https://doi.org/10.62753/ctp.2004.03.0.1

Zbigniew Ludyński[1]
Orbit Sp. z o.o., ul. Heymana 37, 04-183 Warszawa

Janusz J. Bucki[2]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

KOMPOZYTY WOLFRAMOWE

Scharakteryzowano właściwości fizyczne i zakres zastosowań kompozytów wolframowych. Opisano kolejne operacje procesu technologicznego z wyjaśnieniem zjawisk w nich zachodzących. Przeprowadzono badania strukturalne oraz badania właściwości fizycznych stopu o składzie chemicznym 90W-7Ni-3Fe. Wnioski z prac zawierają program badań mających na celu podwyższenie właściwości, zmodyfikowanie technologii oraz rozszerzenie zakresu zastosowań kompozytów wolframowych.

Słowa kluczowe: kompozyty wolframowe, stopy ciężkie, wytwarzanie, właściwości fizyczne, zastosowania

TUNGSTEN COMPOSITES

Tungsten composites (often called also tungsten heavy alloys) structure consists of high strength tungsten particles in ductile matrix. The density is in range 17.0÷18.6 g/cm^2 (due to high 88÷98% tungsten content). As-sintered strength 750÷÷950 MPa (with 10÷30% elongation) can be increased by work hardening up to 1300÷1500 MPa. High purity powders of particle size in range of few μm (FSSS) are used in tungsten composites production process shown in Figure 1. The key part of the production process is occurring below tungsten melting temperature liquid phase sintering, involving a number of diffusion driven phenomena. The process conditions are presented schematically in Figure 2. Typical as-sintered structure for 90W-7Ni-3Fe composite, consisting of spheroidal tungsten grains in the 55Ni-23Fe-22W matrix is shown in Figure 3a. High mechanical properties (ultimate strength 960 MPa, yield stress 680 MPa, hardness 27 HRC) could be further improved by work hardening. It has been shown that tungsten composites (as opposite to pure tungsten) can be processed by cold deformation. Details are given for cold rolling of 25x25x2 mm sample plates after 20 and 40% reduction. The microstructures after rolling are shown in Figures 3b and 3c. Changes of microstructure quantitative parameters measured on parallel and perpendicular sections are presented in Table 1. Samples after rolling have been annealed in nitrogen at 500÷750°C. The results of tensile and hardness tests are summarized in Table 2. Tensile properties increase (while elongation quickly decreases) with increasing reduction ratio. Annealing leads to further increase of tensile properties and hardness. The highest ultimate strength of over 1500 MPa (over 60% increase in comparison to as-sintered material) has been received for 40% reduction and annealing at 500÷620°C. Conclusions cover propositions of further studies for improvement of alloys properties and modification of technology, as well as extension of application area for tungsten composites.

Key words: tungsten composite, heavy alloys, production, physical properties, applications

WPROWADZENIE

Grupę materiałów zwanych potocznie wolframowymi stopami ciężkimi pod względem struktury należy zaliczyć do kompozytów. Głównym składnikiem tych materiałów jest wolfram, a pozostałymi składnikami takie metale, jak: nikiel, żelazo, miedz, kobalt i inne. W typowych kompozytach z tej grupy zawartość wolframu wynosi 88÷98% wag. W ich strukturze występują ciężkie i wytrzymałe ziarna wolframowe i wysokociągliwa faza wiążąca. Duża zawartość wolframu wpływa na ich bardzo wysoką gęstość 17,0÷18,6 g/cm^2. Obecność fazy wiążącej powoduje, że materiały te mają dobrą udarność oraz możliwe jest ich kształtowanie metodami obróbki plastycznej i mechanicznej. Wytrzymałość doraźna kompozytów wolframowych, w zależności od składu chemicznego, waha się w granicach 750÷950 MPa, przy wydłużeniu 10÷30%, a po przeróbce plastycznej wytrzymałość wzrasta do 1300÷1500 MPa. Oprócz wysokiej gęstości, wytrzymałości, twardości
i udarności materiały te cechuje zdolność do tłumienia drgań, odporność na korozję oraz zadowalające przewodnictwo cieplne i elektryczne.

