

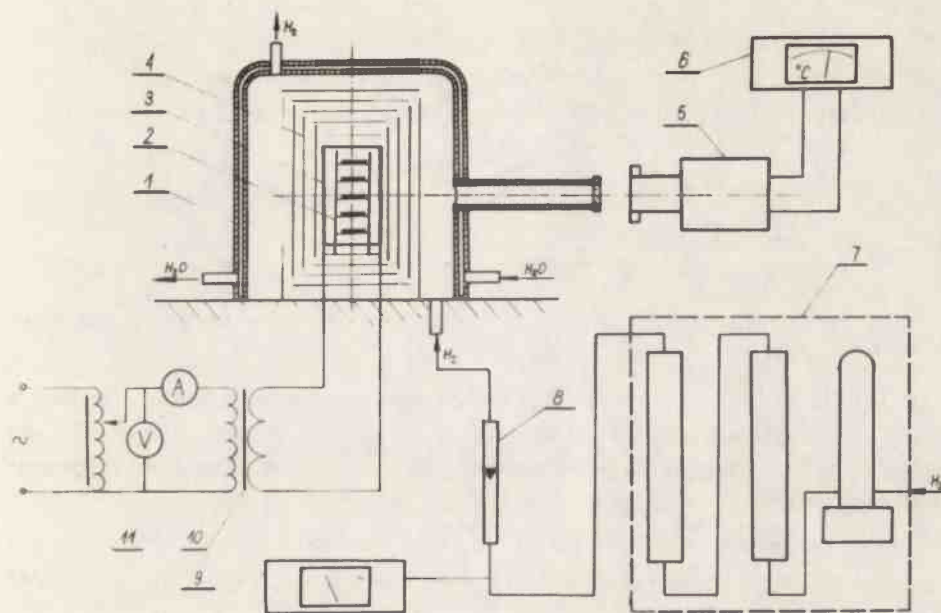
Otrzymywanie porowatych spieków wolframowych i molibdenowych

Porowate materiały metaliczne znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki jako części maszyn i aparatury [1,2] oraz jako półfabrykaty do produkcji materiałów kompozytowych metodą nasycania [3,4]. Te ostatnie znajdują często zastosowanie w charakterze materiałów stykowych, pracujących w trudnych warunkach pod działaniem łuku elektrycznego [5,6].

W celu otrzymania spieków o dużym zakresie porowatości (powyżej 30% obj./ i o równomiernej strukturze stosuje się dodatki środków porotwórczych do proszków metali przed prasowaniem, w postaci różnych związków chemicznych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych /sole amonowe, węglany, chlorki, azotany, naftalen, paraformaldehyd, kwasy tłuszczowe, substancje łatwo rozpuszczalne w kwasach lub proszki metali o wysokiej prężności par [2,7-10]. Lista stosowanych środków porotwórczych obejmuje ponad 100 pozycji. W podwyższonych temperaturach substancje te ulegają dysocjacji termicznej, odparowaniu lub rozpuszczeniu w kwasach, tworząc przy tym pory. Do wad ograniczających ich zastosowanie należą: higroskopijność, powinowactwo chemiczne do proszków wielu metali, zanieczyszczanie materiału i urządzeń, wydzielanie trujących oparów, czy wreszcie konieczność stosowania skomplikowanych lub energochłonnych technologii.

W niniejszym artykule przedstawiono opracowaną przez nas, nową metodę, pozwalającą na otrzymywanie porowatych materiałów metalicznych w szerokim zakresie porowatości. Jest ona oparta na zastosowaniu dodatku tlenku metalu do proszków czystych metali przed prasowaniem, oraz poddaniu wyprasek procesowi redukcji i spiekania w atmosferze redukcyjnej. W przedstawionej pracy metoda ta była zastosowana do otrzymywania porowatego wolframu i molibdenu, które następnie były używane w charakterze trudnotopliwych szkieletów dla materiałów kompozytowych W-Cu i Mo-Cu. Badania technologiczne prowadzone były według przedstawionej poniżej metodyki. Proszki wolframu i trójtlenku wolframu lub molibdenu i trójtlen-

