



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30770 (13) A

(51) B C23C12/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ЖАРОСТІЙКОГО ПОКРИТТЯ НА ВИРОБАХ ІЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

(21) 98052755

(22) 27.05.1998

(24) 15.12.2000

(33) UA

(46) 15.12.2000, Бюл. № 7, 2000 р.

(72) Дзядичевич Юрій Володимирович, Кицкай Любова Іванівна

(73) Дзядичевич Юрій Володимирович, Кицкай Любова Іванівна

(57) Спосіб формування жаростійкого покриття на виробі із тугоплавких металів і сплавів шляхом нанесення дифузійно-шлікерних шарів, який відрі-

зняється тим, що вироби із ніобію, танталу та їхніх сплавів попередньо молібденують (вольфрамують), а потім їх послідовно насичують бором і кремнієм із подальшим нанесенням силіцидоксидної композиції, що містить, мас. %:

дисиліцид молібдену	60-70
диоксид цирконієвої тріоксида кераміка (ЦІС-2)	19-35
натрій алюмінієво-кислий	2-6
оксид алюмінію	3-5

Винахід відноситься до хіміко-термічної обробки металів і сплавів і порошкової металургії і може знайти застосування в електротехнічній, радіотехнічній і електронній промисловості, а також у космічній техніці.

Для захисту виробів із тугоплавких металів і сплавів від високотемпературної газової корозії використовують покриття сформоване шляхом насичення металів бором і кремнієм.

Відомий спосіб хіміко-термічної обробки молібдена і сплавів на його основі (а.с. 443118, ССРСР, МКИ С23С9/04, Б.И. № 34, опубл. 15.09.1974), який забезпечує формування на молібдені жаростійкого шару на основі силіцидів молібдена, що наносять у дві стадії з проміжним відпадом в інтервалі температур 1500-1700°C. Цей спосіб має такі недоліки:

- 1) велика тривалість процесу обробки;
- 2) ріст зерна молібдену внаслідок високотемпературного відпалу;
- 3) втрата пластичності матеріалу.

Відомий спосіб формування жаростійкого покриття на виробі із молібдену і його сплавів (а.с. 1434806, ССРСР, МКИ С23С12/02, 1987) шляхом нанесення боросиліцидного покриття з подальшим напиканням шару дисиліцида молібдена і оксидної композиції. Поряд із перевагами цей спосіб має такі недоліки:

- 1) не дозволяє підвищити температуру експлуатації виробу, тому що покриття втрачає свої захисні властивості;
- 2) велика трудомісткість процесу.

Найбільш близьким до описаного технічного результату є спосіб одержання жаростійкого покриття на виробі із тугоплавких металів і сплавів (а.с. 1787327, ССРСР, МКИ 023С12/02, 1990), який охоплює декілька стадій. Вироби спочатку відпаляють у рафінуючій порошковій суміші, потім боросиліціюють із подальшим нанесенням шару композиції на основі диоксиду цирконію і алюмінату натрію (прототип). Цей спосіб має такі недоліки, зокрема:

- 1) велика тривалість процесу;
- 2) висока вартість обробки.

Мета винаходу - підвищення жаростійкості виробів із ніобію, танталу та сплавів на їхній основі, які експлуатуються в умовах різкої зміни теплового режиму в окислювальному середовищі.

Поставлена мета досягається тим, що вироби із ніобію, танталу та сплавів на їхній основі попередньо молібденують (вольфрамують), потім послідовно насичують бором і кремнієм, а далі на боросиліційовану поверхню наносять шар композиції, що містить (мас. %): дисиліцид молібдену - 60-70; диоксид цирконієвої тріоксида кераміка (ЦІС-2) - 19-35; натрій алюмінієвокислий - 2-6; оксид алюмінію - 3-5.

Спосіб реалізують в такій послідовності. Спочатку із прокату ніобію марки 5ВМЦ-І (ТУ 48-1303-070-73) і танталу марки ТВЧ-І (РЕТУ 1245-67) виготовляли зразки розміром 10×10×2 мм, які потім молібденували (вольфрамували) відповідно до технологічних регламентів запропонованих у заявці на винахід (Дзядичевич Ю.В., Кицкай Л.І. Порошкова суміш для молібденування виробів із ніо-

(19) UA (11) 30770 (13) A

бію і танталу. № 98010053 від 06.01.1998; Дзяди-кевич Ю.В., Кицкай Л.І. Склад суміші для вольфрамуння виробів із ніобію і танталу, № 98010054 від 06.01.1998). Молібденовані (вольфрамовані) зразки тугоплавких металів насичують бором в порошковій суміші, яка містить (мас. %): карбід бору - 60; фтористий натрій - 3; марганець - 5; оксид алюмінію - решта. Борування проводять у контейнерах (ящиках) із жаростійкого сплаву. Контейнер має будь-який переріз і розміри його залежать від розмірів і кількості виробів із ніобію і танталу. При початковому використанні боруючої суміші всі компоненти змішують між собою з метою одержання однорідної маси. Контейнер упаковують у такій послідовності. На дно контейнера засипали боруючу суміш товщиною 30 ± 5 мм, а потім вставляли зразки, віддаль між якими досягала 7-10 мм. Віддаль від крайнього зразка до стінки контейнера не менше 15 ± 5 мм. Зразки повністю засипали сумішшю і водночас її ущільнювали. Товщина шару суміші над зразками - 40 ± 5 мм. Після укладання суміші контейнер герметизували шляхом наведення плавкого затвору. Запакований контейнер поміщали в термічну піч нагріту до 1050°C , процес триває 6 годин. Після закінчення процесу борування контейнер охолоджують, розпаковують і відокремлюють на ситі порошок суміш від борованих зразків. Боридне покриття щільне, суцільне, добре зчеплене з основою, не має тріщин і сколів. На ніобії товщина шару боридної фази NbV_2 досягає 60 мкм, а на танталі шар TaV_2 не перевищує 50 мкм. В боридних фазах міститься від 20 до 50% молібдену (вольфраму). Постійну активність боруючої суміші підтримують перед кожним її повторним використанням шляхом добавки 10% B_4C , 3% NaF і 1% Mn . Суміш використовують 10-12 разів.

