

ПІДВИЩЕННЯ ПЛАСТИЧНОСТІ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

На основі аналізу робіт, присвячених проблемі підвищення пластичності молібдену та вольфраму, досліджено новий метод термообробки тугоплавких металів у вакуумі з використанням порошкової суміші. Встановлено, що така обробка забезпечує глибоке вилучення елементів проникнення з тугоплавких металів, внаслідок чого їх пластичність значно підвищується.

ВСТУП. Молібден і вольфрам технічної чистоти дуже крихкі при нормальних і низьких температурах, особливо після зварювання та рекристалізації, що обмежує їх призначення у високотемпературній техніці. Причиною цього є наявність шкідливих домішок переважно на границях зерен.

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ. Враховуючи, що домішки проникнення важко розчиняються у тугоплавких металах, у них завжди утворюватимуться відповідні сполуки, що містять елементи проникнення (карбіди, оксиди), які розподіляються переважно на границях зерен і зменшують зв'язок між ними.

Результати досліджень, одержані в роботі [1], виявляють, що основними причинами руйнування зв'язку між зернами є: рівноважна сегрегація шкідливих елементів (О, С, N, Н), тонкі плівкові виділення, що вкривають понад 50% поверхні зерен, локальні внутрішні напруження в області границь зерен при зміцненні приграничної області невідновленими сегрегаціями, а також дисперсне зміцнення тіла зерна зонами, вільними від виділень.

На основі аналізу робіт [2-4], присвячених проблемі підвищення пластичності молібдену та вольфраму, шляхом їх відпалу в різних середовищах, а також попередніх досліджень авторів даної роботи, можна припустити, що перспективною є низькотемпературна обробка металів у замкненому просторі, де розрідження досягається не тільки за допомогою помп (динамічно), але й поглинанням елементів проникнення хімічноактивними компонентами порошкового середовища.

Метою роботи є пошук ефективних методів дифузійного очищення тугоплавких металів від шкідливих домішок проникнення, які не змінювали б структури металу, а підвищували його пластичність.

МЕТОДИКА. Рентгенофазові дослідження структури молібдену та вольфраму проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням монохроматичного випромінювання. Для вивчення поверхні руйнування, що утворюється у процесі згинання тугоплавкого металу, використовували метод Оже- мікропрофілометрії та іонного травлення. Дослідження проводили на приладовому комбайні LAS – 2000 ("Riber", Франція). Використання Оже- спектрометрії зумовлено не тільки високою чутливістю методу, але й тим, що на результати досліджень не впливає температура, тобто інформація одержується об'єктивна і точна. Склад поверхні зразків досліджували при кімнатній температурі, а також під час їх нагрівання до 800 °С у вакуумі ($p=10^{-5}$ Па) з використанням порошкового середовища [5]. Для дослідження використовували листовий прокат вітчизняного виробництва молібдену марки МЧ і вольфраму – ЦСДВ розміром 30×20×0,5 мм. Рафінуючий відпал проводили у вакуумній печі марки СШВЛ–12,5/15 МО4. Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Результати рентгенофазового аналізу дозволяють стверджувати, що у невідпаленому молібдені та вольфрамі, крім основних компонентів, є домішки проникнення, зокрема вуглець у вигляді графіту та оксидні сполуки MeO_2 .

Вивчення зламу зразків тугоплавких металів виявило, що на віддалі 12-20 нм від поверхні руйнування у молібдені нагромаджується (мас.%): 1,3-1,4 вуглецю, 1,2-1,4 кисню і 0,36-0,48 азоту, а на вольфрамі — вуглецю 2,0-2,1, кисню 1,2-1,4 і азоту 0,41-0,42. Одночасно, їх кількість у масі металу у 10-100 разів нижча. На підставі досліджень і даних роботи [6] можна припустити, що такий розподіл елементів проникнення в тугоплавких металах зв'язаний з тим, що атоми, які знаходяться у приповерхневому шарі металу завтовшки 1-2 тисяч атомів, перебувають під дією досить великого тиску: кристалічні ґратки в цьому прошарку стиснені на 10% більше, ніж у глибині металу. У зв'язку з тим атоми елементів проникнення виходять на поверхню молібдену та вольфраму, щоб зменшити цей тиск.

