

## КОМПОЗИЦІЙНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ НІОБІЮ І ТАНТАЛУ ВІД ОКИСНЕННЯ

*В роботі досліджується один із напрямків підвищення жаростійкості ніобію і танталу шляхом формування на їх поверхні композиційного покриття, в якому кожний шар виконує певну функцію. Така композиція відповідає вимогам, які висуваються до покриття, що повинно захищати тугоплавкі метали від високотемпературної газової корозії.*

Для захисту тугоплавких металів, зокрема ніобію і танталу, від високотемпературної газової корозії використовують шлікерні покриття на основі дисиліциду молібдену [1,2]. При підвищенні температури (вище 1300°C) експлуатації деталей із захисним шаром спостерігається прискорення дифузійних процесів на межі покриття – основа, що приводить до зміни фазового складу покриття та втрати ним захисних властивостей. Перспективним напрямком підвищення жаростійкості ніобію і танталу є створення на їх поверхні багатошарової композиції, в якій кожний окремих шар виконує визначену функцію: зовнішній – шлікерний забезпечує жаростійкість композиції, бар'єрний - перешкоджає взаємодії окалиностійкої складової дифузійної частини покриття з основою; проміжний – сприяє релаксації напруг у покритті при багаторазовій зміні температурного режиму і забезпечує плавну зміну коефіцієнта термічного розширення (КТР) між основою і покриттям.

У зв'язку з тим у роботі вивчено процес формування на ніобії та танталі композиційного покриття, яке складається із дифузійної та шлікерної зон, і ефективність його використання для захисту тугоплавких металів від високотемпературної газової корозії.

Для дослідження структури, фазового складу покриття та його властивостей використовували методи металографії, мікродюрометрії, мікрорентгеноспектрального, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів. Жаростійкість композиційного покриття визначали за допомогою параметричного методу, що передбачає побудову діаграми, на якій відображені всі результати випробувань покриття при різних температурах і різній експозиції.

Під час розробки багатошарового жаростійкого покриття необхідно забезпечити в композиції плавну зміну КТР між шарами і стабільність дифузійної зони при високих температурах [3]. Плавну зміну КТР можна досягнути шляхом створення в дифузійній зоні боридних і силіцидних шарів, які чергуються один з одним, оскільки відомо [4], що вони мають близькі значення КТР. Наявність боридних шарів сповільнює процес розчинення покриття в основі [5]. Крім цього, вони мають високу електро- і теплопровідність, що забезпечує покриттю високу стійкість під час різкої багаторазової зміни теплового режиму.

Дифузійна зона була сформована шляхом послідовного насичення ніобію і танталу бором і кремнієм відповідно до режимів, які рекомендовані в роботі [5]. У процесі борисиліціювання на металах утворюється двошарове покриття, яке складається з дисиліцида тугоплавкого металу  $MeSi_2$  - зовнішній шар і боридної фази  $MeB_2$  - внутрішній шар. Товщина силіцидного шару складала 60 мкм, а боридного - 30 мкм. Для одержання інформації про жаростійкість матеріалу покриття використовували параметричний метод [6]. Нагрівання покритих зразків здійснювали шляхом прямого пропускання струму. Випробування зразків проводили на повітрі в інтервалі температур 1300–1500°C протягом 10–5000 годин у режимі термоциклювання: нагрівання, експозиція і охолодження.

При вивченні закономірностей високотемпературного окиснення боросиліцидного покриття на ніобії і танталі в інтервалі 1300–1500°C було встановлено, що швидкість окиснення зон, які утворюються в процесі формування

