



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48266

(13) C2

(51) 6 C04B41/50

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) СПОСІБ ТЕРМОХІМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЦЕМЕНТУЮЧИЙ АГЕНТ  
ДЛЯ ТЕРМОХІМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ

1

(21) 99052614  
(22) 22 10 1997  
(24) 15 08 2002  
(86) PCT/FR97/01890, 22 10 1997  
(31) 96/12842  
(32) 22 10 1996  
(33) FR  
(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.  
(72) Мадеск Ів, FR, Ванденбюлк Лйонел, FR, Робін-Бросс Крістіан, FR, Тебопт Жак, FR, Гужард Стефан, FR  
(73) SOCIÉTÉ NATIONALE D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION DE MOTES D'AVIATION (SNECMA), FR  
(56) FR 2304590 A, 15 10 1976  
US 3579373 A, 18 05 1971  
(57) 1 Спосіб термохімічного оброблення вуглецевих матеріалів, які містять більше ніж 25 ат % вуглецю, для формування шляхом активованої цементаци жаротривкого карбідного покриття на поверхні й усередині названого матеріалу за умови, що він пористий, який передбачає витримування названого матеріалу  
а) при температурі від 700 до 1300°C,  
б) при зниженому тиску від 0,1 до 30 кПа водню або інертного газу, або суміші цих газів,  
в) у присутності цементуючого агента-донора, що складається щонайменше з одного елемента Е, обраного серед титану, цирконію, гафнію, танталу, ніобію, хрому, кремнію або бору, легованого елементом М, обраним серед алюмінію, кальцію, хрому, ітрію або магнію і, якщо Е дорівнює М дорівнює Cr, також легованого гальмівним елементом М', обраним серед заліза, нікелю, хрому, кобальту, молибдену або вольфраму,  
і слаболеткого при названій температурі оброблення твердого активатора формули  $MX_n$ , в якій Х є хлором або фтором, і в якому цементуючий агент-донор включає гальмівний елемент М', якщо Е та/або М не дорівнює Cr  
2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що вказаний вуглецевий матеріал необов'язково, має відкриту пористість  
3 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що гальмівний елемент М' використовують, за умови коли Е дорівнює М і дорівнює Cr

2

4 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що гальмівний елемент М' необов'язково використовують за умови, коли Е та/або М не дорівнює Cr  
5 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що Х є переважно фтором  
6 Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що оброблюваний вуглецевий матеріал має відкриту пористість, що становить від 2 до 98%, і переважно являє собою графітову деталь, цілком або частково ущільнений вуглець-вуглецевий композиційний матеріал, неущільнену волокнисту заготовку з вуглецю, неущільнену заготовку на основі волокон SiC, що піддавалася або ні попередньому обробленню з метою одержання поверхневого вуглецевого шару, губчастий вуглець  
7 Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що оброблюваний вуглецевий матеріал занурюють щонайменше частково в названий цементуючий агент або витримують у газовій фазі в зоні, близькій до названого цементуючого агента  
8 Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який відрізняється тим, що названий твердий активатор не знаходиться в безпосередньому контакті ні з названим цементуючим агентом, ні з оброблюваним вуглецевим матеріалом, і переважно витримується при температурі, нижчій на 20-200°C температури названого оброблюваного матеріалу, що містить вуглець  
9 Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який відрізняється тим, що цементуючий агент-донор одержують заздалегідь при атмосферному тиску, переважно в присутності активатора  
10 Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який відрізняється тим, що він додатково включає відпалювання за більшої температури з метою перетворення одержаних багатофазних покриттів із карбідів танталу, ніобію або хрому на однофазні покриття  
11 Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який відрізняється тим, що його здійснюють  
а) при температурі, нижчій за 1050°C,  
б) при зниженому тиску інертного газу, який вибирається серед гелію та аргону, переважно гелію,  
в) у присутності цементуючого агента-донора Zr-Al та активатора  $AlF_3$  з метою формування покриття з карбідів цирконію

(13) C2

(11) 48266

(19) UA

12 Спосіб за будь-яким з пп 1-10, який відрізняється тим, що його здійснюють

а) при температурі, нижчій за 1050°C,

б) при зниженому тиску водню,

в) у присутності цементуючого агента-донора Ta-Cr та активатора  $\text{CrF}_2$  з метою формування двофазного покриття  $\text{TaC}+\text{Ta}_2\text{C}$ ,

та який додатково передбачає термічне оброблення відпалюванням, переважно здійснюване при температурі біля 1300°C, з метою формування однофазного покриття TaC

13 Спосіб за будь-яким з пп 1-10, який відрізняється тим, що його здійснюють

а) при температурі, вищій за 1100°C,

б) при зниженому тиску водню,

в) у присутності цементуючого агента-донора B-Mg або B-Y та активаторів  $\text{MgF}_2$  або  $\text{YF}_3$  з метою формування покриття з карбиду бору

