УДК 669.15.27:539.4.01

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛЬФРАМОВОЙ ПРОВОЛОКИ

Ю.В. Мильман, Н.П. Захарова, Р.К. Иващенко

Украина, Институт проблем материаловедения НАН Украины,
E-mail: milman@materials.kiev.ua

Вольфрамовая проволока, используемая в лампах накаливания, должна сочетать высокотемпературную прочность и низкотемпературную пластичность, что достигается за счет легирования К и формирования специального структурного состояния в процессе ТМО. Выполнен комплекс структурных исследований и механических испытаний на разных стадиях получения W-проволоки. Показано, что оптимальные механические свойства имеет проволока со стапельной структурой, в которой зерна и субзерна вытянуты вдоль оси проволоки, но неравноосность зерен не превышает 4, а их границы не очень гладкие. Микротвердость не должна превышать 5-6 ГПа.

Для выбора оптимальных режимов деформации и отжига использованы современные представления физики прочности тугоплавких металлов (теория хладноломкости, физическая природа расслоения, эволюция структуры в процессе пластической деформации, теория рекристаллизации дисперсно-упрочненных систем и др.).

1. Введение

Вольфрамовая проволока работает в лампах накаливания при температуре около 2600°С. Для того, чтобы обеспечить высокотемпературную прочность (сопротивление ползучести), проволока должна сохранять при этой температуре сравнительно мелкозернистую стапельную структуру. Если в результате рекристаллизации размер зерна оказывается порядка диаметра проволоки и формируется так называемая бамбуковая структура, то ползучесть резко ускоряется вследствие проскальзывания по границам зерен и срок службы проволоки резко снижается. Известно, что К практически не растворим в W, а температура его кипения составляет 760°С и поэтому добавки К (50-100 ppm) приводят к формированию пузырьков, наполненных К. Эти пузырьки, находясь на межкристаллитных границах, задерживают их перемещение и таким образом резко повышают температуру интенсивного протекания рекристаллизации [1-5]. В связи с этим процесс получения проволоки должен обеспечить формирование мелкокристаллической структуры, стабилизированной дисперсными пузырьками калия. Эти пузырьки должны быть равномерно распределены по объему проволоки. Вторая проблема, которая должна быть решена при получении вольфрамовой проволоки - это снижение температуры хладноломкости T_x ниже комнатной температуры для того, чтобы обеспечить возможность навивки проволоки в спираль и возможность проведения других технологических операций.

Снижение T_x достигается формированием мелкозернистой и ячеистой дислокационной структуры в процессе термопластической обработки. При этом появляется склонность проволоки к расслоению.

Целью настоящей работы является применение современных представлений о влиянии термомеханической обработки на структуру и свойства тугоплавких металлов [6-10] для описания оптимального структурного состояния и режимов ТМО вольфрамовой проволоки.

2. Материал и методика исследования

В работе исследовали вольфрамовую проволоку марки ВА (0,006K, 0,006Si, 0,004Al, 0,005Fe, 0,03Mo), полученную по стандартной технологии. Путем спекания вольфрамового порошка получали штабик сечением 14x14 мм^2 с пористостью 12%, который подвергали ротационной ковке до ∅ 2,75 мм с последующим волочением. Температура деформации снижалась от 1400^{0}C до 1300^{0}C при ковке и от 1100^{0}C до 650^{0}C при волочении. На опытной партии проводили дополнительные отжиги 1500^{0}C 30 мин. на прутках ∅5,7 мм и проволоке ∅1,7 мм, а также дополнительные отжиги при более низких температурах на проволоке меньших диаметров.

Структуру и механизм разрушения изучали с помощью металлографического и сканирующего электронного микроскопов, а также методом электронной микроскопии тонких фольг. Механические свойства проволоки исследовали при испытании на растяжение проволочных образцов и испытаниях на изгиб в широком диапазоне температур по трехточечной схеме. Микротвердость измеряли на продольных шлифах на приборе ПМТ-3. Методом Оже-электронной спектроскопии поверхности разрушения проводили изучение распределения примесей на поверхности. Анализируемую поверхность получали разрушением образца «in situ» в камере Оже-спектрометра.

