



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37252 (13) C2

(51) 7 C22C27/02, 32/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) КОВКИЙ МЕТАЛЕВИЙ СПЛАВ (ВАРІАНТИ) ТА ДРІТ З МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ

(21) 93003214

(22) 15.05.1992

(24) 15.05.2001

(31) 704.428

(32) 15.05.1991

(33) US

(86) PCT/US92/04131, 15.05.1992

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Кумар Прабхат (US), Мошейм Чарлз Едуард (US)

(73) КАБОТ КОРПОРЕЙШН (US)

(56) US, A, 4 957 541.

US, A, 4 859 257.

US, A, 4 062 679.

(57) 1. Ковкий металлический сплав, содержащий основной металл, кремний в количестве 10-1000 ppm и присадку в количестве 10-1000 ppm, **отличающийся** тем, что в качестве основного металла он содержит тантал или ниобий, а присадка состоит из металлического и неметаллического компонентов и имеет свободную энергию образования выше, чем у соединений, образованных из основного металла и неметаллического компонента, и меньше, чем у оксидов металлического компонента.

2. Сплав по п. 1, **отличающийся** тем, что неметаллический компонент выбран из группы, содержащей азот, серу, селен, теллур, мышьяк, сурьму, углерод, фосфор и бор.

3. Сплав по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве присадки содержит нитрид иттрия.

4. Сплав по п. 1, **отличающийся** тем, что сплав сохраняет равномерную мелкозернистую структуру после выдержки при температурах выше 1300°C.

5. Сплав по п. 1, **отличающийся** тем, что сплав имеет эластичность около 20% после выдержки при температурах выше 1300°C.

6. Сплав по п. 1, **отличающийся** тем, что сплав содержит силицид металлического компонента присадки, диспергированный в матрице основного металла.

7. Сплав по п. 4, **отличающийся** тем, что размер зерна составляет от 2 до 30 мкм.

8. Сплав по п. 7, **отличающийся** тем, что сплав имеет изгиб-эластичность около 4 после выдержки при температуре выше 1500°C.

9. Ковкий металлический сплав, содержащий основной металл, кремний в количестве 10-1000 ppm и присадку в количестве 10-1000 ppm, **отличающийся** тем, что в качестве основного металла

он содержит тантал или ниобий, а в качестве присадки содержит нитрид иттрия.

10. Сплав по п. 9, **отличающийся** тем, что сплав сохраняет равномерную тонкозернистую структуру после выдержки при температурах выше 1300°C.

11. Сплав по п. 10, **отличающийся** тем, что размер зерна составляет от 2 до 30 мкм.

12. Сплав по п. 10, **отличающийся** тем, что сплав имеет эластичность около 20% после выдержки при температурах выше 1300°C.

13. Сплав по п. 9, **отличающийся** тем, что сплав дополнительно содержит силицид иттрия, диспергированный в матрице основного металла.

14. Сплав по п. 12, **отличающийся** тем, что сплав имеет изгиб-эластичность около 4 после выдержки при температуре выше 1500°C.

15. Ковкий металлический сплав, содержащий основной металл, кремний в количестве 10-1000 ppm и присадку в количестве 10-1000 ppm, **отличающийся** тем, что в качестве основного металла он содержит сочетание металлического тантала и ниобия, а в качестве присадки содержит нитрид иттрия в количестве 10-1000 ppm, причем сплав имеет размер зерна от 2 до 30 мкм.

16. Сплав по п. 15, **отличающийся** тем, что сплав имеет эластичность около 20% после выдержки при температурах выше 1300°C.

17. Сплав по п. 15, **отличающийся** тем, что сплав имеет изгиб-эластичность около 4 после выдержки при температуре выше 1500°C.

18. Сплав по п. 15, **отличающийся** тем, что сплав дополнительно содержит силицид иттрия, диспергированный в матрице основного металла.

19. Сплав по п. 15, **отличающийся** тем, что основной металл тантал содержит менее 50 ppm углерода и менее 300 ppm кислорода.

20. Сплав по п. 15, **отличающийся** тем, что он содержит нитрид иттрия в количестве 100-500 ppm, при этом сплав содержит кремний в количестве 100-500 ppm, причем сплав имеет однородный размер зерен от 2 до 30 мкм после выдержки при повышенной температуре.

21. Сплав по п. 20, **отличающийся** тем, что сплав имеет эластичность около 20% после выдержки при температуре выше 1300°C.

22. Проволока из металлического сплава, содержащего основной металл тантал и кремний, **отличающаяся** тем, что она выполнена из сплава, дополнительно содержащего 100-400 ppm нитрида

иттрия и кремния в количестве 100-400 ppm, причем основной металл тантал имеет уровень примесей менее 50 ppm углерода и менее 300 ppm кислорода.

23. Проволока по п. 22, **отличающаяся** тем, что проволока сохраняет однородную по размеру тонкозернистую структуру после выдержки при температуре 1300°C.

24. Проволока по п. 23, **отличающаяся** тем, что размер зерен составляет от 2 до 30 мкм.

25. Проволока по п. 24, **отличающаяся** тем, что она имеет эластичность около 20% после выдержки при температуре выше 1300°C.

26. Проволока по п. 25, **отличающаяся** тем, что дополнительно содержит силицид иттрия, диспергированный в матрице основного металла.

27. Проволока по п. 26, **отличающаяся** тем, что проволока имеет изгиб-эластичность около 4 после выдержки при температуре выше 1500°C.

Настоящее изобретение относится к области ковких металлических продуктов на основе сплавов с улучшенными химическими и физическими характеристиками, и более конкретно, к сплавам на основе металлического тантала или ниобия, содержащим некоторые количества кремния и присадку, такую как нитрид иттрия.

