

УДК 669.27

Канд. техн. наук В. С. Винниченко, д-р техн. наук В. Е. Ольшанецкий, А. В. Ткаченко

Национальный технический университет, г. Запорожье

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИСАДКИ ДВУОКИСИ ТОРИЯ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТОРИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

В производственных условиях исследована возможность введения двуокиси тория в сплав ВР10Т2 методом пропитки. Изучено влияние скорости нагрева на структуру и плотность прессовок при высокотемпературном спекании. Показано, что применение данного способа позволяет получить материал с более высокой плотностью, чем при использовании заводской технологии.

Ключевые слова: вольфрам, двуокись тория, порошковые прессовки, спекание, расслой, плотность проволоки.

Одним из видов композиционных материалов являются дисперсноупрочненные сплавы. К таким материалам относятся торированные вольфрамовые сплавы с присадкой частичек двуокиси тория (ThO_2), которые повышают их механические и эмиссионные свойства. Проволока из этих материалов широко применяется для изготовления самых разнообразных деталей (пружин, крючков, катодов генераторных ламп и газоразрядных приборов), где необходимы прочность, упругость при высоких температурах и повышенные эмиссионные свойства.

Однако, несмотря на большое количество научных разработок, проволоки из торированных вольфрамовых сплавов, выпускаемые промышленностью, склонны к расслоению. Использование подобной проволоки при изготовлении деталей часто приводит в местах ее изгибов к поломкам и снижает надежность изделий. Поэтому проблема уменьшения склонности проволоки из торированных вольфрамовых сплавов к расслоению до сих пор требует своего решения. Особенно эта проблема актуальна для торированного сплава ВР10Т2.

В настоящее время известно несколько причин, повышающих склонность проволоки из вольфрамоториевых сплавов к расслоению. В частности, она повышается с увеличением размера пор, практически всегда присутствующих в спеченных порошковых материалах, и частиц ThO_2 . Так, согласно результатам работы [1], крупные неметаллические частицы ThO_2 при деформационном переделе вытягиваются вдоль оси проволоки и разрушаются с образованием дополнительных пор в структуре материала. Частицы размером менее 200 нм лишь вытягиваются вдоль оси проволоки, не образуя пор и, если и способствуют расслоению, то в меньшей мере. Следовательно, уменьшение количества пор и частиц крупнее 200 нм в указанном материале должно бы снизить его склонность к

расслоению. С целью проверки такой возможности провели настоящие исследования.

Известно, что усадка изолированных пор может происходить, пока выполняется условие

$$p_T = p_{II} - 2\gamma/r, \quad (1)$$

где p_T – давление (напряжение) в твердом теле (частице); p_{II} – давление газа в порах, препятствующее их уменьшению; r – радиус сферической изолированной поры; γ – поверхностное натяжение (сила, стремящаяся уменьшить площадь поверхности), которое для температур спекания соответствует удельной поверхностной энергии на границе раздела твердое вещество – пора. Когда $2\gamma/r \geq p_{II}$, усадка поры возможна в результате действия давления p_T , которое можно рассматривать как сжимающее напряжение, действующее на межфазную границу со стороны твердого тела в области, окружающей пору. Величина p_{II} в процессе спекания может повышаться от значения 0,1 МПа, пока поры открыты и продукты испарения относительно свободно удаляются из материала, до значения, которое определяется содержанием испаряющихся веществ после образования изолированных пор (испарение окислов в закрытых порах снижает движущую силу спекания p_T). Для того, чтобы продукты испарения (например, окислы легкоплавких металлов) удалялись в возможно большей степени, необходимо медленное повышение температуры. Это подтверждается результатами работы [2], в которой показано, что плотность спеченных штабиков повышается со снижением скорости их нагрева в процессе высокотемпературного спекания. Очевидно, что для более полного удаления испаряющихся веществ также желательно, чтобы закрытие пор происходило в направлении от центра сечения порошкового штабика к его поверхности. Этому способствует нагревание штабика при спека-

нии прямым пропусканием электрического тока и охлаждение его поверхности водородом, используемое в промышленной технологии. Однако повышение расхода продуваемого водорода ограничено техническими и экономическими причинами, что не позволяет в полной мере решить указанную задачу.