14 Спосіб за будь-яким з пп 1-13, який відрізняється тим, що його здійснюють на установці, яка складається з

а) першої частково герметичної камери, призначеної для розміщення реагентів і здійснення реакції, причому названу першу камеру переважно виконано з нержавіючої сталі або графіту,

б) другої камери, в якій розташовується названа перша камера, причому названа друга камера є герметичною щодо навколишнього середовища та

з'єднана із засобами, здатними забезпечити усередині неї циркуляцію водню, інертного газу або суміші цих газів при зниженому тиску,

в) нагрівальних пристроїв для забезпечення підтримання й регулювання температури оброблення всередині названих камер, причому названі нагрівальні пристрої переважно здатні підтримувати різницю температур від 20 до 200°C між двома зонами названої першої камери

15 Використання сплаву формули

$x\text{E}-y\text{M}-z\text{M}'$ ,

в якій

E вибирають з Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Si, B або їх сплавів,

M вибирають з Al, Ca, Cr, Y, Mg,

M' вибирають з Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W,

x, y, z являють собою атомні відсотки кожного з названих елементів E, M, M', причому x не дорівнює 0, y не дорівнює 0 та z дорівнює 0 або z не дорівнює 0, за умови,

коли E дорівнює M дорівнює Cr, тоді z не дорівнює 0, а M' не дорівнює Cr,

коли E дорівнює Ti, Zr, Hf, Ta або Nb, а M дорівнює Cr, тоді z не дорівнює 0, а M' не дорівнює Cr,

як цементуючого агента, для термохімічного оброблення в галоїдній атмосфері вуглецевого матеріалу, який необов'язково має відкриту пористість

Предметами цього винаходу є термохімічне оброблення матеріалу, що містить вуглець і має необов'язково відкриту пористість, призначена для формування шляхом активованої цементації жаротривкого карбідного покриття на поверхні та усередині зазначеного матеріалу за умови, що він пористий,

використання спеціальних сплавів як цементуючих агентів для термохімічного оброблення в галоїдній атмосфері матеріалів, що містять вуглець і мають необов'язково відкриту пористість

Першим об'єктом винаходу є розроблений спосіб формування жаротривких карбідних покриттів на зовнішніх і внутрішніх (якщо вони існують і легко доступні) поверхнях матеріалів, що містять вуглець. Одержання такого типу покриттів має велике значення в багатьох областях, тому що названі покриття додають названим матеріалам, що містять вуглець, високі зносотривкість, тривкість до абляції, ерозії, окислювання, а також корозійну тривкість. Названі покриття можуть також запобігати дифузії елементів усередині названих матеріалів. Названі покриття забезпечують також більш високу змочуваність матеріалів, що містять вуглець, розплавленими металами. Спосіб згідно з винаходом був, зокрема, розроблений з метою створення особливих теплових екранів і дифузійних бар'єрів

Спосіб згідно з винаходом є способом активованої цементації. Він формує жаротривкий карбід на поверхні (поверхня = зовнішня поверхня + необов'язково, внутрішня поверхня) матеріалу, що містить вуглець, з вуглецю C названого термічне

оброблюваного матеріалу та елемента E, який підводиться у вигляді цементуючого агента в реакційне середовище й переноситься у вигляді галогеніду на поверхню названого матеріалу, що містить вуглець. У зазначеному способі за винаходом спільно використовують цементуючий агент-донор типу E-M (точніше,  $x\text{E}-y\text{M}-z\text{M}'$ ) і твердий активатор  $\text{MX}^A$  за певних умов (зокрема, певних тисках), коли названий елемент E може переноситися (коли сполука  $\text{MX}_n$  досить стабільне, щоб спільно існували галогеніди  $\text{MX}_n$  у твердому й газоподібному станах і  $\text{EX}_n$  у газоподібному стані). Названі умови, а також тип елементів E, M, M', X уточнюватимуться нижче

Спосіб активованої цементації вже описаний у заявці FR-A-2 304 590. Названий спосіб полягає в обробленні матеріалу, що містить вуглець, для формування на його поверхні покриття з карбиду тугоплавкого металу

при температурі від 850 до 1250 °C,

при атмосферному тиску в атмосфері водню,

у присутності порошку для цементації, що містить тонко змішані названий тугоплавкий метал (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb) і галогенід названого тугоплавкого металу ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  ) або галогенід, здатний спричинити появу на місці названого галогеніду названого тугоплавкого металу (галогеніди амонію (летки), кобальту, нікелю, заліза, алюмінію)

Відповідно до зазначеного способу, матеріал, що підлягає покриттю, знаходиться в контакт з порошком (у порошок) для цементації, що містить, крім названого тугоплавкого металу й названого галогеніду названого тугоплавкого металу або його

го попередника, жаротривкий розріджувач (оксид алюмінію, оксид магнію) і хром (каталізатор)