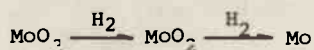
ku molibdenu mieszano w różnych proporcjach do pełnej homogenizacji. Do mieszaniny dodawano niewielką ilość proszku niklu, który spełniał zadanie aktywatora procesu spiekania /niewielki dodatek metali grupy paladalu lub żelaza obniża temperaturę początku spiekania czystych W i Mo do ok. 1300^oK [11,12]]. Czystość wszystkich składników wynosiła min. 99,95%, frakcja proszków - poniżej 3 μm. Mieszanki proszków prasowano na jednostronnej prasie z regulowanym naciskiem na pastylki ø 28 x 4 mm do 60% gęstości teoretycznej. Wypraski poddawano następnie procesowi redukcji i spiekania w atmosferze czystego i suchego wodoru /ok.1 ppm O₂, punkt rosy - 70^oC/. Schemat używanego pieca wodorowego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat pieca wodorowego do redukcji i spiekania: 1 - płaszcz, 2 - stojak z próbkami, 3 - grzałka molibdenowa, 4 - ekrany, 5 - pirometr całkowitego promieniowania, 6 - panel pomiarowy pirometru, 7 - oczyszczalnik wodoru, 8 - rotametr, 9 - miernik zawartości pary wodnej, 10 - transformator, 11 - autotransformator regulacyjny

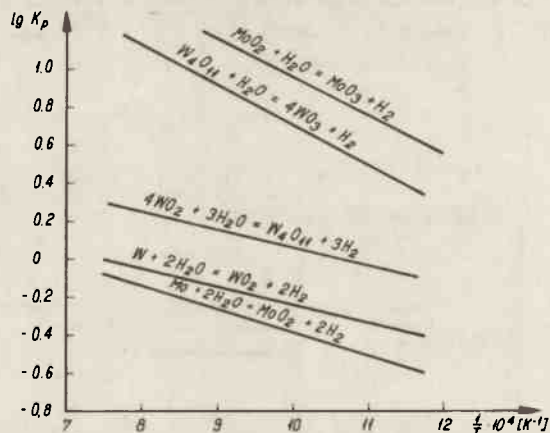
Procesy redukcji tlenków wolframu i molibdenu, ze względu na swe duże znaczenie praktyczne /podstawowa metoda przemysłowa produkcji metali trudnotopliwych/ były przedmiotem licznych badań [13]. Przebiegają one wieloetapowo według schematów:





/2/

Schematy te obejmują tylko główne etapy redukcji, w rzeczywistości bowiem wolfram i molibden tworzą całe ciągi pośrednich, homologicznych tlenków [14]. Na rys. 2 przedstawiono zależności stałych równowagi reakcji redukcji poszczególnych tlenków od temperatury [13].



Rys. 2. Stałe równowagi K_p reakcji redukcji tlenków wolframu i molibdenu wodorem w funkcji temperatury [13]

Opierając się na tych danych, przeprowadzono badania nad redukcją WO_3 i MoO_3 w wypraskach. Stosowano takie przebiegi temperaturowe, aby redukcja mogła zachodzić jedno-, dwu- lub trój etapowo, tak jak to przedstawiono przykładowo na rys. 3 dla WO_3 :

- a/ redukcja jednostopniowa: $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ /3/
 b/ redukcja dwustopniowa: $\text{WO}_3 + \text{H}_2 = \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ /4/
 $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ /5/
 c/ redukcja trójstopniowa: $4\text{WO}_3 + \text{H}_2 = \text{W}_4\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ /6/
 $\text{W}_4\text{O}_{11} + 3\text{H}_2 = 4\text{WO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ /7/
 $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ /8/

