



УКРАЇНА

(19) UA (11) 14792 (13) A

(31) 6 C 22 F 1/18

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ДЮГРОС РАФІНУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

1

(21) 96010001

(22) 03.01.96

(24) 18.02.97

(46) 30.06.97. Бюл. № 3

(47) 18.02.97

(72) Дзядикевич Юрій Володимирович,
Сміян Олег Дмитрович, Горбатюк Роман
Михайлович(73) Дзядикевич Юрій Володимирович (UA),
Сміян Олег Дмитрович (UA), Горбатюк Ро-
ман Михайлович (UA)(57) 1. Спосіб рафінування тугоплавких ме-
талів і сплавів шляхом відпалу в порошковій
суміші, який в і д р і з н я є т ь с я тим, що

2

рафінування провадять у вакуумі не гірше за
 10^{-3} Па (10^{-5} мм рт.ст.) при температурі, що
не перевищує $0,4 T_p$ (де T_p – температура –
за Кельвіном – рекристалізації тугоплавкого
металу).2. Спосіб ДЮГРОС по п.1, в і д р і з н я
є т ь с я тим, що відпал провадять в контей-
нерах, заповнених хімічно високоактивною
порошковою сумішшю селективної дії.3. Спосіб ДЮГРОС по пп. 1 і 2, в і д р і з
н я є т ь с я тим, що рафінування провадять
у циклічному температурному режимі,
причому кількість термоциклів не
перевищує чотири.

Винахід відноситься до термічної обробки металів і сплавів, насамперед, тугоплавких, і може знайти застосування у виробництві різних конструкційних елементів, які використовуються в електронній, світло- і радіотехнічній промисловості, в ракетній та космічній техніці тощо. Спосіб ДЮГРОС, що пропонується, може застосовуватись для підвищення пластичності всіх тугоплавких металів (вольфраму, молібдену, ніобію, хрому тощо). Нижче, як приклад практичного застосування наводяться лише результати, отримані при термічній обробці найбільш поширених та примхливих тугоплавких металів – вольфраму та молібдену та їх сплавів.

Для виготовлення різних деталей електронних та радіотехнічних пристроїв

(катоди, екрани, траверзи, вводи тощо) використовують листовий прокат, дріт і прутки вольфрамових та молібденових сплавів марок ВА, ВТ-7, ВТ-10, ВТ-15, МЧ, ЦМ-2А, МЛТ та інші. Деталі виготовляють холодним штампуванням і різними видами механічної обробки. В зв'язку з тим, що молібденові і вольфрамові сплави мають шарову структуру і на границях зерен знаходяться шкідливі домішкові елементи (переважно елементи проникнення – кисень, вуглець, азот, водень), то пластичність металів внаслідок цього знижується. В процесі виготовлення деталей спостерігається високий відсоток браку (більше за 60%).

З метою підвищення пластичності тугоплавких металів та зменшення браку в процесі виготовлення різного типу деталей

(19) UA (11) 14792 (13) A

використовують різні види проміжного відпалу, як правило, в інертній атмосфері або у вакуумі (Мальцев М.В. Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов. М., Металлургия, 1974, с. 276–320).

Проте такий спосіб обробки має низку суттєвих недоліків:

1) недостатньо повне виведення з тугоплавких металів домішок проникнення 1, як наслідок, анізотропія механічних властивостей;

2) велика витрата дорогих газів (аргон, гелій) та вибухонебезпечність водню;

3) необхідність використання складного й дорогого устаткування для глибокого очищення газів і одержання високого вакууму.

Відомий відпал тугоплавких металів в порошковій суміші (патент СРСР, № 1809987, кл. С 22 F 1/18 від 18.07.90), яка містить (мас. %): титан – 15–25; алюміній – 1–3, церій – лантанова лігатура – 3–7, фтористий натрій – 0,5–1, розріджувач – решта (прототип). Відпал молибдену і вольфраму проводять в контейнерах, які заповнені згаданою вище порошковою сумішшю. Контейнери герметизуються рідким склом. Процес відпалу відбувається в термічних печах з повітряною атмосферою при $T = 850^{\circ}\text{C}$, тривалість – 20 годин. Із збільшенням товщини оброблюваного металу ($b > 0,8$ мм) тривалість процесу відпалу різко зростає. До того, дуже трудомісткий процес упакування контейнерів, багато матеріалів витрачається на приготування завору.