Потім попередньо молібденовані (вольфрамовані) зразки силіціювали в порошковій суміші, що містила (мас. %): кремній - 60; марганець - 7; фтористий натрій - 5; оксид алюмінію - решта. Процес проводили в контейнерах із жаростійкого сплаву із наведенням плавкого затвору. Упаковували контейнер аналогічно вище описаному. Процес проводили при 1100°C , тривалість - 12 годин. Товщина силіцидного шару покриття на ніобії досягала 75 мкм, а на танталі - 60 мкм.

Для нанесення на молібденоборосиліційовану (вольфрамоборосиліційовану) поверхню ніобію і танталу шару композиції використовують порошки дисиліциду молібдену MoSi_2 (МРТУ 6-09-5701-68), диоксид цирконієвоїтрієвої кераміки (ЦІС-2) (ТУ-8-86-73), що містить (мас. %): $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ - 72-78; Y_2O_3 - 28-22, натрій алюмінієвокислий - NaAlO_2 (ТУ 6-09-109-75) і оксид алюмінію марки ГОО (ГОСТ 6912-74). Зернистість порошоків не перевищувала 40 мкм. Компоненти у відповідних пропорціях змішуються між собою у фарфорових барабанах протягом 5 годин. Із порошкової суміші і дистильованої води готують суспензію у співвідношенні 3:1, яка шляхом занурення або пульвериза-

цією наносяться на молібденоборосиліційовану (вольфрамоборосиліційовану) поверхню ніобію і танталу. Товщина шару композиції знаходиться в межах 200-250 мкм. Після просушування композиції при 100°C іде підняття температури із швидкістю нагрівання 15 град/хв до 1850°C і видержка при цій температурі протягом 15 хв. Дисиліцид молібдену виконує роль тугоплавкої жаростійкої основи, а оксиди - наповнювача, що підвищує жаростійкість покриття. В процесі відпалу на поверхні покриття утворюється щільна скловидна плівка, яка за результатами рентгенофазового аналізу складається із суміші оксидів кераміки і включень диоксиду кремнію, що забезпечує пластичність захисної плівки під час різкої зміни теплового режиму виробу і високожаростійкість покриття.

Для проведення випробування із ніобію і танталу виготовляли зразки діаметром 3 мм і довжиною 150 мм, які попередньо молібденоборосиліціювали (вольфрамоборосиліціювали), а потім наносили силіцидокси́дну композицію. Покриті зразки випробовували при 1500°C шляхом пропускання через них струму. Тривалість циклу - 10 годин. Довжина високотемпературної зони 100 мм. З метою визначення оптимального складу композиції проводили випробування по 5 разів кожного складу.

Використовували такі склади силіцидокси́дної кераміки, мас. %:

- а) дисиліцид молібдену - 60; диоксид цирконієвоїтрієвої кераміка, ЦІС-2 - 35; натрій алюмінієвокислий - 2; оксид алюмінію - 3;
- б) дисиліцид молібдену - 65; диоксид цирконієвоїтрієвої кераміка - 27; натрій алюмінієвокислий - 4; оксид алюмінію - 4;
- в) дисиліцид молібдену - 70; диоксид цирконієвоїтрієвої кераміка - 19; натрій алюмінієвокислий - 6; оксид алюмінію - 5.

Використання інградієнтів нижче запропонованих зменшує жаростійкість покриття, а підвищення їх вмісту призводить до погіршення якості покриття (появляються тріщини, сколи, відокремлення від основи), внаслідок чого ресурс роботи покриття зменшується.

Жаростійкість оцінювали по питомій втраті маси ($\text{мг}/\text{см}^2$) і кількості циклів.

З метою порівняння високотемпературних експлуатаційних характеристик покриттів на ніобії і танталі останні обробляли відповідно до прототипу (а.с. 1787327, ССРСР, МКИ С23С12/02, 1990). Результати випробувань приведені в таблиці.

Запропонований об'єкт має такі переваги у порівнянні з прототипом: жаростійкість покриття зростає у 3 рази, а циклічність у 2-3 рази.

Спосіб формування жаростійкого покриття на виробих із тугоплавких металів і сплавів може знайти застосування для захисту різного типу конструкційних елементів спеціального призначення від високотемпературної газової корозії.

Основа	Склад "а"		Склад "б"		Склад "в"		Прототип	
	кількість циклів	питома втрата маси, г/см ²	кількість циклів	питома втрата маси, г/см ²	кількість циклів	питома втрата маси, г/см ²	кількість циклів	питома втрата маси, г/см ²
Ніобій	195-200	$3,0 \times 10^{-5}$	240-250	$2,5 \times 10^{-5}$	283-290	$1,9 \times 10^{-5}$	85-90	$6,0 \times 10^{-5}$
Тантал	180-188	$3,4 \times 10^{-5}$	230-235	$2,8 \times 10^{-5}$	267-270	$2,0 \times 10^{-5}$	90-93	$6,2 \times 10^{-5}$

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