Відповідно до цього відомого способу, названий тугоплавкий метал (Е) переноситься власним галогенідом ( $EX_n$ ), який вводиться безпосередньо або одержується на місці з попередника названого галогеніду ( $M'X_n$ ), галоген якого переміщується (названий попередник  $M'X_n$  не залишається твердим, він діє тільки для одержання  $EX_n$ )

Спосіб згідно з винаходом може розглядатися як удосконалення оптимального варіанта наведеного відомого способу. Дійсно, спосіб згідно з винаходом приводить до добрих результатів для великої кількості непористих і малопористих матеріалів і навіть матеріалів з великою пористістю (відомий спосіб не забезпечує одержання відповідних покриттів на внутрішніх поверхнях оброблюваних деталей, усередині пір таких деталей або відзначається нерівномірністю товщини покриття, зокрема через занадто повільну дифузію з газоподібної фази), а також із більшою кількістю елементів Е, якими є крім таких металів, як титан, цирконій, гафній, тантал, ніобій і хром, металоїди, наприклад, бор і кремній. Слід зазначити дуже добрі результати, отримані, зокрема, з бором. Варто зауважити, що технічні цементуючі агенти, призначені для борування сталей, не забезпечують перенесення бору на поверхню матеріалів, що містять вуглець.

Відповідно до відомого рівня техніки, було також описане виконання покриттів на внутрішніх і зовнішніх поверхнях металевих деталей за допомогою підведення такого металу, як алюміній (FR-A-2 576 916 і FR-A-2 576 917). У способі за патентом FR-A-2 576 916 використовують газоподібну фазу, що рухається між входом і виходом реактора. Для перенесення металу, що підводиться, (Е) у способі за заявкою FR-A-2 576 917 використовують твердий галогенід названого металу ( $EX_n = AlF_3, CrF_2$  або  $CrCl_2$ ) або твердий галогенід лужного металу (наприклад,  $NaX, KX$ ) (на відміну від способу за даним винаходом, у якому використовують галогенід типу  $MX_n$  металу М, легovanого Е). У будь-якому випадку, способи за FR-A-2 576 916 і FR-A-2 576 917 були розроблені в цілком іншому контексті, відмінному від контексту даного винаходу. Вони використовувалися для формування покриттів, які не є карбідами. Під час формування названих покриттів не використовується міграція вуглецю всередину оброблюваного матеріалу.

Таким чином, за винаходом пропонується спосіб термохімічного оброблення в галоїдній атмосфері (активована цементация) непористих, мало- або дуже пористих матеріалів, що містять вуглець (іншими словами, вуглецевих матеріалів, що мають необов'язково відкриту пористість), для формування на поверхні названих матеріалів (поверхня = зовнішня поверхня + необов'язково, внутрішня поверхня) жаротривких карбідних покриттів. Названий спосіб дозволяє одержати структурно рівномірні покриття (зокрема за товщиною й типом фаз), у яких можна (для пористих матеріалів) виміряти рівномірність (мова йде про співвідношення, між товщиною покриття в центральній зоні оброблюваного матеріалу й товщиною покриття на зовнішній поверхні названого оброблю-

ваного матеріалу, виражене у відсотках). Названий спосіб дозволяє формувати на деяких типах матеріалів, що містять вуглець, із високою відкритою пористістю покриття з рівномірністю, вищою 70%. Такі результати не могли бути одержані відомими способами. За допомогою відомих способів одержують покриття, рівномірність яких не перевищує 10%.

Названий спосіб згідно з винаходом передбачає витримування матеріалу, що містить вуглець

а) при температурі від 700 до 1300°C,

б) при зниженому тиску від 0,1 до 30кПа водню, інертного газу або суміші цих газів,

в) у присутності цементуючого агента-донора, який складається щонайменше з елемента Е (обраного серед титану, цирконію, гафнію, танталу, ніобію, хрому, кремнію або бору), легovanого елементом М (обраним серед алюмінію, кальцію, хрому, ітрію або магнію), і, необов'язково, легovanого гальмівним елементом М' (при цьому названий гальмівний елемент М' використовується обов'язково, якщо  $E = M = Cr$ , і при цьому він не є хромом), і твердого активатора (слаболеткого за названою температури оброблення) формули  $MX_n$ , у якій Х є хлором або фтором, переважно фтором, а n - цілим числом, що відповідає валентності елемента М.

Відмінною ознакою способу згідно з винаходом є те, що активовану цементацию здійснюють при зниженому тиску з використанням, з одного боку, елемента Е (який підлягає перенесенню і реагуванню з вуглецем матеріалу з метою формування шуканого карбіду), легovanого елементом М, а з іншого боку - галогеніду (хлориду або фториду, переважно фториду) цього найменш леткого елемента М, наявного в твердому стані.