Dzięki swoim właściwościom wolframowe stopy ciężkie znalazły liczne zastosowania. Materiały zawierające w swoim składzie miedź, niemagnetyczne, stosowane są na balanse do zegarków czy żyroskopów, elementy tłumiące drgania, osłony radiacyjne i zbiorniki materiałów promieniotwórczych. Ponieważ stopy ciężkie zachowują swoje właściwości w wysokich temperaturach, mogą z nich być wykonywane styki elektryczne pracujące przy dużych obciążeniach prądowych, elek-

[1, 2] dr inż.

trody do drążenia elektroiskrowego i spawania oraz matryce do wyciskania i odlewania metali.

Kompozyty wolframowe są wykorzystywane do produkcji sprzętu sportowego, takiego jak np.: końcówki kijów golfowych, kule dla miotaczy, ciężarki dla wędkarzy, pociski dla myśliwych oraz lotki do rzucania (darts).

Osobną, bardzo znaczącą dziedziną zastosowań wolframowych stopów ciężkich są nowoczesne rdzenie do całej gamy pocisków zastępujące ze względów ekologicznych rdzenie ze zubożonego uranu.

Z uwagi na zakwalifikowanie ołowiu do grupy materiałów ekstremalnie szkodliwych dla zdrowia i podpisanie przez Polskę układu o jego niestosowaniu po 2005 roku znaczenie kompozytów wolframowych z pewnością znacznie wzrośnie w najbliższym czasie.

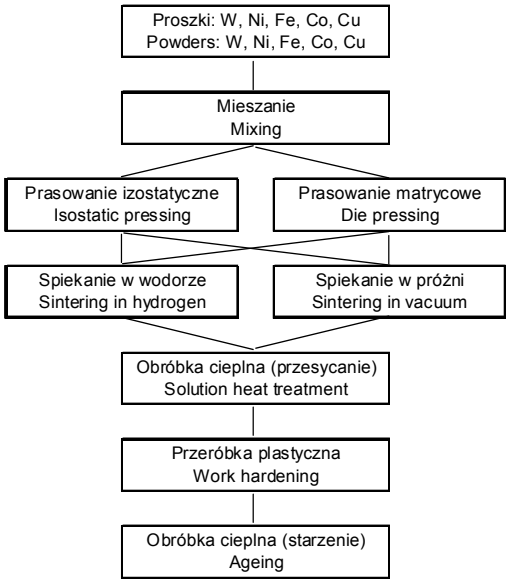
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiałami wsadowymi do produkcji kompozytów wolframowych są:

1. Proszek wolframowy o czystości 99,9%, o średniej wielkości ziaren 2÷3 μm (FSSS)
2. Proszek niklu karbonylkowego o czystości 99,5%, o średniej wielkości ziaren poniżej 5 μm (FSSS)
3. Proszek żelaza karbonylkowego o czystości 99,5%, o średniej wielkości ziaren poniżej 7 μm (FSSS)

Schemat procesu technologicznego został przedstawiony na rysunku 1.

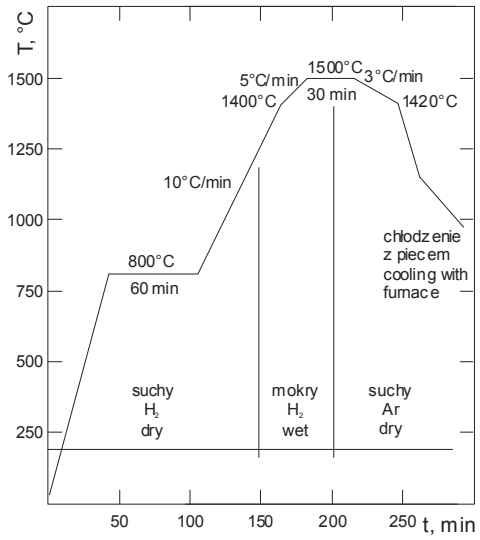
Odpowiednio przygotowaną naważkę proszków mieszano w mieszalniku bębnowym w ciągu 24 godz. Następnie mieszankę zagęszczano izostatycznie przy ciśnieniu 200 MPa.