Танталовые сплавы считаются предпочтительными материалами для оборудования печей, такого, как желоба и нагревательные элементы и экранирование излучения, где сохраняется термическая стабильность сплава и срок службы повышается при снижении хрупкости. Танталовые сплавы также применяют в производстве проволоки и более конкретно в качестве свинцовых электрических компонентов, где требуются такие характеристики продукта, как ковкость, высокая диэлектрическая постоянная, устойчивость к росту зерен при повышенных температурах и улучшенная перерабатываемость. Например, при производстве конденсаторов свинцовую проволоку можно или прессовать в танталовый порошкообразный анод с последующим спеканием при высоких температурах, или подвергнуть точечной сварке для спекания тела конденсатора (патент США № 3986869).

Как в электрическом компоненте, так и в оборудовании для печей загрязнение кислородом способствует хрупкости и повреждению изделия. Например, в проволочных изделиях площадь, где свинцовая проволока остается на теле анода, является крайне чувствительной к хрупкости из-за миграции кислорода из спеченного тела в проволоку. Свинцовая проволока, которая становится хрупкой или разрушается, в результате приводит к потере целостности изделия. Существенная экономическая выгода может быть достигнута со сплавом на основе тантала или ниобия, который не теряет прочности или эластичности из-за хрупкости после экспозиции при высоких температурах.

Для упрощения здесь далее будет упоминаться только тантал, даже если будет понятно, что ниобий также предполагается. Химическое подобие между двумя элементами хорошо известно специалистам в этой области.

Термин "ковкость" ("эластичность") в типичном понимании означает процент увеличения длины металла перед разрушением в тесте на растяжение.

Термин "изгиб-эластичность" является синонимом физической характеристики снижения хрупкости или способности выдерживать повторные изгибания. Термин обычно представлен как

число успешных изгибов анода после однократного или двойного спекания в вакууме.

Кислородная хрупкость встречается в изделиях на основе танталового сплава по нескольким механизмам. Тантал действует как газопоглотитель кислорода в дополнение к другим газовым примесям, имеющимся в операциях спекания, таким как монооксид углерода, диоксид углерода и пары воды. Были сделаны попытки снизить образование оксида тантала с помощью добавки к танталу углерода или углеродистого материала в качестве присадки. Кислород реагирует с углеродом на поверхности металла, а не диффундирует в металл, в результате чего сводится к минимуму хрупкость. Хотя может быть достигнуто повышение уровня эластичности (ковкости) с помощью углеродистой присадки, добавление присадки может оказать вредное воздействие на перерабатываемость и электрические характеристики металла. Частицы углерода на поверхности тантала могут в результате повысить утечку электричества из-за неравномерной адгезии пленки оксида тантала.

Термин "присадка" известен специалистам в этой области и означает следовые количества материала, который обычно добавляют к основному материалу.

Термин "перерабатываемость" определяется здесь и далее как отношение предела прочности при растяжении к пределу текучести. Перерабатываемость измеряют при механической оценке танталового сплава по различным методикам, включая стандартизованное ASTM испытание, приведенное здесь далее.

В патентах США №№ 4128421 и 4235629 раскрыто добавление кремния и/или углерода к танталу для повышения эластичности. Кремний частично улетучивается во время обработки и, следовательно, должен быть добавлен в избытке к исходной эталонной смеси.

Хотя и утверждается, что кремний функционирует как газоулавливатель подобно углероду, добавка избыточного кремния может влиять на электрические характеристики проволочного продукта по тому же механизму, что описан выше для углерода или углеродистого материала.

Добавка к танталовому порошку фосфора в общем описана в патентах США №№ 3825802, 4009007 и 4957541 как средство повышения электростатической емкости конденсаторов и текучих свойств танталовых порошков. Определенное значение придают количеству присадки, добавленной в патенте 4009007 (интервал от 5 до 400 ppm). Хо-

тя механизм, по которому функционирует фосфор в качестве присадки к металлическому танталу, полностью не известен, по одной теории считают, что он снижает скорость спекания тантала при уменьшении поверхности диффузии тантала.

Другой механизм снижения хрупкости продуктов из сплава на основе тантала включает добавку к танталовому порошку иттрия, патенты США №№ 3268328, 3497402; или тория, патент США № 4859257, или их оксидов. В патенте США № 3268328 описано добавление оксида иттрия к танталовому сплаву, имеющему средний размер зерен от 4 до 6 (ASTM).

Термин "размер зерен" может быть определен как число зерен тантала по сравнению со стандартным ASTM размером зерен при 100X увеличении. Термин "с тонким размером зерен" может быть определен как средняя ASTM величина, большая, чем ASTM 5 или меньшая, чем примерно 55 мкм. Термин "однородный размер зерен" относится к размеру зерен, который не меняется больше, чем один номер ASTM согласно приведенной выше процедуре испытаний.

Сочетание присадок к танталовому сплаву для применения в ковкой проволоке описано в патенте США № 4859257. В патенте описан сплав, полученный при добавлении 125 ппм кремния и 400 ппм тория к танталовому порошку. Получают ASTM размер зерен N 10 и N 5 для танталового порошка с присадкой и контрольного чистого танталового порошка без присадки. Это соответствует размеру зерен танталового сплава с присадкой 10 мкм по сравнению с 55 мкм у контроля. По-прежнему считается, что механизмы, когда кремний функционирует как поглотитель кислорода и когда оксид металла функционирует как ограничитель сжатия гранулы, объясняют основание для приведенного тонкого размера гранул и ковкости. Однако, механизмы страдают от обсужденных ранее проблем качества продукта из-за испарения кремния и роста зерен после экспозиции при высоких температурах из-за роста диспергированных частиц. Сплав на основе тантала, который обеспечивает устойчиво высокую ковкость и перерабатываемость после экспозиции при высоких температурах, будет иметь значительное преимущество в области танталовой металлургии.

Другой целью настоящего изобретения является разработка танталового сплава, который сохраняет перерабатываемость и эластичность при низких концентрациях присадок.

Другой целью настоящего изобретения является разработка легированного танталового сплава, который сохраняет высокий уровень перерабатываемости и эластичности и в котором присадки противодействуют укрупнению зерен после экспозиции при высоких температурах.

Еще одной целью изобретения является разработка ковкого проволоочного продукта из сплава на основе тантала, который сохраняет перерабатываемость и эластичность и который имеет минимальные ДС электрические утечки.

