



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30240 (13) A

(51) B C04B35/56, C23C10/52, 24/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ КРЕМНІЮ ТА ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ

(21) 98020580

(22) 03.02.1998

(24) 15.11.2000

(33) UA

(46) 15.11.2000, Бюл. № 6, 2000 р.

(72) Дзядикевич Юрій Володимирович, Бочар Ігор Іосипович, Горбатюк Роман Михайлович

(73) Дзядикевич Юрій Володимирович, Бочар Ігор Іосипович, Горбатюк Роман Михайлович

(57) Спосіб обробки виробів на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену шляхом нанесення

суспензії на основі дисиліциду молібдену із подальшим обпиком, який відрізняється тим, що виробляють попередньо силіціюють, а потім борується і наносять суспензію, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

| | |
|-------------------------------|-------|
| дисиліцид молібдену | 70-80 |
| силіцидоксида кераміка, ЦИС-2 | 15-20 |
| алюмінат натрію | 5-10. |

Винахід відноситься до хіміко-термічної обробки та порошкової металургії і може знайти застосування в електронній та електротехнічній галузях промисловості.

Вироби із реакційноспечених керамічних матеріалів на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену широко використовуються у високотемпературній техніці. Однак, наявність домішок, зокрема, кремнію, який вводиться в матеріал з метою пониження температури спікання виробів, призводить в процесі спікання до утворення діоксиду кремнію. Наявність SiO₂ сприяє підвищенню електроопору та перегріву виробів із SiC і MoSi₂. Різка зміна температурного режиму викликає руйнування зв'язків між зернами і втрату міцності матеріалу. Існують різні шляхи покращення фізико-механічних і хімічних властивостей керамічних матеріалів. Найбільш розповсюдженим є нанесення покриття на робочу частину виробу.

Відомим є спосіб формування на робочій поверхні нагрівача із карбиду кремнію (пат. США № 2003592. Glaze for nonmetallic resistors / E. Hediger. - Publ. 4.06.1935) покриття, яке містить 80% SiC і 20% бентоніту. Захисний шар обпикають на повітрі при 1370°C. Недоліком цього способу є зростання питомого навантаження нагрівача при високих температурах (1500°C і вище).

Відомий спосіб підвищення термічної стійкості нагрівачів із карбиду кремнію (а.с. 133960 СССР. Карборундовый нагреватель // Г.В. Самсонов, П.С. Кислый / Открытия. Изобретения. - 1960. - № 23. - С. 102), який складається із багатьох операцій. Спочатку робочу поверхню нагрівача змочують бакелітовим лаком і наносять шар порошку карбиду бору або суміш карбиду бору і 10% кремнію

з подальшою термообробкою (спочатку на повітрі, а потім у водні при 2200°C протягом 1,5-2 год.). На поверхні виробу осідає шар кубічного карбиду кремнію. Недоліком цього способу є велика кількість проміжних технологічних операцій і трудомісткість процесу формування покриття.

Відомий спосіб підвищення жаростійкості нагрівачів із дисиліциду молібдену (Milne G.E. Molybdenum disilicide as an appliance heating element // G. Metals, 1987. - V. 39. - № 2. - P. 62-69), при якому на робочу поверхню нагрівача наносять кварцове скло, а потім обпикають при 1800°C. Недоліком цього способу є крихкість покриття при кімнатній температурі і електроопір його різко змінюється із підвищенням температури.

Найбільш близьким до описаного технічного результату є спосіб обробки карбидокремнієвих нагрівачів (а.с. 1694552 СССР. Способ обработки карбидокремниевых нагревателей // Ю.В. Дзядикевич, И.И. Бочар, Н.И. Заблоцкая и др. / Открытия. Изобретения. - 1991. - № 44. - С. 89), при якому спочатку із нагрівачів частково виводять незв'язаний кремній (хімічним травленням), а потім насичують бором із подальшим нанесенням на активну частину нагрівача силіцидоксида композицію. Недоліком способу є велика трудомісткість процесу і високі вимоги до техніки безпеки (прототип).

Задача винаходу - підвищення ресурсу роботи виробів на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену, які експлуатуються в окислювальному середовищі при 1500-1600°C при різкій зміні теплового режиму.

Поставлена задача досягається тим, що із виробів спочатку виводять діоксид кремнію, шляхом силіціювання їх у порошковій суміші, а потім наси-

(19) UA (11) 30240 (13) A

чують бором із подальшим нанесенням на їх поверхню суспензії, яка містить (мас.%): дисиліцид молібдену (MoSi_2) - 70-80; цирконієво-ітрієву кераміку (ЦИС-2) - 15-20 і алюмінат натрію (NaAlO_2) - 5-10.

Даний спосіб реалізується таким чином. Для виготовлення зразків розміром 8x150 мм використовували карбідкремнієві (ГОСТ 16139-75) та дисиліцид молібдену (ТУ 16-531-140-76) нагрівачі, з яких було виготовлено по 12 шт. зразків кожного типу.