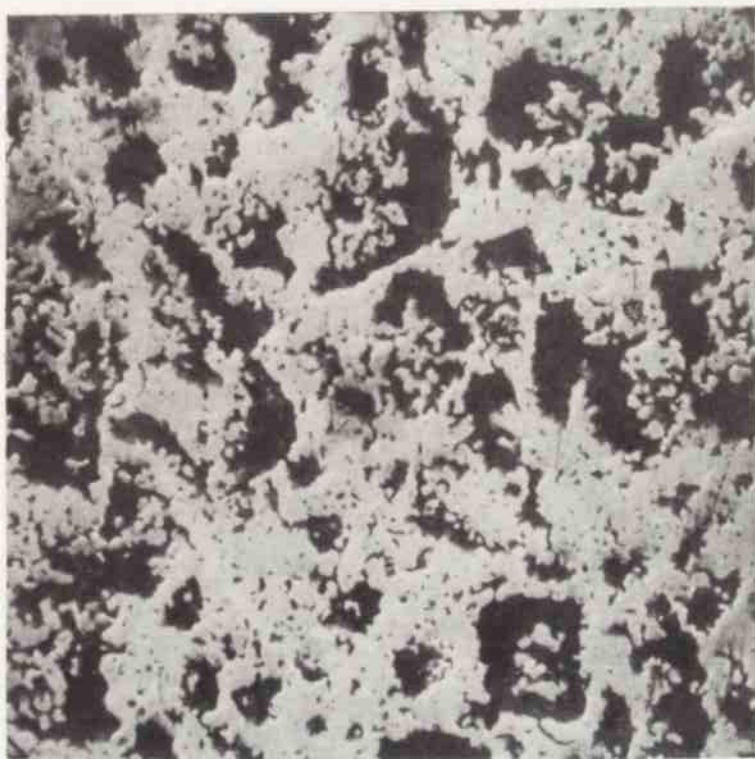
Długości przystanków dobierane były empirycznie, w zależności od zawartości WO_3 w wypraskach. Na odcinku /9/ następowało spiekanie porowatego szkieletu.

Na rys. 4 przedstawiono fotografie struktur porowatego wolframu po redukcji jedno- /a/ i wieloetapowej /b/. W celu uniknięcia deformacji struktury podczas przygotowywania szlifów metalograficznych, porowate szkielety nasycono miedzią. W zależności od typu redukcji kształt i wielkość porów zmieniały się - pory wytworzone w procesie redukcji wielo-

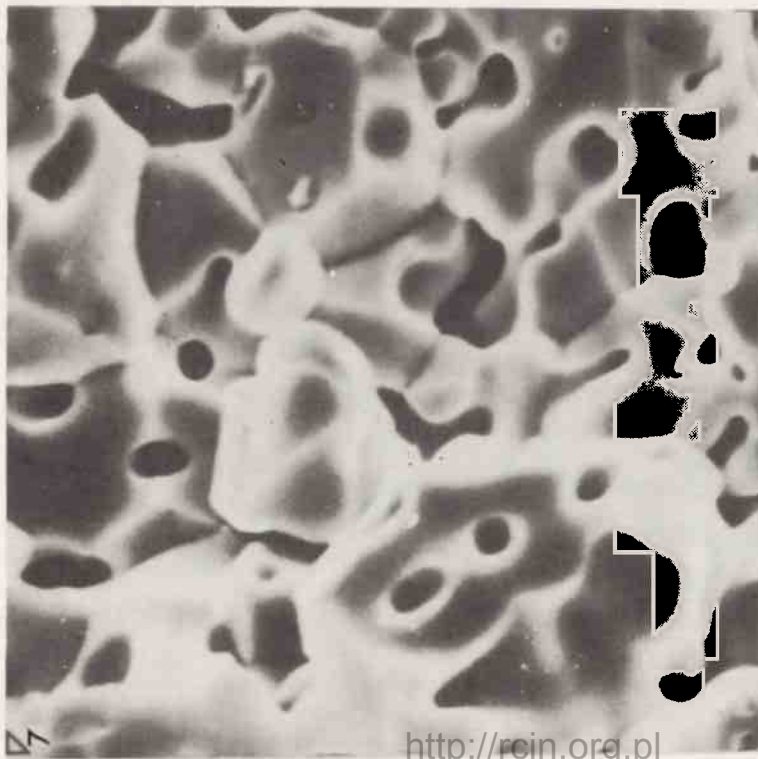
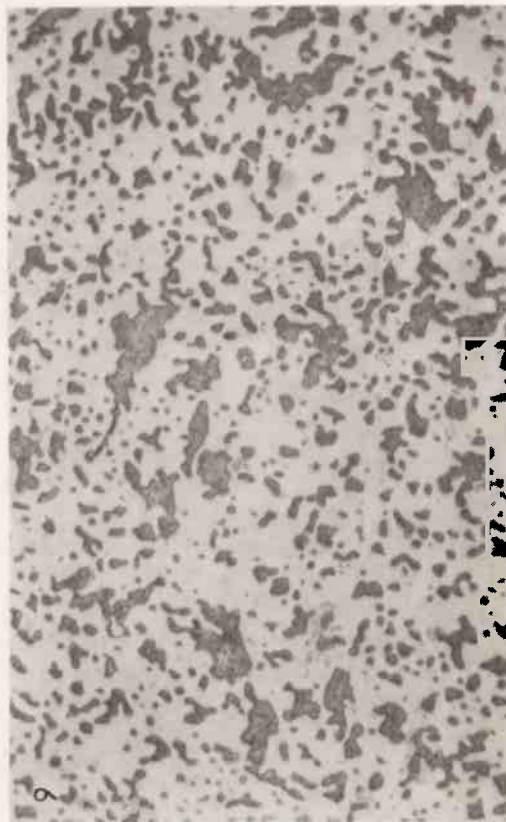
a