У роботах [7,8] встановлено, що під час нагрівання та наступного охолодження металевих сплавів у їх приповерхневих шарах відбуваються своєрідні складні процеси перерозподілу хімічних елементів: частина елементів мігрує до поверхні розподілу метал-вакуум, частина — у глибину, а частина залишається на місці. Під час охолодження цього ж самого зразка до кімнатної температури для частини елементів (але не всіх) властивий зворотній процес - їх повернення “на місце”, тобто у вихідний мікрооб'єм, з якого вони були вилучені у процесі нагрівання. Така поведінка хімічних елементів металевих сплавів погіршує експлуатаційні показники матеріалу. В результаті поданого аналізу досліджено поведінку елементів проникнення (C, O, N) у молібдені та вольфрамі в процесі їх нагрівання до 800⁰C та охолодження до кімнатної температури.

Результати досліджень виявили, що при нагріванні зразків вперше, починаючи з температури 150⁰C, на поверхні руйнування помітно підвищується концентрація домішок проникнення (рис.1 а, б), а далі в глибину металу їх вміст зменшується. Встановлено, що в молібдені міститься (%): 1,7-1,9 вуглецю, 1,4-1,5 кисню, 0,46-0,49 азоту. Особливо помітне швидке підвищення концентрації вуглецю (рис. 2 а). Максимального значення вона сягає при нагріванні в інтервалі 300-480⁰C. При підвищенні температури нагрівання зменшується вміст вуглецю на поверхні тугоплавких металів. При другому нагріванні зразків від кімнатної температури до 700⁰C концентрація вуглецю в них майже не змінюється і перебуває у межах (%): 2,5-2,8 на молібдені та 1,7-1,9 на вольфрамі. Після нагрівання молібденових зразків до 700⁰C і охолодження, на їх поверхні виявлено до 0,25% кисню. Дослідження вмісту кисню в тугоплавких металах при другому нагріванні показало, що на вольфрамі його концентрація зменшується майже у 2,5 раза, а на молібдені — у 5 разів відповідно.

Дослідження впливу температури на питому втрату маси (Δg) зразків тугоплавких металів у процесі дифузійного відпалу виявили, що ефективно шкідливі домішки проникнення з молібдену та вольфраму вилучається при відпалі до 500⁰C. При нагріванні молібденових зразків у інтервалі температур 100-280⁰C питома втрата маси сягає максимального значення і становить 0,00750-0,0079 мг/см², що на 1,10-1,15 (мас.)/% вуглецю та 0,8-1,0 (мас.) % кисню менше порівняно з невідпаленим металом. На вольфрамових зразках величина Δg зростає, починаючи від температури 277⁰C і при 480⁰C набирає найбільших значень (0,0093-0,0097 мг/см²), що на (мас.)/% 1,65-1,70 вуглецю і 0,85-1,0 кисню менше порівняно з нерафінованим вольфрамом. Рафінування не впливає на структуру металів, оскільки температура відпалу значно менша від температури рекристалізації. Мікротвердість молібдену та вольфраму становить 1800 $\pm$ 40 і 2650 $\pm$ 80 МПа відповідно, що на 40 і 30% нижче від значень мікротвердості необроблених металів. Дальше підвищення температури відпалу не впливає на питому втрату маси зразків. Таким чином, інтервал дифузійного відпалу молібдену та

вольфраму в порошковому середовищі - у межах 300-500 °С, що є ваговою підставою для суттєвого зменшення температурного режиму їх обробки.