Согласно настоящему изобретению смягчаются вышеупомянутые проблемы и достигаются указанные цели с помощью ковкого металлического сплава, состоящего из сплава на основе тантала или ниобия, кремния в количестве между при-

мерно 10 и 1000 ппм и примерно между 10 и 100 ппм присадки, состоящей из металлического и неметаллического компонента. Присадка имеет свободную энергию образования Гиббса выше, чем соединения, образовавшиеся из выбранного основного металла тантала или ниобия и неметаллического компонента присадки, и свободную энергию образования Гиббса ниже, чем у оксидов, образовавшихся из металлического компонента присадки.

Далее, настоящее изобретение включает ковкий металлический сплав, сочетание основного металла тантала или ниобия с примерно 100-500 ппм кремния и примерно 100-500 ппм нитрида иттрия. Кроме того, продукт имеет эластичность около 20% после экспозиции при повышенных температурах (выше 1300°C) и имеет тонкий равномерный размер зерен от примерно 3 до примерно 30 мкм. Низкие уровни примесей и кислорода поддерживаются равными примерно 50 и 300 ппм соответственно. Как будет обсуждено ниже, изобретатели обнаружили, что неожиданные физические и химические свойства изобретения создаются в значительной мере благодаря синергетическому действию присадок кремния и нитрида иттрия.

Другое преимущество заключается в том, что силицид иттрия является более устойчивым к росту диспергированных частиц, чем оксиды металлов, таких как оксиды иттрия и тория.

Другое преимущество настоящего изобретения заключается в том, что полученные ковкие металлические сплавы обладают улучшенной эластичностью после экспозиции при повышенных температурах и улучшенной эластичностью при изгибе.

Дополнительное преимущество заключается в том, что не требуется избыточных количеств присадки, ранее необходимых для замещения испаренного кремния. Также смягчаются проблемы скопления избытка присадки на поверхности ковкого сплава и ассоциированной с ней проблемы последовательного разобщения оксида титана.

Обсужденные цели, существенные признаки и преимущества далее проиллюстрированы чертежами, детальным описанием и приведенной ниже формулой изобретения.

Фиг. 1 иллюстрирует микроструктуры танталовой проволоки, изготовленной с присадкой кремния и нитрида иттрия, оксида тория, кремния и оксида иттрия, кремния, после отжига при 1300°C.

Фиг. 2 иллюстрирует график эластичности при изгибе композиций проволоки, приведенных на фиг. 1, после спекания.

Фиг. 3 иллюстрирует микроструктуры листов тантала 0,38 мм с присадками кремния и нитрида иттрия; с оксидом тория; с кремнием и оксидом иттрия; с кремнием — все после отжига при 1800°C.

Фиг. 4 иллюстрирует образец дифракции электронов листа тантала 0,38 мм с присадками кремния и нитрида иттрия после отжига при 1500°C.

Фиг. 5 представляет собой образец дифракции электронов через танталовый лист 0,38 мм с

присадками кремния и оксида иттрия после отжига при 1500°C.

Фиг. 6 представляет собой электронную фотомикрографию танталового листа 0,38 мм, использованного на фиг. 4 и 5, которая иллюстрирует размер осадков после отжига при 1500°C.

Ковкий металлический сплав настоящего изобретения обычно получают по способу, в котором танталовый порошок основного металла смешивают с кремнием в количестве между примерно 10 и 1000 ппм и присадкой, взятой в количестве между примерно 10 и 1000 ппм. Присадка состоит из металлического и неметаллического компонента с металлической частью, выбранной в группе, состоящей из иттрия, тория, лантана, гафния, титана и циркония. Неметаллический компонент выбран в группе, состоящей из азота, серы, селена, теллура, мышьяка, сурьмы, углерода, фосфора и бора. Присадка дополнительно характеризуется тем, что свободная энергия образования выше, чем у соединений, образовавшихся из основного металла и неметаллического компонента, и меньше, чем у оксидов указанных металлических компонентов. Например, настоящее изобретение предпочтительно включает применение нитрида иттрия, который имеет величину свободной энергии Гиббса 64,8 (берется как абсолютное число), которая попадает выше низкой величины свободной энергии нитрида тантала 52,4 и ниже высокой величины для оксида иттрия 145 ккал/атом. Другие присадки, имеющие металлические и неметаллические компоненты, попадают внутрь интервала параметров свободной энергии основного металла и неметаллических компонентов, и оксидов металлического компонента, легко могут быть выяснены специалистами в данной области при исследовании соответствующих величин свободной энергии выбранных соединений.

Были изготовлены стержни сначала путем смешивания порошков основного металла, кремния и присадки механическими средствами, такими, как двойной конический смеситель, а затем холодного изостатического прессования при 60000 фунт/дюйм²=4219 кг/см². Затем стержни помещают в вакуумную камеру и спекают путем спекания при прямом сопротивлении между 2350 и 2400°C в течение 4 ч.

Исходный танталовый стержень с присадками может быть использован для получения различных ковких продуктов, включая желоба для печей и свинец для электронных компонентов. Для упрощения в последующем описании будут упоминаться главным образом ковкие проволоочные изделия.

Ковкую проволоку получают из спеченных стержней путем прокатки через валки до поперечного сечения 20 мм на 20 мм после отжига. Его осуществляют при 1300°C в течение 2 ч в стандартных вакуумных печах. Отожженный стержень затем прокатывают до поперечного сечения 9 мм на 9 мм и снова отжигают при 1300°C в течение еще двух часов. Дальнейшую обработку осуществляют путем продавливания через различные фильтры и отжига при 1300°C.

Танталовый порошок может быть получен несколькими способами, включая способы, описанные в патенте США № 4684399, выданном нас-

тоящему заявителю, Кабот Корпорейшн. Способ, описанный в колонках 4 и 5 и примерах 2-9, приведен здесь в качестве уровня техники.

