

Изобретение относится к металлургии, а именно к химико-термической обработке металлов и сплавов, и может быть применено в различных областях машиностроения, в энергетике, электронной промышленности для повышения эксплуатационных свойств различных изделий, например, коррозионной стойкости, жаростойкости.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности является состав для силицирования изделий из металлов и сплавов, содержащий, мас. %:

| | |
|-------------------|------|
| Порошок кремния | 60,0 |
| Хлористый аммоний | 2,0 |
| Оксид алюминия | 38,0 |

(Прокошкин Д.А. и др., Силицирование сплавов. Известия ВУЗов, М., Машиностроение, № 10, с. 101–105).

Недостатком известного состава является невысокая коррозионная стойкость диффузионного покрытия из-за недостаточной глубины слоя и его пористости, а также низкая производительность процесса насыщения при использовании смеси известного состава.

Недостаточное содержание в смеси активатора процесса – хлористого аммония (<2%) не обеспечивает достаточную скорость переноса активных атомов кремния к поверхности изделия. В результате процесс насыщения имеет затяжной характер и достигает 6-ти и более часов.

Использование в качестве наполнителя окиси алюминия, имеющей высокую плотность ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), приводит к спеканию реакционной смеси, налипанию отдельных конгломератов к поверхности изделия. При этом нарушается механизм диффузии элементарного кремния вглубь насыщаемой поверхности. Получаемые диффузионные слои имеют небольшую толщину, высокую пористость, неравномерность свойств по поверхности изделия, что приводит к нестабильности свойств покрытия в процессе эксплуатации изделия.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования состава для силицирования металлов и сплавов за счет изменения качественного и количественного состава ингредиентов смеси, при котором обеспечивается ускорение процесса насыщения, повышение насыщающей способности реакционной смеси, и за счет этого достигается увеличение толщины слоя силицидного покрытия, а также повышение производительности процесса насыщения.

Поставленная задача решается тем, что в известном составе, содержащем кремний, хлористый аммоний и наполнитель, согласно изобретению, новым является то, что состав дополнительно содержит фтористый натрий, а в качестве наполнителя – аморфную двуокись кремния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

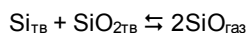
| | |
|--|-----------|
| Кремний (Si) | 50,0–60,0 |
| Хлористый аммоний (NH ₄ Cl) | 4,0–5,0 |
| Фтористый натрий (NaF) | 15,0–20,0 |
| Аморфная двуокись кремния | Остальное |

Причинно-следственная связь между совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения и достигаемым техническим результатом заключается в следующем.

Введение натрия фтористого способствует активации процесса, обеспечивающего образование и доставку активных атомов кремния к обрабатываемой поверхности изделия. Использование фтористого натрия в заявляемых пределах в качестве активатора позволяет ускорить процесс насыщения за счет наличия в газовой фазе фторида кремния, образующегося при разложении активатора. При этом фтористый натрий диссоциирует при температуре более 700°C и активизирует процесс доставки активного кремния к поверхности в период, когда действие хлористого аммония практически заканчивается. Кроме того, образуется транспортный расплав натрия, который активизирует доставку атомов активного кремния в междузлия кристаллической структуры покрытия и одновременно отсасывает с его поверхности вредные примеси (кислород, азот и углерод), препятствующие диффузионному насыщению. В результате скорость диффузии возрастает, увеличивается глубина диффузионного слоя.

Введение в смесь в качестве наполнителя аморфной двуокиси кремния позволяет практически исключить спекаемость реакционной смеси, налипание отдельных конгломератов на поверхность обрабатываемых изделий. Благодаря высокому насыпному весу аморфной двуокиси кремния ($\rho = 0,2 \text{ г/см}^3$) заявляемая смесь обладает повышенной газопроницаемостью, в результате чего улучшаются физико-химические процессы в реакционной смеси, обеспечивающие стабильность процессов диффузионного насыщения.

Наличие двуокиси кремния в смеси в аморфном виде, для которой характерны непрочные химические связи между атомами в молекуле SiO₂, обуславливает восстановление двуокиси кремния при температурах выше 900°C элементарным кремнием с образованием газообразной окиси кремния по реакции:



Образующаяся газообразная окись кремния обволакивает частички наполнителя, в результате чего резко снижается эффект спекаемости смеси.

Одновременно окись кремния активно взаимодействует с водородом с образованием дополнительных активных атомов кремния, участвующих в диффузионных процессах и, тем самым, способствует образованию беспористых плотных покрытий. Таким образом, аморфная двуокись кремния проявляет в заявляемом сочетании компонентов смеси свойства инертного наполнителя, а также является источником дополнительных активных атомов кремния.