Використовуваний цементуючий агент містить щонайменше один елемент Е, легovanий елементом М. Названий цементуючий агент містить звичайно один елемент Е, але не виключений вміст кількох елементів. Зокрема, рекомендується вводити до нього разом бор і кремній для формування покриття, утвореного карбідами цих двох елементів, що надають оброблюваному матеріалу більшу тривкість до окислювання в більш широкому інтервалі температур, ніж у випадку використання тільки карбіду бору. Названий цементуючий агент звичайно є подвійним сполукою типу Е-М. Він може бути сполукою типу Е-М-М', якщо використовують гальмівний елемент М' для стабілізації активності названих елементів Е та М у названому цементуючому агенті. Названий цементуючий агент переважно одержують звичайним способом до здійснення термохімічного оброблення при атмосферному тиску. Однак, це необов'язково.

З метою утворення за винаходом карбіду елемента Е на поверхні матеріалу, що містить вуглець, необхідно заздалегідь вибрати придатний елемент М та, за необхідності, елемент М'. Вибір елемента М, по суті, визначається наявністю відповідного придатного галогеніду  $MX_n$  (твердого й слаболеткого за температури обробки). Після встановлення типу елементів Е і М ( $E \neq M$ ) розглядають подвійні сполуки Е-М. Якщо існують такі, для яких відповідна активність елементів Е та М забезпечує перенесення і звільнення названого

елемента Е на поверхні (зовнішній і, необов'язково, внутрішній) оброблюваного матеріалу, в першому наближенні не використовують гальмівний елемент М'. У протилежному випадку, рекомендують використання такого гальмівного елемента М', тобто використання цементуючого агента типу Е-М-М'.

Гальмівний елемент М' звичайно є металом, який переважно вибирається з числа заліза, нікелю, хрому, кобальту, молібдену й вольфраму.

Очевидно, що, якщо  $E = Cr$ , вибирають М, що не є Cr, або, якщо  $E = M = Cr$ , використовують М', що не є Cr.

Несподіваним виявилось те, що з наведеними вище й перерахованими нижче елементами

$E = Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Si, V$  або їх сплавами,

$M = Al, Ca, Cr, Y, Mg$ ,

$M' = Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W$  (зрозуміло, що, якщо

$E \neq M$ , М' використовується або не використовується,

якщо  $E = M = Cr$ , тоді М' використовується і  $M' \neq Cr$ ),

$X = Cl$  або  $F$  ( $MX_n$  залишається у твердому стані за температури обробки),

можливо в рамках винаходу одержувати відповідні цементуючі агенти й активатори для ефективного оброблення матеріалів, що містять вуглець, шляхом застосування способу активованої цементации (або *pacementation*) за наведених нижче умов

при температурі від 700 до 1 300°C,

при зниженому тиску від 0,1 до 30кПа водню, інертного газу або суміші цих газів

Температура обробки, яка становить від 700 до 1 300°C, звичайно нижча за 1 050 °C - для одержання карбідних покриттів елементів Е, відмінних від бору, але вища за 1 100°C (а, переважно, вища за 1 200°C) - для одержання покриттів карбіду бору.

Як було зазначено вище, відмінною ознакою винаходу є те, що при температурі оброблення галоїдний активатор  $MX_n$  залишається твердим у конденсованому вигляді (протягом усього процесу оброблення). За названої температури оброблення пара має невисоку пружність, у будь-якому випадку пружність пари є нижчою за тиск, за якого реалізується спосіб.

Відповідно до того, що для заданого елемента хлориди завжди одночасно менш тривкі й більш легкі, ніж фториди, й названі хлориди мають також більш низьку температуру плавлення, ніж відповідні фториди, зрозуміло, що галоїдний активатор  $MX_n$ , використовуваний у способі згідно з винаходом, є переважно фторидом ( $MF_n$ ).

Названий галоїдний активатор  $MX_n$ , використовується в кількості, достатній для існування у твердому стані під час формування системи галогенідів. Переважно їх використовують зі значним надлишком. Так, можна уточнити як приклад, що названий галоїдний активатор  $MX_n$  використовується звичайно в кількості біля 5 відсотків від маси цементуючого агента.

Відмінною ознакою також є те, що спосіб згідно з винаходом здійснюють за зниженого тиску захисного газу.

Названий захисний газ використовується з ме-

тою запобігання будь-якого окислювання, обмеження реакційного об'єму та встановлення значення загального тиску, за якого здійснюватиметься оброблення. Назване значення теоретично вибирається значно вищим від суми парціальних тисків газоподібних галоїдних з'єднань так, щоб останні знаходилися усередині реакційного об'єму. Назване значення вибирають, як зазначено вище, з інтервалу від 0,1 до 30кПа. Переважно, його вибирають з інтервалу від 0,5 до 15кПа, ще більш переважно, з інтервалу від 0,5 до 5кПа. Працюючи при тиску нижчому за 0,1кПа і вищому 30кПа, важко одержати якісні покриття (особливо всередині пористих матеріалів, що містять вуглець) через проблеми, пов'язані із дифузією.

