

Sposób wytwarzania stopu wolframowego o dużej gęstości

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stopu wolframowego o dużej gęstości.

W ostatnich latach w przemyśle obronnym na rdzenie różnego rodzaju pocisków coraz częściej są stosowane wolframowe stopy ciężkie. Wykorzystuje się szczególne właściwości fizyczne tych materiałów, takie jak: duża gęstość wynosząca 17-18,5 Mg/m³, wysokie właściwości wytrzymałościowe: 950-1100 MPa, a po obróbce plastycznej nawet 1350-1600 MPa, przy równocześnie dobrej plastyczności i obrabialności mechanicznej. Najczęściej wykorzystywane są stopy wolframu zawierające dodatek niklu, żelaza i/lub kobaltu. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia wolframu, wynoszącą 3420°C, stopy te wytwarza się metodą metalurgii proszków. Struktura stopów składa się z ziaren wolframu powiązanych osnową o składzie: nikiel, wolfram, żelazo, kobalt i inne składniki.

Ziarna wolframu w stopie powinny być równomiernie rozłożone w osnowie, natomiast osnowa powinna dobrze wypełniać przestrzeń pomiędzy ziarnami wolframu, zapewniając jednocześnie dobrą wytrzymałość granic pomiędzy osnową a ziarnami wolframowymi. Duża rozpuszczalność wolframu w niklu podczas spiekania z fazą ciekłą umożliwia uzyskanie materiału bez porowatości, o gęstości bliskiej teoretycznej. Sposób wytwarzania wolframowych stopów ciężkich jest dość szczegółowo opisany w literaturze, np. w publikacji „Wolfram i Molibden” Stanisława Stolarza i Władysława Rutkowskiego [„Wolfram i molibden”, Stanisław Stolarz, Władysław Rutkowski, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1961] czy „Tungsten & tungsten alloys” [„Tungsten & tungsten alloys”, 1992: Proceedings of the First International Conference on Tungsten and Tungsten Alloys Hardcover – 1993 by Animesh Bose and Robert Dowding].

Stopy wolframu o dużej gęstości stosuje się m.in. do wytwarzania rdzeni specjalnego rodzaju pocisków, ponieważ zapewniają one wysoką energię kinetyczną pocisku. Niemniej, niejednokrotnie pożądanym jest, aby stop cechował się jednocześnie obniżonymi właściwościami wytrzymałościowymi, dzięki czemu ma miejsce fragmentacja (rozpad) materiału rdzenia po każdorazowym przejściu przez przeszkodę. Takie stopy o obniżonych parametrach wytrzymałościowych są przykładowo znane z opisu polskiego patentu PL 194772. Zgodnie z wynalazkiem ujawnionym w tym opisie miesza się proszki wolframu,

niklu, żelaza i ewentualnie kobaltu, prasuje, a następnie mieszaninę spieka dwustopniowo w atmosferze wodoru, przy czym do mieszaniny proszków wsadowych dodaje się dodatki porotwórcze, którymi są tlenki metali wysokotopliwych w ilości 0,1-0,2% wagowych lub dodatki osadzające się podczas procesu spiekania na powierzchni ziaren wolframowych, którymi są tlenki i węgliki metali, takie jak: tlenek glinu, tlenek krzemu, węgiel wolframu, węgiel żelaza lub metale alkaliczne, takie jak: wapń, fosfor, sód, potas, w ilości 0,02-0,2% wagowych. Dodatki wprowadzane do mieszaniny proszków wsadowych zgodnie z patentem PL194772 osadzają się podczas spiekania na powierzchniach ziaren wolframu i/lub granicach międzyfazowych wolfram-faza wiążąca, powodując osłabienie materiału. Dodatki te charakteryzują się bardzo małą wielkością cząstek i małą, w porównaniu do wolframu, gęstością. To utrudnia ujednorodnienie składu chemicznego mieszanki nawet podczas długotrwałego mieszania. Tymczasem dobre wymieszanie proszków-składników stopów jest jedną z podstawowych operacji technologicznych umożliwiających otrzymanie dobrej struktury stopu (spieku), która wręcz decyduje o właściwościach fizycznych, a zatem i użytkowych wyrobu. Zważywszy, że kształty i wielkości cząstek poszczególnych proszków są różne, w wielu przypadkach trudno przewidzieć stopień zmieszania, jeżeli wkład wykazuje tendencję do segregacji np. gdy występują duże różnice wielkości i kształtu cząstek, gdy są duże różnice w ich powierzchniach właściwych itp.

Ponadto podczas produkcji wyrobów z wolframowych stopów ciężkich powstają znaczne ilości odpadów produkcyjnych, takich jak: wióry, pęknięte pręty, końcówki, zmiotki, próbki po badaniach fizycznych. Odpady te stanowią 20-30% całej ilości produkcyjnej, z czego około 80% stanowią wióry po obróbce mechanicznej. Stanowią one duży problem ze względu na konieczność ich zagospodarowania. W sytuacji wytwarzania stopów z dodatkiem takich związków, jak tlenek glinu, tlenek krzemu, węgiel żelaza lub metali alkalicznych, odpady produkcyjne są niejednorodne, co znacząco utrudnia ich zagospodarowanie.

Celem wynalazku było rozwiązanie wyżej przedstawionych problemów.

Sposób wytwarzania stopu wolframowego o dużej gęstości polega na tym, że miesza się proszki wolframu, niklu i żelaza z dodatkiem tlenku metalu wysokotopliwego jako dodatku porotwórczego, mieszaninę poddaje się zagęszczaniu matrycowemu, a następnie spiekaniu w temperaturze od 1500 do 1560°C, w atmosferze wodoru. Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako dodatek porotwórczy stosuje się proszek trójtlenku wolframu, o wielkości cząstek od 10 do 20 μm , w ilości 0,4-1,5% wagowych, a spiekanie prowadzi się z przyrostem temperatury od 10 do 15°C/min.