Rys. 1. Schemat procesu technologicznego
Fig. 1. Schematic presentation of processing route

Kolejną, najważniejszą operacją w procesie wytwarzania stopów ciężkich jest spiekanie z udziałem fazy ciekłej. Proces spiekania z udziałem fazy ciekłej można podzielić na kilka etapów. Utworzeniu się fazy ciekłej, w wyniku topienia się niklu i żelaza, towarzyszy szybkie zagęszczanie spowodowane działaniem sił kapilarnych wywieranych przez zwilżającą ciecz na ziarna wolframowe. Jednocześnie ciecz może penetrować pomiędzy granice ziaren polikrystalicznych i rozbijać je na pojedyncze kryształy. Na tym etapie ma również miejsce spiekanie w stanie stałym, koagulacja, ślizganie się ziaren i dyfuzyjne ujednoradnianie układu. W wyniku procesu zagęszczania maleje ogólna porowatość, rośnie jednak średnia wielkość porów. W kolejnym etapie dominują procesy związane z dyfuzją i rozpuszczalnością. Małe ziarna wolframowe rozpuszczają się w fazie ciekłej, a równocześnie wolfram z fazy ciekłej wydziela się na dużych ziarnach wolframowych (proces Ostwalda). W wyniku dyfuzji materiał jest również transportowany z małych ziaren do dużych. W rezultacie w układzie rosną duże ziarna, zmniejsza się ich ogólna liczba oraz odległości pomiędzy nimi. Zmniejszanie dyspersji struktury odbywa się również w wyniku zjawiska koalescencji.

W tym etapie obserwuje się także powstawanie stabilnych połączeń pomiędzy ziarnami w formie szyjek. Tworzony jest zatem szkielet z fazy stałej, który co prawda utrudnia szybkie spiekanie, ale pomimo tego procesy rozpuszczanie-wydzielanie są kontynuowane, powodując wzrost ziaren, zmiany w ich kształcie oraz eliminację porów.



Rys. 2. Schemat procesu spiekania wolframowych spieków ciężkich
Fig. 2. Schematic presentation of tungsten heavy alloy sintering process

Opisany skomplikowany proces spiekania wolframowych stopów ciężkich przedstawiono na rysunku 2. Spiekanie wstępne, którego celem jest usunięcie warstewek tlenkowych z powierzchni ziaren proszków, przeprowadzano w temperaturze 800°C, w atmosferze su-

chego wodoru (pkt. rosy –60°C). Temperatura właściwego spiekania wynosiła 1500°C, a proces prowadzono w atmosferze wilgotnego wodoru, co zapobiega tworzeniu się w ewentualnie pozostałych porach pary wodnej. W końcowym etapie spiekania i chłodzenia zmieniano atmosferę na argonową w celu ograniczenia ilości wodoru w materiale.

Po procesie spiekania materiał poddawano próżniowej obróbce cieplnej w temperaturze 1150°C. Celem tego procesu jest usunięcie resztek wodoru z materiału, rozpuszczenie powstających faz międzymetalicznych Ni-W i Fe-W oraz dyfuzja zanieczyszczeń zgromadzonych na granicy ziaren wolframowych do fazy wiążącej. Obraz przykładowej struktury wolframowego stopu ciężkiego przedstawiono na rysunku 3a.

Kompozyt o średnim składzie chemicznym 90% W, 7% Ni i 3% Fe, składający się z ziaren wolframowych o kształcie zbliżonym do kulistego, o średniej wielkości ok. 20 μm, rozpuszczonych w osnowie o składzie 55Ni--23Fe-22W, charakteryzował się następującymi właściwościami:

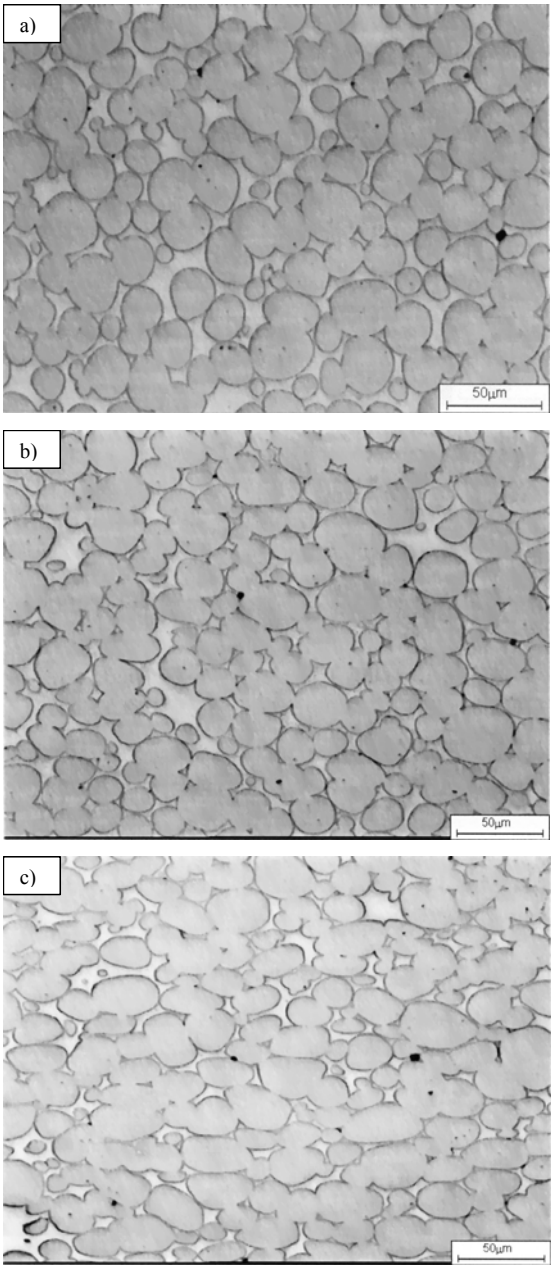
– wytrzymałość na rozciąganie 960 MPa
– granica plastyczności 680 MPa
– wydłużenie 27%
– udarność 120 J/cm^2
– twardość 27 HRC

W celu podwyższenia właściwości wytrzymałościowych, co jest szczególnie ważne dla zastosowań militarnych, pręty z wolframowych stopów ciężkich poddaje się przeróbce plastycznej. W wyniku badań przeprowadzonych na plastometrze skrętnym nieoczekiwanie okazało się, że materiał ten, w przeciwieństwie do czystego wolframu, znacznie lepiej jest przerabiać „na zimno".

W wolframowych stopach ciężkich występują znaczne różnice w twardości poszczególnych składników, ziarna wolframowe wykazują mikrotwardość ok. 400HV 0,05, natomiast faza wiążąca ok. 300HV 0,05.

Aby materiał taki mógł być odkształcany plastycznie, muszą być spełnione dwa warunki: twarda faza musi być odkształcalna, a faza wiążąca musi być zdolna do przeniesienia naprężeń hydrostatycznych wymaganych do odkształcenia bez pęknięć fazy twardej. Istotą każdego procesu odkształcania jest zmiana kształtu bryły materiału. W omawianym przypadku chodziło jednak nie o zmianę kształtu, lecz o zmianę właściwości i struktury.

Przeprowadzono próby przeróbki plastycznej metodami wyciskania hydrostatycznego, kucia rotacyjnego, kucia na młotkarce dźwigniowej oraz walcowania. Omówiony zostanie przykładowo proces przeróbki plastycznej stopów ciężkich metodą walcowania. Z prętów spieczonych i obrobionych cieplnie wycięto próbki w postaci płytek o wymiarach 25x25x2 mm, które następnie przeszlifowano. Proces walcowania przeprowadzono na walcarce czterowalcowej. Próbki walcowano do grubości odpowiadającej redukcji 20 i 40%. Mikrostrukturę materiału w stanie wyjściowym i po odkształceniu z redukcjami 20 i 40% przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Mikrostruktura materiału po spiekaniu (a) oraz po odkształceniu z redukcją 20 (b) i 40% (c)

Fig. 3. Microstructure of sintered (a) and deformed samples after reduction of 20 (b) and 40% (c)

Z tak otrzymanych materiałów wycinano płaskie próbki wytrzymałościowe. Część odkształconych próbek wyżarzano w temperaturach 500, 620 i 750°C w atmosferze azotu.

Na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono badania mikrostruktury oraz badania właściwości mechanicznych:

– twardości metodą Rockwella,
– wytrzymałości na rozciąganie,
– granicy plastyczności,

– wydłużenia.