b



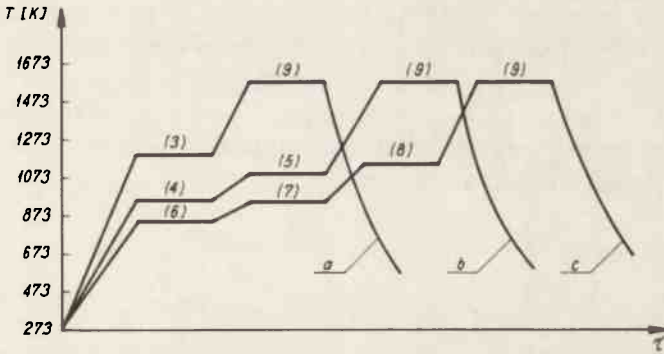
Rys. 4. Struktura spieczonego porowatego wolframu nasyconego miedzią
a - po redukcji jednostopniowej, b - wielostopniowej, pow. 420x



<http://rcin.org.pl>

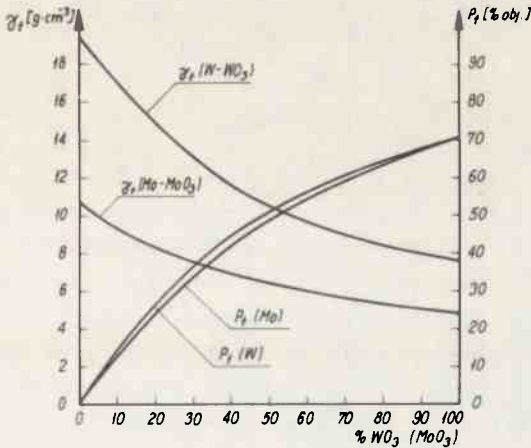
- Rys. 7. Mikrostruktura porowatego, spieczonego wolframu, otrzymanego za pomocą opisanej metody /scanningowy mikroskop elektronowy/, pow. 6000x
- Rys. 8. Struktura materiału kompozytowego W-stop Cu /szkielec otrzymany opisaną metodą/, pow. 200x
- Rys. 9. Struktura kompozytu /Mo-W/ - Cu otrzymanego poprzez trójstopniową redukcję i spiekanie wypraski MoWO₃, oraz nasycenie ciekłą miedzią, pow. 250x

stopniowej były mniejsze i posiadały charakterystyczną, rozgałęzioną formę. Rodzaj redukcji nie wpływał przy tym praktycznie na całkowitą porowatość materiału.



Rys. 3. Stosowane cykle temperaturowe redukcji i spiekania wyprasek z mieszaniny W-WO₃: a - z redukcją jednostopniową, b - z redukcją dwustopniową, c - z redukcją trójstopniową /szczegółowe objaśnienia w tekście/

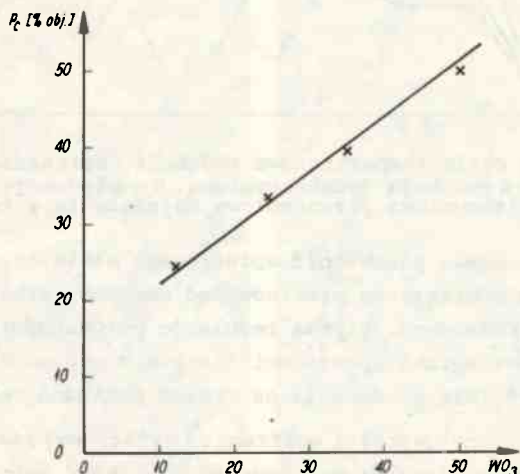
Ustalono, iż końcowa porowatość spieczonego szkieletu zależy od ilości tlenków metalu w mieszance proszków, od warunków prasowania i parametrów spiekania końcowego. Płynną regulację porowatości materiału można osiągnąć poprzez zmianę zawartości tlenków w wypraskach, jak to przedstawiono na rys. 5. Dla porównania na rys. 6 pokazano eksperymentalnie otrzymaną zależność porowatości wolframu od wyjściowej zawartości WO₃. Krzywe teoretyczna i doświadczalna mają podobny charakter, odchylenia należy przypisać procesom prasowania i spiekania. Na rys. 7 przedstawiono typową



