

Винахід відноситься до важких сплавів на основі вольфраму, зокрема до важких сплавів для виготовлення деталей захисту від рентгенівського і гамма-випромінювання і важких сплавів для виготовлення деталей коліматорів рентгенівського і гамма-випромінювання, а також способам виготовлення цих сплавів.

Відомий спечений сплав на основі вольфраму що має високу гущину і міцність, патент Сполучених Штатів Америки 4960563 «Heavy tungsten-nickel-iron alloys with very high mechanical characteristics», цей сплав має високу гущину, міцність і високий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання. Однак цей сплав має відносно низьку корозійну стійкість і високу температуру спікання і, як наслідок, високу енергоємність і собівартість його виготовлення.

Відомий спечений сплав на основі вольфраму, що застосовується, крім всього іншого, для виготовлення захисту від радіації і метод його виготовлення, патент Сполучених Штатів Америки 5821441 «Tough and corrosion-resistant tungsten based sintered alloy and method of preparing the same», який прийнятий за найближчий аналог. Прийнятий за найближчий аналог спечений сплав складається з 80-97% ваги вольфраму, залишку на основі легкоплавкої матриці системи Ni-Co-Fe, і неминучих домішок. Легкоплавка матриця у свою чергу містить у своєму складі, від 2 до 60 мас. % Co, від 0 до 5 мас. % Fe, інше Ni. Відповідно до опису найближчого аналога цей склад сплавів дозволяє одержувати вироби, що мають підвищену пластичність, корозійну стійкість та гущину.

Однак порівняльні іспити цих сплавів (табл.1, 2) показують недостатню їхню корозійну стійкість.

Задачею винаходу є створення спеченого сплаву на основі вольфраму.

Запропонований спечений сплав на основі системи W-Fe-Ni-P має такий склад, мас. %:

Вольфрам	90,25-92,92;
Нікель	4,48-6,16;
Залізо	1,87-2,57;
Фосфор	0,73-1,01.

Причому, при варіюванні складу шихти в рамках заявленого діапазону концентрацій компонентів, для складових легкоплавкої її частини, їхнє співвідношення в масових частках повинне бути таким: 1Ni:0,417Fe:0,164P.

Запропонований спечений сплав на основі вольфраму має підвищену корозійну стійкість за рахунок наявності в складі легкоплавкої матриці цих сплавів корозійностійких фосфористих сполук нікелю і заліза. Це підтверджують порівняльні іспити цих сплавів (табл.1, 2).

Відомий спосіб виготовлення спеченого сплаву на основі вольфраму, патент Сполучених Штатів Америки 4960563 «Heavy tungsten-nickel-iron alloys with very high mechanical characteristics». Однак цей спосіб передбачає високу температуру спікання і, як наслідок, високу енергоємність і собівартість процесу.

Відомий спосіб виготовлення спеченого сплаву на основі вольфраму, патент Сполучених Штатів Америки 5821441 «Tough and corrosion-resistant tungsten based sintered alloy and method of preparing the same», який прийнятий за найближчий аналог. Описаний у найближчому аналогу спосіб виготовлення сплаву полягає в тому, що вихідні порошки змішуються, пресуються під тиском 100-400 МПа, і потім спікаються у відновлювальному газовому середовищі, при температурі, що вище на 10...80°C температури плавлення систем Ni-Co чи Ni-Co-Fe для обраних співвідношень компонентів.

Описаний спосіб одержання цих сплавів має відносно високу енергоємність виробництва через високу температуру спікання.

Крім того, у найближчому аналогу температура спікання вибирається на 10...80°C вище температури плавлення потрібної системи Ni-Co-Fe, з якої складається легкоплавка матриця спеченого сплаву, без врахування впливу в процесі плавлення вольфрамової основи. При цьому передбачається, що рідка фаза складається тільки з компонентів легкоплавкої матриці, що при даних температурах спікання є не цілком коректним. У заявленому діапазоні температур відбувається активна дифузія елементів матриці, особливо нікелю, у тверді частки вольфраму і часткове розчинення вольфраму в рідкій матриці, що змінює склад і кількість рідкої фази. Це явище, у кінцевому рахунку, приводить до утворення залишкової пористості при кристалізації рідкої фази або до появи усадочних раковин, тобто до зниження загальної гущини зразка.

Задачею винаходу є створення способу виготовлення спеченого сплаву на основі вольфраму, нікелю, заліза, та фосфору.

Запропонований спосіб виготовлення спеченого сплаву на основі вольфраму нікелю, заліза, та фосфору полягає у виконанні традиційних операцій порошкової металургії, при яких вихідні порошки металів змішуються в змішувачі, разом з порошком гіпофосфіту амонію, при цьому 80% від усієї кількості порошку вольфраму, що входить до складу шихти, повинний мати дисперсність від 5 до 50 мкм, а інша частина вольфрамового порошку, а також порошки заліза і нікелю - меншу за 5 мкм.