Суть винаходу. В основу винаходу поставлено задачу зменшення відсотка браку при виготовленні деталей з тугоплавких металів, відновлення до придатного стану забракованих по металу виробів з тугоплавких металів при одночасній економії енергоресурсів та спрощенні технології. Досягається вирішення цієї задачі шляхом використання нового фізичного явища – термічної гри хімічних елементів (Сміян, 1989 р.), завдяки чому були знайдені нові температурні режими вакуумного відпалу з одночасним використанням хімічно активної порошкової суміші ДЮГРОС селективної дії (патент України № 14594А Дзядикевича Ю.В., Горбатюка Р.М., Сміяна О.Д. "Порошкова суміш для відпалу молибдену і вольфраму"). Спосіб ДЮГРОС, що пропонується, забезпечує отримання таких технічних результатів: пластичність тугоплавких металів підвищується (для вольфраму та молибдену – у кілька раз), відсоток браку зменшується (у кілька раз, а подекуди зовсім щезає), металографічна

структура металу після відпалу не змінюється, зерно не росте (тому відпадає потреба у корегуючій термічній обробці металу), температура відпалу зменшується вдвічі, тривалість відпалу зменшується (для дроту вольфраму $\varnothing 0,8$ мм в 5 разів – з 20 (по прототипу) до 4 годин, а при термоциклюванні – до 1,2 години). Завдяки цьому досягається значна економія енергоресурсів, стає можливим відновлення бракованих виробів з тугоплавких металів без їх переплаву у твердій фазі з подальшим їх використанням за призначенням. Це також заощаджує не тільки сировину, метал, але й енергетичні та грошові ресурси.

Нижче подається приклад здійснення поставленої мети на зразках, виготовлених з молибдену та вольфраму. Відпал листового прокату з цих металів проводять у вакуумі в високоактивній рафінуючій суміші в циклічному режимі, при якому температура процесу не перевищує $0,4 T_p$ (T_p – температура рекристалізації тугоплавкого металу). Це – спосіб ДЮГРОС (Дзядикевича Юрія-Горбатюка Романа – Олега Сміяна). Він здійснюється таким чином. Для проведення відпалу використовується листовий прокат молибдену марки МЧ (ТУ 48–42–66–71) та вольфраму ВА (ТУ 48–19–106–74) та порошкова суміш для відпалу молибдену та вольфраму по заявці на винахід Дзядикевича Ю.В., Горбатюка Р.М., Сміяна О.Д. До складу цієї суміші входять гетери селективної дії, які поглинають окремі шкідливі домішки при певних температурах. До суміші додається також речовина-розріджувач, щоб запобігти спіканню основних компонентів суміші та припіканню їх до поверхні металу.

При початковому використанні порошкової суміші ДЮГРОС всі компоненти змішують між собою з метою отримання однорідної маси. Відпал проводять у вакуумній печі ($p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) в спеціальних контейнерах, виготовлених з жаростійких сплавів.

Перед проведенням відпалу контейнер упаковують в такий послідовності.

На дно контейнера насипають однорідну суміш компонентів завтовшки 20 ± 5 мм, потім сторчма вставляють зразки молибдену (вольфраму). Віддаль між ними мусить не перевищувати 5–7 мм, відстань до стінок контейнеру – 15 ± 5 мм. Встановлені зразки повністю засипають сумішшю з одночасним її ущільненням. Товщина шару суміші понад горішнім краєм зразків має

бути не менш, як 30 ± 5 мм. Після проведених операцій контейнер розміщують у вакуумній печі ($p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) та нагрівають до температури, що відповідає $T = 0,4T_p$ (T_p – температура рекристалізації молібдену або вольфраму відповідно). Процес триває 4 години. Після цього піч охолоджують до $50-60^\circ\text{C}$.

Спеціально поставлені досліди показали, що найбільш ефективне рафінування згаданих металів від шкідливих домішок досягається після 3–4 термоциклів.

Після закінчення процесу контейнер охолоджують разом з вакуумною піччю, а потім на ситі відокремлюють порошкову суміш від відпалених зразків. З метою запобігання контакту із парами води суміш зберігають в герметичній тарі.

Зразки тугоплавких металів після відпалу мають рівномірний світлосірий колір. Налипання порошків на металевій поверхні зразків не виявлено.

Попередніми дослідженнями, проведеними авторами заявки, встановлено, що під час нагрівання тугоплавких металів у вакуумі елементи проникнення ведуть себе по різному: одні дифундують на поверхню металу, де концентрація їх зростає, а інші – в глибину металу. Причому дифузія проходить переважно по границям зерен. Під час охолодження йде зворотний процес (Смийн О.Д., Антонов С.О. Механізм обривання химической неоднородности в твердых телах при сварке и напылении. Трестинт ИЭС-90-2. Киев, изд. ИЭС им. Е.О.Патона АН УССР, 1990, 12 с.).

Приймаючи до уваги згаданий ефект, можна припустити, що рафінування тугоплавких металів відбувається по механізму, що наведено нижче.

Під час першого нагрівання контейнера до температури $T = 0,4T_p$ (T_p – температура рекристалізації тугоплавкого металу) переважно кисень дифундує з глибини металу на поверхню, де він адсорбується одним з компонентів запропонованої авторами цієї заявки суміші з порошків селективно діючих гетерів. При охолодженні контейнера на поверхню дифундують вуглець, азот та водень, які поглинаються вже іншими хімічно активними елементами суміші. Процес виведення шкідливих домішок проникнення з тугоплавких металів в твердій фазі по щойно описаному механізму способу ДЮГРОС значно прискорюється при використанні термоциклування. Оптимальна кількість термоциклів, як свідчать досліди, не перевищує чотирьох (здебільше це 3–4).

