



УКРАЇНА

(19) UA (11) 3666 (13) U  
(51) 7 C23C14/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ДИФУЗІЙНОЇ МЕТАЛІЗАЦІЇ ВИРОБІВ ІЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ І ЇХ СПЛАВІВ

1

2

(21) 2004020762

(22) 03.02.2004

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. № 12, 2004 р.

(72) Дзяди́кевич Ю́рій Володи́мирович

(73) ТЕРНОПІЛЬСЬКА АКАДЕМІЯ НАРОДНОГО  
ГОСПОДАРСТВА

(57) 1. Спосіб дифузійної металізації виробів із тугоплавких металів і їх сплавів шляхом нагрівання виробів, оточених металізатором, який відрізняється тим, що металізацію виробів про-

водять у закритому контейнері, виготовленому щонайменше з одного і того самого металу, яким насичують виріб.

2. Спосіб за пп. 1 і 2, який відрізняється тим, що металізацію виробів проводять у контейнері, у якому знаходяться вставки з однойменного з контейнером металу.

3. Спосіб за пп. 1, 2, 3, який відрізняється тим, що металізацію проводять за участю активатора і додаткового елемента для насичення.

Корисна модель відноситься до хіміко-термічної обробки металів і сплавів і може знайти застосування для нанесення захисних покриттів на деталі авіаційної техніки та спеціального призначення, що виготовляються із тугоплавких металів.

Захист тугоплавких металів (Nb, Ta, Mo, W) і їх сплавів від окислення здійснюють шляхом нанесення на їх поверхню дифузійних силіцидних або алюмінідних покриттів, які легують металами, що підвищують жаростійкість цих покриттів. Зокрема, перед силіцидуванням ніобію і танталу їх попередньо металізують такими елементами: хром, титан, марганець, цирконій, залізо. Однак, існуючі способи металізації мають цілу низку недоліків.

Відомий спосіб [Pat. USA, № 3317343, опубл. 02.05.1967. „Активоване нанесення покриттів на ніобій”. Richard A. Jefferys] вакуумного хромотитанування виробів із сплавів ніобію, що передбачає занурення виробів у порошкову суміш титану і хрому великої зернистості з подальшим нагріванням виробів у вакуумній печі при 1200-1300°C протягом 16-24 годин.

Цей спосіб має такі недоліки:

- велика тривалість процесу титанування, оскільки неможливо підвищити температуру металізації вище 1300°C, бо це приводить до спікання металізатора;

- спостерігається точкове приварювання частинок порошку до поверхні деталі, внаслідок чого погіршується якість поверхні виробу, а також силіцидного шару.

Найбільш близьким до описаного технічного результату і ефекту, який при цьому досягається, є спосіб металізації виробів із ніобію [Pat. USA, № 3514315, опубл. 26.05.70. “Напилені дифузійні покриття для тугоплавких металів”. R.A.Jefferys] титаном і хромом, шляхом нанесення на вироби суспензії, що складається (мас.%): 89 - сплав титану і хрому (в якому 50% титану і 50% хрому), 1 - фтористий натрій і 10 - поліізобутилен, з подальшим відпалом виробу з нанесеною суспензією в захисному середовищі при 1070 - 1370°C протягом 3-10 годин. Описаний спосіб має такі недоліки:

- спостерігається приварювання частинок металізатора до поверхні виробу, що спричиняє погіршення його чистоти, а також нерівномірність товщини силіцидного покриття;

- складно сформувати рівномірний шлікерний шар на виробах складної конфігурації (з отворами);

- результати процесу металізації в значній мірі залежать від навичок оператора.

Мета корисної моделі - підвищення чистоти поверхні металізованого виробу та рівномірності покриття.

Поставлена мета досягається тим, що виріб нагрівають у закритому контейнері, який виготовлений, по крайній мірі, з одного металу, яким насичують виріб. Спосіб реалізують таким чином.

Вироби дифузійне насичують металами, що мають високий тиск пару при 1000-1500°C, зокрема, титан, хром, марганець, цирконій, ванадій. Джерелом насичення (або одним із джерел) є кон-

(13) U

(11) 3666

(19) UA

тейнер, який виготовляють із фольги переважно того металу, яким насичують. Форма контейнера і розташування в ньому виробів зображені на Фіг. Упакування виробів проводиться у нижче приведеній послідовності. Спочатку у контейнер / вставляють вставку 2, яка може бути у вигляді пластики, трубки або мати форму хреста і т.п. Вона може бути з іншого насичуючого металу. Попередньо у верхній частині контейнера і вставки просвердлюють отвори. Потім у ці отвори вставляють молібденовий дріт 3, на якому підвішують за допомогою тонкого (0,5 - 0,8 мм) молібденового дроту 4 виробу 5. Упакований контейнер 1 закривають кришкою 6, яка виготовлена із того самого металу, що і контейнер.

У випадках, якщо процес металізації необхідно прискорити, то в об'єм контейнера вводять галогенний активатор, який завертають у фольгу у вигляді конверта або трубочки. В цьому випадку активатор випаровується через щілини в трубці або конверті. Збільшити поверхню випаровування активатора можна шляхом створення додаткових отворів у стінках трубочки або конверта за допомогою голки діаметром 0,2 - 0,5 мм. Як активатор використовують фториди і хлориди лужних, лужноземельних і ін. металів, у яких температура кипіння є вищою, ніж температура процесу дифузійного насичення (NaF, NCl, AlF<sub>3</sub>), а також суміші їх з металами (Cr, Mn, Al, Ta і інші), якими бажано провести насичення поверхні виробу. Під час нагрівання відбувається виділення парів активатора або продуктів його взаємодії з доданим металом, або металом, з якого виготовлена трубочка (конверт), з утворенням газової фази, що є транспортером насичуючого металу.