силіцидного шару і локалізовані біля радіальних тріщин, значно вища порівняно з покриттям у цілому. У дефектних ділянках під час окислення відбувається пробивання дифузійним потоком кремнію боридного шару з утворенням на межі з основою шару фази  $\text{MeSi}_2$ . Таке переміщення кремнію приводить до збільшення пористості боридного шару і за даними мікрорентгеноспектрального аналізу в ньому міститься кисень і кремній. Наявність мікротріщин сприяє попаданню кисню у внутрішню зону покриття, що викликає окиснення боридного шару і виведення бору у вигляді  $\text{B}_2\text{O}_3$  у газову фазу. Внаслідок цього процес окиснення значно прискорюється і спостерігається руйнування борисиліцидного покриття. Ресурс роботи покриття на ніобії і танталі, що випробовувалися в режимі термоциклювання, при  $1500^\circ\text{C}$  досягає 22 і 28 год відповідно.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що на жаростійкість боросиліцидних покриттів суттєвий вплив має суцільність покриття та стабільність боридних шарів, які виконують функцію бар'єра.

Підвищити якість силіцидних шарів і високотемпературну стабільність боридних фаз на тугоплавких металах можна шляхом уведення в насичуючу суміш добавок, зокрема порошку міді або сірки [7]. Уведення 3% міді в силіциуючу суміш дозволяє отримати на ніобії і танталі силіцидний шар достатньо великої товщини, що складається з дрібних рівновеликих кристалів, а така структура, як відомо [8], має добрі захисні властивості. Борування тугоплавких металів у порошку карбіда бору з добавкою 3% сірки забезпечує утворення на металах шару  $\text{MeB}_2$ , що складається з розорієнтованих дрібних кристалів. Сформована диборидна фаза має високу стабільність в інтервалі температур  $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$  [9].

У зв'язку з тим зразки ніобію і танталу спочатку борували в середовищі, що містило сірку, а потім силіціювали в порошковій суміші з добавкою міді. На тугоплавких металах формується боросиліцидне покриття з боридними і силіцидними шарами, що чергуються один із одним. Результати випробовувань боросиліцидованих металів у режимі термоциклювання показали, що ресурс роботи дифузійного покриття, сформованого за участю добавок, значно зростає. Покриття захищає зразки ніобію і танталу від окислення при  $1500^\circ\text{C}$  протягом 60 і 84 год відповідно, що в 3 рази більше від терміну служби боросиліцидного покриття, сформованого без добавок. Однак одержані результати не задовольняють зростаючі вимоги високотемпературної техніки. Підвищити жаростійкість дифузійного покриття можна шляхом нанесення на його поверхню суспензії дисиліциду молібдену або вольфраму, що мають більш високий опір окисненню порівняно із силіцидними фазами  $\text{NbSi}_2$  і  $\text{TaSi}_2$  [8].

У зв'язку з тим, на тугоплавких металах із участю міді та сірки було сформоване боросиліцидне покриття, потім на його поверхню нанесли шар шлікеру із дисиліциду молібдену товщиною 120 мкм. Боросиліцидовані зразки з нанесеним силіцидним шаром спочатку нагрівали до  $90\text{--}100^\circ\text{C}$ , а потім до температури  $1400^\circ\text{C}$  і витримували протягом 10–15 хв. Металографічний аналіз покритих зразків показав, що такий технологічний режим забезпечує закріплення шлікерного шару на всій поверхні дифузійного покриття. При нанесенні на зразки суспензії товщиною більше 120 мкм після термообробки в шлікерному шарі з'являються тріщини та спостерігається його відшарування від боросиліцидної поверхні. Отже, товщина шару  $\text{MoSi}_2$  не повинна перевищувати 120 мкм.

Результати випробувань боросиліцидованих металів із нанесеним шаром дисиліциду молібдену показали, що ресурс роботи дифузійно-шлікерної композиції на ніобії і танталі при  $1500^\circ\text{C}$  в режимі термоциклювання складає 110 і 140 год, що в 4–5 раз більше від терміну служби боросиліцидного покриття, що сформоване без добавок. Отже, шлікерний силіцидний шар із  $\text{MoSi}_2$  підвищує ресурс роботи боросиліцидного покриття на тугоплавких металах.