Rys. 5. Porowatość teoretyczna wolframu i molibdenu P_t /bez uwzględnienia porowatości wypraski i skurczu po spiekaniu/ i gęstość teoretyczna γ_t wypraski w zależności od zawartości WO₃ i MoO₃

mikrostrukturę porowatego wolframowego szkieletu, otrzymaną przy pomocy scanningowego mikroskopu elektronowego /powiększenie 6000 X/.

Porowate szkielety wolframowe po nasyceniu stopem miedzi były zastosowane w charakterze materiału stykowego w stycznikach próżniowych, przeznaczonych do sterowania silników elektrycznych. Inny typ materiału, "mieszany" kompozyt /Mo-W/Cu, otrzymany poprzez redukcję i spiekanie mieszaniny Mo-WO₃, a następnie nasycony miedzią, zastosowany będzie do specjalnych celów konstrukcyjnych. Struktury tych materiałów przedstawiono na rysunkach 8 i 9.



Rys. 6. Porowatość całkowita wolframu ρ_p w funkcji początkowej zawartości WO₃ /otrzymana eksperymentalnie: gęstość wypraski 60% gęstości teoretycznej, temp. spiekania 1523°K, czas spiekania 120 min./

Przeprowadzone badania laboratoryjne i technologiczne pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- za pomocą przedstawionej metody można otrzymać porowaty, spieczony wolfram lub molibden w przedziale porowatości do 60% obj.,
- można sterować porowatością i strukturą materiału przy pomocy zmiany składu mieszaniny proszków oraz warunków prasowania, redukcji i spiekania,
- w procesie redukcji front reakcji przesuwa się równomiernie w głąb materiału, co nie powoduje powstawania defektów struktury, jak to często bywa w przypadku zastosowania innych środków porotwórczych, rozkładających się równocześnie w całej objętości,
- zredukowany świeżo metal posiada wysoką aktywność powierzchniową, co ułatwia i polepsza spiekanie,
- produktami reakcji redukcji są czysty metal i gaz /para wodna/, nie

ma więc zanieczyszczenia materiału obcymi domieszkami,
- porowaty wolfram i molibden otrzymane prezentowaną metodą posiadają dobre własności mechaniczne i są dobrze nasycalne miedzią, srebrem i ich stopami; z tych względów możliwe jest ich stosowanie w kompozytach przeznaczonych do pracy w szczególnie ciężkich warunkach /dysze raketowe, elementy stykowe dla styczników próżniowych, wyłączników wysokonapięciowych i in./.

LITERATURA

1. Tracey V.: Int. J. Powd. Met. a. Powd. Technol. Nr 1, 1976, 25.
2. Rutkowski W.: "Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien", PWN Warszawa 1977.
3. Pat. RFN Nr 2014639.
4. Stolarz S.: Planseeberichte Pulvermet. 22, 1974, 188.
5. Scheiner K.: Z. Werkstofftechnik 6, 1975, 217.
6. Gessinger G.H., Melton K.N.: Powder Met. Int. 9, 1977, 67.
7. Pat. Holandii Nr 156332
8. Pat. Belgii Nr 727692.
9. Solonin S., Tschernyschew L.: Porosk. Met. nr 10, 1975, 31.
10. Pat. Japonii nr 51-33044.
11. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: J.Less-Common Met. 27, 1972, 129.
12. "Powder Metallurgy" /ed. Leszynski/ Interscience Publ. 1961.
13. Stolarz S., Rutkowski W.: "Wolfram i molibden" PWT Warszawa 1961.
14. Mrowec S.: Arch. Hutn. 23, 1978, 361.