

## ДИFUЗІЙНА МЕТАЛІЗАЦІЯ МОЛІБДЕНУ

*Досліджено процес дифузійної металізації молібдену в інтервалі 1200-1500 °С протягом 12 годин. Показана можливість одержання на молібдені титанового прошарку рівномірної товщини та високої якості, що може надалі слугувати основою для формування жаростійкого комбінованого покриття.*

Для захисту виробів із тугоплавких металів і сплавів на їх основі від високотемпературного окислення в інтервалі 1000...1400 °С використовують дифузійні силіцидні або алюмінідні покриття, які легують металами, що поліпшують їх жаростійкість [1-4]. Зокрема, перед силіціюванням ніобію і танталу їх попередньо металізують хромом, титаном, цирконієм, марганцем і залізом [5-9]. Однак способи металізації, що використовуються, мають цілу низку суттєвих недоліків: велика тривалість процесу; неможливо інтенсифікувати процес насичення шляхом підвищення температури металізації, оскільки при температурі вище 1300 °С відбувається спікання металізатора та приварювання частинок порошку до поверхні виробу, внаслідок чого погіршується якість силіцидного покриття; важко одержати металізоване покриття на виробі із складною конфігурацією, оскільки нанести рівномірно перший шар шлікеру практично неможливо і результати процесу металізації в значній мірі залежать від навичок оператора.

У роботі подані результати дослідження процесу дифузійної металізації молібдену титаном за допомогою безконтактного методу, що дозволяє інтенсифікувати процес насичення тугоплавкого металу.

Для дослідження застосовували металографічний, мікродюро-метричний, рентгенофазовий та мікрорентгеноспектральний методи аналізу.

Металізацію зразків розміром 20x10x2 мм, які були виготовлені з молібдену марки МЧ, проводили у контейнері з титанової фольги товщиною 80 мкм. Зразки попередньо травили, а потім підвищували на молібденовий дріт, який був установлений в отвори контейнера (рис. 1). Перегородки мали форму хреста і їх виготовляли з Ті-фольги товщиною 50 мкм. Контейнер із зразками поміщали у вакуумну піч і проводили процес титанування при залишковому тиску газів  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Процес вивчали в інтервалі температур 1200...1500 °С протягом 12 годин.

Мікрорентгеноспектральний аналіз проводили за допомогою установки MS-46 фірми "САМЕКА". Прискорююча напруга досягла 20 кВ, а величина струму 10 на. Діаметр зонду не перевищував 1 мкм. Реєстрували інтенсивність  $L_{\alpha}$  – ліній молібдену і титану. Під час розрахунків вводили поправки на поглинання і атомний номер. Похибка при визначенні концентрації складала не більше 1%. Були одержані фотографії покриття в поглинаючих електронах, рентгенівських променях молібдену і титану.

Дослідження впливу температури на процес титанування молібдену показало, що в інтервалі 1200...1400 °С на зразках формується одношарове покриття з рівномірною товщиною. Слід зазначити, що покриття добре зчеплене з молібденовою основою, не має раковин і тріщин. Матова поверхня травлених зразків після металізації стає блискучою. Однак швидкість росту покриття невелика і при 1400 °С товщина його не перевищувала  $35 \pm 2$  мкм (рис. 2). Інтенсивний ріст шару титанового покриття спостерігається лише при підвищенні температури металізації. При 1500 °С товщина його зростає в 2 рази порівняно з насиченням при 1400 °С. Водночас на молібдені утворюється двошарове покриття (рис. 3). За даними мікрорентгеноспектрального аналізу, зовнішній шар покриття містить 60% титану і 40% молібдену, а внутрішній, на межі з молібденовою основою, має 14,3% Ті і 85,7% Мо. Рентгенофазовий аналіз (пошаровий) показав, що в покритті відсутні оксиди титану. Мікротвердість зовнішнього шару на 20% перевищує мікротвердість металевої основи і становить 480 кГ/мм<sup>2</sup>. Аналізуючи діаграми стану Ті-Мо, які подані в роботах [10, 11], можна зробити висновок, що пок-

риття на молібдені є метастабільною  $\beta$ -фазою.