Ссылаясь на фиг. 1, фотомикрографии были получены для танталовой проволоки диаметром 0,25 мм, изготовленной с добавлением различных присадок и отжигом при 1300°C в течение 2 ч. Как показано, танталовая проволока с присадкой 100 ппм оксида иттрия и 400 ппм кремния, имеет неполную рекристаллизацию. Для сравнения, проволока, изготовленная из танталового порошка с присадкой нитрида иттрия и кремния, полученная согласно процедуре примера 1 ниже, и приведенная на фиг. 1, имеет полную рекристаллизацию и равномерную тонкозернистую структуру. Предпочтительным является размер зерен в интервале от примерно 2 до примерно 22 мкм.

Фиг. 2 иллюстрирует улучшенную эластичность при изгибе проволоки, полученной по процедуре и из материалов примера 1. Эластичность при изгибе находится в интервале от 0,1 изгиба для тантала, с присадкой из оксида тория, до примерно 4,2 для тантала с присадкой из кремния и нитрида иттрия после выдержки при температурах выше 1500°C.

Ссылаясь на фиг. 3, танталовые листы, изготовленные по процедуре примеров 1-4, подвергаются действию повышенных температур 1800°C. В дополнение к видимым различиям в размерах зерен, смесь больших и малых зерен (обычно известная как дуплекс или аномальная зернистая структура) видна в образце, в котором в качестве присадки использован оксид иттрия. Коалесценция термодинамически стальных частиц оксида, как известно, является ответственной за это явление при легировании металлов и сплавов оксидами. Хотя механизм не является полностью понятным, одна теория, учитывающая рост частиц присадки или "укрупнение диспергированных частиц", заключается в том, что происходит укрупнение частиц из-за высокой скорости диффузии кислорода и атомов металлов оксидов в огнеупорных металлах, которые приводятся в движение энергией раздела фаз диспергированных материалов. Укрупненные диспергированные частицы имеют более низкую энергию поверхности и, следовательно, не могут функционировать для сдерживания миграции границы зерна. Рост зерен, в свою очередь, является результатом потери эластичности.

При нормальных температурах производства около 1300°C оксиды металлов влияют на снижение роста зерен путем прикрепления к границам зерен. Оксиды металлов обычно имеют более высокую свободную энергию Гиббса и являются более стабильными по сравнению с нитридами. Оксиды металлов, однако, обычно не являются стабильными после воздействия условий повышенной температуры, таких как имеются в пространстве печей. Специалист в данной области может ожидать, что нитриды образуют оксиды при экспозиции в окружении кислорода при повышенных температурах и проявляют металлургические свойства, подобные оксидам. Заявители неожиданно обнаружили улучшенную микроструктурную стабильность и эластичность при изгибе у ковкого сплава основного металла, полученного из

порошка тантала с присадкой из материала, имеющего более низкие величины Гиббса (абсолютные), чем были найдены для оксидных присадок.

Как показано на фиг. 4 и 5, неспособность к ассоциации с увеличенной деформацией решетки встречается благодаря наличию оксида иттрия. Образцы дифракции решеток указывают на значительную разницу между действием добавок оксида и нитрида в качестве присадки. Очевидно, что деформация решетки, связанная с оксидами, является значительно большей, чем для нитридов. Хотя настоящее изобретение не ограничивается этим, одна теория, учитывающая деформацию решетки, заключается в том, что более высокая термодинамическая стабильность оксидов может предотвращать взаимодействие между оксидами и матрицей и, следовательно, деформацию матрицы. Более высокая стабильность может также предотвратить растворение частиц оксида в матрице. При продолжительной экспозиции при повышенных температурах (как происходит во время процедуры переработки и применения) частицы оксида могут расти по механизмам, близким к созреванию Оствальда, в результате чего получают рост зерен. Размер осадков для листа металла, изготовленного в соответствии с процедурами примеров 1 и 3 и показанного на фиг. 6, подтверждает повышенный рост зерен при использовании оксида иттрия и кремния. Образование силицида иттрия приводит к сплаву, который имеет характеристики улучшенной эластичности, высокую стабильность перерабатываемости и повышенную стабильность микроструктуры, которая препятствует росту зерен после экспозиции при температурах выше 1500°C.

Заявитель неожиданно обнаружил повышенную эластичность у продукта, изготовленного из танталового порошка с присадками материала, имеющего более низкую величину Гиббса (абсолютную), чем у оксида иттрия.

Как показано в табл. 5, рентгеновский анализ дифракцией композиций, полученных по методикам примеров 1 и 3, показывает, что в смеси, содержащей композицию с нитридом иттрия и кремний, присутствует силицид иттрия, диспергированный в матрице основного металла,

тогда как этого нет для смеси иттрия и кремния. Хотя в последней не содержится силикат иттрия, термодинамическая стабильность оксида иттрия возможно препятствует его разложению. Полагают, что оксид иттрия образуется раньше силицида кремния. Силицид не может образовываться, и вместо этого образуется оксид (силикат иттрия). Стабильность силиката, как ожидают, является подобной или выше, чем стабильность оксида иттрия. Подобным образом эффективность силикатов, как диспергированных частиц, будет иметь такие же ограничения, как и для оксида иттрия. Следовательно, образование силицида иттрия является неожиданным из-за потенциального окисления нитрида иттрия в более стабильную форму оксида иттрия во время переработки.

Пример 1. Смешивают танталовый порошок с порошками кремния и нитрида иттрия (номинальный размер частиц <200 меш), чтобы получить номинальную композицию из 400 ч. на млн. кремния и 100 ч. на млн. нитрида иттрия по массе, остальное танталовый порошок. Смешивание осуществляют в течение примерно 2 мин. в двойном коническом смесителе. Общая масса смеси составляет около 50 фунтов. Физические и химические свойства исходного танталового порошка приведены в табл. 1.

