



УКРАЇНА

(19) UA (11) 32804 (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) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЖАРОСТІЙКОГО ПОКРИТТЯ НА ВИРОБАХ ІЗ НІОБІЮ, ТАНТАЛУ ТА ЇХ СПЛАВІВ

(21) 98042154

(22) 29.04.1998

(24) 15.02.2001

(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Дзядикевич Юрій Володимирович, Кицкай Лю-  
бов Іванівна(73) Дзядикевич Юрій Володимирович, Кицкай Лю-  
бов Іванівна

(57) Спосіб одержання жаростійкого покриття на виробих із ніобію, танталу та їх сплавів шляхом силіціювання **відрізняється** тим, що в умовах термоциклювання в окислювальному середовищі їх попередньо молібденують, а потім насичують кремнієм у порошковій суміші, що містить мас%:

кремній	40-60
марганець	5-7
фтористий натрій	3-5
оксид алюмінію	решта.

Винахід відноситься до хіміко-термічної обробки металів і сплавів і може знайти застосування в електронній, радіотехнічній, ракетній і космічній техніці.

Дифузійне насичення металів і сплавів кремнієм застосовують з метою захисту їх від впливу агресивного середовища і високотемпературної корозії.

Відомий спосіб насичення металів і сплавів у порошкових сумішах, які містять кремній і один із кремнефторидів лужних металів (Л. А. Сосновский А. П. Эпик, В. С. Твердохлеб. Влияние некоторых активаторов на процесс силицирования молибдена и ниобия // Порошковая металлургия. – 1972. - № 10. - С. 96-100).

Відомий спосіб силіціювання металів і сплавів якому для підвищення насичуючої здатності складу вводять у суміш порошок міді (а. о. № 482817, С 23 С9/04, 1975).

Поряд із перевагами ці способи мають такі недоліки:

1. Використання шкідливих (отрутобезпечних) фтористих сполук;

2. Під час приготування суміші необхідно строго дотримуватися правил по безпеці життєдіяльності;

3. В процесі промивання силіційованих деталей в стічній воді попадає значна кількість фтористих речовин;

4. Підвищується вартість обробки внаслідок використання порошку міді.

Найбільш близьким до описаного технічного результату і ефекту, який при цьому досягається, є насичення в порошковій суміші (А. о. № 1138431, С 23 С 10/44, Бюл. № 5, 07. 02. 1985), що містить,

мас. %: кремній - 10-40, мідний купорос гідрат - 1-30, оксид алюмінію - решта (прототип).

До недоліків прототипу можна віднести:

1. спікання суміші;
2. низька чистота поверхні покритих деталей;
3. невисока жаростійкість покриття.

Запропонований винахід не має вище згаданих недоліків.

Мета винаходу - підвищення жаростійкості виробів, які експлуатуються в умовах термоциклювання в окислювальному середовищі.

Поставлена мета досягається тим, що виробих із ніобію, танталу та їх сплавів попередньо молібденують, а потім насичують кремнієм у порошковій суміші, що містять, мас. %:

- кремній - 40-60 марганець - 5-7 фтористий натрій - 3-5;

- оксид алюмінію - решта.

Спосіб реалізують таким чином. Із прокату ніобію марки 5ВМЦ-І (ТУ 48-1303-070-73) і танталу марки ТВЧ-1 (РЕТУ 1245-67) виготовляли зразки розміром 10x10x2 мм, які попередньо молібденували відповідно до технологічних регламентів запропонованих у заявці на винахід (Ю. В. Дзядикевич, Л. І. Кипкай. Порошкова суміш для молібденування виробів із ніобію і танталу 98010053 від 06. 01. 1998 р.).

Силіціювання попередньо молібденованих зразків із використанням заявленого складу насичуючої суміші проводять у 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.

(19) UA (11) 32804 (13) A

Для насичення використовували порошок кремнію марки КПС-3 (ТУ 48-4-174-77), фтористого натрію (ГОСТ 4463-66), марганцю (ГОСТ 6008-71) і оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ) марки ГОО (ГОСТ 6912-74). Зернистість порошоків знаходилася в межах 40-100 мкм.