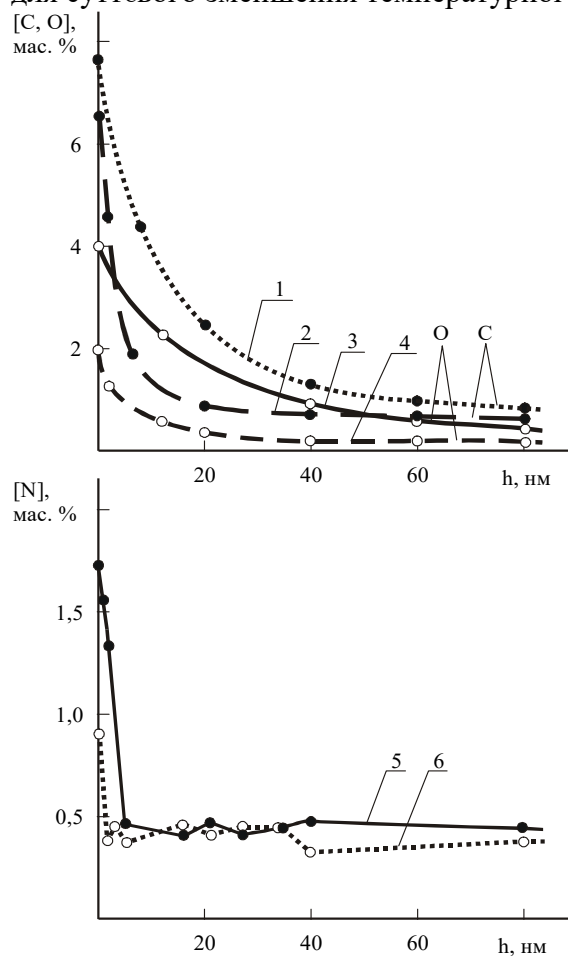


Рис. 1а. Розподіл вуглецю, кисню (а) та азоту (б) в молібдені після першого (1, 3, 5) і другого (2, 4, 6) нагрівання й охолодження до кімнатної температури (температура нагрівання — 700°С)

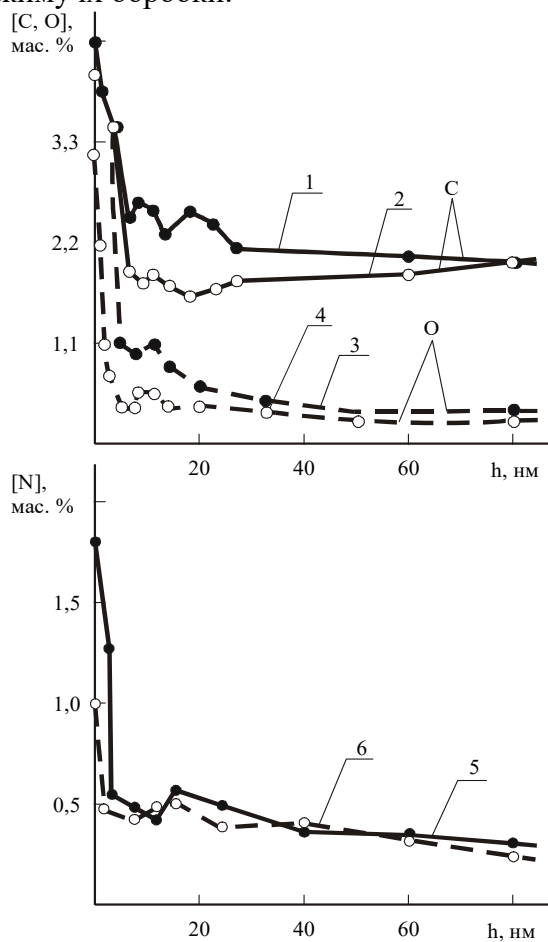


Рис. 1б. Розподіл вуглецю, кисню (а) та азоту (б) у вольфрамі після першого (1, 3, 5) і другого (2, 4, 6) нагрівання й охолодження до кімнатної температури (температура нагрівання — 700°С).