Наличие в заявляемой смеси хлористого аммония, фтористого натрия и аморфной двуокиси кремния в оптимальных заявляемых пределах позволяет реализовать ряд ускоряющих факторов процесса диффузионного насыщения.

Хлористый аммоний проявляет активирующие свойства в начальной стадии процесса, а фтористый натрий является более термодинамически устойчивым и интенсифицирует процесс при более высоких температурах, а после 900°C в процесс инициируется дополнительное количество активных атомов кремния за счет восстановления газообразной окиси кремния. Создаются условия, когда процесс интенсификации идет с нарастающей скоростью, при котором осуществляется постепенный подвод насыщающего металла к поверхности изделия. Это способствует образованию глубокого сплошного плотного беспористого диффузионного слоя с равномерным распределением насыщающего металла, что обеспечивает придание изделию высоких эксплуатационных свойств – коррозионно- и жаростойкости.

Пример.

Для силицирования используют изделия из стали 20, стали 45; тугоплавких металлов – вольфрама, молибдена. Стали силицируют при 1100°C, а тугоплавкие металлы – при 1200°C. Время выдержки для всех материалов одинаково и составляет 1 час.

Используют следующие соотношения компонентов в смеси предлагаемого состава, мас. %:

| | | | | | | | |
|----------|--------------------------------|-------|--------------------|--------|-----|---------|------------------|
| 1. | Si | – 60; | NH ₄ Cl | – 4; | NaF | – 15; | SiO ₂ |
| аморфная | – 21. | | | | | | |
| 2. | Si | – 55; | NH ₄ Cl | – 4,5; | NaF | – 17,5; | SiO ₂ |
| аморфная | – 23. | | | | | | |
| 3. | Si | – 50; | NH ₄ Cl | – 5; | NaF | – 20; | SiO ₂ |
| аморфная | – 25. | | | | | | |
| 4. | Si | – 60; | NH ₄ Cl | – 2; | NaF | – 10; | SiO ₂ |
| аморфная | – 28. | | | | | | |
| 5. | Si | – 50; | NH ₄ Cl | – 8; | NaF | – 25; | SiO ₂ |
| аморфная | – 18. | | | | | | |
| 6. | Известный состав: | | | | | | |
| | Si | – 60; | NH ₄ Cl | – 2; | | | |
| | Al ₂ O ₃ | – 38. | | | | | |

Толщина слоя силицидного покрытия на сплавах и металлах представлена в таблице.

| Обрабатываемый материал | Толщина слоя покрытия, мм, из состава: | | | | | |
|-------------------------|--|------|------|-------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Сталь 20 | 1,65 | 1,65 | 1,60 | 1,42 | 1,62 | 0,055 |
| Сталь 45 | 1,52 | 1,50 | 1,55 | 1,40 | 1,54 | 0,030 |
| Молибден | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,09 | 0,13 | 0,015 |
| Вольфрам | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,035 | 0,06 | 0,010 |

Анализ данных, приведенных в таблице показывает, что заявляемое соотношение компонентов в смеси является оптимальным (опыты 1, 2, 3), т. к. обеспечивает получение покрытий с оптимальным значением глубины диффузионного слоя, равным 1,50 – 1,65 мм – на сплавах и 0,05 – 0,13 мм – на металлах.

Полученные покрытия равномерны по толщине, плотные, хорошо сцеплены с подложкой, не имеют раковин, трещин, сколов.

Уменьшение содержания фтористого натрия ниже 15% (опыт 4) снижает интенсивность процесса диффузионного насыщения. Толщина покрытия уменьшается, что ведет к ухудшению эксплуатационных характеристик изделия. Увеличение содержания фтористого натрия более 20% (опыт 5) приводит к застою отдельных скоплений избыточного жидкого натрия на поверхности изделия. При охлаждении изделия под этими скоплениями образуются несплошности, вызывающие нарушение рельефа поверхности диффузионного слоя, в результате чего впоследствии не обеспечивается стабильность эксплуатационных свойств силицидных покрытий.

Предлагаемый состав насыщающей смеси дает одинаково хорошие результаты как для металлов, так и для сплавов, обеспечивает увеличение толщины слоя силицидного покрытия (по сравнению с известным) на порядок и больше, повышение производительности процесса в 3–5 раз, а также позволяет улучшить технологичность процесса в связи с отсутствием необходимости механического удаления налипшей массы с поверхности изделия.

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