3. Экспериментальные результаты

Зависимость поперечного размера зерна (ширины волокна d) от степени деформации $e = \ell n\, L/L_0$, приведена на рис.1. При стандартной технологии деформации ширина волокна монотонно снижается, однако, как будет показано ниже, вытяжка каждого зерна происходит более медленно, чем вытяжка деформируемого прутка или проволоки. При введении дополнительных отжигов при 1500^{0}C, 30 мин. на ∅ 5,7 мм и 1,7 мм и 1200^{0}C, 15 мин. на ∅0,5 мм значение d возрастает, а при дальнейшей деформации вновь снижается. Следует отметить, что каждое волокно, регистрируемое с помощью исследования излома на сканирующем электронном микроскопе, является не однородным, а содержит в себе, в свою очередь, вытянутые дислокационные ячейки, которые выявляются методом просвечивающей электронной микроскопии.

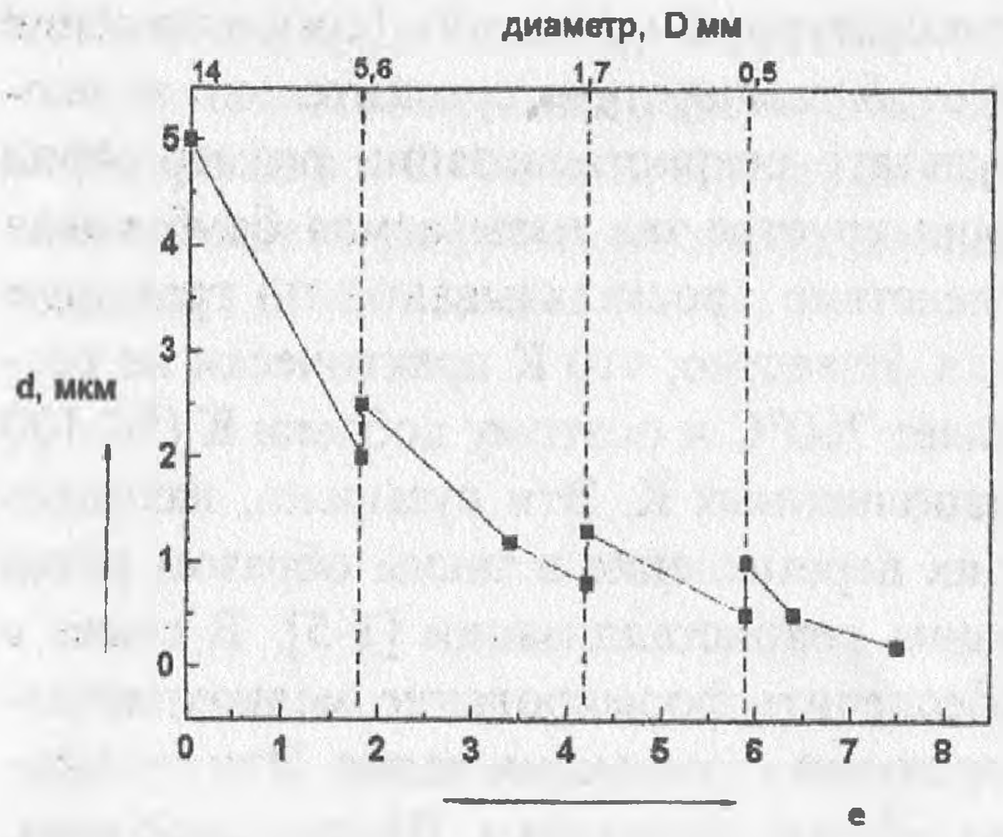


Рис.1. Зависимость поперечного размера зерна d в прутках и проволоке от общей степени деформации $e = \ell n\, L/L_0$. На диаметрах ∅ 5,7 мм, 1,7 мм и 0,5 мм значения d приведены до и после отжига.

В деформированном прутке диаметром D = 8 мм ширина волокна составляет примерно 5 мкм, тогда как ширина дислокационной ячейки 0,5 мкм.

Спеченный штабик содержит два типа пор: крупные поры размером около 1мкм и мелкие поры размером около 0,1мкм. В процессе деформации штабика и промежуточных отжигов крупные поры исчезают, а мелкие поры остаются на всех стадиях передела. Они хорошо выявляются при интеркристаллитном характере разрушения (рис.2). Мелкие поры являются следствием наличия в сплаве К, тогда как более крупные поры являются обычными для спеченного вольфрама.