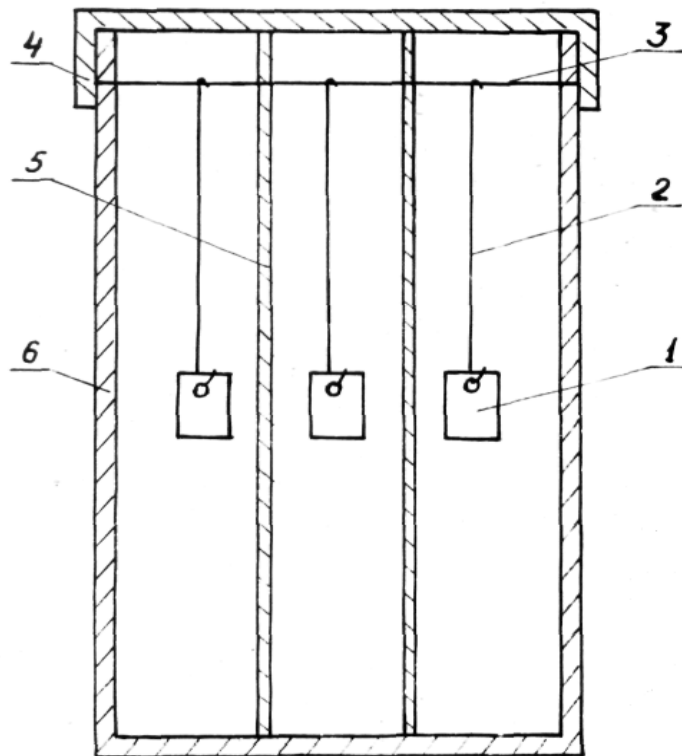


Рис. 1. Схема завантаження зразків:  
1- зразок; 2,3- підвіска; 4- кришка; 5- перегородка; 6- контейнер.

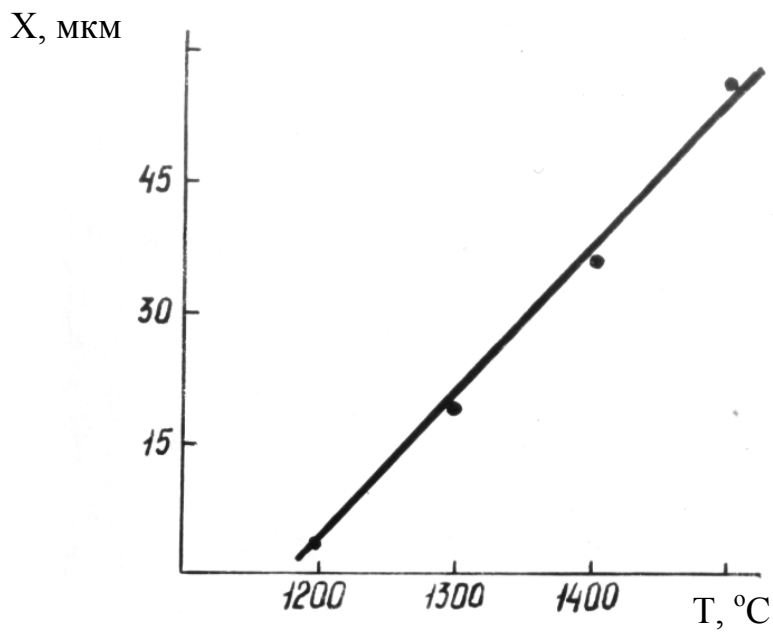
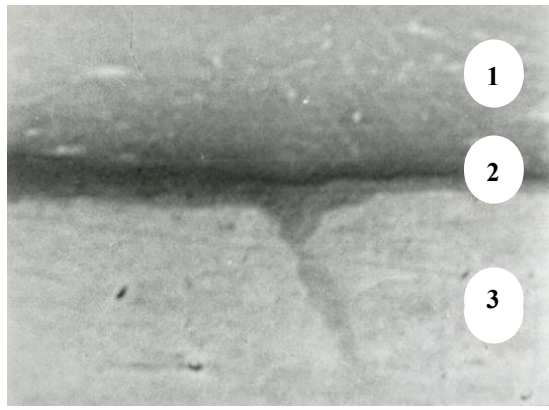
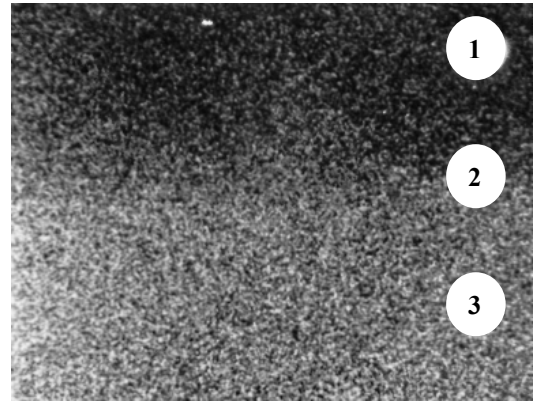


