



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30238 (13) A

(51) 6 C22F1/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ МОЛІБДЕНУ І ВОЛЬФРАМУ ТА ЇХ СПЛАВІВ

(21) 98020578

(22) 03.02.1998

(24) 15.11.2000

(33) UA

(46) 15.11.2000, Бюл. № 6, 2000 р.

(72) Дзядикевич Юрій Володимирович, Горбатюк Роман Михайлович, Сміян Олег Дмитрович, Бочар Ігор Йосипович

(73) Дзядикевич Юрій Володимирович, Горбатюк Роман Михайлович, Сміян Олег Дмитрович, Бочар Ігор Йосипович

(57) Спосіб обробки молібдену і вольфраму та їх сплавів шляхом дифузійного насичення, який **відрізняється** тим, що тугоплавкі метали попередньо рафінують, а потім молібденують (вольфрамують) у порошковій суміші при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

молібден (вольфрам)	60-80
фтористий натрій	3-5
оксид алюмінію	решта.

Винахід відноситься до хіміко-термічної обробки металів і сплавів і може знайти застосування для обробки фольги, дроту, листового прокату із молібдену і вольфраму, які використовуються для виготовлення різних виробів в електронній, світло- і радіотехнічній промисловостях.

Листовий прокат, дріт і прутки молібденових і вольфрамових сплавів марок: МЧ, ЦМ-2А, МЛТ, ВА, ВТ-7, 10, 15 та інші використовуються для виготовлення різних деталей електронних, світло- і радіотехнічних пристроїв. Деталі виготовляють холодною штампуванням і різними видами механічної обробки. Внаслідок шарової структури молібденових і вольфрамових сплавів і забрудненості їх елементами проникнення (кисень, вуглець, азот і водень), які знаходяться, в основному, на межах зерен, значно знижується пластичність металів. Під час виготовлення деталей спостерігається високий процент браку (більше 60%).

З метою підвищення пластичності тугоплавких металів і зменшення браку, в процесі виготовлення різного типу деталей, використовують різні види проміжного відпалу, як правило, в інертній атмосфері або в вакуумі (М.В. Мальцев. Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов. – М.: Металлургия, 1974. - С. 276-320). Однак такий спосіб обробки має ряд суттєвих недоліків: 1) недостатньо повне виведення із тугоплавких металів домішок проникнення (вуглецю, кисню, азоту і водню) і як наслідок нестабільне і незначне підвищення пластичності; 2) велика витрата дорогих газів (аргон, гелій) і вибухонебезпечність водню; 3) необхідність використання складних і дорогих пристроїв для глибокого очищення газів і одержання високого вакууму.

Відомий відпал тугоплавких металів у порошковій суміші (Патент СССР. № 1809987, С22F 1/18, від 18.07.1990), яка містить (мас.%): титан - 15-25, алюміній - 1-3, церій-лантанову лігатуру - 3-7, фтористий натрій - 0,5-0,1, розріджувач - решта. Відпал молібдену і вольфраму в такому середовищі проводять при 850°C тривалістю 20 годин, причому, експозиція різко зростає із збільшенням товщини оброблюваного металу. Крім цього, процес трудомісткий, особливо витрачається багато часу і матеріалів на упакування контейнерів, в яких проводять відпал.

Відомий також відпал тугоплавких металів у порошковому середовищі (Патент України № 14594 А, С22F1/18, від 20.01.1997 року), яке містить (мас.%): титан 30-40, магній 15-20, хром 20-25, церій-лантанова лігатура 8-10, решта - розріджувач, який дозволяє підвищити пластичність молібдену і вольфраму в 2 рази. Основним недоліком способу є те, що він не усуває поверхневих макродефектів (рисок, тріщин, пор, раковин), які є концентраторами напружень, внаслідок чого під час виготовлення деталей спостерігається ще значний процент браку (більше 50%).