Увеличение степени деформации при стандартной технологии приводит к монотонному росту микротвердости (рис.3). При этом величина твердости может достигать 7-8 ГПа. В то же время указанные выше дополнительные отжиги вызывают снижение микротвердости и при дальнейшей деформации величина микротвердости на проволоке малых диаметров остается значительно ниже, чем при стандартной технологии.



Рис.2. Структура поверхности разрушения вольфрамового прутка ∅ 7,5 мм. Видны мелкие поры. x3750.

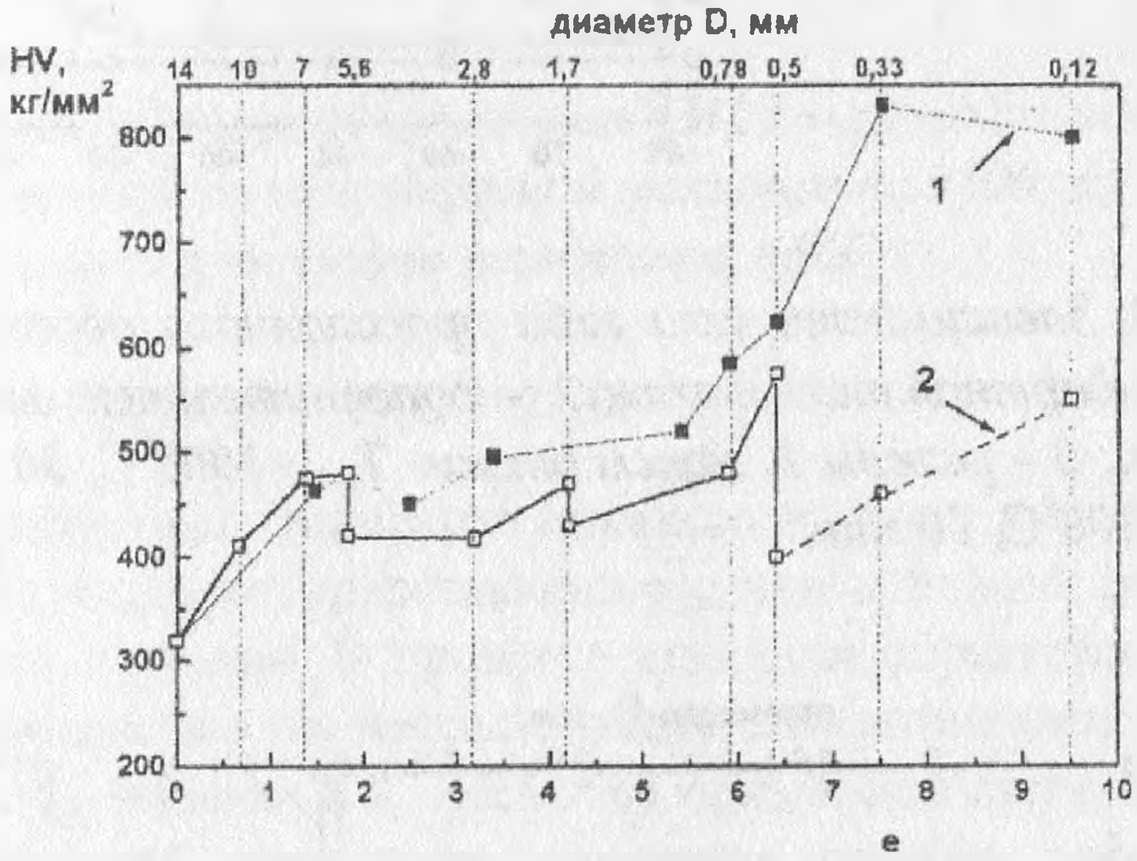


Рис. 3. Влияние общей степени деформации при ковке и волочении на микротвердость вольфрамового прутка и проволоки: 1 – стандартная технология; 2 – дополнительный отжиг проведен на ∅ 5,7мм и на ∅ 1,7мм, $T_{отж}$ 1500°С, 30 мин; на ∅ 0,5мм, $T_{отж}$ 1200°С, 15 мин.