Отриману суміш формують одним з відомих способів: пресуванням чи шлікерним литтям.

При використанні для формування технології пресування, у шихту при змішуванні, вводиться гіпофосфіт амонію в необхідній кількості виходячи з перерахування на фосфор, додатково вводяться відомі в'язучі та пластифікуючі речовини. Готова шихта пресується у формі виробів, при тиску пресування 50...100 МПа. Отримані сирі заготовки виробів піддаються подальшій обробці.

При використанні для формування технології шлікерного лиття, шихта розводиться в дистильованій воді до необхідної консистенції, в отриманий шлікер додаються в'язучі речовини. Кількість гіпофосфіту амонію визначається, виходячи з необхідної кількості в перерахуванні на фосфор. Готовий шлікер розливається у форми і піддається сушінню, після чого отримані сирі заготовки витягаються з форми і піддаються подальшій обробці. При литті в гідрофільні форми, необхідно збільшувати концентрацію гіпофосфіту амонію, з огляду на його втрати при просоченні форми.

Отримані кожним із двох вище приведених способів сирі заготовки піддаються попередньому сушінню наступному рідиннофазному спіканню.

Спікання провадиться у вакуумі 10^{-5} мм рт.ст. або в середовищі осушеного водню. Спікання провадиться в два етапи: - попереднє спікання при температурах 1160K...1180K, остаточне спікання при температурах 1330K...1630K з наступною ізотермічною витримкою при цій температурі протягом до 30хв. Причому, чим більше вольфраму в сплаві, тим вище повинна бути температура остаточного спікання і більше час ізотермічної витримки.

Після попереднього спікання заготовки мають достатню міцність і відносно невисоку твердість і можуть піддаватися механічній розмірній обробці різанням, наприклад свердління, токарській і тому подібній. Після остаточного спікання заготовки здобувають остаточні механічні характеристики і можуть піддаватися шліфуванню і поліруванню.

Введення фосфору до складу сплаву дозволяє знизити температуру утворення рідкої фази системи Fe-Ni-P до 1153K (температура попереднього спікання). Після спікання при цій температурі заготовки мають достатню міцність для того, щоб піддаватися механічній обробці. Крім того, при попереднім спіканні за рахунок сил міжфазного натягу відбувається початкове ущільнення сплаву і відповідно формозміна заготовки, що по своїй величині складає більш 95% від усієї формозміни в процесі повного спікання. Введення фосфору до складу шихти у формі гіпофосфіту амонію дозволяє більш повно видалити залишки вологи і кисню із заготовки, що спікається, при його дисоціації в початковій стадії процесу спікання.

При наступному нагріванні до 1323K (остаточне спікання) відбувається повне плавлення системи Fe-Ni-P. При подальшому нагріванні заготовок відбувається часткове розчинення дрібної фракції вольфраму в системі Fe-Ni-P з утворенням системи W-Fe-Ni-P, одночасно відбувається оплавлення границь часток великої фракції вольфраму і їхня сфероїтизація. При подальшій ізотермічній витримці відбувається дифузія нікелю у твердий вольфрам, а також незначна дифузія заліза. У результаті збільшення частки вольфраму в рідкій фазі вона кристалізується при температурі ізотермічної витримки. Після охолодження заготовки мають незначну усадку, що не перевищує 1...1,5% від лінійних розмірів заготовки до її остаточного спікання.

Запропонований спосіб виготовлення спеченого сплаву на основі вольфраму дозволяє зменшити енергоємність і собівартість виготовлення заготовок, або деталей з цих сплавів, за рахунок зниження температури рідиннофазного спікання, і можливості попередньої розмірної обробки заготовок і деталей після першої стадії спікання.

Винахід ілюструється результатами порівняльних іспитів. Для порівняльних іспитів було виготовлено дев'ять партій зразків по десять зразків у кожній партії. Склад зразків і особливості технологічних режимів їхнього виготовлення приведені в таблиці 1. Партії зразків 1, 2 і 3 (склади 1 і 2) були виготовлені відповідно до складу і режимів технологічного процесу, що описаний в аналогу (патент США 4960563). Партії зразків 4, 5 і 6 (склади 3, 4 і 5) були виготовлені відповідно до складу і режимів технологічного процесу, що описані в найближчому аналогу (патент США 5821441). Партії зразків 7, 8 і 9 (склади 6 і 7) були виготовлені відповідно до складу і режимів технологічного процесу, що заявляється у формулі винаходу до цієї заявки. Зразки являли собою циліндри діаметром 50мм та висотою 20мм.