Korzystnie stosuje się proszek trójtlenku wolframu o wielkości około 12 μm (wg

Fisher SubSieveSizer - FSSS).

Korzystnie spiekanie prowadzi się w atmosferze suchego wodoru o punkcie rosy minus 50°C.

Korzystnie spiekanie prowadzi się z przyrostem temperatury około 10°C/min.

Korzystnie stosuje mieszaninę proszku wolframu w ilości od 96% do 98%, proszku niklu w ilości od 1% do 1,5% i proszku żelaza w ilości od 0,3% do 0,6%

W sposobie według wynalazku jako dodatek porotwórczy zastosowano trójtlenek wolframu o określonej wielkości cząstek. Cząstki trójtlenku wolframu są od 30 do 60-krotnie większe od cząstek proszku wolframu, których wielkość wynosi 3-4 μm , dzięki czemu uzyskuje się równomierne wymieszanie składników stopu. Jednocześnie cząstki WO_3 odznaczają się gęstością teoretyczną 7,16 Mg/m^3 , która, jakkolwiek mniejsza od gęstości wolframu, jest porównywalna z gęstością niklu i żelaza, co znakomicie ułatwia ujednorodnienie podczas procesu mieszania komponentów. Zdefiniowany zgodnie z wynalazkiem przyrost temperatury w trakcie spiekania został tak dobrany, aby zagwarantować uzyskanie około 10% porowatości zamkniętej. Podczas spiekania w atmosferze wodoru następuje redukcja WO_3 , w wyniku której otrzymuje się wolfram oraz parę wodną. Para wodna znajdująca się w porach zewnętrznych zostaje usunięta z materiału. Pozostała para wodna, okupująca wewnętrzne partie wyrobu, tworzy pory o wielkości 15-30 μm osłabiające materiał. W rezultacie otrzymuje się stop o wytrzymałości porównywalnej ze stopem otrzymywanym zgodnie z patentem PL194772, jednak znacznie bardziej równomierne zhomogenizowanie składników stopu prowadzi do uzyskania regularnych porów równoosiowych, równomiernie rozłożonych w mikrostrukturze materiału. Przy zastosowaniu innych dodatków porotwórczych uzyskuje się natomiast pory wydłużone, nieregularne oraz nierównomiernie rozłożone.

Zastosowanie dodatku proszku trójtlenku wolframu WO_3 pozwala w łatwy sposób zagospodarować odpady produkcyjne. Trójtlenek wolframu w procesie spiekania podlega redukcji, powstająca para wodna zostaje usunięta, i w efekcie odpady nie zawierają innych pierwiastków poza wolframem.

Na rysunku przedstawiono:

Fig. 1 - Zdjęcie mikrostruktury wolframowego stopu ciężkiego, otrzymanego zgodnie z Przykładem 1.

Fig. 2 - Zdjęcie mikrostruktury wolframowego stopu ciężkiego, otrzymanego zgodnie z Przykładem 2.

Wszystkie zdjęcia zostały wykonane przy użyciu mikroskopu metalograficznego przy

powiększeniu 50x. (mikroskop Nikon Eclipse MA-200)

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

Przykład 1.

Do mieszanki proszków zawierającej 97,9% wag. wolframu, 1,4% wag. niklu i 0,3% wag. żelaza wprowadza się 0,4% wag. trójtlenku wolframu o wielkości cząstek około 12 μm . Mieszanę proszków poddaje się zagęszczaniu matrycowemu o ciśnieniu 200 MPa, a następnie spieka w atmosferze suchego wodoru w temperaturze ok. 1500°C, z przyrostem temperatury 10°C/min. Tak wykonane pręty mają gęstość 18,43 Mg/m³ i wytrzymałość na rozciąganie ok. 500 MPa.

Stop został pokazany na Fig. 1. Na zdjęciu są widoczne pory (ciemne pola) równomiernie rozłożone w materiale. Wielkość porów 20-25 μm . Powtarzalna wielkość porów w materiale wynika z zastosowania proszku WO₃ o jednorodnej wielkości ziarna.

Przykład 2.

Do mieszanki proszków zawierającej 97,2% wag. wolframu, 1,4% wag. niklu i 0,5% wag. żelaza wprowadza się 1% wag. trójtlenku wolframu, o wielkości cząstek około 12 μm . Mieszanę proszków poddaje się zagęszczaniu matrycowemu o ciśnieniu 200 MPa, a następnie spieka w atmosferze suchego wodoru w temperaturze ok. 1500°C z przyrostem temperatury 10°C/min. Tak wykonane pręty mają gęstość 18,43 Mg/m³ i wytrzymałość na rozciąganie ok. 510 MPa.

Stop został pokazany na Fig. 2. Na zdjęciu są widoczne pory (ciemne pola) równomiernie rozłożone w materiale. Wielkość porów 20-25 μm . Powtarzalna wielkość porów w materiale wynika z zastosowania proszku WO₃ o jednorodnej wielkości ziarna.

Przykład 3.

Do mieszanki proszków zawierającej 97,4% wag. wolframu, 1,46% wag. niklu i 0,5% wag. żelaza wprowadza się 0,8% wag. trójtlenku wolframu, o wielkości cząstek około 12 μm . Mieszanę proszków poddaje się zagęszczaniu matrycowemu o ciśnieniu 200 MPa, a następnie spieka w atmosferze suchego wodoru w temperaturze ok. 1500°C, z przyrostem temperatury 10°C/min. Tak wykonane pręty mają gęstość 18,46 Mg/m³ i wytrzymałość na rozciąganie ok. 520 MPa.