Andrzej KOSTKOWSKI
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Badania dla uzyskania wolframu o wysokiej gęstości

1. WSTĘP

Zwykle detale wolframowe o gęstości zbliżonej do teoretycznej, uzyskiwane są na drodze przeróbki plastycznej przygotówek wykonanych metodą metalurgii proszków. W przypadku gdy przeróbka plastyczna nie może być zastosowana, jedyną możliwością wydaje się być prasowanie izostatyczne na gorąco. Taki właśnie przypadek zaprezentowano w niniejszej pracy. Jako czynnik dodatkowy, który mógł pomóc w zagęszczaniu przebadano zastosowanie niklu jako aktywatora spiekania. Sama metoda prasowania izostatycznego na gorąco /w literaturze angielskiej stosowany jest skrót HIP/, jakkolwiek stosunkowo młoda, była już przedmiotem wielu publikacji w zakresie zastosowania zarówno do metali jak i materiałów ceramicznych. Wzmianki o jej praktycznym zastosowaniu są ostatnio coraz częstsze, szczególnie gdy wysoki koszt gotowego detalu usprawiedliwia użycie tak kosztownej metody w celu wyeliminowania ryzyka niewłaściwej jakości [1, 2].

Według dostępnych źródeł, zastosowanie metody HIP pozwoliło na uzyskanie dla różnych materiałów takich gęstości, które niemożliwe były do uzyskania przy zastosowaniu klasycznych metod metalurgii proszków, z prasowaniem na gorąco włącznie.

Gęstość powyżej 99,9% wartości teoretycznej uzyskano m.in. dla molibdenu, stali narzędziowej, węglików spiekanych, ferrytów, borków, Al_2O_3 itp.

Prasowanie izostatyczne na gorąco wolframu jest raczej rzadko opisywane w literaturze.

Nie stwierdzono również publikacji na temat jednoczesnego stosowania prasowania izostatycznego na gorąco i aktywatora spiekania. Natomiast własności niklu jako aktywatora spiekania są bardzo dobrze znane np. [3].

http://rcin.org.pl

2. METODA BADANIA

Do badań użyto proszek wolframu o wielkości ziarna 2,8 μm wg FSSS i gęstości zasypowej 3,08 g/cm^3.
Rozkład wielkości ziarna proszku wolframu, uzyskany przy pomocy Quantimetru 720 pokazany jest w tabeli 1.
Nikiel, dodawany dla aktywacji procesu spiekania, stosowano w formie proszku o ziarnistości poniżej 40 μm /pomiar mikroskopowy/ i czystości 99,9%.

Tabela 1

Lp.	Materiał kapsuły	Gęstość po spiekaniu wstępnym /g/cm^3/	Parametry HIP	Gęstość /g/cm^3/
1	Ta	11,7	110 MPa 1660°C 2 godziny	12,64
2	Ta	Bez spiekania wstępnego	125 MPa 1570°C 2 godziny	12,31
3	Stal niskowęglowa	jak wyżej	105 MPa 1350°C 1 godzina	18.61
4	jak wyżej	17,30	jak wyżej	18,65
5	Ta	16,31	110 MPa 1660°C 2 godziny	18,26
6	Mo	17,35	125 MPa 1280°C 1 godzina 1630°C 1 godzina	18,34
7	Ta	17,30	jak wyżej	18,857
8	Ta	16,61	120 MPa 1570°C 2 godziny	18,82

Uwagi: Poz. 1-2 - dla czystego wolframu,
3-8 - dla W + 1% Ni,
Dla prób wg poz. 5 i 7 stwierdzono lokalne nadtopienia kapsuł.
Poz. 6 - kapsuła nie była próżnioszczelna od początku procesu HIP.

Próbki do prasowania izostatycznego na gorąco przygotowywano przy pomocy prasowania izostatycznego, na zimno - pod ciśnieniem 300 MPa, z następnym spiekaniem wstępnym w piecu próżniowym w temperaturze 1200-1350°C, w ciągu jednej godziny.

