

УДК 621.762

В. Ковбашин¹, к.х.н., доц., І. Бочар², к.т.н., доц.

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

²Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

СКЛАД СУМІШІ ДЛЯ СИЛІЦЮВАННЯ ТА БОРУВАННЯ ВИРОБІВ ІЗ КАРБІДУ КРЕМНІЮ ТА ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ

Vasiliy Kovbashyn¹, Ph.D., Assoc. Prof., Igor Bochar², Ph.D., Assoc. Prof.

¹Ternopil Ivan Puluj National Technical University, Ukraine,

²Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University, Ukraine

THE COMPOSITION OF THE MIXTURE FOR SILICATION AND BORATION OF SILICON CARBIDE AND MOLYBDEN DISILICIDE PRODUCTS

Abstract. The basic composition of a mixture for the treatment of ceramic materials based on reactive sintered silicon carbide and molybdenum disilicide is described. The technological and technological conditions of treatment of non-metallic ceramic materials depending on the composition of the silicidal and boride powder mixture were investigated and analyzed. It has been found that it is possible to increase the performance characteristics of powder mixtures for siliconization and boring by using a complex activator.

Існуючі технології обробки реакційно-спечених керамічних матеріалів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену не забезпечують високотемпературного захисту під час експлуатації. Насичувальна здатність робочих сумішей (силіцидної і боридної), які використовуються для обробки реакційно-спечених керамічних матеріалів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену дуже низька та енергетично затратна. Мета запропонованої технології – підвищення насичуючої здатності складу силіцидної та боридної сумішей для обробки виробів на основі реакційно-спеченого карбіду кремнію і дисиліциду молібдену, які працюють в окислювальному середовищі при високій температурі та різкій зміні теплового режиму. Найбільш близьким до описаного технічного результату є склад для силіціювання виробів [1]: кремній (*Si*) 60-80 %; фтористий натрій (*NaF*) 5-10 %; оксид алюмінію (*Al₂O₃*) – решта, при температурі процесу 1150 °C (прототип). До недоліків такого складу суміші відносяться: велика витрата кремнію та фтористого натрію і висока вартість суміші. Тому виникла необхідність пошуку шляхів вдосконалення обробки реакційно-спечених керамічних матеріалів.

Розроблений склад сумішей для обробки реакційно-спечених керамічних матеріалів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену відноситься до прямої хіміко-термічна обробка в галузі порошкова металургія і може бути рекомендована до застосування в електронній промисловості та у виробництві електротермічних пристроїв. Поставлена мета досягається тим, що у склад суміші для силіціювання виробів із карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, який містить кремній, фтористий натрій і оксид алюмінію, додатково вводиться гідрид титану при наступному співвідношенні компонентів (мас. %): кремній (*Si*) – 40-60 %; фтористий натрій (*NaF*) – 1-5 %; гідрид титану (*TiH₂*) – 5-10; оксид алюмінію (*Al₂O₃*) – решта.

Компоненти порошкової суміші виконують такі функції: кремній є силіціюючим агентом, фтористий натрій і гідрид титану – активуючі добавки, які значно прискорюють процес дифузійного силіціювання, оксид алюмінію (інертний

розріджувач) запобігає спіканню основних компонентів суміші та їх припіканню до поверхні керамічних матеріалів.

У запропонованій технологічній обробці кремній (Si), фтористий натрій (NaF), гідрид титану (TiH_2) використовуються у вигляді порошків зернистістю до 100 μm . Порошок оксиду алюмінію (Al_2O_3) використовується зернистістю 40-80 μm .

Дифузійне силіціювання реакційно-спечених керамічних матеріалів із використанням заявленого складу суміші проводять у термічній камерній печі з повітряним середовищем у спеціальних контейнерах, які виготовленні із жаростійкої сталі.

Для проведення дифузійного силіціювання використовували карбід кремнію (SiC) і дисиліцид молібдену ($MoSi_2$) із яких виготовляли зразки розміром: довжина 20 mm ; діаметр 6-8 mm . Верхню частину контейнера упакували кварцовим піском, склом з температурою розм'якшення 950-1050 $^{\circ}C$ і азбестовим картоном товщиною 1-2 mm .

Після проведених технологічних операцій контейнер поміщали в термічну камерну піч і нагрівали до температури 1100 $^{\circ}C$. Процес дифузійного насичення реакційно-спечених керамічних зразків тривав 8 годин. У результаті використання комплексного активатора (фтористий натрій + гідрид титану) процес дифузійного насичення прискорюються в 2 рази.

При проведенні досліджень використовували такі склади порошкової суміші (мас. %):

- а) Si – 40; NaF – 1; TiH_2 – 5; Al_2O_3 – решта;
- б) Si – 50; NaF – 3; TiH_2 – 7; Al_2O_3 – решта;
- в) Si – 60; NaF – 5; TiH_2 – 10; Al_2O_3 – решта;
- г) Si – 80; NaF – 10; TiH_2 – 5; Al_2O_3 – решта (прототип).