Число гибов с перегибом до разрушения N также оказывается увеличенным после указанных промежуточных отжигов. Так, на диаметре проволоки 0,5 мм при стандартной технологии N=5-10, тогда как после дополнительных отжигов на ∅5,7 и на ∅1,2 значение N=15-20. Указанный дополнительный промежуточный отжиг приводит одновременно к росту низкотемпературной пластичности и снижению температуры хладноломкости T_x для проволоки ∅0,5 мм. В то же время отжиг проволоки даже при более низкой температуре (1000 и 1200°С) без последующей деформации волочением приводит к снижению низкотемпературной пластичности и росту температуры хладноломкости T_x (рис.4).

В Оже-спектрах, полученных от изломов, четко наблюдали пики калия и кислорода. Интенсивность пиков К и O_2 была исследована отдельно для транскристаллитного и интеркристаллитного изломов. Из рис.5 видно, что влияние деформации на интенсивность пиков К и O_2 на поверхностях интеркристаллитного разрушения различно. Если отношение интенсивностей Оже-пиков кислорода и вольфрама I_O / I_W практически не зависит от степени деформации, то отношение I_K / I_W резко уменьшается (более

чем на порядок) при снижении диаметра проволоки до ∅1,2 мм. Это свидетельствует о сегрегации К на интеркристаллитных поверхностях. Высокая концентрация К на интеркристаллитной поверхности излома сочетается с очень малой толщиной сегрегации К (рис.6). Толщина сегрегационного слоя К на поверхности составляет несколько межатомных слоев.

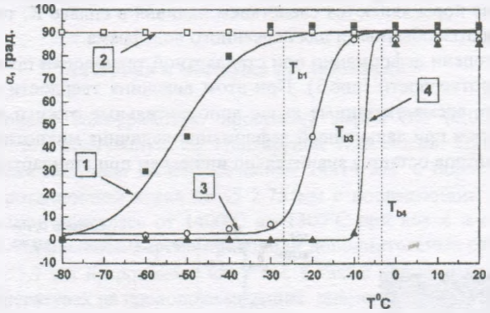


Рис. 4. Зависимость угла гиба проволочного образца от температуры испытания: 1–стандартная технология; 2 – дополнительные отжиги на ∅ 5,6 и 1,7, $T_{отж}$= 1500°С, 30 мин.; 3 – режим 1, затем отжиг $T_{отж}$=1000°С, 30 мин.; 4 – режим 1, затем отжиг $T_{отж}$= 1200°С, 30 мин.

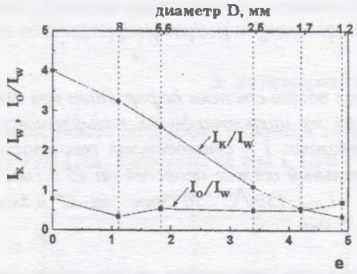


Рис.5. Относительная интенсивность Оже-спектров калия и кислорода для прутков и проволоки различного диаметра при интеркристаллитном разрушении.