Названий захисний газ, повинний забезпечити виділення елемента Е на поверхні оброблюваних матеріалів, що містять вуглець, може бути

інертним газом, таким як гелій або аргон. Обидва ці легких газів є найкращими. Рекомендують, зокрема, використання гелію, оскільки цей газ найлегший, і отже, дозволяє прискорити дифузію в газоподібній фазі,

відновним газом, таким як водень. Додаткові відновні реакції, що стають можливими у випадку використання такого газу, можуть виявитися корисними,

сумішшю таких газів - інертний газ, такий як гелій або аргон, і відновний газ, такий як водень.

Що стосується тривалості термохімічного оброблення відповідно до винаходу, звичайно, вона, звичайно, змінюється й становить звичайно від декількох годин до декількох сотень годин. Вона залежить, звичайно, від потрібної товщини карбідного покриття і складностей, пов'язаних з інфільтрацією всередину пористих матеріалів. Спосіб згідно з винаходом дозволяє одержувати покриття, товщина яких може змінюватися від кількох нанометрів до кількох десятків мікрометрів.

Спосіб згідно з винаходом, головні ознаки якого були уточнені вище і переважні приклади реалізації якого розкриваються нижче, придатний для оброблення будь-якого типу матеріалів, що містять вуглець. Під вуглецевими матеріалами в даному описанні й формулі винаходу, яка додається, мають на увазі матеріали, які містять більш ніж 25 атомних відсотків вуглецю, причому названий вуглець присутній у вільному стані або в сполуці, зокрема, у вигляді гемікарбиду SiC.

Слід зазначити, що частина вуглецю названого вуглецевого матеріалу, оброблюваного за винаходом, використовується для формування карбідного покриття (у цьому способі згідно з винаходом є цементациєю, яка відрізняється від хімічного осадження з парової фази або хімічного просочення з парової фази), і спосіб згідно з винаходом придатний для оброблення непористих, малопористих або дуже пористих вуглецевих матеріалів. Точніше, спосіб відповідно до винаходу придатний для оброблення як непористих матеріалів, так і матеріалів, що мають відкриту пористість від 2 до 98%, звичайно від 5 до 80%. Він придатний, зокрема, для оброблення

графтових деталей, непористих або з відкритою пористістю, яка становить звичайно від 2 до

15%,

композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів, повністю або частково ущільнених, відкрита пористість яких становить звичайно від 5 до 15%, (для цього типу порівняно щільних матеріалів прагнуть головним чином формувати поверхнєве покриття, яке може мати значну товщину),

волокнистих заготовок із високою відкритою пористістю, яка становить звичайно від 60 до 80%, і особливо неущільнених волокнистих заготовок із вуглецю або ущільнених волокнистих заготовок на основі волокон SiC (типу Nicalon® та інших), заздалегідь оброблених для одержання поверхнєвого вуглецевого шару або попередньо не оброблених, (для цього типу неущільнених матеріалів відповідно до винаходу прагнуть звичайно одержати нанесення покриття малої товщини на волокна так, щоб механічні властивості названих волокон змінювалися незначно),

губчастий вуглець низької щільності, відкрита пористість якого звичайно становить від 50 до 98%, (для цього типу дуже пористих вуглецевих матеріалів відповідно до винаходу прагнуть досягти однорідні відкладення в серцевині губки. На такий спосіб одержують теплоізоляційний матеріал малої щільності, що має високу міцність за високих температур)

Незапечно від оброблюваного вуглецевого підшару на певному етапі оброблення формований карбідний шар збільшує його твердість, тривкість до окислювання й хімічної корозії, створює дифузійний бар'єр, особливо проти кисню

Спосіб згідно з винаходом, як уточнено вище, може бути реалізований за кількома варіантами

Стосовно контакту реагентів - оброблюваного вуглецевого матеріалу, цементуючого агента, активатора - можна відзначити, що

оброблюваний вуглецевий матеріал може бути занурений щонайменше частково в цементуючий агент і витримуватися в газоподібній фазі в зоні, близької до названого цементуючого агента. Оброблення непористих або малопористих матеріалів переважно здійснюються з матеріалами, розташованими в цементуючому агенті (такий вид контакту (матеріал-цементуючий агент) не призводить за умов реалізації способу до налипання цементуючого агента на матеріал (що суттєво заважає обробленню), і не вимагає, отже, складної наступного оброблення з метою очищення оброблюваного матеріалу від названого цементуючого агента), тоді як оброблення пористих або дуже пористих матеріалів переважно здійснюється з названими матеріалами, що витримуються в газоподібній фазі (без контакту з цементуючим агентом). Відповідно до іншого варіанта здійснення способу за винаходом використовують цементуючий агент (або суміш порошків попередника названого цементуючого агента) у виді шлікера, який наносять на поверхню матеріалу, що підлягає обробленню. Точніше, можна діяти таким чином