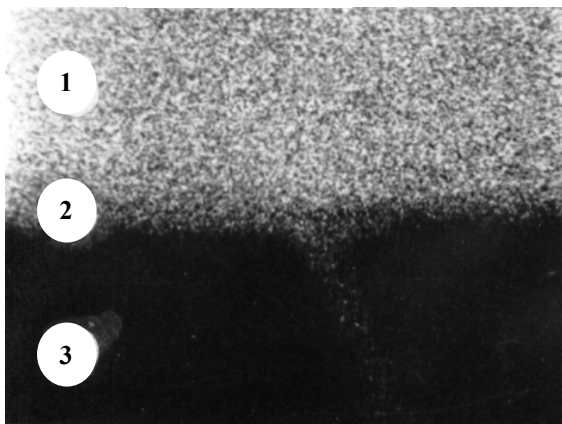
Рис. 2. Ріст товщини шару покриття залежно від температури процесу металізації ( $\tau = 3200$ ).



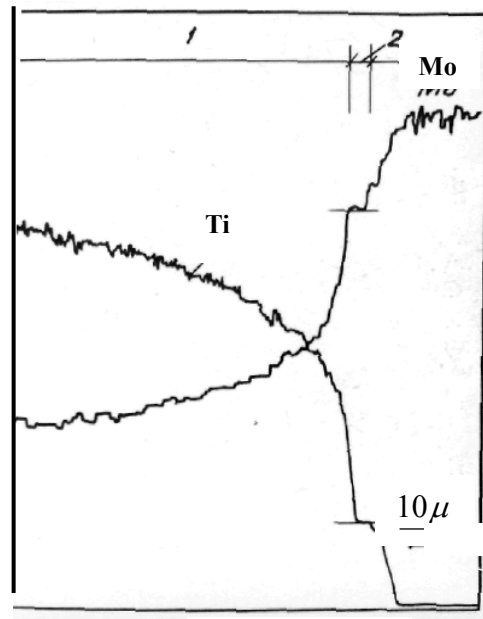
а



б



в



г

Рис. 3. Мікрофотографії титанового покриття на молібдені, яке сформоване при 1500 °С протягом 4 год (50x50 мкм), х 2500:  
 а- у поглинаючих електронах; б, в- у рентгенівських променях молібдену і титану;  
 г- розподіл елементів у покритті;  
 1- зовнішній шар; 2- внутрішній шар; 3- молібденова основа.

Вивчення кінетики титанування молібдену при 1500 °С показало, що зі збільшенням тривалості процесу товщина внутрішнього шару зростає незначно, водночас як зовнішній шар досягає 160 мкм (рис.4). Ріст внутрішнього шару описується лінійним законом ( $n = 1$ ), тобто чинником, який визначає процес його росту, є хімічна реакція, що відбувається на межі зовнішній шар – молібденова основа. На цій стадії суттєву роль відіграє дифузія титану через зовнішній шар до межі розділу покриття-основа. Процес формування внутрішнього шару характеризується сумарною величиною енергії активації, яка складається з енергії адсорбції, дифузії та хімічної реакції. Зовнішній шар покриття росте за параболічним законом ( $n=2$ ) і швидкість його росту лімітують процеси дифузії. Утворення зовнішнього шару характеризується сумарною енергією активації, що складається з енергії адсорбції та дифузії. Рівномірність покриття за товщиною та хімічним складом висока, оскільки тиск парової фази у всіх зонах контейнера при-

ливно однаковий. Якість поверхні покриття висока, оскільки відсутній контакт металізатора з молібденовою основою. Слід також зазначити, що в результаті титанування шорсткість молібденових зразків зменшується.