Процес очищення молібдену та вольфраму можна прискорити, якщо нагрівати метал в імпульсному режимі (нагрівання-охолодження). Відомо, що такий спосіб термообробки сприяє прискоренню процесу перенесення елементів проникнення з об'єму до поверхні металу. Методами Оже-електронної спектроскопії при дослідженні елементного складу поверхні руйнування металевих зразків у процесі їх періодичного нагрівання у вакуумі до 800 °С виявлено, що після першого термоциклу концентрація вуглецю знижується у 1,85 раза, кисню – у 2,38 раза і азоту - у 1,56 раза, а після другого термоциклу в зразках додатково знижується концентрація вмісту елементів проникнення в 2,12 , 2,87, 1,72 раза відповідно. Результати досліджень свідчать, що найбільше домішок проникнення вилучається з металу після трьох циклів (нагрівання-охолодження).

Дослідження впливу тривалості відпалу на якість дифузійного очищення тугоплавких металів від шкідливих домішок виявило, що при нагріванні молібдену протягом чотирьох годин при температурі 1500°С зменшується питома маса зразків. Дальше збільшення експозиції термообробки не впливає суттєво на зміну Δg . Лише підвищення температури відпалу до 3750°С знижує питому втрату маси молібденових

зразків, і це триває протягом чотирьох годин відпалу. Подібна ситуація і з вольфрамом. Відпал вольфрамових зразків при 280°C значного зменшує Δg протягом 6 годин. Більша тривалість процесу суттєво не впливає на питому втрату маси зразків. Лише підвищення температури відпалу до 450°C прискорює процес вилучення домішок проникнення.

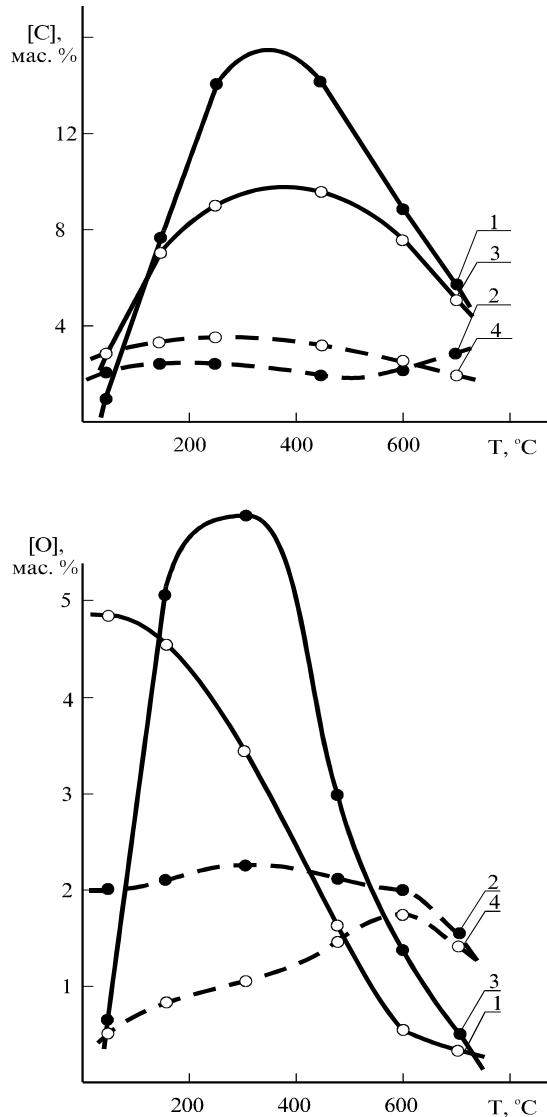


Рис.2. Зміна концентрації вуглецю (а) і кисню (б) на поверхні розшарування зразків тугоплавких металів залежно від температури нагрівання
Mo — $\bigcirc$, W — $\bullet$.
1, 3 — перше нагрівання; 2, 4 — друге нагрівання.

дифузія через бар'єр. Він визначається в основному кінетичним фактором і активністю порошкової суміші.

Таким чином, на основі результатів досліджень змін концентрації елементів проникнення у тугоплавких металах залежно від температури термообробки можна припустити, що протягом першого відпалу з молібдену та вольфраму вилучаються кисень і азот, а під час другого – вуглець. На основі аналізу величини питомої втрати маси зразків можна зробити висновок, що процес вилучення елементів проникнення з тугоплавких металів більш ефективний під час першої термообробки.