1) одержують на першій стадії цементуючий агент у розпиленому вигляді,

2) потім готують суспензію названого порошку цементуючого агента, використовуючи розчинник (наприклад, воду) і за необхідності леткий зв'язуючий матеріал (наприклад, полівиніловий спирт),

3) наносять (наприклад, фарбуванням) одержаний на такий спосіб шлікер на поверхню матеріалу, який підлягає обробленню й містить вуглець (на всю поверхню або тільки на деяку її частину),

4) оброблюють термохімічне за винаходом названий матеріал, вкритий, якнайменше частково, названим шлікером

Після охолодження одержують названий вуглецевий матеріал, модифікований на поверхні, а також і в глибині, у своїй підірковій пористості (якщо вона існує)

Можливо, зокрема, обробляти в такий спосіб такі деталі, як гальмівні колодки літаків, виготовлені з вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, щоб запобігти їх корозії, щонайменше локальній (на поверхнях тертя, якщо мова йде про гальмівні колодки). Сформований у такий спосіб карбідний шар може також використовуватися як підшар для закріплення іншого захисного покриття,

твердий активатор переважно не знаходиться в безпосередньому контакті ні з цементуючим агентом, ні з вуглецевим матеріалом. За одним, особливо кращим, прикладом реалізації способу за винаходом цю сполуку витримують поза системою «цементуючий агент-вуглецевий матеріал» за температури нижче  $2 - 200^{\circ}\text{C}$  (звичайно  $50 - 100^{\circ}\text{C}$ ) при температурі оброблення названого матеріалу, що містить вуглець (температурі системи «цементуючий агент-вуглецевий матеріал»). Цим зводиться до мінімуму небезпека повторної конденсації активатора  $\text{MX}_n$  на поверхні оброблюваного матеріалу. Контакт «активатор-цементуючий агент» для здійснення способу за винаходом за єдиної заданої температури повністю не виключається, особливо під час оброблення непористих або малопористих матеріалів із відносно легкими галогенідами, але винахідники засвоїли, що найкращі результати досягаються, особливо з пористими матеріалами, коли названий активатор слабопеткий і витримується в твердому стані в зоні з температурою  $\theta_A$ , тоді як система «цементуючий агент-вуглецевий матеріал» (названий вуглецевий матеріал при цьому знаходиться звичайно (щонайменше частково) в названому цементуючому агенті або газоподібній фазі в зоні, дуже близької до нього) витримується в іншій зоні при температурі  $\theta_C$ .  $\theta_C > \theta_A$ . Різниця температур  $\Delta\theta = \theta_C - \theta_A$  може бути, як рекомендується, порівняно високою. Так, різниці температур вище  $100^{\circ}\text{C}$  рекомендуються у випадку формування покриттів відповідної товщини із карбиду бору. Такий бажаний варіант реалізації способу за винаходом з температурним градієнтом, за яким твердий активатор, витримується в «холодній» (порівняно з «гарячою» зоною оброблення вуглецевого матеріалу і цементуючого агента) зоні, є особливо оригінальним

Спосіб відповідно до винаходу, як описано вище, реалізується з цементуючим агентом-донором сполука типу E-M або E-M-M'. Мова йде саме про сполуку, а не про звичайну суміш порошків. Названа сполука може бути одержана заздалегідь, цілком незалежно від реалізації способу за винаходом. Так, вона може бути отримана шляхом відомого термохімічного оброблення порошків (E, M і, за необхідності M') або подрібнення металург-

пийного сплаву (одержаного звичайним металургійним способом) задля великої питомої поверхні. Названа сполука може бути отримана, за іншим варіантом, шляхом реалізації способу за винаходом у передбаченій для цього установці, на вході або як складова частина названого способу в присутності активатора. Відповідно до першого варіанта, здійснюють термічне оброблення при атмосферному тиску відповідної суміші порошків, що містить названий активатор. Відповідно до другого варіанта, процес за винаходом розпочинають (за зниженого тиску) в присутності суміші порошків і активатора (причому названа суміш порошків переходить у сплав з підвищенням температури).

Взагалі, цементуючий агент-донор, необхідний для здійснення способу за винаходом, переважно одержують заздалегідь до реалізації названого способу при атмосферному тиску або за допомогою термохімічного оброблення, здійснюваного в присутності активатора (незалежного або попереднього термохімічного оброблення відповідно до винаходу), або за допомогою оброблення металургійного типу з наступним подрібнюванням одержаного сплаву (оброблення, незалежне від термохімічного оброблення відповідно до винаходу).

Відповідно до найкращого варіанта, названий цементуючий агент одержують на вході оброблення за винаходом в установці, що складається з гарячої і холодної зон, при цьому суміш порошків ( $E$ ,  $M$  і, за необхідності  $M'$  і  $MX_n$ ) одержують у гарячій зоні, а галогідний активатор  $MX_n$  потім виділяється конденсацією в холодній зоні.