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

Перед проведенням процесу силіціювання контейнер упаковують у такій послідовності. На дно контейнера засипали однорідну суміш компонентів товщиною  $30 \pm 5$  мм, потім вставляли зразки, віддалі між якими складала 7-10 мм, а до стінок контейнера -  $15 \pm 5$  мм. Встановлені зразки повністю засипали сумішшю з одночасним її ущільненням, товщина шару суміші над зразками -  $40 \pm 5$  мм. Після укладання суміші контейнер герметизували шляхом наведення плавкого затвору. Запакований контейнер поміщали в термічну піч нагріту до  $1100^\circ C$ , процес триває 10 годин.

Компоненти порошкової суміші виконують такі функції. Кремній є силіціюючим агентом. Фтористий натрій NaF - активатор процесу насичення евтектики. Оксид алюмінію  $Al_2O_3$  інертний розріджувач, який запобігає опіканню суміші і припиканню її до поверхні металу.

При нагріванні суміші до температури  $1050^\circ C$  в контейнері відбувається взаємодія кремнію з фтористим натрієм внаслідок чого утворюються фториди кремнію. Вони адсорбуються поверхнею металу і відбувається діопропорціювання нижчих фторидів кремнію з утворенням тетрафториду кремнію, який взаємодіє з порошком кремнію в результаті чого утворюється значна кількість дифториду кремнію, що є основним постачальником кремнію до поверхні металу. В даному випадку має місце хімічний транспорт кремнію, який відбувається завдяки різниці хімічних потенціалів кремнію в газовій фазі і в дисиліциді тугоплавкого металу, що утворюється в шарі покриття. Одночасно в процесі силіціювання утворюється евтектика розплаву марганець-кремній, плівка якого покриває поверхню насичуючого металу. Таким чином, сумісна дія двох механізмів сприяє росту шару силіцидного покриття на ніобії і танталі. По закінченню процесу силіціювання, контейнер охолоджують разом із пічкою, розпаковують і відокремлюють на ситі порошкову суміш від зразків. Силіцидне покриття добре зчеплене з основою, не має тріщин і сколов. За результатами рентгенофазового і ме-

талографічного методів аналізу покриття складається із дисиліциду ніобію (танталу) армованого силіцидом молібдену  $Mo_5Si_3$ .

Постійну активність силіціюючої суміші підтримують перед кожним її повторним використанням шляхом добавки 10% кремнію, 3% NaF і 1% марганцю. Активність суміші не знижується протягом 10-12 разового її використання.

Використовували такі склади силіціюючої порошкової суміші мас. %:

- а) кремній - 40; марганець - 5; фтористий натрій - 3; оксид алюмінію - решта;
- б) кремній - 50; марганець - 6; фтористий натрій - 4; оксид алюмінію - решта;
- в) кремній - 60; марганець - 7; фтористий натрій - 5; оксид алюмінію - решта.

Прототип:

Кремній - 40; мідний купорос гідрат - 30; оксид алюмінію - решта. Використання інгредієнтів нижче заявлених зменшує товщину силіцидного покриття і його жаростійкість, а підвищення їх вмісту призводить до погіршення якості покриття (появляються тріщини, сколи, відокремлення від основи) і опікання суміші.

Для випробування використовували по 5 шт. зразків ніобію і танталу, які силіціювали в різних середовищах. Перед випробуванням силіціювані зразки візуально контролювали і вибраковували при наявності в покритті тріщин, сколів, раковин і відокремлення від основи.

Зразки ніобію випробовували при  $1400^\circ C$ , а танталу -  $1200^\circ C$ .

Тривалість циклу - 20 годин. Окислювальне середовище - повітря.

Жаростійкість оцінювали по приросту ваги ( $mg/cm^2$ ). Результати випробувань приведені в таблиці.

Силіцидне покриття на ніобії і танталі рівномірне по товщині, щільне, добре зчеплене з основою, не має раковин і тріщин.

Заявлений об'єкт має такі переваги у порівнянні з прототипом:

забезпечує високу насичувальну здатність суміші, в 2 рази підвищує жаростійкість силіціюваних виробів із ніобію і танталу і збільшує в 3 рази циклічність роботи покриття.

Спосіб одержання жаростійкого покриття на виробках із ніобію, танталу та їх сплавів може знайти застосування для захисту різного типу конструкційних елементів спеціального призначення від високотемпературної газової корозії.

Таблиця

Основа	Склад "В"			прототип		
	Товщина покриття, мкм	Приріст маси, $mg/cm^2$	Кількість циклів	Товщина покриття, мкм	Приріст маси, $mg/cm^2$	Кількість циклів
Ніобій	250	0,8	6	240	1,7	2
Тантал	200	1,9	8	170	3,8	3

---

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

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 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

---