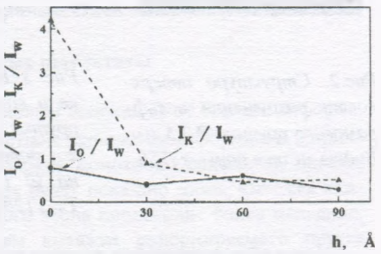
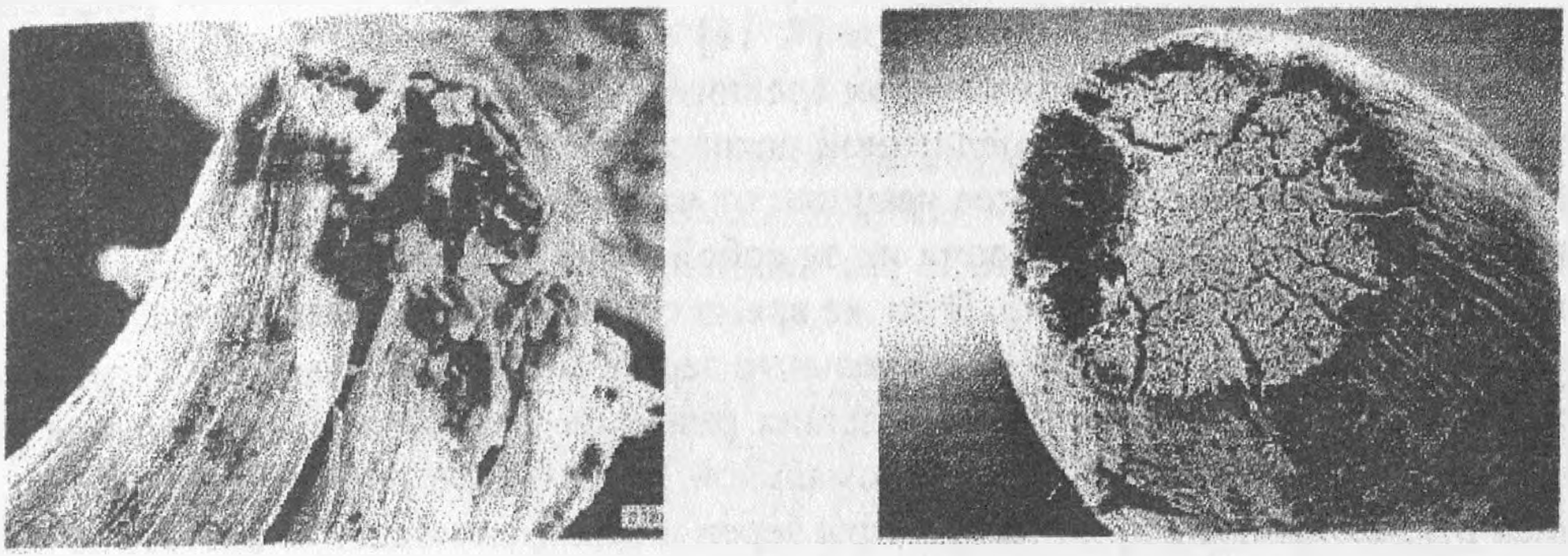


Рис. 6. Зависимость интенсивности Оже- спектров К и О от толщины стравливаемого слоя на интеркристаллитном изломе W штабика.

Проволока малых диаметров, полученная по стандартной технологии, обладала большой склонностью к расслоению. При испытании на растяжение проволоки ∅120 мкм, образцы разрушались без образования шейки с очень интенсивным расслоением и без признаков пластической деформации отдельных волокон (рис.7, а). В то же время проволока, прошедшая дополнительные промежуточные отжиги, разрушалась с образованием «шейки» (рис.7, б). Расслоение в шейке также наблюдалось, однако каждое из

отслоившихся волокон разрушалось с микропластической деформацией, образуя свою микрошейку и ямочный рельеф разрушения типичный для вязкого типа излома.



а) *б)*

Рис. 7. Поверхность разрушения вольфрамовой проволоки ∅120 мкм после испытания на растяжение: а) образец, полученный по стандартной технологии, х500; б) образец, полученный с дополнительными промежуточными отжигами, х660.

3. Обсуждение результатов

Исследование структуры спеченных штабиков показало наличие ячеистой дислокационной структуры, что соответствует представлению о значительной роли дислокационного течения в процессе спекания. В процессе спекания образуется два ансамбля пор. Крупные поры залечиваются в процессе последующей ротационной ковки, тогда как мелкие поры, связанные с наличием К, остаются при любой степени деформации. При получении вольфрамовой проволоки суммарная степень деформации очень велика. Коэффициент вытяжки при получении проволоки ∅120 мкм достигает 13600 и при этом формируется вытянутая волоконная структура. Ширина волокна составляет десятые микрон, а длина его, вероятно, оказывается порядка мм. Снижение размера зерна (длины плоскости скольжения) приводит к уменьшению температуры хладноломкости T_x. Однако снижение T_x возможно только если не проявляется склонность к расслоению. Расслоение W-проволоки рассмотрено в рамках общих теоретических представлений о физической природе этого явления [8]. Показано, что пластическая деформация должна сопровождаться отжигом, уменьшающим энергию границ (и субграниц), что уменьшает склонность к расслоению.