Для проведення порівняльної характеристики ефективності запропонованого способу ДЮГРОС з існуючим методом обробки металів було проведено відпал зразків молібдену (вольфраму) розміром $30 \times 20 \times 0$, $100 \times 30 \times 1,5$ мм; $200 \times 50 \times 2,0$ мм; $200 \times 50 \times 0,8$ мм в порошкових сумішах різного складу – в межах нової запропонованої авторами цієї заявки суміші з гетерів селективної дії (суміші а,б,в) та суміші – прототипа (суміш "г"):

а) гетери селективної дії в сумі – 73 мас.%, решта – оксид алюмінію (розріджувач);

б) гетери селективної дії, в сумі – 83 мас.%, оксид алюмінію – 17 мас.%;

в) гетери селективної дії, в сумі – 95 мас.%, оксид алюмінію – 5 мас.%;

г) суміш-прототип (мас.%): титан – 25, алюміній – 3, церій – лантанова лігатура – 7, фтористий натрій – 1, оксид алюмінію – решта.

Крім цього проводили відпал партій зразків у вакуумі 10^{-5} мм рт.ст. при 1200°C тривалістю 2 години. Зразки після відпалу мали сірий колір.

В кожному випадку використовувалась партія з 5 зразків кожного металу.

П р и к л а д 1.

З відпалених молібденових зразків розміром $30 \times 20 \times 0,3$ мм виготовляють вироби, які мають форму стаканчика з відношенням висоти до діаметру рівним 3:1. Стаканчики виготовляють шляхом екструзії в сталевих матрицях з використанням сталевих пуансонів у п'ять переходів.

Зразки, які відпалювались у вакуумі (без використання порошкової суміші) перед кожним переходом оксидували у фосфорній кислоті.

Вироби бракують за таких дефектів: рвані краї, глибокі риски по зовнішній поверхні, тріщини.

В результаті проведених випробовувань отримано такий вихід придатних до експлуатації виробів:

Відпал у порошкових сумішах –

а) – 80% придатних виробів;

б) – 90% придатних виробів;

в) – 95% придатних виробів;

г) – 50–55% придатних виробів;

Вакуумний відпал – 40–50% придатних виробів.

Таким чином рафінуючий відпал молібденового прокату по запропонованому способу ДЮГРОС дозволяє принаймні в 2 рази збільшити вихід придатних для експлуатації виробів.

П р и к л а д 2.

З метою виявлення розшарування листового прокату молібденові та вольфрамові зразки розміром 200х50х0,8 мм ріжуть на механічних ножицях. Результати випробувань показують, що кромки зразків металів, які пройшли обробку заявленим способом ДЮГРОС в сумішах "а" – "в" не мають розшарування. Зразки, відпалені по технології прототипу (суміш "г") мають: молібденові – 60% розшарувань, вольфрамові – 100% (тобто повністю розтріскуються). Після вакуумного відпалу виявлено: в молібденових зразках – 80% розшарування; вольфрамові зразки під час різання розкриваються.

Приклад 3.

В молібденових та вольфрамових зразках розміром 100х30х1,5 мм та 200х50х2,0 мм свердлять по 10 наскрізних отворів діаметром 5 мм. Під час свердління зразків, оброблених в послідовності, вказаній у заявленому способі ДЮГРОС, на ділянці виходу свердла розшарувань та тріщин не виявлено. Зразки, які відпалювались по технології прототипа, мають: молібденові – 75–85% розшарувань, вольфрамові – 90%. На всіх зразках, що відпалювались у вакуумі, в місці виходу свердла спостерігались тріщини, які йшли від кромки отвору в різні сторони.

Відпал молібденових та вольфрамових зразків завтовшки 1,5–2 мм за технологією прототипа триває 50–60 годин. Температура процесу – 850°C.

Заявлений спосіб ДЮГРОС рафінування має такі переваги у порівнянні з прототипом: збільшує у 2 рази вихід придатних до експлуатації. При відпалі таких саме зразків з молібдену та вольфраму по заявленому способу ДЮГРОС процес триває: по спрощеній технології – до 25–28 годин, при застосуванні термоциклювання по спеціальній програмі – до 8–10 годин. Температура процесу – 450–500°C.

Таким чином, заявлений спосіб ДЮГРОС рафінування тугоплавких металів має такі переваги у порівнянні з прототипом:

- 15 – збільшує у 2 рази вихід придатних до експлуатації виробів;
- зменшує в 2 рази температуру відпалу;
- зменшує в 1,5–5 разів тривалість обробки металу завтовшки 0,3–2 мм;
- 20 – дозволяє в значній мірі (практично повністю) ліквідувати брак по розшаруванню листового прокату та дроту тощо.

- 25 Спосіб ДЮГРОС-рафінування може знайти застосування для відпалу листового прокату, фольги, прутків тугоплавких металів, які використовуються для виготовлення різного типу конструкційних елементів електронних та світлотехнічних приладів, а також виробів спеціального призначення, наприклад деталей та вузлів літальних апаратів, які використовуються у ракетній та космічній техніці.
- 30
- 35

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М. Куль

Замовлення 4151

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101