Порошок смеси подвергают холодному изостатическому прессованию при 60000 фунт/дюйм²=4219 кг/см² в два стержня; каждый стержень весит около 22 фунтов. Поперечное сечение стержня составляет примерно 41x41 мм. Стержни при прямом сопротивлении спекают в вакуумной печи при температуре между примерно 2200-2400°C. Стержни выдерживаются в этом температурном интервале примерно 4 ч. Спеченные стержни прокатывают на вальцах до поперечного сечения 20x20 мм и отжигают при температуре 1300°C в течение примерно 2 ч. Затем стержни прокатывают до 9x9 мм и снова отжигают при 1300°C в течение еще 2 ч. Как указано выше, стержни затем продавливают через различные фильтры и отжигают при температуре около 1300°C. Конечный диаметр проволоки, полученной для целей примеров настоящего изобретения, составляет 0,25 мм.

Таблица 1

Свойства исходного танталового порошка

Химический анализ	
Элемент	Концентрация (ппм)
C	10 ппм
O ₂	840
H ₂	<5
N ₂	<25
Другие	не определены
Ситовый анализ	
Размер	мас. %
+60 меш	0
60/100 меш	0
100/200 меш	18,8%
200/325 меш	31,6%

Были использованы аналитические ASTM процедуры испытаний для определения размера частиц (В-214), размера зерен (В-112) и предела прочности при растяжении и удлинении (Е-8) основного порошка тантала и продуктов настоящего изобретения.

Пример 2. Процедура изготовления проволоки на основе сплава тантала с присадкой оксида тория осуществляется путем разложения нитрата тория в оксид тория при спекании. Раствор нитрата тория смешивают с порошком тантала, чтобы получить примерно 100 ппм тория по массе. Суммарная масса смеси составляет около 50 фунтов. Физические и химические свойства исходного танталового порошка приведены в табл. 1.

Порошок смеси подвергают холодному изостатическому прессованию в два стержня при $60000 \text{ фунт/дюйм}^2 = 4219 \text{ кг/см}^2$ для каждого стержня массой около 22 фунтов. Поперечное сечение стержня составляет около 41x41 мм. Стержни спекают в вакууме при прямом сопротивлении при температуре примерно 2200-2400°C. Стержни выдерживают при этой температуре в течение примерно 4 ч.

Спеченные стержни перерабатывают в проволоку по методике примера 1.

Пример 3. Танталовый порошок смешивают с порошком кремния и оксида иттрия (номинальный размер частиц <200 меш), чтобы получить номинальную композицию из 400 ч. на млн. кремния и 100 ч. на млн. оксида иттрия в танталовом порошке. Смешивание осуществляют в течение примерно 2 мин. в двойном коническом смесителе. Суммарная масса смеси

составляет примерно 50 фунтов. Физические и химические свойства танталового порошка приведены в табл. 1.

Смешанный порошок перерабатывают в стержни, а затем в проволоку по методике примера 1.

Пример 4. Танталовый порошок смешивают с порошком кремния (номинальный размер частиц <200 меш), чтобы получить номинальную композицию 400 ч. на млн. по массе в танталовом порошке. Смешивание осуществляют в течение примерно 2 мин. в двойном коническом смесителе. Суммарная масса смеси составляет примерно 50 фунтов. Физические и химические свойства исходного танталового порошка приведены в табл. 1.

Смешанный порошок перерабатывают в стержни, а затем в проволоку по методике примера 3.

Полировку и протравление образцов проволоки, полученной в примерах 1-4, осуществляют в соответствии с известными на данном уровне техники коммерческими процедурами.

Микроструктура проволоки, полученной в примере 1, вместе с микроструктурами проволоки примеров 2-4, показана на фиг. 1. Проволока с присадкой сочетания нитрида иттрия и кремния показывает полную рекристаллизацию еще тонких частиц. Напротив, проволока из тантала с присадкой оксида иттрия и кремния показывает менее полную рекристаллизацию частиц. В таблице 2 приведен размер зерен, механические и химические свойства проволок примеров 1-4. Высокая прочность и эластичность проволоки примера 1 являются очевидными.

Таблица 2

Свойство проволоки из тантала диаметром 0,25 мм

Проволока				
Примеры	1	2	3	4
Размер зерна	2,8	6	2 ⁽¹⁾	6
Механическая прочность				
Предел прочности при растяжении	87,1	73,4	90,2	74,1
Предел текучести	67,7	54,2	79,9	53,2
Удлинение (%)	24,8	23,8	20	24,6
Химический состав (в ппм)				
Si	225	-	250	250
V	30	-	40	-
Th	-	80	-	-
C	45	45	65	50
N ₂	45	35	30	10
O ₂	190	145	120	75
Другие	нет	нет	нет	нет

⁽¹⁾ Не полностью рекристаллизована (NFR).

Пример 5. Проволоки примеров 1-4 прессуют в танталовый порошок, спекают в вакууме и испытывают на эластичность-изгиб в соответствии с тестом, приведенным ниже.

Используют три цикла спекания. В первом цикле печь вакуумируют и повышают температуру до 1610°C в течение 30 мин. и затем отключают. Второй цикл является таким же, как пер-

вый цикл, с тем исключением, что печь снова заполняют аргоном после вакууммирования, снова вакуумируют и затем повышают температуру до 1670°C и после 30 мин. печь отключают. Третий цикл является таким же, как и первый, с тем исключением, что совокупности проволока/порошок повторно нагревают в течение 2 мин. при 1670°C.

Следует отметить, что все три цикла спекания имитируют промышленную практику и должны быть известны специалистам в данной области.

Процедура испытаний на изгиб.

Определяют изгиб-эластичность спеченной проволоки путем закрепления спеченного анода, выполненного из 1 дюйма проволоки, приведенной здесь. Присоединяют к свинцовому концу 54 г мертвого груза. Затем анод поворачивают по дуге на 180°, вызывая изгиб проволоки в месте прикрепления к аноду. Для целей настоящего изобретения

один изгиб определяют как полный поворот анода по дуге 90° и возвращение в исходное положение. Подсчитывают число изгибов. Испытывают 10 анодов и эластичный изгиб является средним из десяти измерений. В табл. 3 сравниваются изгиб-эластичность проволоки, полученной по методикам примеров 1-4. Проволока, полученная по процедуре примера 1, имеет улучшение на 57% по сравнению с танталовой проволокой с добавками кремния и оксида иттрия после 30 мин. спекания с последующими дополнительными 2 мин.