Сучасний розвиток високотемпературної техніки вимагає збільшення температурного режиму і жаростійкості захисних покриттів. Попередні дослідження

показали, що експлуатація дифузійно-шлікерного покриття при температурі вище 1600°C призводить до різкого зниження його терміну служби, що пов'язано з втратою захисних властивостей дисиліциду молібдену [8]. Підвищити опір окиснення шлікерної частини покриття можна шляхом нанесення на його поверхню композиції, що має більш високу жаростійкість.

Для розробки високотемпературної композиції автори використовували як наповнювач цирконієво-ітрієву кераміку ЦІС-2, що містила (мас. %): 72-78 ( $ZrO_2+HfO_2$ ) і 28-22  $Y_2O_3$  [10], а зв'язуючим компонентом слугував дисиліцид молібдену, який забезпечує надійне закріплення композиції на поверхні спеченого силіцидного шару.

Попередні дослідження щодо вибору інгредієнтів композиції показали, що використання менше 60%  $MoSi_2$  погіршує закріплення високотемпературного шару. Було встановлено, що найбільш якісний шлікерний шар формується при товщині до 250 мкм. Приготування суспензії та її обпикання проводили аналогічно до вищезгаданого. З метою підвищення жаростійкості та ресурсу роботи багат шарової композиції кожний наступний шар товщиною ~120 мкм містив на 20% більше оксидної кераміки порівняно з попереднім за рахунок зменшення кількості силіцидного зв'язуючого. Металографічний аналіз зразків показав, що багат шарове шлікерне покриття є композицією на основі  $MoSi_2$ , яка армована тугоплавкими оксидами (рис.1). Захисна поверхнева плівка шлікерного покриття містить, крім силіцидів молібдену, ряд оксидів:  $ZrSiO_4$ ,  $HfSiO_4$ ,  $YAlO_3$ ,  $Y_4Al_2O_9$ .

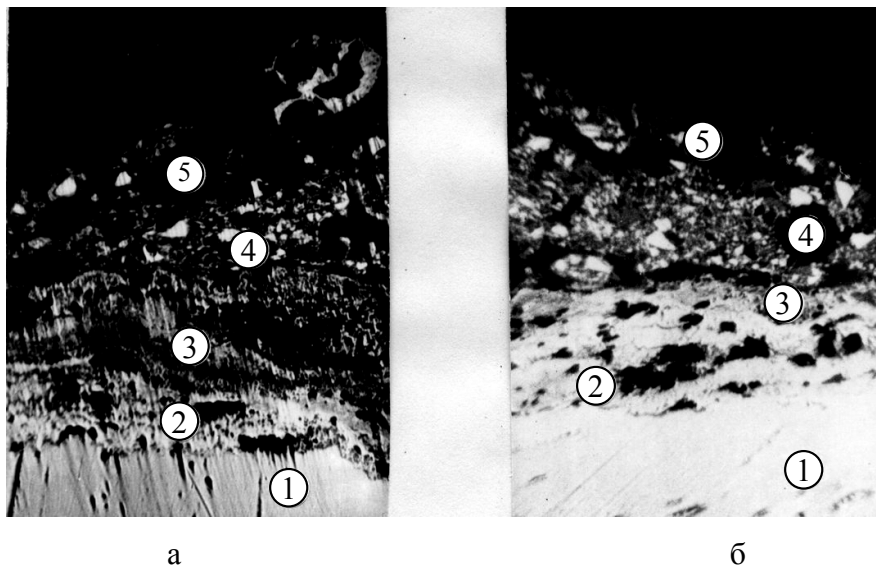


Рис. 1. Мікроструктура композиційного покриття на ніобії (а) і танталі (б):  $\times 200$ ;  
1 – основа; 2 – боридна фаза  $(Me, Mo)B_2$ ; 3 – силіцидна фаза  $(Me, Mo)Si_2$ ; 4 – жаростійка складова покриття; 5 – оксидна плівка; травл.:  $HF : HNO_3 : H_2SO_4 = 1:1:1$  ч.