Zagęszczanie na gorąco wykonywano w prasie ASEA QICH16 o grafitowych elementach grzejnych, w której ośrodkiem prasującym jest argon o wysokiej czystości.

http://rcin.org.pl

3. METODA KAPSUŁOWANIA

Jako materiały do kapsułowania /zamykania próbki w próżnioszczelne formy jednorazowego użytku, do prasowania izostatycznego na gorąco/ wypróbowano kwarc, tantal, tytan, molibden i stal niskowęglową.

Okazało się, że zastosowanie kwarcu jest niezwykle trudne. Dla wszystkich prób jego zastosowania wyniki były negatywne, zaobserwowano pękanie kapsuł.

Stwierdzono, że zakres temperatury plastyczności zastosowanego kwarcu jest bardzo wąski i niestabilny, co oprócz konieczności szczególnie dokładnej regulacji temperatury, uniemożliwiało jakikolwiek wzrost ciśnienia w wyniku wzrostu temperatury, ograniczając je do maksimum - 65 MPa.

Dla kapsuł do prasowania izostatycznego w niższych temperaturach /ok. 1350°C/ zastosowano z powodzeniem blachę ze stali niskowęglowej o grubości 0,4 mm.

Te kapsuły wykonywano przy pomocy spawania płomieniem acetylenowo-tlenowym. Najpierw formowano i spawano cylinder, a następnie próbkę wkładano do cylindra oraz przykrywano z obu stron pokrywkami i pokrywki przyspawywano do cylindra.

Dla umożliwienia odpompowania kapsuły, rurkę o średnicy 10 mm wykonaną również ze stali niskowęglowej, wprowadzono poprzez jedną z pokrywek. Rurka ta była następnie przyspawywana szczelnie do pokrywki, a z drugiej strony przylutowywana do rurki miedzianej prowadzącej do pompy próżniowej.

W czasie odpompowywania, kapsuła zawierająca próbkę podgrzewana była do ok. 500°C dla właściwego odgazowania. Następnie rurkę stalową podgrzewano płomieniem acetylenowo-tlenowym do ok. 700°C i zaciskano mechanicznie, co pozwalało na jej odcięcie i zaspawanie próżnioszczelne.

Opisana powyżej metoda kapsułowania nie mogła być zastosowana do kapsuł wykonanych z innych materiałów, ze względu na ich kruchość i tendencję do utleniania się.

Próby zaspawania, przy pomocy metody Argonac, nie dały również pozytywnych wyników.

Metodą, którą ostatecznie uznano za odpowiednią dla wykonywania kapsuł do prasowania izostatycznego na gorąco w najwyższych temperaturach, było spawanie wiązką elektronów.

Ta metoda dała próżnioszczelne kapsuły we wszystkich przypadkach dla blachy tantalowej o grubości 0,4 mm i w niektórych przypadkach dla blachy molibdenowej.

Metoda ta nie zdała egzaminu dla blachy tytanowej, ze względu na lokalne nadtopienia.

Ponieważ spawanie wiązką elektronów odbywa się w próżni, nie było już potrzeby dodatkowego odgazowywania i odpompowywania. Dla próbek

http://rcin.org.pl

w kapsułach z molibdenu i tantalu podczas wysokotemperaturowego prasowania izostatycznego stwierdzono reakcję między niklem, dodanym do wolframu jako aktywator spiekania, oraz ściankami kapsuł.

Powodowała ona tworzenie się niskotopliwych eutektyk /1315°C dla Mn-Ni i 1361°C dla Mo-Ta/, które w efekcie dawały lokalne nadtopienia.

Dla uniknięcia tego zjawiska, pomiędzy pokrywki kapsuły i próbki wkładano krążki z wolframu bez dodatku niklu, a próbkę owijano dodatkowo czterokrotnie blachą molibdenową, co zapobiegło penetracji niklu do ścianek kapsuły.

4. WYNIKI

Wszystkie wyniki zebrano w tabeli 2.
Przykład nietrawionego szlifu poprzecznego próbki sprasowanej izostatycznie na gorąco z pozytywnym wynikiem pokazano na rys. 1.