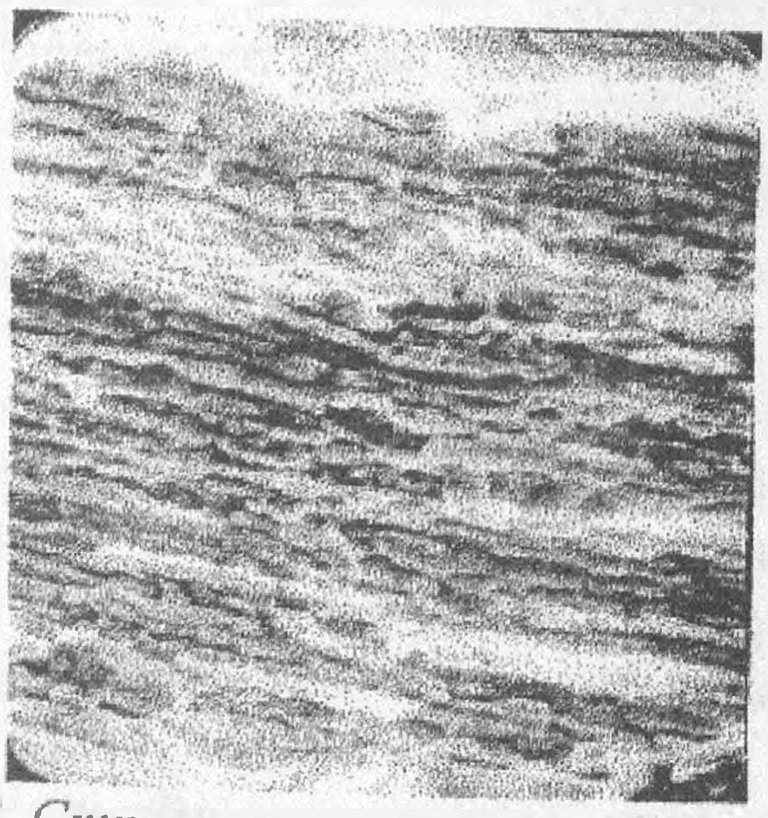


Рис.8. Структура проволоки ∅ 1,7 мм (сформирована оптимальная структура). Дополнительный отжиг при на ∅5,7 мм и на ∅1,7 мм , 1500^{0}С, 30 мин. х2300.

Установлено, что склонность к расслоению W-проволоки может контролироваться величиной ее микротвердости, которая не должна превышать HV = 5-6 ГПа. Оптимальная структура W-проволоки после деформации и отжига приведена на рис. 8. Стапельная структура зерен при этом сохранилась, однако видно, что неравноосность зерен после такого отжига резко снизилась

и оказывается примерно равной 4. Границы между волокнами оказываются волнистыми, а не плоскими как после волочения, что затрудняет развитие трещины расслоя.

Процессы рекристаллизации в W-проволоке, в которой границы зерен и субзерен закреплены К-пузырьками, были рассмотрены в соответствии с теорией рекристаллизации дисперсно-упрочненных сплавов [7, 11]. В таких сплавах целесообразно различать медленную рекристаллизацию при сравнительно невысоких температурах и быструю при более высоких. При медленной рекристаллизации движущая сила рекристаллизации недостаточна для отрыва границы от частицы и граница может перемещаться только вместе с частицами, волоча их за собой. При быстрой рекристаллизации одна из границ отрывается от частиц. В то же время остальные границы еще заблокированы частицами второй фазы, поэтому отдельные зерна, в которых границы оторвались от дисперсных частиц, вырастают до больших размеров за короткое время. Такая рекристаллизация носит также название аномальной. При отжиге должна происходить медленная рекристаллизация, когда границы зерен и субзерен медленно растут, не отрываясь от К-пузырьков, а волоча их за собой. Такой отжиг позволяет снять внутренние напряжения и снизить неравноосность зерен. При этом границы между волокнами перестают быть ровными, размер зерен (ширина волокон) несколько возрастает и уменьшается склонность к расслоению. Ни в коем случае при отжиге не должна происходить быстрая рекристаллизация, когда часть границ отрывается от К-пузырьков и наблюдается аномальная рекристаллизация с быстрым ростом отдельных зерен. Переход к быстрой рекристаллизации определяется отношением радиуса поры к размеру зерна r/R и разнозернистостью зерен. Для задержки быстрой рекристаллизации в процессе работы проволоки в лампе накаливания необходимо снижать разнозернистость и уменьшать отношение r/R. Естественно, что недопустимой является бамбуковая структура, когда размер зерна приближается к диаметру проволоки..

