



УКРАЇНА

(19) UA (11) 29095 (13) A

(51) 6 C23C10/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПОРОШКОВА СУМІШ ДЛЯ МОЛІБДЕНУВАННЯ ВИРОБІВ ІЗ НІОБІЮ І ТАНТАЛУ

(21) 98010053

(22) 06.01.1998

(24) 16.10.2000

(33) UA

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

(72) Дзядикевич Юрій Володимирович, Кицкай Лю-
бов Іванівна(73) Дзядикевич Юрій Володимирович, Кицкай Лю-
бов Іванівна(57) Порошкова суміш для молібденування виробів
із ніобію і танталу, що містять в собі як джерелодифузії молібден, яка **відрізняється** тим, що вона
додатково містить фторид одного із металів I-A
групи Періодичної системи, при такому співвідно-
шенні компонентів, мас. %:

молібден	60-80
фторид металу I-A групи (NaF, KF, RbF)	3-5
розріджувач	решта.

Винахід відноситься до хіміко-термічної обробки металів і сплавів і може знайти застосування для поверхневого зміцнення виробів із ніобію і танталу, які використовуються в електронній, радіотехнічній, ракетній і космічній техніці.

Ніобій, тантал і сплави на їх основі мають велику пластичність, що дозволяє виготовляти із них за допомогою механічної обробки вироби складної конфігурації. Одним із недоліків металів є їх низька поверхнева міцність. Для поверхневого зміцнення тугоплавких металів використовують насичення різними елементами, зокрема молібденом.

З метою одержання твердого розчину молібдену в ніобії, виріб занурюють у рідку ванну з триоксиду молібдену MoO_3 , а потім шар триоксиду відновлюють воднем із наступним відпалом у вакуумі ($p=110^{-4}$ мм рт. ст.) при $1200^\circ C$ протягом 12 годин. (Борисенко А.И., Вященко К.А. Повышение антикоррозионных свойств защитных покрытий. - Л.: Наука, 1963. - С. 5). Однак такий спосіб має ряд суттєвих недоліків: 1) велика тривалість, трудомісткість і вартість процесу; 2) важко регулювати товщину шару молібдену на ніобії і β -твердому розчині; 3) пористість молібденованого покриття. Відомий спосіб осадження молібдену на ніобії із парів $MoCl_5$ і водню з використанням тліючого розряду. Виріб із ніобію нагрівається до $1400^\circ C$, а процес триває до 2 годин (Прокошкін Д.А., Арзамасов Б.Н., Рябенко Е.В. Химико-термическая обработка металлов в тлеющем разряде / Химико-термическая обработка стали и сплавов. - М.: Машиностроение, 1969, вып. VI. - С. 110-114.). Спосіб має такі недоліки:

а) вибухонебезпечність водню;

б) втрата пластичності ніобію, внаслідок росту зерна при нагріві до високої температури.

Найбільш близьким до описаного технічного результату є порошкове середовище для молібденування ніобію і танталу (Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справ. / Под ред. Л.С. Ляховича. - М.: Металлургия, 1981. - С. 230-233), яке містить (мас. %): 90% молібдену, а решта - розріджувач. Температура насичення $1400^\circ C$, тривалість процесу обирають в залежності від глибини поверхневого зміцнення виробів ніобію і танталу, і вона знаходиться в межах 12-20 годин. Процес проводять у вакуумі ($p=1\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) (прототип). До недоліків процесу можна віднести:

а) велика енергоємність процесу;

б) значна витрата порошку молібдену і велика тривалість процесу насичення;

в) втрата пластичності ніобію і танталу, внаслідок росту зерна;

г) налипання порошку молібдену до ніобію і танталу;

д) спікання порошкової суміші.

Мета винаходу - збільшення насичувальної здатності суміші і зменшення енергоємності процесу.

Поставлена мета досягається тим, що в порошкову суміш для молібденування виробів із ніобію і танталу, що містить в собі як джерело дифузії порошок молібдену, додатково вводиться фторид одного із металів I-A групи (NaF, KF, RbF) Періодичної системи при такому співвідношенні компонентів, мас. %

(19) UA (11) 29095 (13) A

молібден	60-80
фторид металу I-A групи	3-5
розріджувач	решта.

Порошок молібдену є молібденуючим агентом. Фторид металу I-A групи (NaF, KF, RbF) Періодичної системи виконує роль активатора процесу насичення. Розріджувач (оксид алюмінію) запобігає спіканню компонентів суміші, а також припиканню їх до поверхні тугоплавкого металу.