Даний склад порошкової суміші може бути запропонований для дифузійного насичення реакційно-спечених керамічних матеріалів, а також тугоплавких металів, які використовуються для виготовлення різного типу конструкційних елементів високотемпературного обладнання.

Дифузійне насичення металів і сплавів бором застосовується з метою підвищення поверхневої твердості та стійкості до спрацювання. Мета запропонованої технології – підвищення насичуючої здатності складу боридної суміші. Найбільш близьким до описаного технологічного процесу є склад суміші для борування керамічних виробів [1,2], який містить (мас. %): карбід бору (B_4C) 80-90; оксид алюмінію (Al_2O_3) – решта. Процес проводять у вакуумі ($p=1300 Pa$), температура нагрівання 1400 $^{\circ}C$ (прототип). До недоліків такого складу відносяться: велика втрата карбіду бору та енергоємність процесу.

Поставлена мета досягається тим, що в склад суміші для борування виробів із реакційно-спеченого карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, які містять аморфний бор, фтористий натрій і оксид алюмінію, додатково вводиться гідрид титану при наступному співвідношенні компонентів (масо %): аморфний бор (B) – 20-40 %; фтористий натрій (NaF) – 1-5 %; гідрид титану (TiH_2) – 5-10; оксид алюмінію (Al_2O_3) – решта.

Зразки карбід кремнію (SiC) і дисиліцид молібдену ($MoSi_2$) виготовляли таким розміром: довжина 20 mm ; діаметр 6-8 mm . Технологічний процес передбачає використання також кварцового піску, скла з температурою розм'якшення 950-1050 $^{\circ}C$ і азбестового картону товщиною 1-2 mm . Після укладання суміші контейнер герметизують будь-яким відомим способом, віддаючи перевагу наведенню плавкого затвору. Запакований контейнер поміщають в термічну камерну піч, яка нагріта до температури 1100 $^{\circ}C$ і процес дифузійного насичення триває 8 годин.

Під час нагрівання контейнера відбувається окислення аморфного бору із утворенням субоксиду B_2O_3 , який переносить бор до поверхні кераміки. Одночасно відбувається взаємодія аморфного бору з фтористим натрієм, внаслідок чого утворюються фториди бору (BF_3 , BF_2). Вони взаємодіють на поверхні кераміки з утворенням атомарного бору, який дифундує в основу. Гідрид титану розкладається, в результаті чого в об'ємі контейнера утворюється відновлююче газове середовище і відновлюються оксидні плівки, що є на поверхні кераміки, а також утворюються гідриди бору, які є транспортерами бору. Таким чином, спільна дія кисневого, галогенного і водневого транспорту бору, а також відновлення оксидних плівок дозволяє значно інтенсифікувати процес борування матеріалів з реакційно-спеченого карбїду кремнію та дисилїциду молїбдену.

Використання комплексного активатора (NaF і TiH_2) прискорює в 2 рази процес дифузійного насичення, про що свідчать результати досліджень проведені авторами запропонованої технології.

Використовували такі склади порошкової суміші, (мас. %):

а) аморфний бор – 20; фтористий натрій – 1; гідрид титану – 5; оксид алюмінію решта;

б) аморфний бор – 30; фтористий натрій – 3; гідрид титану – 7; оксид алюмінію решта;

в) аморфний бор – 40; фтористий натрій – 5; гідрид титану – 10; оксид алюмінію решта;

г) карбїд бору – 90; оксид алюмінію – решта (прототип).

Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що використання комбінованого активатора під час дифузійного борування реакційно-спечених керамічних матеріалів на основі карбїду кремнію та дисилїциду молїбдену дає можливість у два рази підвищити насичу вальну здатність боридної суміші.

Запропонований технологічний процес має наступні переваги порівняно з прототипом: зменшення тривалості дифузійного силїціювання в 2 рази, пониження на $50\text{ }^\circ\text{C}$ температури нагрівання, значна економія електроенергії та витрат порошоків кремнію і фтористого натрію.

Розроблена і запропонована технологія має такі переваги порівняно з прототипом: тривалість дифузійного борування скорочується в 1,5 рази і значна економія електроенергії (температура нагрівання зменшується на $300\text{ }^\circ\text{C}$ порівняно з прототипом).

Порошкові суміші можуть знайти застосування для дифузійного насичення реакційно-спечених керамічних матеріалів, а також тугоплавких металів, які використовуються для виготовлення різного типу конструкційних елементів високотемпературного обладнання.

Література.

1. Ковбашин В.І., Бочар І.Й. Вплив технології силїкоборування керамічних матеріалів на властивості захисних покриттів. Вісник Тернопільського національного технічного університету. Тернопіль, 2015. №2 (78). С.130–138.

2. Kovbashyn V., Bochar I. The study of technologies to improve physical-mechanical and chemical properties of reaction sintered ceramic materials on the basis of silicon carbide. *Scientific Journal of the Ternopol National Technical University ISSN 1727-7108. Web: visnyk.tntu.edu.ua. Вісник Тернопільського національного технічного університету.* Тернопіль: В-во ТНТУ. №2 (86), 2017. С. 14–20.