Проведенный расчет, подтвержденный экспериментом, показывает, что оптимальной температурой отжига является температура $T \approx 1500^{\circ}C$, при которой происходит медленная рекристаллизация и формируется оптимальная структура, приведенная на рис. 8.

Существенно, что эта температура намного превышает температуру рекристаллизации W той же чистоты, но не содержащего К-пузырьков ($\sim 1100^{\circ}C$).

Распределение К в объеме W-проволоки, размер К-пузырьков и их рост в процессе отжига оказывают существенное влияние на структуру и свойства. Так как К сегрегирует на интеркристаллитных поверхностях, то распределение К оказывается напрямую связанным с размером зерна и субзерна. Сегрегация К в интеркристаллитных поверхностях снижается при увеличении общей площади границ (снижении размера зерна). При этом снижается и размер К-пор, возникающих при высокотемпературном отжиге.

В работе рассмотрены представления о холодной, теплой и горячей деформации тугоплавких металлов [8]. Основная часть деформации при производстве W-проволоки проводится в нижней, а не в верхней оптимальной части температурного интервала теплой деформации, что обусловлено рядом факторов, в частности, стойкостью инструмента. Именно поэтому для получения оптимальной структуры необходимы промежуточные отжиги.

Таким образом, технология получения W-проволоки, включающая обычно более 30 операций (спекание, ковка, волочение, отжиги), при которых общая степень истинной деформации достигает 1000% и требуется одновременно обеспечить низкотемпературную пластичность и высокотемпературную прочность, является сложнейшей задачей, в ходе решения которой могут быть проверены и скорректированы многие современные представления физики прочности тугоплавких металлов.

Список литературы

1. Briant C.L., Walter J.L. Potassium Bubble Formation and Voids Growth in Tungsten Rod and Wire // Proceedings of the 12th International Plansee Seminar. Eds.: H.Bildstein and H.Ortner, Metallwerk Plansee, Reutte. Vol.1. RM12. 1989. P.151-170.
2. Horacsek O., Toth C., Goal I., Horacsek K. Relation Between Pore Size Distribution in Sintered Tungsten Ingots and Creep Strength of the Wires // Proceedings of the 12th International Plansee Seminar. Eds.: H.Bildstein and H.Ortner, Metallwerk Plansee, Reutte. Vol.1. RM49. 1989. P.513-521.
3. Briant C.L. The Effect of Thermomechanical Processing on the Microstructure of Tungsten Rod // Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Eds.: H.Bildstein and R.Eck, Metallwerk Plansee, Reutte. Vol.1. RM 42. 1993. P.321-335.
4. Browing P.F., Briant C.L., Knudsen B.A. Dependence of Material Properties on Processing History during Wire Drawing of Commercially Doped Tubgsten Lamp Wire // Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Eds.: H.Bildstein and R.Eck, Metallwerk Plansee, Reutte. Vol.1. RM 43. 1993. P.336-351.
5. Walter J., Lou K. , Vukcevich M. On the Measurement of Potassium and other Impurities in Voids in Sintered Ingots of Doped Tungsten // Proceedings of the 12th International Plansee Seminar. Eds.: H.Bildstein and H.Ortner, Metallwerk Plansee, Reutte. Vol.1. RM48. 1989. P.493-512.
6. Trefilov V.I., Milman Yu.V. Physical Basis of Thermomechanical Treatment of Refractory Metals // Proceedings of the 12th International Plansee Seminar. Eds.: H.Bildstein and H.Ortner, Metallwerk Plansee, Reutte. Vol.1. RM10.1989. P.107-132.
7. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова Думка, 1975. 315 с.
8. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Иващенко Р.К. и др. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена. Киев: Наукова Думка, 1983. 230 с.
9. Ристич М.М., Трефилов В.И., Мильман Ю.В. и др. Структура и механические свойства спеченных материалов. Белград: Сербская Академия Наук, 1992. 261 с.
10. Milman Y. The Influence of Directed Alloying and Thermomechanical Treatment on the Structure and Mechanical Properties of High-Purity Chromium, Molybdenum and Tungsten // Journal de Physique IV, Vol.5. November 1995. P.C7-65 - C7-75.
11. Мильман Ю.В., Рябошапка К.П. К вопросу о рекристаллизации дисперсно-упрочненных сплавов // ФММ. Т.32, №5, 1971. С.998-1006.