,多相高熵合金的提出为解决强度与塑性的矛盾提供了新的可能。

[0004] 但是,现有的具有穿甲自锐效应的钨高熵合金及其制备方法存在以下缺陷:

[0005] (1)现有技术中高熵合金在熔炼的过程中,由于高熵合金金属原料的熔点和沸点的差异,熔点和沸点较低的金属原料在熔炼的过程中极易挥发而造成原料的损失,大大降低了高熵合金的产率;

[0006] (2)现有技术中高熵合金在配料前去除氧化膜的过程中,氧化膜通常在裸露的大气环境中进行,在金属原料打磨去除氧化膜的过程中,金属原料温度上升,极易发生二次氧化,降低了金属原料的纯度,对高熵合金的质量产生不良影响。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术方案的不足,本发明提供一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金及其制备方法,该方法操作简单,安全可靠,经济实用,并且该合金具有显著的穿甲自锐效果,能有效的解决背景技术提出的问题。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0009] 一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金,其特征在于:所述钨高熵合金组分按原子数比记为 $W_aMo_bFe_cNi_d$,其中 $0.15 \leq a \leq 0.4, 0.05 \leq b \leq 0.25, 0.2 \leq c \leq 0.4, 0.2 \leq d \leq 0.4$ 。

[0010] 进一步地,所述钨高熵合金的每种组分所占的摩尔比例相等, $a=b=c=d=0.25$ 。

[0011] 另外本发明还提供了一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金的制备方法,包括如下步骤:

- [0012] S100、将去除氧化皮的洁净原料按照摩尔配比进行配料；
[0013] S200、依序送料至水冷铜模，关闭炉门，配置真空安全熔炼环境；
[0014] S300、在真空安全熔炼环境下引弧熔炼，冷却后将合金铸锭翻转并反复熔炼多次，至合金铸锭成分均匀，制得高熵合金铸锭。
[0015] 进一步地，所述步骤S100中洁净原料包括W、Mo、Fe、Ni四种金属元素，且四种金属元素的纯度均高于99.9wt.%。
[0016] 进一步地，所述步骤S100中，所述去除氧化皮的步骤包括：使用砂纸和砂轮机对所选原料进行打磨，去除氧化皮，经酒精清洗超声清洗，得到洁净的原料。
[0017] 进一步地，所述步骤S300的引弧熔炼工艺包括非自耗真空电弧熔炼工艺和电磁悬浮熔炼工艺；
[0018] 当利用非自耗真空电弧熔炼工艺熔炼时：
[0019] 所述步骤S200的送料次序为：将洁净的四种金属元素按熔点由低至高的顺序从下至上堆叠于水冷铜模的一个熔炼池内；
[0020] 当利用电磁悬浮熔炼工艺熔炼时：
[0021] 所述步骤S200的送料次序为：将洁净的W金属元素和Mo金属元素先放入水冷铜模中，将Fe金属元素和Ni金属元素放入送料器中。
[0022] 进一步地，所述步骤S200中真空安全熔炼环境为：炉膛抽真空至 3×10^{-3} MPa，之后充入高纯氩气至0.01 MPa
[0023] 进一步地，当利用非自耗真空电弧熔炼工艺熔炼时，熔炼电流为450~600A。
[0024] 进一步地，当利用电磁悬浮熔炼工艺熔炼时，对铜模中的W和Mo进行熔炼，利用交变电磁场在线圈内产生的感应电流加热熔化金属，依靠电磁场和感应电流之间相互作用形成的洛伦兹力把金属熔体悬浮起来，待W和Mo完全熔化后打开送料器开关，加入Fe和Ni。
[0025] 进一步地，所述步骤300中引弧熔炼后，保持合金液态的时间至少为20分钟，合金铸锭翻转180°。
[0026] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：
[0027] (1) 本发明制取的钨高熵合金在室温下屈服强度大于1000MPa，且断裂应变达到了26%，在弹道靶实验中表现出显著的“自锐”效果，具有良好的机械性能；
[0028] (2) 本发明根据高熵合金金属原料的密度进行放料次序的调整，不仅实现了高熵合金金属原料之间的充分混合，同时还减少了高熵合金金属原料在熔炼过程中因挥发而造成的损失量，大大提升了高熵合金的生产质量以及产率。