В работе [2] показано, что с увеличением концентрации ThO_2 процесс усадки (закрытия пор) смещается в область более высоких температур. Следовательно, условия для закрытия пор в направлении от центра сечения штабика к его поверхности можно обеспечить, создав градиент концентрации ThO_2 , увеличивающийся от сердцевины штабика к его поверхности методом пропитки их раствором азотнокислого тория. Поскольку в литературе отсутствуют данные о параметрах процессов при промышленной реализации данного способа, исследовали возможность его осуществления в условиях опытного или промышленного производства.

С этой целью изготовили штабики из сплава ВР10Т2 с использованием метода пропитки. Концентрацию раствора азотнокислого тория подбирали таким образом, чтобы за время пропитки получить среднее содержание двуокиси тория, необходимое для данного сплава (около 2,0 % масс.). Для сравнения структуры и свойств также были изготовлены штабики с присадкой ThO_2 в WO_3 в виде раствора азотнокислого тория по известной заводской технологии.

Для изучения кинетики усадки штабиков заводской сварочный аппарат (ЦЭП 223А) был оснащен устройством, позволяющим в процессе высокотемпературного спекания измерять их длину. Она регистрировалась через промежутки времени, равные 120 с. При этом относительная усадка рассчитывалась по форму-

ле: $\frac{l_0 - l}{l_0}$, где l_0 – длина штабика после предваритель-

ного спекания, l – текущая длина штабика в процессе высокотемпературного спекания. Плотность штабиков

определяли методом гидростатического взвешивания с точностью $\pm 0,05 \text{ г/см}^3$.

Поскольку отличить поры от частичек двуокиси тория с помощью светового микроскопа весьма сложно, дисперсность частичек двуокиси тория определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализатора MS-46. При этом, учитывая, что частички двуокиси тория имеют размер меньше диаметра зонда, об их величине судили по высоте пиков интенсивности излучения на записанной прибором диаграмме (принимали, что чем выше пик на диаграмме, тем крупнее частичка).

Дисперсность металлического порошка изменяли, подбирая режим восстановления. Для получения порошков с меньшей удельной поверхностью (в дальнейшем крупные порошки) использовали одностадийное восстановление с добавлением 20 % порошка двухстадийного восстановления, а порошки с большей удельной поверхностью (в дальнейшем мелкие порошки) получали по двухстадийному режиму восстановления с добавлением 20 % порошка одностадийного восстановления.

Исследования дисперсности частичек двуокиси тория, проведенные авторами работы [3], показали, что недостатком существующей промышленной технологии является образование крупных частиц ThO_2 с размером более 200 мкм. Аналогичные результаты получены и в данной работе. Так сравнение кривой 1 с кривыми 2 и 3 показывает, что введение раствора азотнокислого тория в ангидрид вольфрама (кривая 1) приводит к наличию относительно крупных частиц в структуре сплава. На это указывает появления на диаграмме пиков высотой более 350 мм. Использование метода пропитки позволяет практически полностью избавиться от крупных частичек (на диаграмме присутствуют только пики высотой менее 160 мм). При этом сравнение кривых 2 и 3 показывает, что более мелкие частички двуокиси тория образуются при использовании штабиков, состоящих из мелкого металлического порошка.

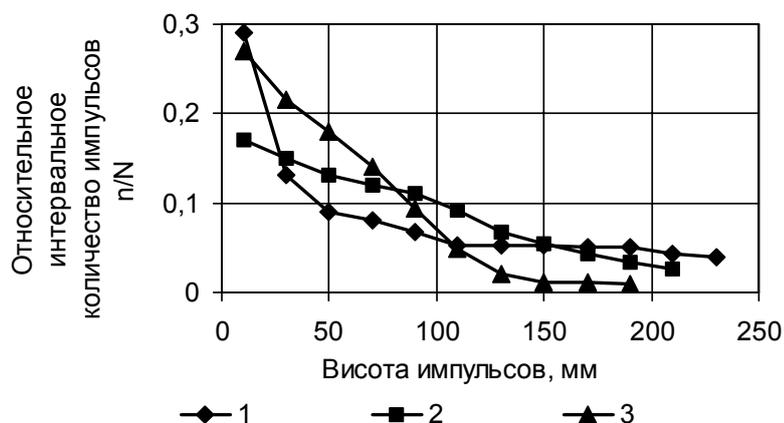


Рис. 1. Дисперсность частичек ThO_2 в штабиках после высокотемпературного спекания:

- n – количество импульсов в данном интервале; N – общее количество импульсов;
- 1 – введение раствора азотнокислого тория в WO_3 по заводской технологии;
- 2 – пропитка раствором азотнокислого тория штабика из крупного порошка;
- 3 – пропитка раствором азотнокислого тория штабика из мелкого порошка;

Таким образом, метод пропитки позволяет практически избавиться от образования частиц ThO_2 крупнее 200 нм, однако основная их часть, в случае использования крупных порошков, имеет больший средний диаметр, чем в условиях существующей промышленной технологии. С одной стороны это позволяет проводить деформационный передел штабиков при более низких температурах, а с другой отмечено, что укрупнение основной доли частиц ThO_2 отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах изделий. Поэтому провели исследование возможности снижения до необходимого уровня эффекта укрупнения основной доли частиц ThO_2 путем использования мелких вольфрамовых порошков.