Вивчення впливу температури і часу на окиснення багат шарової композиції, що виконане відповідно до методики [6], дозволило побудувати параметричну діаграму жаростійкості покриття (рис.2) та оцінити істинну швидкість окиснення матеріалу покриття, що визначене за величинами відносних втрат його маси. Крім цього, це дало можливість розрахувати допустиму температуру експлуатації покриття при його ресурсі роботи 5000 год, а також максимально допустиме перегрівання матеріалу композиції (табл.1). Одержані результати свідчать про те, що при достатньо великому ресурсі роботи покриття (5000 год) багат шарова композиція малочутлива до підвищення температури експлуатації відносно номінальної. Порівняння робочих температур покриттів, які використовуються для захисту конструкцій з ніобію, танталу і сплавів на їх основі від високотемпературного окиснення, показує, що найкращі експлуатаційні показники має багат шарове покриття (табл.2).

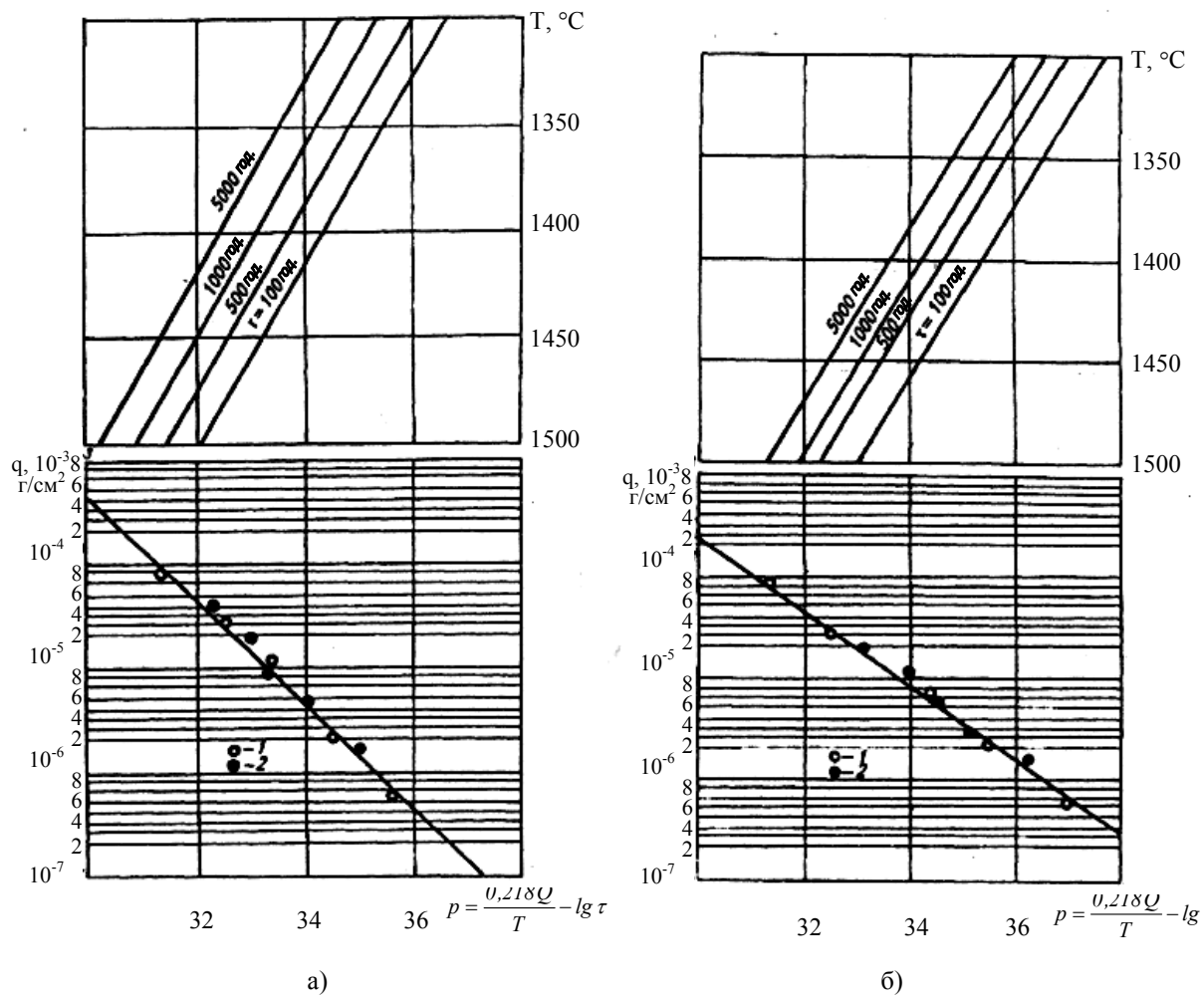


Рис. 2. Параметрична діаграма жаростійкості композиційного покриття на ніобії (а) і танталі (б)  
 1 – випробування при 1300; 1350; 1400; 1450; 1500°С (експозиція 500 год.);  
 2 – температура випробування 1400°С (експозиція 10, 100, 500, 1000 і 5000 год.)

Таблиця 1  
 Гранично допустимі параметри експлуатації композиційного покриття

Основа	Гранично допустима температура експлуатації, °С	Допустимий ресурс роботи покриття, год	Максимально допустиме перегрівання композиції, °С	Втрата маси, г/см <sup>2</sup>
Ніобій	1510	5000	110	4·10 <sup>-3</sup>
Тантал	1520	5000	120	8·10 <sup>-4</sup>

Таблиця 2  
 Жаростійкість захисних покриттів на ніобії і танталі

Основа	Покриття	Гранична температура експлуатації, °C	Ресурс роботи, год	Режим експлуатації	Література
Ніобій	Силіцидне	1300	10-15	Безперервний	[11]
Тантал	однофазне >>	1480	2,5	>>	[12]