З метою виведення із матеріалів SiO_2 зразки силіціювали в порошковій суміші, яка містила (мас.%): кремній - 60; фтористий натрій - 5; гідрид титану - 10; оксид алюмінію - решта. Процес здійснювали в контейнерах із жаростійкого сплаву з наведенням плавкого затвору, які розміщують в термічну піч з повітряним середовищем нагріту до 1100°C. Тривалість процесу насичення не перевищує 8 годин. Після закінчення процесу контейнери охолоджують разом із пічкою до температури 20±5°C, а потім розпаковують і відокремлюють на ситі порошок суміш від зразків. Силіційовані зразки після насичення мають світло-сірий колір. Постійну активність суміші підтримують перед кожним її використанням шляхом введення 5 мас.% кремнію, 0,5 мас.% фтористого натрію і 1 мас.% гідриду титану. Суміш використовують 8-10 разів.

З метою формування жаростійкої складової частини захисного покриття попередньо силіційовані зразки боруєть у порошковій суміші, що містить (мас.%): аморфний бор - 40; фтористий натрій - 5; гідрид титану - 10 і оксид алюмінію - решта. Процес проводять в контейнерах із жаростійкого сплаву з наведенням плавкого затвору, які розміщують в термічну піч з повітряним середовищем, нагріту до 1100°C. Тривалість борування не перевищує 12 годин. Під час нагріву контейнера утворюються фториди бору і гідриди бору, які є транспортерами бору до поверхні кераміки. Внаслідок взаємодії атомарного бору утворюється гексаборид кремнію. Товщина шару покриття на карбідкремнієвій та дисиліцид молібденовій кераміці досягає, відповідно, 120 і 150 мкм. Після закінчення процесу борування контейнер охолоджують разом із пічкою до температури 20±5°C, а потім його розпаковують і відокремлюють на ситі порошок суміш від зразків. Суміш зберігають у герметичній тарі з метою запобігання контакту з парами води.

Постійну активність порошкової суміші перед кожним повторним її використанням підтримують шляхом введення 5% аморфного бору, 0,5% фтористого натрію і 1% гідриду титану. Суміш використовують 10-15 разів. Завершальною операцією способу є нанесення на силікоборовану поверхню карбідкремнієвих і дисиліцид молібденових зразків шару суспензії силіцидоксидної композиції, яка містить дисиліцид молібдену, цирконій-ітрієву кера-

міку і алюмінат натрію. Дисиліцид молібдену (МРТУ 6-09-5701-68) виконує функцію високотемпературного зв'язуючого, цирконій-ітрієва кераміка (ЦИС-2) (ТУ 14-8-86-73) містить в собі (мас.%): $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ - 72-78; Y_2O_3 - 28-22 і є тугоплавким наповнювачем, який підвищує жаростійкість силіцидоксидної суспензії. Введення в склад суспензії алюмінату натрію (NaAlO) призводить до утворення порції оксиду натрію, який витрачається на створення разом із SiO_2 скловидної плівки і тугоплавкої складової - оксиду алюмінію.

Для приготування суспензії використовують порошки зернистістю менше 20 мкм, які протягом 6 годин перемішують у рідкій ванні в фарфоровому барабані. До перемішаної композиції додають дистильовану воду в співвідношенні 3:1 і розпилюють одержану композицію на поверхню силікоборованих зразків. Покриття спікають при 1750°C протягом 20 хв. Товщина нанесеного шару покриття - 200-250 мкм. Використання покриття товщиною менше 200 мкм призводить до зменшення його ресурсу роботи, а при товщині більше 250 мкм спостерігається відшарування покриття від основи.

На силікоборовані зразки на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену наносять силіцидоксидну композицію такого складу (мас.%): I. - 70; ЦИС-2 - 20; - 10; II; - 75; ЦИС-2 - 17,5; - 7,5; III. - 80; ЦИС-2 - 15,0; -5,0.

Товщина шару покриття складає 225±25 мкм. Режим роботи покриття періодичний. Тривалість циклу 100 годин. Випробування покритих зразків (по 4 шт. кожного складу) проводили згідно ГОСТ 16139-76. Результати випробувань силікоборованих карбідкремнієвих і дисиліцид молібденових зразків із нанесеним шаром силіцидоксидної композиції представлені в таблиці.

Таблиця

| Матеріал | Температура випробування, °C | Ресурс роботи покриття, год. | | | |
|----------|------------------------------|------------------------------|----------|-----------|----------|
| | | Склад I | Склад II | Склад III | Прототип |
| | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 1500 |
| | 1600 | 2200 | 2600 | 3500 | 2000 |

Одержані результати свідчать, що даний спосіб підвищує в 1,5-2 рази ресурс роботи зразків на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену.

Даний об'єкт може знайти застосування для обробки виробів на основі реакційноспечених карбідкремнієвих і дисиліцид молібденових матеріалів, які використовуються для виготовлення електронагрівачів різного типу конструкційних елементів високотемпературного обладнання.

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 35 прим. Зам. _____

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