Найбільш близьким до списаного технічного результату є спосіб ДЮГРОС (прототип) рафінування тугоплавких металів (Патент України № 14792 А С22F1/18, від 18.02.1997 року), який включає відпал у порошковій суміші такого складу (мас.%): титан 30-40, магній 15-20, хром 20-25, церій-лантанова лігатура 8-10, розріджувач - решта із використанням вакууму ($p=1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.), при температурі, що не перевищує 0,4Тр. (де Тр. - температура (за Кельвіном) рекристалізації тугоплавкого металу). Рафінування проводять у циклічно-

(19) UA (11) 30238 (13) A

му температурному режимі, прийому кількість термочиклів не перевищує чотири. Цей спосіб зменшує в 2 рази температуру відпалу і в 1,5-5 разів тривалість процесу рафінування.

В процесі одержання дроту та листового прокату молібдену і вольфраму на їх поверхні виникають макродефекти (тріщини, риски, пори, раковини), що погіршують фізико-механічні властивості металу, зокрема, пластичність. Зменшити вплив макродефектів на властивості тугоплавких металів можна шляхом механічної або хімічної обробки.

Мета винаходу - підвищення пластичності молібдену і вольфраму та їх сплавів і зменшення браку виготовлених деталей.

Поставлена мета досягається тим, що молібден і вольфрам попередньо рафінують за допомогою способу ДЮГРОС (Патент України № 14792 А, С22F1/18, від 18.02.1997 року), а потім їх поверхню насичують молібденом і вольфрамом відповідно.

Для проведення рафінування і наступного дифузійного насичення використовували листовий прокат молібдену марки МЧ (ТУ 48-42-66-71) і вольфраму ВА (ТУ 48-19-108-74), із якого виготовляли зразки розміром 30x20x0,2 мм.

Рафінування тугоплавких металів проводять у вакуумі ($p=1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) із використанням контейнерів заповнених порошковою сумішшю при такому співвідношенні компонентів (мас.%): титан - 40, магній - 20, хром - 25, церій-лантанова лігатура - 10, розріджувач - решта. Температура відпалу не перевищувала 0,4Тр. (де Тр. - температура рекристалізації тугоплавкого металу). Рафінування проводять у циклічному температурному режимі, при якому кількість циклів не перевищує 4, а експозиція складає чотири години.

Поверхнєве насичення тугоплавких металів молібденом і вольфрамом здійснюють таким чином. Молібденування (вольфрамуювання) тугоплавких металів проводять в порошковому середовищі при такому співвідношенні компонентів, мас.%: молібден (вольфрам) - 60-80, фтористий натрій - 3-5, розріджувач - решта.

Компоненти порошкової суміші виконують такі функції. Молібден (вольфрам) є молібденуючий (вольфрамуючий) агент. Фтористий натрій виконує роль активатора процесу. Розріджувач (оксид алюмінію) запобігає спіканню компонентів суміші і прип'яканню її до поверхні металів.

Порошок молібдену (ТУ 48-42-66-71) і вольфраму (ТУ 48-19-106-74) використовують зернистістю 100-120 мкм. Фтористий натрій NaF (ГОСТ 4463-66) і оксид алюмінію Al_2O_3 марки ГОО (ГОСТ 6912-74) застосовують зернистістю до 40 мкм. При початковому використанні порошкової суміші всі компоненти змішують між собою з метою одержання однорідної маси. Насичення проводять в спеціальних контейнерах, які виготовлені із жаростійких сплавів. Перед проведенням насичення контейнер упакували в такій послідовності.

На дно контейнера насипали однорідну молібденуючу (вольфрамуючу) суміш товщиною 20 ± 5 мм, а потім вертикально встановлювали зразки молібдену (вольфраму), віддалі між якими становила 5-7 мм, а до стінок контейнера 15 ± 5 мм. Встановлені зразки повністю засипали сумішшю із одночасним її ущільненням, причому товщина ша-

ру суміші над верхнім краєм зразків повинна бути не менше 30 ± 5 мм. Після проведених операцій контейнер поміщали у вакуумну піч ($p=1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) і нагрівали при молібденуванні до $900^\circ C$, а вольфрамуюванні до $800^\circ C$. Процес тривав одну годину.

Під час рафінування тугоплавких металів, домішки проникнення, що знаходяться по границях зерен, дифундують із глибини металу на поверхню, де вони адсорбуються хімічноактивними компонентами порошкової суміші.