Таблица 3

Изгиб-эластичность для танталовой проволоки диаметром 0,25 мм

Пример	1	2	3	4
Состав смесей (в ппм)	100 YN+ +400 Si	100 ThO ₂	100 Y ₂ O ₃ + + 400 Si	400 Si
Термический цикл 1670°C/30 мин	4,2	0,5	4	4
1670°C/30 мин после продувки аргоном	3,5	0,1	2,9	2,2
и повторного вакуумирования				
1670°C/30 мин + 2 мин	2,2	0,1	1,4	0,9

Пример 6. Композиции примеров 1-4 также перерабатывают в отожженные стержни 9x9 мм, которые прокатывают в листы толщиной 0,38 мм. Листы отжигают при различных температурах, чтобы показать стабильность при высокой темпе-

ратуре композиции примера 1. Образцы полируют и протравливают перед вакуумированием и делают фотомикрографии, приведенные на фиг. 3. В табл. 4 сравнивают размеры зерен листов, полученных в указанных примерах.

Таблица 4

Размеры зерен в танталовом листе толщиной 0,38 микрометра

Пример	1	2	3	4
Состав смесей (в ппм)	100YN+ 400 Si	100ThO ₂	100Y ₂ O ₃ + 400 Si	400 Si
Отжиг при 1500°C /2 часа/ вакуум	11	22	14 ⁽¹⁾	16
Отжиг при 1650°C /2 часа/ вакуум	14	26	17	25
Отжиг при 1800°C /2 часа/ вакуум	22	135	27	57

⁽¹⁾NFR = не полностью рекристаллизован.

Пример 7. Листы из композиций, полученных по методикам примера 1 (400Si+100YN) и 3 (400Si+100Y₂O₃), оценивают с помощью электронной микроскопии после отжига при 1500°C. Вырезают диски толщиной примерно 250 мкм, используя низкоскоростную алмазную пилу. Затем диски были подвергнуты ионному дроблению до толщины 50-100 мкм, а потом электрополировке в растворе 90% H₂SO₄+10% HF до тех пор, пока не проявятся микроперфорации. Дифракционная картина решеток образцов композиции примера 1 (400Si+100YN) и примера 3 (400Si+100Y₂O₃) также приведены на фиг. 4 и 5. Электронная микроскопия была выполнена вблизи перфораций, как показано на фиг. 6. Сканирующие электронные микрофотографии вблизи микроперфораций показывают размер осадков оксида иттрия по сравнению с нитридом иттрия. Осадки являются видимыми как яркие площади. Размер осадка в образце композиции примера 1

(400Si+100YN) составляет примерно 0,7x0,9 мкм, а размер осадка в образце композиции примера 3 (400Si+100Y₂O₃) составляет примерно 1,2x3 мкм.

Пример 8. Порошки тантала, кремния, нитрида иттрия и оксида иттрия готовят из материалов, изготовленных по методикам примеров 1 и 3 и смешивают в следующей пропорции:

Смешанная композиция

Ta+10% YN+40% Si

Ta+10% Y₂O₃+40% Si

Относительное количество кремния и нитрида иттрия, и оксида иттрия были подобны тем, что использованы в примерах 1 и 3. Смеси нагревают при 1300°C в течение 2 ч в вакууме и оценивают с помощью дифракции X-лучей. Как показано в таблице 5 ниже, смесь, содержащая композицию нитрида иттрия и кремния, показывает наличие силицида иттрия, тогда как смесь оксида иттрия и кремния нет.

Таблица 5

Идентификация силицида иттрия и силиката иттрия с помощью дифракции X-лучей (ХРД)

Состав нагретого At		Ta+10%YN+40% Si 1300°C		T+ 10% Y ₂ O ₃ +4% Si 1300°C			
XPD Образца		Известный шаблон для YSi ²		XRD Образца		Известный шаблон	
din A	1	din A	1	din A	1	din A	1
1	2	3	4	5	6	7	8
4,1315	14	4,13	18	6,11	1	6,11	0,77
3,496	100	3,5	88	5,89	1	5,89	1,5
2,568	46	2,57	53	3,891	3	3,90	6,9
2,386	15	2,389	16	3,66	1	3,66	0,46
2,243	85	2,246	84	3,504	100	3,55	6,2
2,186	16	2,187	26	3,324	2	3,36	0,46
2,086	39	2,07	31	3,132	62	3,14	7,3
1,931	63	2,07	31	3,022	6	3,03	7,3
1,613	7	1,932	57	2,94	2	2,945	5,4
1,564	6	1,615	8,8	2,907	5	2,906	7,7
1,522	26	1,565	5,3	2,806	1	2,806	0,46
1,503	25	1,525	18	2,648	2	2,671	0,77
1,411	17	1,505	22	2,592	10	2,599	0,46
1,379	4	1,413	16	2,571	57	2,55	4,6
1,351	34	1,38	3,5	2,429	5	2,43	1,9
1,272	18	1,353	18	2,246	84	2,249	0,77
1,252	7	1,273	16	2,188	29	2,203	2,7
		1,252	5,3	2,032	1	2,032	0,46
				1,987	1	1,987	0,46
				1,852	1	1,852	0,62
				1,523	29	1,517	1,2

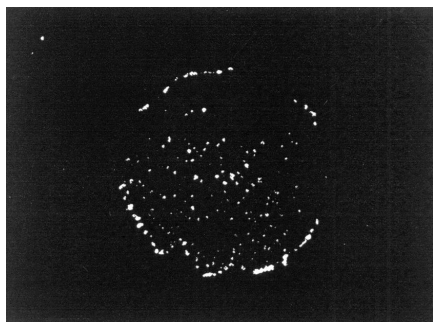
Пример 10. Получают стержни, имеющие диаметр 6 мм и составы, приведенные в табл. 6, согласно методике примера 1. Отожженные стержни на промежуточной стадии 9х9 мм продавливают через различные фильтры до 6 мм

диаметра. Стержни отжигают при 1300°C и испытывают на механические свойства. Синергетическое влияние нитрида иттрия и кремния на механические свойства стержней показано в табл. 6.