У випадку, коли необхідно провести дифузійне насичення поверхні виробу металом, який на сьогоднішній день є лише в порошкоподібному стані, наприклад, марганець, то цей метал можна вводити такими шляхами:

- 1.) порошок марганцю розташовують на дні контейнера;
- 2.) у вигляді гальванічного шару його наносять на внутрішню поверхню контейнера і на вставки;
- 3.) порошок марганцю у вигляді шлікерного покриття наносять на внутрішню стінку контейнера і на вставки. Останній варіант дуже простий і дешевий.

Упакований контейнер поміщають у вакуумну піч ( $p=0,001$  Па) і нагрівають до 1000-1600 С протягом 2-10 годин. Можна також нагрівати в атмосфері інертних газів, однак, при цьому швидкість процесу насичення буде значно нижчою, а також в атмосфері парів галогенідів. Під час нагрівання відбувається випаровування матеріалу контейнера і вставок, адсорбція парів поверхнею насичуючого виробу і дифузія їх у виріб, із утворенням твердих розчинів або інтерметалідних сполук. При цьому якість поверхні виробу залишається високою, оскільки не має контакту з металізатором. Слід зазначити, що переважно після металізації шорсткість поверхні виробу зменшується. Покриття має рівномірну товщину і однаковий хімічний склад, оскільки тиск парової (газової) фази у всіх

зонах контейнера відрізняється незначно, бо контейнер є практично закритою системою.

Після дифузійної металізації на вироби можна наносити різні види покриттів (борування, силіціювання, алітування, боросиліціювання).

Контейнер виготовляють із титанової фольги товщиною до 250 мкм і використовують до десяти разів, а вставка виготовляється із фольги товщиною 50 - 80 мкм.

Заявлений спосіб застосовують в основному для металізації виробів із тугоплавких металів (ніобій, тантал, молібден, вольфрам) а також графіту такими металами: Ti, Cr, Mn, Zr, Ti+Cr, Ti+Mn, Zr+Cr. Цей спосіб відрізняється від відомого тим, що дифузійне насичення проводять у закритому контейнері, виготовленим з металу, яким здійснюють металізацію.

#### Приклад 1

Контейнер виготовляли із титанової фольги товщиною 0,2 мм на циліндричній оправці, а потім формували дно і кришку. У верхній частині контейнера просвердлювали отвори для підвішування зразків на молібденових дротах (Фіг. 1). Перед навішуванням ніобієві і молібденові зразки розміром 10x10x1 мм попередньо травили. Процес титанування проводили у вакуумі ( $p=0,001$  Па) при 1400°C протягом 8 годин. Питомий приріст ніобієвих зразків складав 142 мг/см<sup>2</sup>, а молібденових - 180 мг/см<sup>2</sup>. Поверхня зразків після титанування стала блискучою.

#### Приклад 2

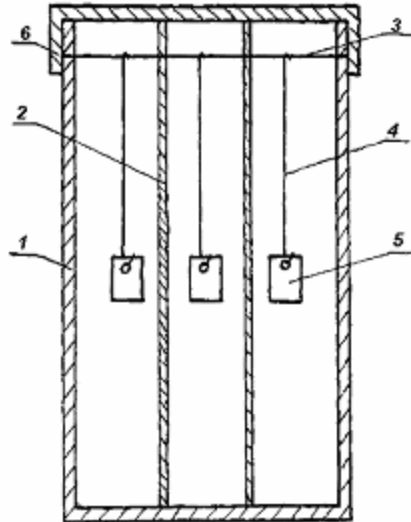
У контейнер, який був виготовлений аналогічно описаному у прикладі 1, вставляли хрестоподібну вставку, виготовлену із титанової фольги товщиною 80 мкм і підвішували попередньо травлені ніобієві і молібденові зразки (Фіг.1). Металізацію проводили по режимах, які вказані в прикладі 1. Питомий приріст ніобієвих зразків становив 1750 мг/см, а молібденових - 225 мг/см<sup>2</sup>. Товщина покриття досягала 40-50 мкм, а концентрація титану в ніобієвих і молібденових зразках 40 і 60 %, відповідно. Поверхня зразків блискуча.

#### Приклад 3

На дно титанового контейнера, виготовленого аналогічно описаному в прикладі 1, клали трубочку, в якій знаходилася суміш, що містила (мас. %): хром - 50, фтористий натрій - 5, решта - оксид алюмінію. Один грам цієї суміші закручували в титанову фольгу (50мкм) у вигляді трубочки, краї якої загинали і розплющували молотком. Підвішування зразків проводили аналогічно описаному в прикладі 1. Режими металізації такі самі, як у прикладі 1. Питомий приріст ніобієвих зразків становив 154 мг/см<sup>2</sup>, а молібденових - 178 мг/см<sup>2</sup>. Поверхня зразків блискуча, покриття рівномірної товщини, яке містить титан і хром. Товщина покриття не перевищувала 35±5 мкм.

Спосіб має такі переваги:

- 1.) дозволяє одержати гладку металізовану поверхню;
- 2.) сформоване покриття рівномірне по товщині і за складом;
- 3.) результати процесу металізації не залежать від кваліфікації оператора.



Фіг.