- На підставі результатів досліджень і атомної структури границі зерен можна припустити, що вилучення елементів проникнення з тугоплавких металів відбувається за таким механізмом. Границі зерен розглядаються як чергування зернограничних бар'єрів і вільних об'ємів [9]. У процесі релаксації напружень деякі атоми залишаються в площині й разом з атомами, що їх оточують, утворюють зернограничні об'ємцентровані поліедри, що є бар'єрами для дифузії. Між ними є область із достатньо вільним об'ємом. На початку відпалу на поверхні тугоплавкого металу утворюється адсорбований моношар із термодинамічно активних елементів порошкової суміші. Внаслідок адсорбції активними елементами домішок проникнення на поверхні кристалів виникає градієнт концентрації, внаслідок чого домішки дифундують вздовж границі зерен і збираються у вільних областях. При досягненні критичної концентрації зернограничний бар'єр стає проникним, і частина домішок дифундує у вільний об'єм, у якому вони нагромаджуються до певної критичної концентрації з дальшим "пробиванням" бар'єру, а згодом процес повторюється. Завдяки такому естафетному рухові вилучаються домішки з глибини металу на межу з порошковим середовищем, де вони адсорбуються. Такий механізм має дві стадії: нагромадження домішків і їх

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Для оцінки вилучення елементів проникнення з тугоплавких металів використовували пластичність, що характеризує здатність матеріалу до формоутворення. За коефіцієнт пластичності K_n брали число перегинів зразків розміром $30 \times 20 \times 0,2$ мм на 90° . Відповідно до стандарту за один перегин брали згин зразка прямокутного перерізу на 90° і його повернення у вихідне положення. Результати досліджень виявили, що після першого відпалу коефіцієнт пластичності молибдену підвищується у 3-4 рази, а вольфраму – у 2-3 рази порівняно з необробленими металами. Після другого відпалу коефіцієнт пластичності молибдену і вольфраму становить 14 ± 2 і 6 ± 1 згинів відповідно, що в 5-6 разів вище порівняно з необробленими металами.

Таким чином, двостадійна обробка тугоплавких металів у вакуумі з використанням порошкового середовища забезпечує ефективне вилучення шкідливих домішок, внаслідок чого пластичність молибдену та вольфраму значно зростає.

On the basis of the analysis of works devoted to a problem of increase of plasticity molybdenum and tungsten, the new method of heat treatment of refractory metals with use of a powder mix is investigated. It is established, that such heat treatment provides deep extraction of impurity of introduction from refractory metals, owing to what the plasticity of metals considerably raises.

Література

1. Моргунова Н.Н. Влияние рения на порог хладноломкости молибдена //Металловедение и термическая обработка металлов.- 1986.- №6.- С.32-37.
2. Бурханов Г.С., Ефимов Ю.В. Тугоплавкие металлы и сплавы.- М.:Металлургия, 1986.-352 с.
3. Драчинский Л.С. О многообразии причин межзеренного разрушения //Физика и механика материалов, 1983.-№3.- С. 598-604.
4. Трефилов В.И. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена.- К.: Наукова думка, 1983.- 230 с.
5. Пат. України 14594 А. Порошкова суміш для відпалу молибдену і вольфраму /Ю.В.Дзядикевич, Р.М.Горбатюк, О.Д.Сміян. Діє з 20.01.1997.
6. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник.—Киев, Наук. думка, 1982.—399 с.
7. Сміян О.Д., Антонов С.О. Миграция примесных элементов из объема к поверхности при нагревании сплава АДО после газовой коррозии // Коррозия металлов под напряжением и методы защиты. - Львов, 1989. — С. 207-208.
8. Сміян О.Д., Капитанчук Л.М. Исследование методами Оже- спектрометрии и масс- спектрометрии вторичных ионов особенностей хрупкого разрушения сталей при различных температурах // Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов: Матер. Научно-техн. конф. - Ижевск, 1989.—С.19.
9. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — 154 с.

Одержано 27.12.1999 р.