Таблица 6

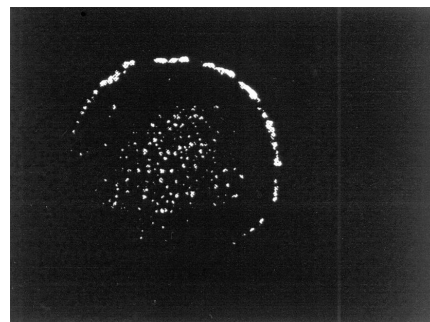
Свойства танталовых стержней диаметром 6 мм

Состав смесей (в ппм)	Нет добавки 400 Si (чистый Ta)		100YN	400 Si 100 YN	400 Si 500 YN
Отжиг при 1300°C /2 часа/ вакуум					
Предел текучести (в KSI)	36,7	39,6	40,2	53,7	52,9
Предел прочности при растяжении (в KSI)	53,8	58,3	58,2	73,4	72,1
Твердость (ДРН)	110	118	114	130	130

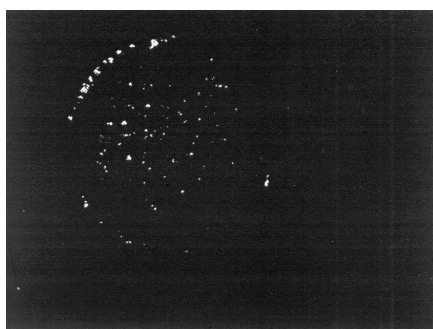


(400 Si+100 YN)

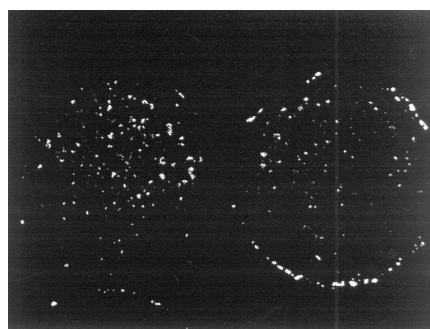
Фиг. 1А

(100 ThO₂)

Фиг. 1В

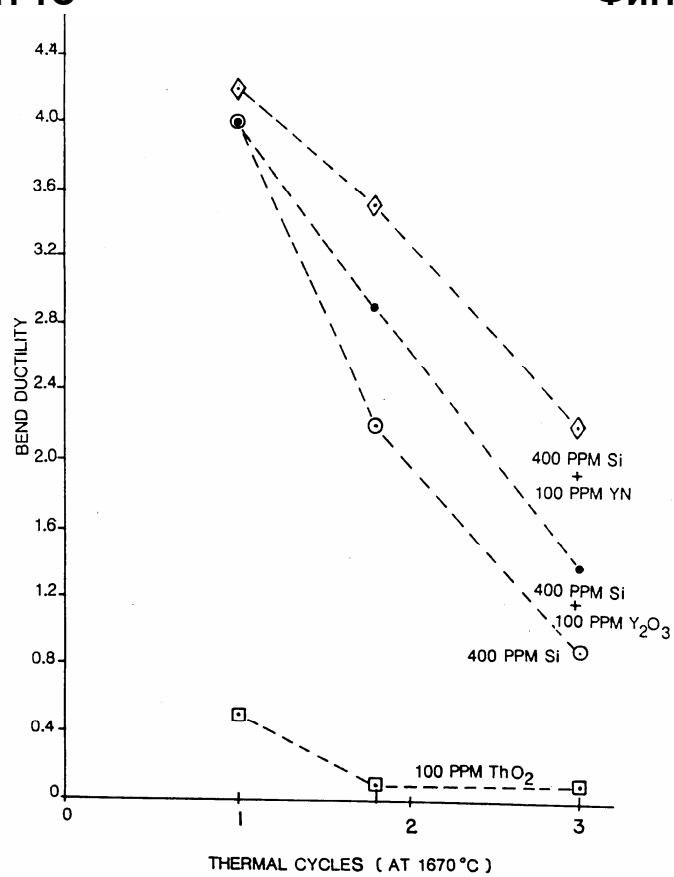
(400 Si+100 Y₂O₃)

Фиг. 1С

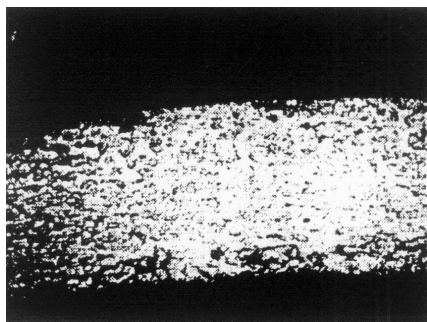


(400 Si)

Фиг. 1D

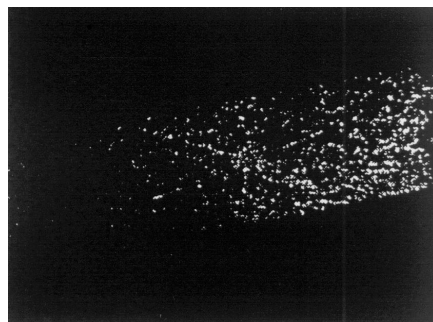


Фиг. 2



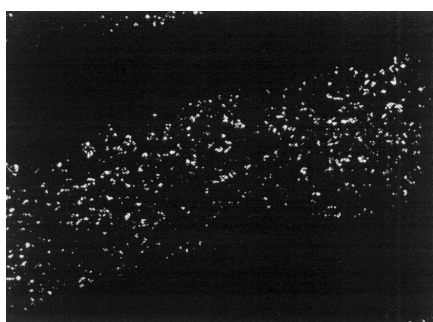
(100 YN+400 Si)

Фиг. 3А



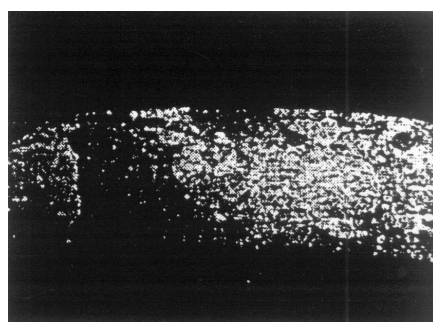
(100 ThO₂)