	модифіковане силіцидне				
Ніобій	Cr-Ti-Si	1370	200	>>	[13]
Тантал	B-Si	1480	30	>>	[14]
	комбіноване				
Ніобій	(Cr+Ti)-Mo-Si	1300	30	>>	[15]
Тантал	>>	1400	150	>>	[16]
	металопокриття				
Ніобій	Sn-Al-Mo	1200	230	>>	[15]
Тантал	>>	1300	100	>>	[17]
Ніобій	Берилідні	1300	30	>>	[18]
Тантал	>>	1375	20	>>	[18]
	обпикові оксидні				
Ніобій	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +скло	1375	100	>>	[19]
Тантал	>>	1370	150	>>	[15]
	комплексне				
Ніобій	W-ZrB <sub>2</sub>	1700	1	>>	[15]
Тантал	Cr-ZrO <sub>2</sub>	2000	0,2	>>	[20]
	багатошарове				
Ніобій	Силіцид-оксидна композиція з боридними і силіцидними шарами	1500	5000	>>	Виконані дослідження
Тантал	>>	1500	5000	>>	>>

Застосування багатошарового покриття дозволяє підвищити робочу температуру конструкцій з ніобію і танталу на 200 і 100°C, а також збільшити ресурс роботи в 15 і 30 разів відповідно. Крім цього, таке покриття забезпечує роботу конструкції у циклічному режимі.

Таким чином, для захисту ніобію і танталу від високотемпературної газової корозії в інтервалі 1300-1500°C можна рекомендувати багатошарове покриття, яке отримане шляхом послідовного насичення металів бором і кремнієм із подальшим формуванням на боросиліційованій поверхні шлікерного силіцидоксидного шару. Покриття має високий ресурс роботи і малу чутливість до перегрівання.

### Висновки

1. Показано, що композиційне покриття, яке складається з дифузійної та лікерної зон, ефективно захищає тугоплавкі метали від високотемпературної газової корозії.

2. Встановлено, що багатошарове композиційне покриття захищає ніобій і тантал від окиснення при 1500°C протягом 5000 годин. Покриття малочутливе до перегрівання, здатне до самозаліковування, його можна наносити як на випадково пошкодженні поверхні, так і повторно на вироби, що раніше експлуатувалися.