На завершення способу відповідно до винаходу, що визначається залежно від поставленої мети, тобто одержання шару(ів) карбіду заданої товщини, можливо одержання з деякими елементами-донорами  $E$ , такими як тантал, ніобій і хром, кількох карбідів у багатофазному покритті. Багатофазні покриття цікаві як такі. Однак може виявитися доцільним проведення додаткового термічного оброблення вуглецевих матеріалів, вкритих названими багатофазними покриттями, з метою перетворення останніх у відповідні однофазні карбіди, тому що, в принципі, однофазні карбіди є більш жаротривкими.

Таке термічне оброблення типу відпалювання, яке можна кваліфікувати як дифузійне оброблення, в техніці вже відоме. Воно здійснюється при атмосферному тиску без будь-якого галогідного активатора. Так, при температурі біля  $1\ 300^\circ\text{C}$  вуглецеві матеріали, вкриті двофазним покриттям  $TaC + Ta_2C$ , можна обробляти після завершення термохімічного оброблення відповідно до винаходу, щоб перетворити назване двофазне покриття на однофазне покриття  $TaC$ .

Названий карбід  $TaC$  відомий як найжаротривкий з карбідів, покриття, нанесені з використанням названого карбіду належать до найефективніших за якістю дифузійних бар'єрів.

Спосіб відповідно до винаходу, в тому вигляді, як він описаний вище та проілюстрований нижче, переважно реалізується за наведених нижче умов з метою формування покриття з карбіду цирконію, карбіду танталу, карбіду бору.

#### 1) Покриття з карбіду цирконію

Переважно діють при температурі нижче  $1$

$050^\circ\text{C}$  (звичайно від  $800$  до  $1\ 000^\circ\text{C}$ ) за зниженого тиску інертного газу, який вибирається з гелію або аргону (переважно гелію), в присутності цементуючого агента-донора  $Zr-Al$  та активатора  $AlF_3$ . Інертним газом переважно є водень, оскільки, як було визначено експериментально, у випадку використання названого інертного газу одержують якісні покриття рівномірної структури. Усередині заготовок, оброблених у водні, було одержано нерівномірну структуру (стан поверхні у вигляді «лусочок»), що може нанести шкоду у випадку подальшого ущільнення.

#### 2) Покриття з карбіду танталу

Переважно діють при температурі нижче  $1\ 050^\circ\text{C}$  (звичайно від  $700$  до  $1\ 000^\circ\text{C}$ ), за зниженого тиску водню в присутності цементуючого агента-донора  $Ta-Cr$  та активатора  $CrF_2$ . У цьому конкретному випадку використання відновного газу виявляється дуже сприятливим. Як уточнено вище, карбід, одержуваний після завершення такої термохімічного оброблення, є двофазним ( $TaC + Ta_2C$ ), за необхідності, він піддається відпалюванню з метою перетворення на однофазне покриття карбіду танталу ( $TaC$ ).

#### 3) Покриття з карбіду бору

Переважно діють при температурі вище  $1\ 100^\circ\text{C}$  (звичайно від  $1\ 200$  до  $1\ 300^\circ\text{C}$ ) за зниженого тиску водню в присутності цементуючого агента-донора  $B-Mg$  або  $B-Y$  та активатора  $MgF_2$  або  $YF_3$ , причому  $MgF_2$  поєднується з  $B-Mg$ , а  $YF_3$   $B-Y$ . У цьому контексті, використання відновного газу також дуже сприятливо, особливо коли використовується грій.

Добрі результати, одержані в рамках даного винаходу з бором, як уже зазначалося, висуваються на перший план. Вони є відносно несподіваними, якщо розглядати, зокрема, електропозитивний, характер бору, очікувано недостатній.

Уточнені вище для елементів  $E = Zr, Ta$  та  $B$  приклади способу згідно з винаходом також знаходять своє застосування, особливо під час оброблення пористих вуглецевих матеріалів, переважно з активатором, який витримується при температурі нижче температури оброблення названого матеріалу, що містить вуглець (і цементуючого агента).

Даний винахід стосується також установки для здійснення термохімічного оброблення відповідно до винаходу, описаного вище. Названа установка містить

першу частково герметичну камеру, у якій знаходяться і вступають у взаємодію реагенти, причому названу першу камеру виготовлено переважно з нержавіючої сталі або графту,

другу камеру, в якій розміщено названу першу камеру, причому названа друга камера є герметичною (стосовно навколишнього середовища) і пов'язана із засобами, здатними забезпечити всередині її циркуляцію водню, інертного газу або суміші цих газів при зниженому тиску,

нагрівальні пристрої для забезпечення підтримання й регулювання температури оброблення всередині названих камер, причому названі нагрівачі здатні підтримувати різницю температур між двома зонами названої першої камери переважно від  $20$  до  $200^\circ\text{C}$ .