В процесі молібденування (вольфрамуювання) в контейнері відбувається взаємодія фториду натрію з дифузантом, внаслідок чого утворюється фторид молібдену (вольфраму), який забезпечує перенесення насичуючого компонента до поверхні тугоплавкого металу. Крім цього, насичення відбувається за рахунок безпосереднього компонента джерела дифузії (Mo, W) з поверхнею листового металу. Спільна дія двох механізмів сприяє заліковуванню поверхневих дефектів, які є в тугоплавких металах.

Після закінчення процесів рафінування та насичення контейнер охолоджується разом із піччю до $20 \pm 5^\circ C$, а потім його розпаковували і відокремлювали на ситі порошкові суміші від оброблених зразків. Суміш зберігають в герметичній тарі з метою запобігання контакту із парами води.

Зразки тугоплавких металів після дифузійного насичення мають рівномірний світло-сірий колір і металографічним аналізом макродефектів в поверхневих шарах молібдену і вольфраму не виявлені. В результаті рафінування та молібденування (вольфрамуювання) пластичність металів значно зростає порівняно з необробленими. Показником пластичності є число перегинів. Відповідно до стандарту (ГОСТ 13813-68) за один перегин приймають згин зразка на 90° і повертання його у початкове положення. Згин зразків проводять в обидві сторони в спеціальному пристрої. Зменшення вмісту молібдену (вольфраму) і фтористого натрію нижче вказаних інгредієнтів погіршує пластичність, а підвищення їх вмісту приводить до налипання порошоків до поверхні металів і погіршення їх чистоти, а також до надмірної витрати порошоків.

Для оцінки ефективності використання даного способу під час виготовлення тонкостінних виробів із оброблених зразків тугоплавких металів розміром 30x20x0,2 мм шляхом екструзії виготовляли стаканчики і лодочки з відношенням висоти до діаметру 3:1 і довжини до висоти 5:2 відповідно. Вироби бракували за такими дефектами: рвані краї, глибокі риски по зовнішній поверхні, тріщини.

Постійну активність суміші для молібденування (вольфрамуювання) підтримують перед кожним її повторним використанням шляхом уведення 2% свіжого порошку молібдену (вольфраму) і 1% фтористого натрію. Постійну активність суміші підтримують протягом 15-20 разового її використання. Використовували такі склади порошкової суміші для молібденування (вольфрамуювання) тугоплавких металів в (мас.%): а) молібден (вольфрам) - 60, фтористий натрій - 3, оксид алюмінію - решта; б) молібден (вольфрам) - 70, фтористий натрій - 4, оксид алюмінію - решта; в) молібден (вольфрам) - 80, фтористий натрій - 5, оксид алюмінію - решта; г) рафінування тугоплавких металів спосо-

бом ДЮГРОС із використанням хімічно активної порошкової суміші такого складу (мас. %): титан - 40, магній - 20, хром - 25, церій-лантанова лігатура - 10, оксид алюмінію - решта - (прототип).

З метою визначення ефективності даного способу використовували в кожному випадку партію з п'яти пластин розміром 30x20x0,2 мм молібдену і вольфраму. Результати випробувань приведені в таблиці.

Таблиця

Метал	Кількість перегинів, шт./брак, %			
	Склад "а"	Склад "б"	Склад "г"	Прототип
Молібден	15/15	17/12	20/10	14/20
Вольфрам	6/20	8/18	10/15	4/30

Одержані результати свідчать, що даний спосіб дозволяє підвищити в 1,5 рази пластичність тугоплавких металів і зменшити в 2 рази кількість браку.

Даний об'єкт має такі переваги порівняно з прототипом: збільшує у два рази кількість придатних до експлуатації виробів і забезпечує багаторазове використання суміші для молібденування та вольфрамування.

Спосіб обробки молібдену і вольфраму та їх сплавів може знайти застосування для обробки фольги, дроту, листового прокату та прутків тугоплавких металів, які використовуються для виготовлення різного роду конструкційних елементів електронних і світлотехнічних пристроїв і виробів спеціального призначення методами механічної обробки.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 35 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