*The paper investigates one of the trends of increasing niobium and tantalum heat-proofness by forming on their surface of a composition coating, each layer of which performs a certain function. Such a composition meets the demands put to the coating for the protection of refractory metals from high-temperature gaseous corrosion.*

### **Література**

1. Борисенко А. И. Вященко К. А. Повышение антикоррозионных свойств защитных покрытий. - Л.: Наука, 1983. — 40 с.
2. Борисенко А. И., Хашковский С. В. Защита изделий из ниобиевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии. — Л.: Наука, 1986.— 40 с.
3. Дзядыкевич Ю. В. Повышение жаростойкости тугоплавких металлов // Изв. АН России. Неорг. матер. - 1994. – 30. - № 11. - С. 1329-1334.
4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Metallurgia, 1986. — 928 с.
5. Бурькина А. Л., Дзядыкевич Ю. В., Эпик А. П. и др. Исследование взаимодействия силицидных и боросилицидных покрытий с ниобиевой подложкой // Защитные покрытия на металлах. — Киев: Наук. думка, 1975. — Вып. 9. — С. 125—127.
6. Никитин В. И. Расчет жаростойкости металлов. - М.: Metallurgia, 1976. - 208 с.
7. Дзядыкевич Ю. В. Влияние добавок меди и серы на процессы диффузионного насыщения тугоплавких металлов бором и кремнием // Изв. АН России. Неорг. матер. -1994. – 30. -№ 4. - С. 183-187.
8. Бялобжеский А. В., Цирлин М. С., Красилов Б. И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 224 с.
9. Дзядыкевич Ю. В. Влияние различных добавок на свойства боридных и силицидных слоев на тугоплавких металлах // Изв. АН России. Неорг. матер. -1994. – 30.- № 2. - С. 188-191.
10. ТУ 14-8-86-73. Изделия циркониевые (бадделеитовые) высшей огнеупорности, стабилизированные окисью иттрия. — 1974.
11. Цирлин М. С, Касаткин А. В., Бялобжеский А. В. Окисление силицидных покрытий на ниобии и его сплавах ВН-2 и ВН-3 // Защита металлов. - 1975. — № 5. - С. 592-594.
12. Тугоплавкие металлы в новой технике / Под ред. К. И. Портного, Б. Г. Арабея. -М.: Мир, 1969. - 373 с.
13. Герасева Е. Л., Соколов А. Н., Строев А. С. Защитные покрытия для ниобиевых сплавов и их свойства // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. — Л.: Наука, 1969. - С. 139-141.
14. Packer C. M., Perkins R. A. Development of a fused slurry silicide coating for the protection of tantalum alloys // J. Less-Common Metals. - 1974. – 37. N 3. - P. 361-364.
15. Высокотемпературные неорганические покрытия / Под ред. А. М. Маураха. — М.: Metallurgia, 1968. - 268 с.
16. Fitzer E., Herbert H., Schlichting J. Schutz von hochschmelzenden Metallen und Graphit gegen Oxydation und Heisskorrosion bis 1500 durch aufgestrichen MoSi<sub>2</sub> - Schichten // Werkstoffe und Korros. - 1973. - N 4. - S. 274-278.
17. Sama L., Reznik B. Tin aluminium-molybdenum oxidation protective coatings for tantalum alloy aerospace parts // Electrochem. Technol. - 1968. - N 3-4. - P. 113-119.
18. Пугачев Н. С. О некоторых особенностях реакционной диффузии при насыщении тугоплавких металлов бериллием из паровой фазы // Температуроустойчивые защитные покрытия.— Л.: Наука, 1968. - С. 92—96.
19. Maisel L. High-temperature diffusion coating for refractory alloys // Metal Finish. - 1967. – 65.- N 12. - P. 57-62.
20. Meckelburg E. Schutzuberzuge fur den Hochtemperaturbetrieb // Adhasion. - 1969. - N5.-S. 179-184.

*Одержано 09.03.2005 р.*