Sumaryczne wyniki z analizy obrazu mikrostruktury przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. **Wyniki pomiarów średniej średnicy równoważnej ziaren wolframowych d_2 i ich współczynnika wydłużenia d_{max}/d_2**

TABLE 1. **Results of tungsten grains equivalent diameter d_2 and elongation factor d_{max}/d_2**

Próbka/Sample	d_2, μm	d_{max}/d_2
po spiekaniu as sintered	19,8 +/– 0,2	1,18
20%, pł. walcowania rolling plane	20,0 +/–0,7	1,20
20%, pł. poprzeczna transverse plane	17,3 +/–0,4	1,21
40%, pł. walcowania rolling plane	22,1 +/–0,4	1,29
40%, pł. poprzeczna transverse plane	16,6 +/–0,1	1,34

Zbiorcze wyniki badań właściwości mechanicznych w statycznej próbie rozciągania próbek poddanych różnym zabiegom obróbki plastycznej i cieplnej przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. **Wyniki badań mechanicznych próbek walcowanych i wyżarzanych**

TABLE 2. **Mechanical properties of rolled and annealed samples**

Redukcja reduction %	Temp. °C	R_m MPa	$R_{0,2}$ MPa	A_x	HRC
–	–	962	679	26	27
20	–	1228	1104	7	40
	500	1367	1310	8	42
	620	1366	1296	5,5	43
	750	1308	1256	6	43
40	-	1397	1313	4,5	43
	500	1565	1531	4,7	46
	620	1559	1515	3,5	47
	750	1330	1243	5,5	43

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania przeprowadzone za pomocą mikroskopii świetlnej połączonej z metalografią ilościową wykazały, że materiał po spiekaniu i obróbce cieplnej charakteryzuje się ziarnami wolframowymi o średniej wielkości 20 μm. Ziarna mają kształt zbliżony do kulistego. Po walcowaniu ziarna wolframowe zmieniają swój kształt i przyjmują postać elipsoid. Ich wymiary w płaszczyźnie walcowania zwiększają się do 22,1 μm (dla redukcji 40%), natomiast w płaszczyźnie poprzecznej ulegają zmniejszeniu do 16,6 μm. Równocześnie wzrastają wartości współczynników wydłużenia ziaren w obu płaszczyznach. Z przeprowadzonych prób rozciągania wynika, że wartości wytrzymałościowe stopu zwiększają się wraz ze wzrostem stopnia odkształcenia plastycznego, jakiemu poddano materiał. Wzrost ten odbywa się kosztem silnego spadku właściwości plastycznych (wydłużenia). Późniejsza dodatkowa obróbka ciepl- na powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie, granicę plastyczności i twardości stopu. Największe zmiany właściwości przypadają w zakresie temperatur 500÷ ÷620°C, wówczas wytrzymałość wzrasta o ok. 150 MPa. Maksymalną wytrzymałość na rozciąganie R_m ponad 1500 MPa uzyskuje się po odkształceniu 40% i późniejszym wyżarzaniu w temperaturze 500÷620°C. Odpowiada to wzrostowi wytrzymałości o ponad 60% w stosunku do materiału wyjściowego. W przypadku materiału odkształconego z redukcją 40% i wyżarzonego w temperaturze 750°C następuje spadek wytrzymałości do wartości niższych od uzyskiwanych bezpośrednio po walcowaniu.

Twardość stopów ciężkich w wyniku odkształcenia plastycznego znacznie wzrasta (z 27 do 40÷43 HRC). Obróbka cieplna odkształconego materiału powoduje dalszy wzrost twardości nawet do 47 HRC dla redukcji 40% i temperatury wyżarzania 620°C.

Jak wynika z powyższych badań, kompozyty wolframowe można poddawać przeróbce plastycznej „na zimno", przez co uzyskuje się znaczne podwyższenie właściwości wytrzymałościowych i twardości.

Zastanawiający jest dodatkowy wzrost właściwości wytrzymałościowych na skutek obróbki cieplnej. Informacje literaturowe sugerują, że w wyniku obróbki cieplnej następują wydzielenia wolframu w fazie wiążącej, które powodują jej utwardzanie. Potwierdzenie tego wymaga prowadzenie uciążliwych i kosztownych badań mikrostruktury oraz nanotwardości.