Усі партії зразків виготовлялися на одному технологічному устаткуванні. Спікання зразків робилося у вакуумній печі СНВ-1.1.5/20, при цьому замірялася тільки витрата електроенергії, що йде на нагрівання.

Іспити на корозійну стійкість робилися за прискореною методикою в кліматичній камері при температурі 358K та відносної вологості 90% протягом 1095 годин (0,125 року). Глибина проникнення корозії (L) визначалася металографічним методом за ГОСТ 1778-70 на травленому шліфі, виготовленому в поперечній площині зразка

при збільшенні 50...100. Корозійна стійкість визначалася за ГОСТ 9.908-85 як час (τ_L) проникнення на задану глибину ($\Delta L = 10^{-3}$ м), рік.

$$\tau_L = \frac{\Delta L}{v_L}$$

де v_L - лінійна швидкість корозії, рівна:

$$v_L = \frac{L}{\tau}$$

L - глибина проникнення корозії за час іспиту, обмірювана на шліфі;

τ - час проведення іспитів (0,125 року).

Залишкова пористість зразків визначалася металографічним методом. Густина зразків визначалася методом гідростатичного зважування. Лінійний коефіцієнт ослаблення рентгенівського і гамма-випромінювання визначався для енергій 0,1MeB, 0,662MeB і 1,25MeB експериментальним методом, для енергій 3MeB - розрахунковим методом.

Результати, усереднені по десятиох зразках у кожній партії, зведені в таблиці 2.

Таблиця 1

Склад зразків і параметри технологічних процесів при їхньому виробництві

Склад №	Партія №	Склад зразків, мас. %					Температура спікання, K		Особливості технологічного процесу
		W	Co	Ni	Fe	P	Попереднього	Остаточного	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	93	-	5,52	1,48	-	-	1760	Пресування при тиску 100...400МПа.
	2	93	-	5,52	1,48	-	-	1760	Пресування при тиску 100...400МПа. Ізотермічна витримка при температурі 1760K, 300 хвилин
2	3	90	-	7,89	2,11	-	-	1760	Пресування при тиску 100...400МПа. Ізотермічна витримка при температурі 1760K, 300 хвилин
3	4	97	1,8	0,3	0,9	-	-	1870	Пресування при тиску 100...400МПа.

									Ізотермічна витримка при температурі 1870K, 300 хвилин
4	5	90	0,2	8,8	1,0	-	-	1790	Пресування при тиску 100...400МПа. Ізотермічна витримка при температурі 1790K, 300 хвилин
5	6	80	10	10	-	-	-	1790	Пресування при тиску 100...400МПа. Ізотермічна витримка при температурі 1790 K, 300 хвилин
6	7	92,92	-	4,48	1,87	0,73	1160	1630	Пресування при тиску 50...100МПа.
	8	92,92	-	4,48	1,87	0,73	1160	1630	Пресування при тиску 50...100МПа. Ізотермічна витримка при температурі 1630K, 30 хвилин
7	9	90,25	-	6,16	2,57	1,01	1160	1330	Пресування при тиску 50...100МПа.

Таблиця 2

Характеристики зразків

Склад №	Партія №	Характеристики зразків							Енерговитрати на спікання 1кг матеріалу, КВт* годин
		Залишкова пористість, %	Густина кг/м ³	Корозійна стійкість τ ₁ , рік	Коефіцієнт ослаблення См ⁻¹ . Для енергій випромінювання, МеВ				
					0,1	0,662	1,250	3,0	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	5,64	17,50	0,2	72,80	1,68	0,97	0,71	2,64
	2	1,5	18,27	1,33	76,0	1,74	1,02	0,74	20,2
2	3	0,13	18,27	2,4	73,81	1,74	1,02	0,74	20,2
3	4	13,44	16,47	0,6	71,15	1,62	0,92	0,67	21,5
4	5	0,34	18,23	5,3	73,65	1,74	1,02	0,73	20,5
5	6	-	17,25	7,5	62,62	1,62	0,96	0,69	20,5
6	7	2,9	18,02	20,7	74,78	1,79	1,00	0,73	4,28
	8	0,5	18,48	32,8	76,69	1,83	1,03	0,75	5,0
7	9	-	18,27	78,5	73,81	1,74	1,02	0,74	3,74

Як видно з таблиці 2, зразки з партій 7, 8 і 9, що виготовлені відповідно до складу і способу, що заявляється, мають практично однакові з найближчим аналогом гушину і коефіцієнти поглинання рентгенівського і гамма-випромінювання, але значно більшу корозійну стійкість і меншу енергоємність виготовлення.