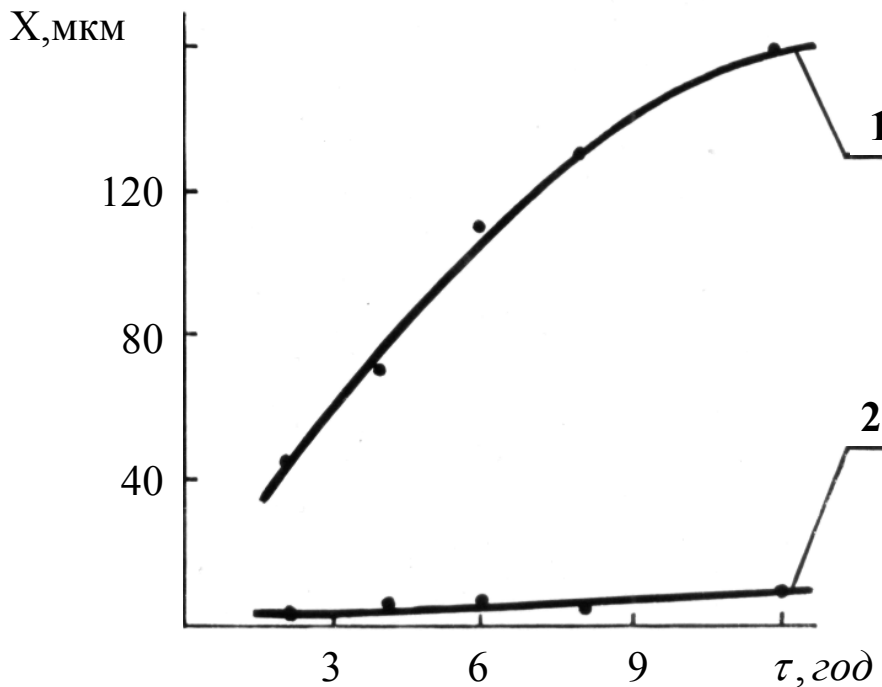


Рис. 4. Залежність товщини шару покриття від тривалості процесу насичення ( $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  
1- зовнішній шар; 2- внутрішній шар

Формування титанового покриття на молібдені здійснюється за таким механізмом. У процесі нагрівання відбувається випаровування матеріалу контейнера і перегоріток, адсорбція парів поверхні молібденових зразків і дифузія титану в глибину основи тугоплавкого металу з утворенням твердого розчину заміщення з  $\beta$ -фазою.

Таким чином, дифузійна металізація молібдену дозволяє одержати на молібдені титанове покриття з рівномірною товщиною, яке може бути дуже зручною основою для формування багатшарового жаростійкого покриття комбінованими методами.

*In this work the possibility of getting titanium coating on molybdenum is shown in even thickness and high quality. This can be used further as the basis for forming of the heat-resistant coating by means of combined methods.*

### Література

1. Бялбжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 224с.
2. Цирлин М.С., Андрушин С.Г., Красовский А.И. Об окислительном разрушении боросилицированного тантала // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наукова думка, 1988. – Вып.22. – С.55-58.
3. Цирлин М.С., Рыбаков С.Ю., Шутиков А.Д. Боросилицирование ниобия в порошковой смеси, содержащей соединения кремния и бора // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наукова думка, 1989. – Вып.23. – С.32-35.
4. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Жаростойкие покрытия на молибдене на основе низших силицидных фаз // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наукова думка, 1993. – Вып.27. – С.47-50.
5. Сосновский Л.А. Диффузионное титанирование ниобия // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наукова думка, 1990. – Вып.24. – С.56-59.
6. Петровская Л.М., Пономаренко Е.П. Влияние вакуум-диффузионных покрытий на свойства ниобия и его сплавов // Физ.-химия мех. материалов, 1971. – Т.7. – № 5. – С. 82-84.
7. Шаповалов В.П., Горбунов Н.С., Огнев Р.К. Диффузионное титанирование тугоплавких металлов // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. – Л.: Наука, 1969. – С.132-139.

8. Pat. USA. N 3317343. Jefferys R.A. Activated applying of coverings to niobium. – Publ. 1967.
9. Pat. USA. N 3514315. Jefferys R.A. Sawing diffusion coverings or refractory metals.. – Publ. 1970.
10. Еременко В.Н., Третьяченко Л.А. Тройные системы титана с переходными металлами IV-VI группы. – К.: Наукова думка, 1987. – 232с.
11. Цвиккер У. Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.

*Одержано 22.01.2003 р.*