При этом было установлено, что после высокотемпературного спекания плотность штабиков из крупного порошка оказалась несколько выше, чем штабиков из мелкого порошка (табл.), что в принципе противоречит общепринятому мнению.

Таблица 1 – Влияние дисперсности порошков на плотность штабиков после высокотемпературного спекания

Марка сплава	Дисперсность порошка	Плотность, г/см ³
BP10T2	Крупный	17,94
	Мелкий	17,55

Исследование микроструктуры штабиков после высокотемпературного спекания показало, что штабики из крупных порошков имеют зерна примерно одинакового размера, а в структуре штабиков из мелких порошков имеются отдельные крупные зерна. Согласно выводам работы [2], одной из причин появления крупных зерен при высокотемпературном спекании

штабиков может быть протекание процесса вторичной рекристаллизации.

Известно, что процесс вторичной рекристаллизации может отрицательно влиять на плотность штабиков. Так в работе [4] отмечается, что на полноту спекания положительно влияет медленный, постоянный рост зерен, при котором поры периодически пересекаются перемещающимися границами зерен. В этом случае избыточные вакансии от пор удаляются, быстро диффундируя вдоль границ. Согласно расчетам десятикратное увеличение размеров зерен при нормальном их росте приводит приблизительно к семикратному пересечению каждой поры движущимися границами. В случае прохождения вторичной рекристаллизации поры, находящиеся внутри растущих зерен, встречаются с границами всего только один раз. При этом поскольку вакансии диффундируют через толщу зерен гораздо медленнее, чем при нормальном росте мелких зерен, то спекание приостанавливается.

На наш взгляд, одной из причин более низкой плотности штабиков из мелких порошков по сравнению с плотностью штабиков из крупных порошков может быть именно протекание процесса вторичной рекристаллизации.

Второй причиной более низкой плотности штабиков из мелких порошков по сравнению с плотностью штабиков из крупных порошков является более раннее закрытие пор у штабиков из мелких порошков, что может способствовать повышенному содержанию газов и примесей в спеченном материале.

Для подтверждения этой гипотезы провели исследование кинетики усадки штабиков в процессе спекания (рис. 2). При этом установили, что усадка штабиков из мелких порошков кривые (1 и 2) происходит более интенсивно, чем штабиков из крупных порошков (кривые 3 и 4), а давление прессования мало влияет на кинетику спекания.

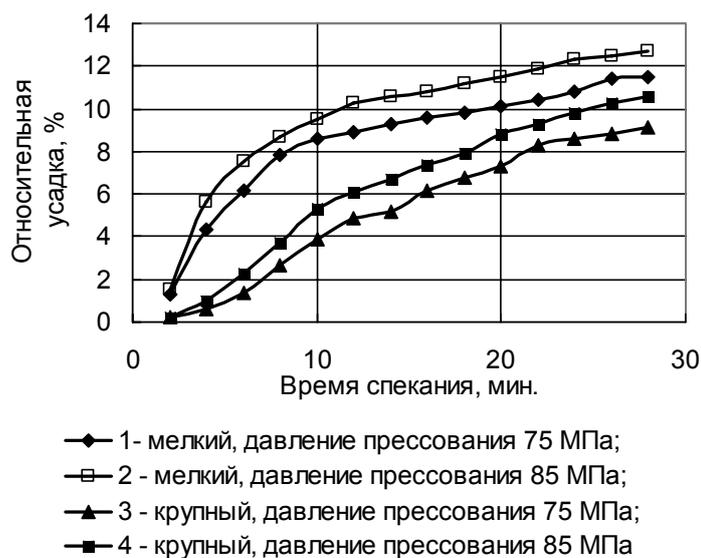


Рис. 2. Влияние дисперсности порошка и давления прессования на кинетику спекания вольфрамового сплава BP10T2 при повышении температуры спекаемого штабика со скоростью 0,8 °C/c до 2550 °C