WNIOSKI

Kilkuletnie badania technologii wytwarzania kompozytów wolframowych pozwoliły na opracowanie złożonego procesu produkcyjnego, a w szczególności:

– przebadanie i wytypowanie odpowiedniej jakości materiałów wejściowych,
– ustalenie sposobu mieszania i zagęszczania mieszanek,
– przebadanie warunków i parametrów procesu spiekania wysokotemperaturowego i obróbki cieplnej,
– rozpoznanie i wykonanie badań różnego typu przeróbek plastycznych kompozytów wolframowych oraz końcowej obróbki cieplnej.

Szeroko zakrojone badania przeprowadzono na kilku składach chemicznych kompozytów wolframowych i uzyskano powtarzalne, zgodne z wymaganiami właściwości fizyczne. Należy dodać, że w Instytucie Mechani-

ki i Konstrukcji Politechniki Warszawskiej skompletowano pełne wyposażenie produkcyjne i badawczo-kontrolne do wytwarzania kompozytów wolframowych w ilościach tonowych.

Dalsze badania będą się koncentrowały na:

- optymalizacji procesu wytwarzania stopów przez wprowadzenie nowych dodatków stopowych (Re, Co, Hf, Ti), pokrywanie ziaren wolframowych składnikami stopowymi oraz granulowanie mieszanek proszków,
- opracowaniu technologii MIM (metal injection molding) dla wykonywania drobnych części o bardzo skomplikowanym kształcie,
- opracowaniu programu badań dynamicznych stopów ciężkich,
- opracowaniu technologii materiałów kompozytowych zawierających wolfram, jako zamienników szkodliwego ołowiu.

LITERATURA

[1] Ludyński Z., Nowak W., Spieki ciężkie, technologia i właściwości, Metalurgia Proszków 1995, 3/4, 24-28.

[2] Rabin B.H., Bose A., German R.M., Characteristic of Liquid Phase Sintering Tungsten Heavy Alloys, Int. J. of Powder Metallurgy 1989, 25, 1, 1989, 21-27.

[3] German R.M., Sintering Temperature Effect on Tungsten Heavy Alloys, Int. J. of Powder Metallurgy 1988, 24, 2, 115-121.

[4] Patent PL 171823 - Sposób wytwarzania spieków ciężkich.

[5] Ludyński Z., Kajzer S., Kozik R., Nowak W., Badania plastometryczne wolframowych stopów ciężkich, Konf. Plastyczność Materiałów, Ustroń, 25-29.09.1996.

[6] Fortuna E., Ludyński Z., Kurzydłowski K.J., Mikrostruktura wolframowych stopów ciężkich w kontekście ich udarności, Rudy i Metale Niezależne 1998, 12, 721-728.

[7] Ludyński Z., Bucki J.J., Jelenkowski J. - Impact Behavior of Heavy Alloys, Proc. Conf. Deformation and Fracture in Structural PM Materials, High Tatras, 13-16.10.1996.

[8] Ludyński Z., Bucki J.J., Kozłowski M., Mazur A., Study of Hydrostatic Extrusion of Heavy Alloys, 14 Int. Plansee Seminar, Reutte, 12-16.05.1997.

[9] Ludyński Z., Bucki J.J., Fracture Toughness of Tungsten Heavy Alloys, Congress Powder Metallurgy, Granada, 18-22.10.1998.

[10] Ludyński Z., Bucki J.J., Deformation of Heavy Alloys, Konf. Deformation and Fracture in Structural PM Materials, Piestiany, 19-22.09.1999.

[11] Fortuna E., Ludyński Z., Sikorski K., Kurzydłowski K., Studies of the Crelation between the Microstructure and Toughness of Tungsten Alloys, 5 Int. Conf. on Tungsten and Refractory Metals, Annapolis, 09.2000.

[12] Ludyński Z., Fortuna E., Sikorski K., Kurzydłowski K., Microstructural Studies of Highly Deformed Tungsten Heavy Alloys, Konf. Deformation and Fructure PM Materials, Stara Lesna, 13-16.09.2002.

[13] Fortuna E., Mikrostruktura a właściwości wolframowych stopów ciężkich, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2002.

Recenzent
Jerzy Sobczak