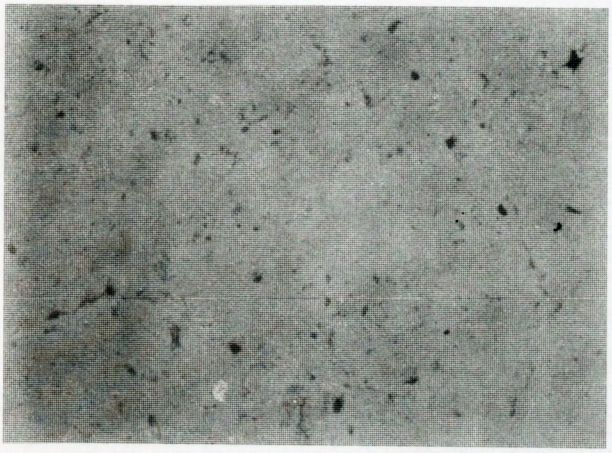
Tabela 2

Zakres wielkości ziarna /µm/	Udział procentowy frakcji /%/
1,3	15,6
1,3 - 2,5	25,6
2,5 - 3,7	22,2
3,7 - 4,9	12,9
4,9 - 6,1	7,0
6,1 - 7,3	5,0
7,3 - 8,5	3,7
8,5 - 9,7	2,2
9,7 - 10,9	1,4
10,9 - 12,1	1,3
12,1 - 14,5	1,4
14,5 - 16,9	0,7
16,9 - 19,3	0,1
19,3 - 21,7	0,2
21,7 - 24,1	0,07
24,1 - 26,5	0,2

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

Oczywistym jest, że dla czystego wolframu wpływ prasowania izostatycznego na gorąco, w zakresie stosowanych parametrów /temperatura do 1660°C i ciśnienie do 125 MPa/, na gęstość końcową jest niewielki. Co więcej, niskie uzyskane gęstości sugerują, że nawet przy zastosowaniu wyższych parametrów procesu nie należy oczekiwać znacznego zagęszczenia.

http://rcin.org.pl



Rys. 1. Wolfram z 1% dodatkiem Ni po sprasowaniu izostatycznym na gorąco pod ciśnieniem 125 MPa w temperaturze 1620°C. Szlif nietrawiony, pow. 200x

http://rcin.org.pl

http://rcin.org.pl

Duże zagęszczenie jest możliwe dla wolframu zawierającego małe dodatki niklu, działającego jako aktywator procesu spiekania. Umożliwia to uzyskanie gęstości 18,85 g/cm^3, co stanowi ok. 98% wartości teoretycznej dla wolframu z dodatkiem 1% Ni /19,19 g/cm^3/. Wpływ niklu jest tak znaczny, że nawet prasowanie w 1350°C w ciągu 1 godziny zagęszcza wolfram do ponad 18,6 g/cm^3 /96,9% wartości teoretycznej/.
Nie stwierdzono bezpośredniego związku między gęstością po spiekaniu wstępnym i gęstością po prasowaniu izostatycznym na gorąco. Taki związek może się jednakże ujawnić, gdy prasowanie izostatyczne na gorąco zostanie zastosowane dla próbki bez kapsuły.
Dla próbki nr 6 /tabela 2/, wysoka gęstość przed HIP-em /17,35 g/cm^3/, co oznacza również niską porowatość otwartą, umożliwiła uzyskanie po prasowaniu izostatycznym na gorąco gęstości 18,34 g/cm^3, mimo uszkodzonej kapsuły od początku procesu.

LITERATURA

1. Papen E.L.J.: Developpment du pressage isostatique depuis 1950. Industrie Ceramique, No 654, Septembre 1972.
2. Nilsson M.: Hot Isostatic Pressing as a Production Tool - Present Development and Future Prospects. IV Konferencja Metalurgii Proszków w Polsce, Zakopane 7-9.10.1975, część II, str. 47.
3. Moon I.M., Kim J.K., Kim Y.D.: Relationship Between the Addition Method of the Ni Activator and the Sinterability for the Ni - Doped. Powder Compact Refractory and Hard Materials, December 1984, str. 176.

http://rcin.org.pl