Фиг. 3В



(100 Y₂O₃+400 Si)

Фиг. 3С



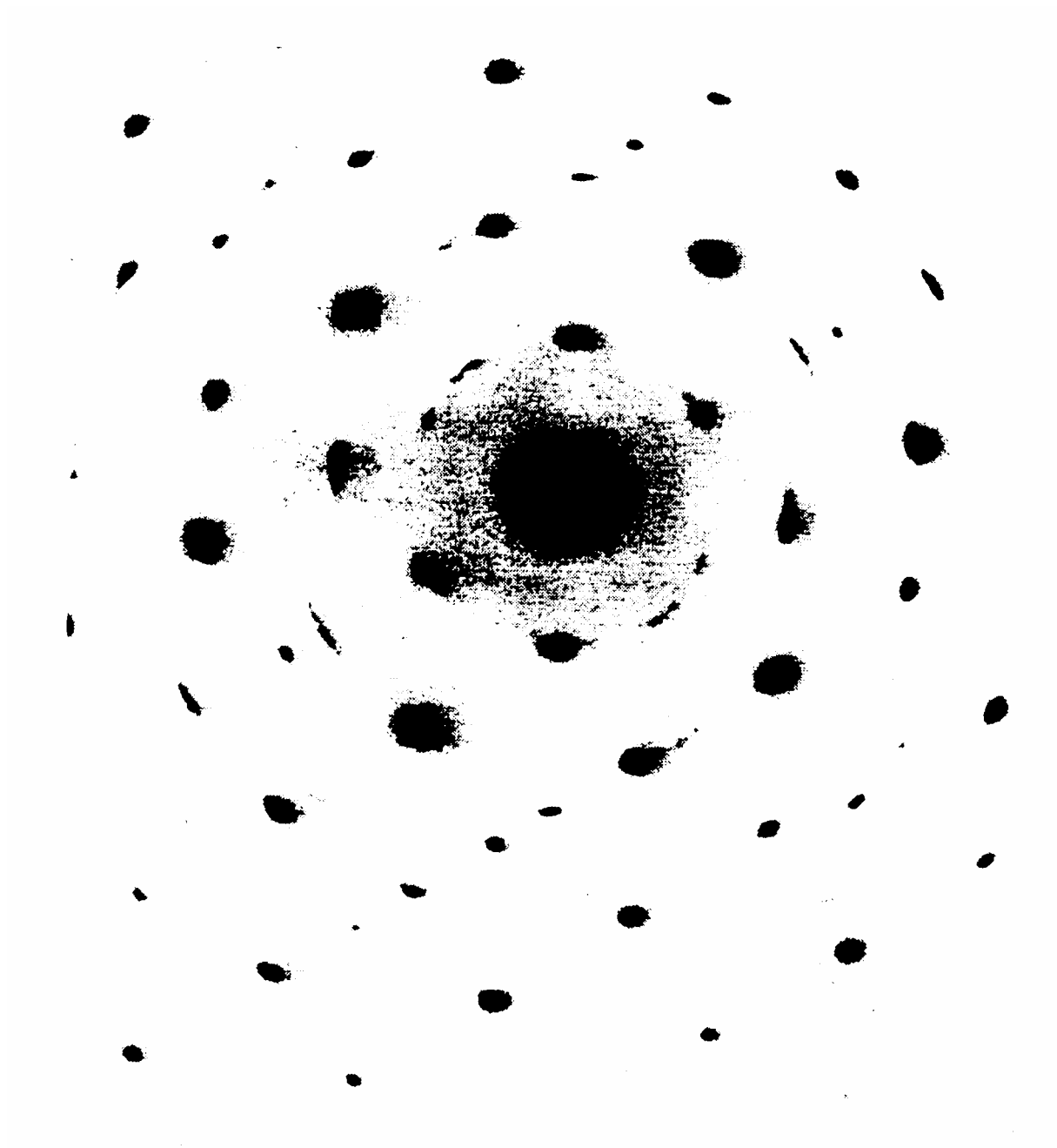
(400 Si)

Фиг. 3D

5870-78-10 H-2
1375 200.0KV 100.0cm

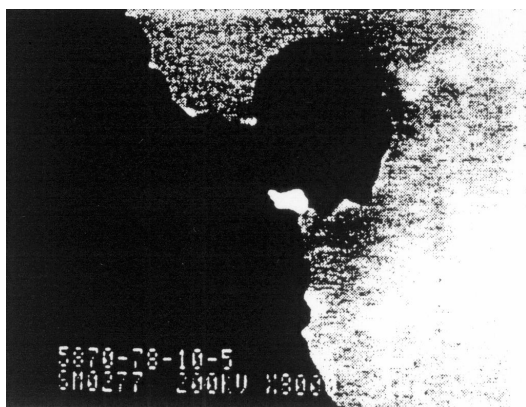
37252

Фиг. 4



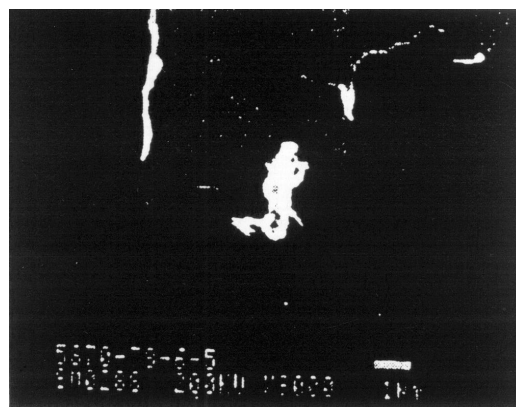
5870-78-6 H-1
1358 200.0KV 100.0cm

Фиг. 5



(400 Si+100 YN)

Фиг. 6А



(400 Si+100 Y₂O₃)

Фиг. 6В

Тираж 50 экз.

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