附图说明

- [0029] 图1为本发明的流程图；
[0030] 图2为本发明合金WMoFeNi铸锭的X射线衍射图；
[0031] 图3为本发明合金WMoFeNi金相组织结构图；
[0032] 图4为本发明合金WMoFeNi室温静态和动态压缩工程应力-应变曲线；
[0033] 图5为本发明合金WMoFeNi和传统钨合金作为穿甲弹芯高速撞击钢靶后收集的残余弹芯。

具体实施方式

[0034] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0035] 实施例1:

[0036] 本发明提供了一种具有穿甲自锐效应的钨高熵合金,钨高熵合金组分按原子数比记为 $W_aMo_bFe_cNi_d$,其中 $0.15 \leq a \leq 0.4, 0.05 \leq b \leq 0.25, 0.2 \leq c \leq 0.4, 0.2 \leq d \leq 0.4$ 。

[0037] 作为本实施方式的一种优选技术方案,钨高熵合金组分按照原子数比记为 $W_aMo_bFe_cNi_d$,其中 $a=b=c=d=0.25$ 。

[0038] 实施例2:

[0039] 本发明提供了一种采用非自耗真空电弧熔炼工艺的具有穿甲自锐效应的高熵合金制备方法,包括如下步骤:

[0040] 步骤S100、将去除氧化皮的洁净原料按照摩尔配比进行配料:

[0041] 具体的,将纯度高于99.9wt.%的W、Mo、Fe、Ni金属元素原料,使用砂纸和砂轮机对所选原料进行打磨去除氧化皮、经酒精清洗超声清洗后,按照每种元素的摩尔数相等的要求进行配料;

[0042] 步骤S200、依序送料并配置真空安全熔炼环境:将洁净的钨、钼、铁、镍按照熔点由低到高的顺序从下至上堆放于水冷铜模的一个熔炼池内,金属原料放入水冷铜模后,关闭炉门,将炉膛抽真空至 3×10^{-3} MPa,之后充入高纯氩气至0.01MPa;

[0043] 步骤S300、在真空安全熔炼环境下利用非自耗真空电弧熔炼工艺引弧熔炼制备高熵合金:

[0044] 具体地,在高纯氩气的保护下引弧,熔炼电流由小至大逐渐增加至550A,保持合金液态的时间至少20分钟;

[0045] 冷却后将合金铸锭翻转180°,反复熔炼多次,确保成分均匀后,制得高熵合金铸锭。

[0046] 该合金铸锭X射线衍射图如图2所示。

[0047] 该熵合金的金相组织结构图如图3所示。

[0048] 该熵合金的室温静态和动态压缩工程应力-应变曲线如图4所示。

[0049] 在本实施方式中,由金属原料的物理性质可知:钨:熔点3410±20℃,沸点5555摄氏度,密度19.35g/cm³;钼:熔点2617℃,沸点4612℃,密度10.22g/cm³;铁:熔点1538℃,沸点2750℃,密度7.9g/cm³;镍:熔点1453℃,沸点2732℃,密度8.9g/cm³,在进行高熵合金的熔炼时,熔炼的温度下限为钨的熔点3430℃,熔炼温度已经达到铁和镍的沸点,在金属原料熔化的过程中,铁和镍处于沸腾状态,铁和镍转化为铁蒸气和镍蒸气,造成金属原料的损失,大大降低了高熵合金的产率。

[0050] 而将钨、钼、铁、镍按照熔点由低到高的顺序从下至上堆放,能够有效地降低铁和镍的损失,具有以下两个比较突出的优点:

[0051] (1) 钨、钼、铁、镍按照熔点由低到高的顺序从下至上堆放,在熔炼的过程中,位于底层的铁和镍最先被熔化,由于钨和钼的密度大于铁和镍的密度,钨和钼会沉入到铁和镍

的熔体中,增大了铁和镍导热面积的,同时也减小了铁和镍的蒸发面积,不仅加快了高熵合金的熔化速率,同时还降低了金属原料因蒸发而造成的损失;

[0052] (2) 钨、钼、铁、镍按照熔点由低到高的顺序从下至上堆放,当金属原全部熔化后,位于底层的镍、铁的密度相对于钼和钨较小,镍和铁的熔体会上浮,使得钨、钼、铁、镍熔体之间能够有效的融合,提升了金属原料之间的混合均匀度。

[0053] 实施例3:

[0054] 本发明提供了一种采用电磁悬浮熔炼工艺的具有穿甲自锐效应的高熵合金制备方法,包括如下步骤:

[0055] 步骤S100、将去除氧化皮的洁净原料按照摩尔配比进行配料:

[0056] 具体的,将纯度高于99.9wt.%的W、Mo、Fe、Ni金属元素原料,使用砂纸和砂轮机对所选原料进行打磨去除氧化皮、经酒精清洗超声清洗后,按照每种元素的摩尔数相等的要求进行配料;

[0057] 步骤S200、依序送料并配置真空安全熔炼环境:将钨和钼先放入水冷铜模中,铁和镍放入送料器中,关闭炉门,将炉膛抽真空至 3×10^{-3} MPa,之后充入高纯氩气至0.01MPa;

[0058] S300、在真空安全熔炼环境下利用电磁悬浮熔炼工艺引弧熔炼制备高熵合金:

[0059] 首先对铜模中的钨和钼进行熔炼,利用交变电磁场在线圈内产生的感应电流加热熔化金属,依靠电磁场和感应电流之间相互作用形成的洛伦兹力把金属熔体悬浮起来;

[0060] 待钨和钼完全熔化后打开送料器开关,加入铁和镍,保持合金液态至少20分钟,每次熔炼后翻转样品180°,进行同样方法的熔炼,至铸锭成分均匀,随炉冷却后,取出高熵合金铸锭。

[0061] 在本实施方式中,由于钨和钼的熔点较高,铁和镍的熔点较低,先对钨和钼进行熔化,随后对铁和镍进行熔化,缩短了铁和镍的熔化时间,减少了铁和镍因挥发而产生的损失,提升了高熵合金的产率。

[0062] 另外,低压环境促进了去除有害气体和杂质,改善了纯洁度,提高了高熵合金的性能,高纯氩气的充入,利用其惰性气体的性质,对高熵合金进行有效的防护。

[0063] 在实施例2和实施例3中,在高熵合金熔炼的过程中,需要将高熵合金在熔炼过程中保持合金液态的时间至少20分钟,冷却成型后将合金铸锭翻转180°,反复熔炼多次。

[0064] 由高熵合金的金属原料物理性质可知:金属原料的密度大小不一,在熔炼的过程中,密度大的金属原料会向下移动,密度大的金属原料会上移,导致了高熵合金上下两端的金属原料混合不均匀,同时铁和镍上浮到合金铸锭上表面后熔炼时极易挥发,造成金属原料的损失,大大降低了高熵合金的质量和产率。

[0065] 采取本熔炼处理工艺后,能够对高熵合金的质量以及产率得到大大的提升,其具有的两个较突出的优点具体为:

[0066] (1) 高熵合金在熔炼的过程中保持合金液态的时间至少20分钟,保证了高熵合金的金属原料之间具有足够的时间的进行充分混合,同时对冷却成型后的合金铸锭翻转180°进行反复熔炼,调换了合金铸锭中上浮在表层的低密度金属和沉降在底层的高密度金属放置的方向,使得在下次熔炼过程中,位于底层的低密度金属原料上浮以及位于表层的高密度金属沉降,实现了高熵合金中金属原料的充分混合,保证了金属原料之间混合的均匀性,提升了高熵合金的生产质量;