Учитывая это обстоятельство, провели исследование влияния скорости нагрева штабиков из мелких порошков на их структуру и плотность. Его результаты представлены на (рис. 3), из чего следует, что плотность материала штабиков для данных условий эксперимента со снижением скорости нагрева повышается, а количество крупных зерен в их структуре снижается и при скорости ниже 0,6 °С/с крупных зерен уже практически не наблюдается. Сравнивая зависимости изменения плотности штабиков, полученных с применением метода пропитки и по заводской технологии, видно, что метод пропитки позволяет повысить плотность спеченных штабиков.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что:

- более низкая плотность материала штабиков, спеченных из мелких порошков, по сравнению с плотностью штабиков, полученных из крупных порошков, может быть обусловлена как прохождением вторичной рекристаллизации, так и более быстрым закрытием пор в процессе спекания;
- снижение скорости нагрева при спекании штабиков приводит к повышению их плотности;
- использование метода пропитки позволяет получить материал с более высокой плотностью, чем это наблюдается при применении заводской технологии.

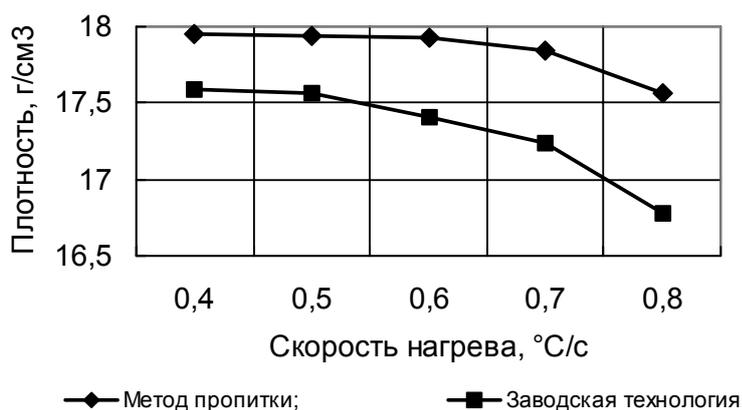


Рис. 3. Зависимость плотности штабиков от скорости нагрева после высокотемпературного спекания

Перечень ссылок

1. Дикий К. Л. Влияние частиц двуокиси тория на склонность к расслоению вольфрамовых сплавов : матер. XII міжнар. наук.-техн. конф. [«Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах»] / К. Л. Дикий, В. С. Винниченко, В. Е. Ольшанецкий. – Запоріжжя : ЗНТУ, 22–25 вересня 2009. – С. 167–169.
2. Исследование влияния технологии производства штабиков на склонность проволоки из торированных вольфраморениевых сплавов к расслаиванию / [В. С. Винниченко, Ю. И. Кононенко, В. Е. Ольшанецкий, М. Р. Орлов] // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2004. – № 1. – С. 84–88.
3. Беликов С. Б. Исследование влияния технологии производства на распределение двуокиси тория в вольфрамовых сплавах / С. Б. Беликов, В. Е. Ольшанецкий, В. С. Винниченко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2006. – № 1. – С. 43–46.
4. Физическое материаловедение / [под ред. Р. Канна ; пер. с англ. под ред. В. М. Розенберга]. – М. : Мир, 1968. – Т. 3. – 438 с.

Одержано 08.06.2010

V. S. Vinnichenko, V. E. Ol'shanetskiy, A. V. Tkachenko

THE RESEARCH OF THORIUM DIOXIDE ADDITIVE APPLICATION POSSIBILITY BY IMPREGNATION METHOD IN THE THORIATED TUNGSTEN ALLOYS PRODUCTION

У виробничих умовах досліджено можливість введення двоокису торію до сплаву BP10T2 методом просочування. Вивчено вплив швидкості нагрівання на структуру і густину пресовок при високотемпературному спіканні. Показано, що застосування даного способу дозволяє отримувати матеріал з більш високою густиною, ніж при використанні заводської технології.

Ключові слова: вольфрам, двоокис торію, порошкові пресування, спікання, розслі, щільність дротів.

The possibility of thorium dioxide infusion to alloy BP10T2 by impregnation method was researched in manufacturing conditions. The heating rate influence on pressings structure and density at high-temperature sintering is studied. It is shown that method application allows higher density material receiving in comparison with industrial technology.

Key words: tungsten, thorium dioxide, powder pressing, sintering, stratification, the density of wires.