Порошок молібдену (ТУ 48-42-102-71) використовують зернистістю 80-100 мкм. Фтористий натрій (ГОСТ 4463-66), фтористий калій (ГОСТ 4522-65), фтористий рубідій (МРТУ 6-09-2969-66) і оксид алюмінію (Al₂O₃) марки ГОО (ГОСТ 6912-74) застосовують у вигляді порошоків зернистістю 40-80 мкм.

При початковому використанні порошкової суміші всі компоненти змішують між собою з метою одержання однорідної маси.

Молібденування ніобію і танталу із використанням запропонованого складу порошкової суміші проводять в контейнерах (ящиках) із жаростійкого сплаву, який герметизується плавким затвором. Контейнер має будь-який переріз і розміри його залежать від розмірів і кількості виробів із ніобію і танталу.

Для проведення насичення використовують листовий прокат марки 5 ВМЦ-1 (ТУ 48-1303-071-73) і танталу марки ТВЧ-1, із якого виготовляли зразки розміром 10x10x1 мм.

Перед проведенням процесів молібденування контейнер упаковують в такий послідовності.

На дно контейнера насипали однорідну суміш компонентів товщиною 30±5 мм, а потім вставляли зразки ніобію і танталу, віддаль між якими складала 7-10 мм, а до стінок контейнера 15±5 мм. Встановлені зразки повністю засипали сумішшю з одночасним її ущільненням, товщина шару суміші над зразками - 40±5 мм. Після укладання суміші контейнер герметизували шляхом наведення плавкого затвору. Запакований контейнер ставили в піч із будь-якою атмосферою, яку нагрівають до 1050°C, процес насичення тривав 6 годин.

Під час нагрівання в контейнері відбувається взаємодія фтористого натрію з молібденом, внаслідок чого утворюється фторид молібдену, який є транспортером молібдену до поверхні ніобію і танталу. Крім цього, насичення ніобію і танталу здійснюється за рахунок безпосереднього контакту порошку молібдену із ними. Поєднання двох механізмів забезпечує високу швидкість молібденування ніобію і танталу. Зразки ніобію і танталу після мо-

лібденування мають рівномірний світло-сірий колір.

Після закінчення процесу контейнер охолоджують разом із пічкою до 20±5°C, а потім його розпаковували і відокремлювали на ситі порошкову суміш від зразків. Суміш зберігають в герметичній тарі з метою запобігання контакту із парами води.

Постійну активність запропонованої порошкової суміші підтримують перед кожним її повторним використанням шляхом уведення 2% свіжого порошку молібдену і 3% активатора. Постійну активність суміші підтримують протягом 15-20 разового її використання. Використовували такі склади запропонованої порошкової суміші, мас. %:

- а) молібден - 60; фтористий активатор - 3; (NaF, KF, RbF)
оксид алюмінію - решта;
- б) молібден - 70; фтористий активатор - 4; (NaF, KF, RbF)
оксид алюмінію - решта;
- в) молібден - 80; фтористий активатор - 5; (NaF, KF, RbF)
оксид алюмінію - решта;
- г) молібден - 90; оксид алюмінію - решта; вакуум (p=1·10⁻⁵ мм рт. ст.), температура - 1400°C, тривалість - 6 годин (прототип).

Зменшення вмісту молібдену і фтористого активатора нижче запропонованих значень зменшує насичувальну здатність суміші, а підвищення їх вмісту призводить до росту насичувальної здатності суміші, але при цьому погіршується якість поверхні ніобію і танталу, спостерігається надмірна витрата порошоків і спікання суміші.

Для молібденування ніобію і танталу в порошковій суміші вище вказаного складу використовували в кожному випадку партію із п'яти зразків розміром 10x10x1 мм. Результати молібденування зразків наведені в таблиці.

Запропонований об'єкт має такі переваги у порівнянні з прототипом: значно підвищується насичувальна здатність суміші (прискорюється процес молібденування), економія електроенергії (на 350°C зменшується температура і в 2 рази тривалість процесу насичення).

Порошкова суміш може знайти застосування для поверхневого зміцнення виробів із фольги, дроту, листового прокату і прутків ніобію і танталу, які використовуються для виготовлення різного типу конструкційних елементів електронних приладів і виробів спеціального призначення.

Таблиця

	Приріст питомої маси, мг/см ² ·10 ⁻³									
	Склад "а"			Склад "б"			Склад "в"			прототип
	NaF	KF	RbF	NaF	KF	RbF	NaF	KF	RbF	
Ніобій	7,7	7,85	14,2	8,0	8,2	15,0	8,6	9,4	15,4	3,8
Тантал	3,5	4,8	9,0	4,1	5,4	9,8	4,75	6,0	10,5	0,5

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 34 прим. Зам. _____

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