[0067] (2) 冷却成型后的合金铸锭翻转180°进行熔炼,能够使得上浮在表层的低密度金属以及沉降在底层的高密度金属调换位置,由于铁和镍的沸点相对于钨和钼而言相对较低,调换位置后熔炼,使得铁和镍熔体上浮进入到高熵合金熔体内部,减小了铁和镍的裸露面积,减少了铁和镍因挥发而造成的损失,提升了高熵合金的产率。

[0068] 最终,通过实验证明,制取的钨高熵合金在室温下屈服强度大于1000MPa,且断裂应变达到了26%,在弹道靶实验中表现出显著的“自锐”效果,具有良好的机械性能。

[0069] 如图5所示,图示中是以高熵合金、传统钨合金作为25mm脱壳式穿甲弹弹芯材料经滑膛炮加载撞击45#钢后的回收残余弹芯。该合金具有显著的自锐效果,相比于传统钨合金所形成的“蘑菇头”,高熵合金在穿甲过程中能够保持尖锐的头部形状,有利于提高穿深。

[0070] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

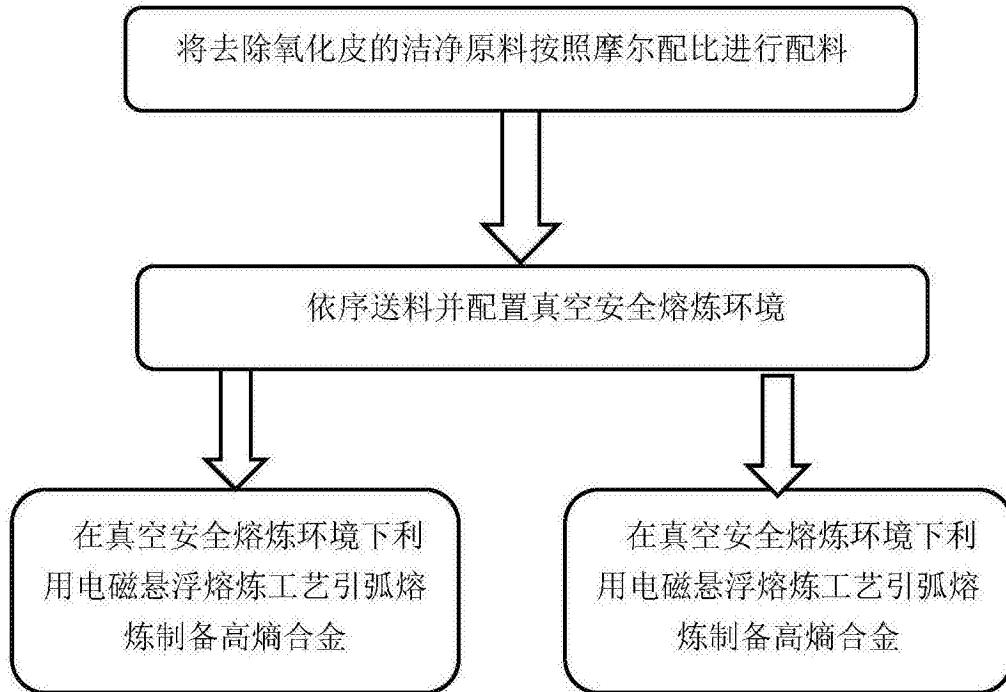


图1

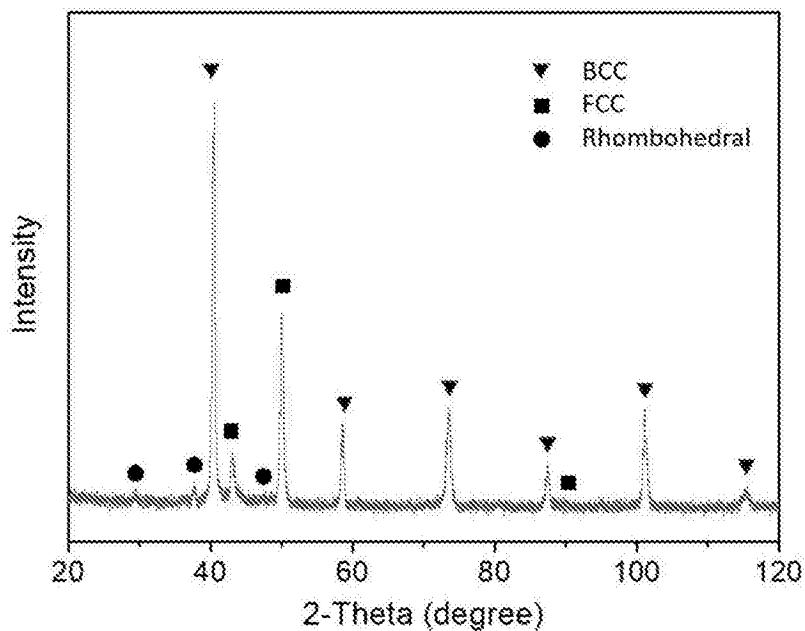


图2

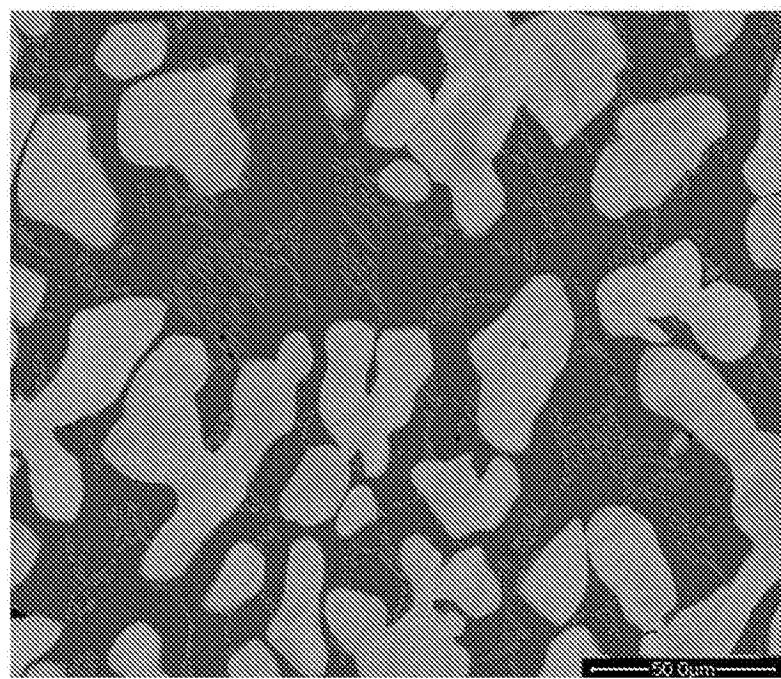


图3

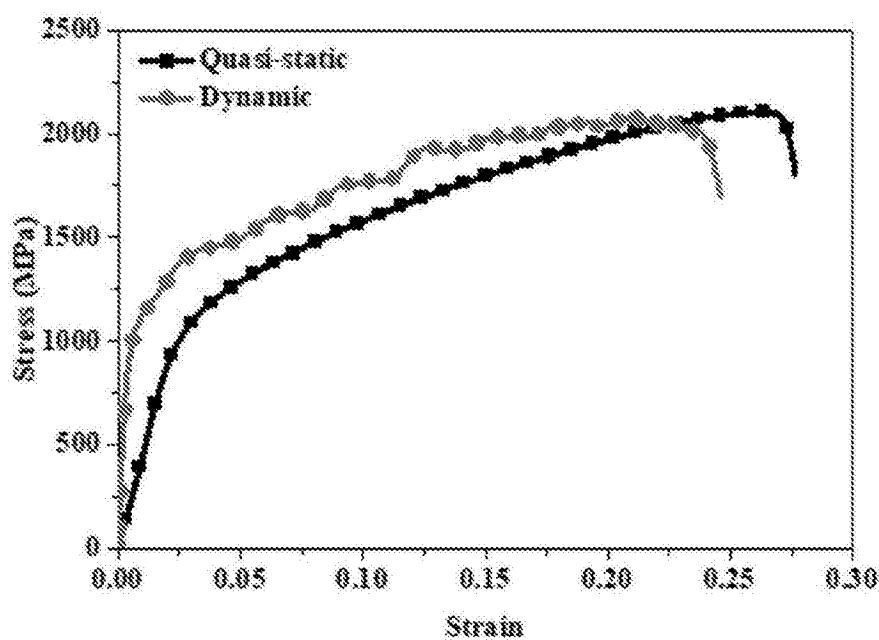


图4

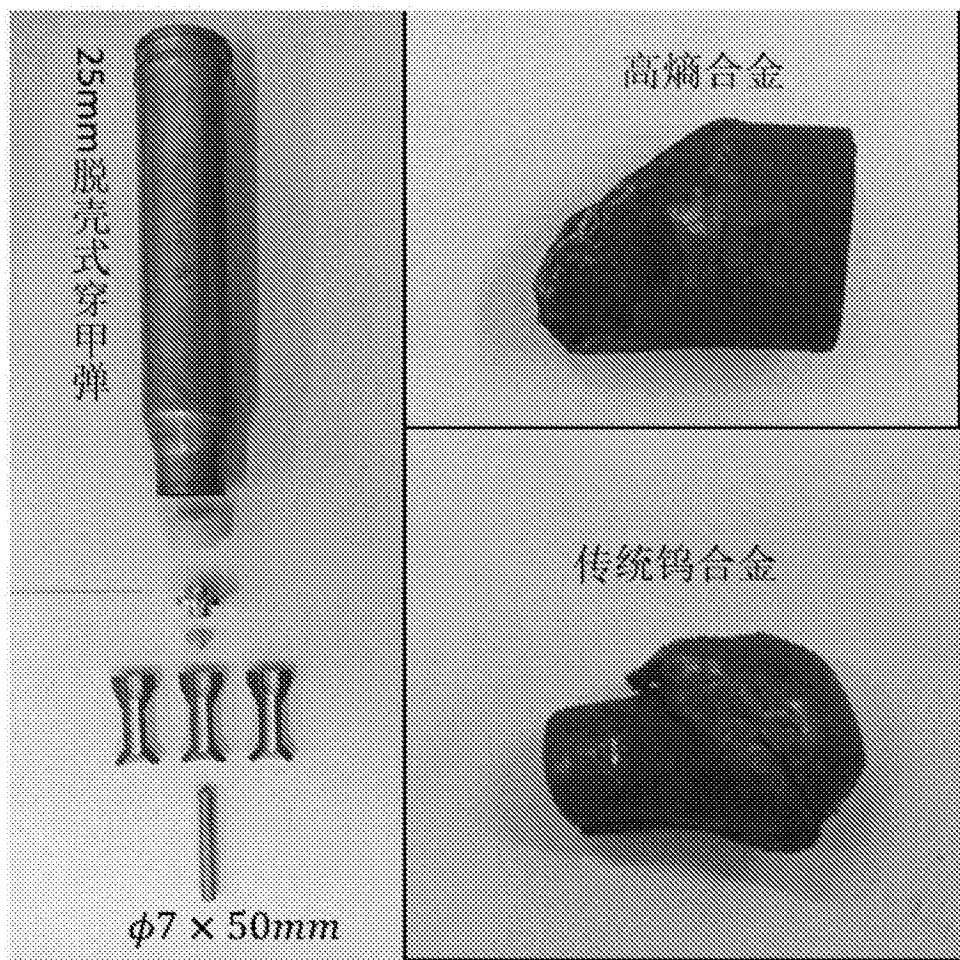


图5