Уся система, яка складається з матеріалу, що

підлягає обробленню, цементуючого агента-донора та активатора, знаходиться в названій першій камері. Рекомендується реалізовувати спосіб у першій графітній камері, якщо прагнуть уникнути присутності заліза в реакційному середовищі та(або) коли діють за високої температури, наприклад, для одержання карбіду бору. У тому випадку, коли такі проблеми не виникають, рекомендується здійснювати спосіб у першій камері з нержавіючої сталі. Названа перша камера підтримується частково герметичною звичайно завдяки пробці так, щоб реакційний об'єм був замкнутим зсередини. Таким чином, під час здійснення способу можливе встановлення режиму, близького до термодинамічної рівноваги між газовою фазою та цементуючим агентом з одного боку і між названим цементуючим агентом та оброблюваним вуглецевим підшаром з іншого боку, якщо процес обмежується дифузією в твердій фазі, що є небажаним.

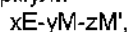
Названа перша камера може бути переважно обладнана засобами для витримання матеріалу, що підлягає обробленню, не торкаючись цементуючого агента, а також пристроями типу «човника» для утримання на відстані галогідного активатора. Використовуючи такі засоби, можна забезпечити фізичне розмежування оброблюваного вуглецевого матеріалу й цементуючого агента, а також, за необхідності, фізичне розмежування між оброблюваним вуглецевим матеріалом, цементуючим агентом та активатором. Це розмежування переважно пов'язано, як уточнено вище, з наявністю відповідних нагрівальних пристроїв, здатних підтримувати різницю температур між зонами, де знаходиться з одного боку система «оброблюваний вуглецевий матеріал - цементуючий агент» (у суміші або фізично розмежована), а з іншого боку - галогідний активатор.

Перша частково герметична камера встановлюється в другій камері, герметичній щодо зовнішнього простору, в якій циркулює газ (водень, інертний газ, такий як аргон, гелій або суміш цих газів) за зниженого тиску.

Названі перша й друга камери пов'язані з нагрівальними пристроями, здатними забезпечувати й підтримувати усередині них необхідну температуру оброблення. Названі нагрівальні пристрої, як вже уточнювалося вище, переважно здатні підтримувати й регулювати градієнт температури між холодною зоною, у якій знаходиться галогідний активатор, і гарячою зоною, у якій в суміші або фізично розмежовані знаходяться цементуючий агент і вуглецевий матеріал, що підлягає обробленню.

У практичному прикладі реалізації перша й друга камери розташовуються в печі циліндричної форми.

Винахід стосується також використання сплаву формули



де

E вибирають з Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Si, B або їх сплавів,

M вибирають з Al, Ca, Cr, Y, Mg,

M' вибирають з Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W,

x, y, z являють собою атомні відсотки кожного з названих елементів E, M, M', причому  $x \neq 0$ ,  $y \neq 0$

та  $z = 0$  або  $z \neq 0$ , за умови, що

якщо  $E = M = Cr$ , тоді  $z \neq 0$ , а  $M' \neq Cr$ ,

якщо  $E = Ti, Zr, Hf, Ta$  або  $Nb$ , а  $M = Cr$ , тоді  $z \neq 0$ , а  $M' \neq Cr$ ,

як цементуючого агента, для термохімічного оброблення в галогідній атмосфері вуглецевого матеріалу, який необов'язково має відкриту пористість.

Використання сплавів такого типу (у подрібненому вигляді порошки, гранули, стружка) як цементуючих агентів у способах цементації, здійснюваних у галогідній атмосфері є новаторським. Назване використання в розроблених вище загальних і переважних умовах дозволяє одержувати надзвичайні результати, особливо для дуже пористих матеріалів.

Винахід всебічно ілюструється прикладами, які наводяться нижче.

#### Приклад 1

Термохімічне оброблення поза цементуючим агентом з формуванням шарів карбіду цирконію на тривимірних (3D) волокнистих заготовках з вуглецю пористістю 75%.

У напівгерметичну камеру з нержавіючої сталі вміщували суміш порошків алюмінію й цирконію в співвідношенні 38,2 атомних відсотка (15,5 відсотків за масою) Al і 61,8 атомних відсотка (84,5 відсотків за масою) Zr, до якої додавали порошок фториду алюмінію  $AlF_3$  у кількості 5 відсотків за масою від завантаження. Суміш нагрівали до  $927^\circ C$  (1 200K) при атмосферному тиску, який підтримувався шляхом продування воднем протягом 36 годин. Після завершення цього процесу одержують алюмінієво-цирконієвий сплав (або цементуючий агент) такого складу 38,2 атомних відсотка Al і 61,8 атомних відсотка Zr у вигляді суміші порошків і пористих гранул, фторид алюмінію був цілком перенесений до самої холодної стінки напівгерметичної камери, де його піддали переконаденсації.

Відбирали пробу названого сплаву Al-Zr і вводили в частину тієї ж напівгерметичної камери, яка мала найбільшу температуру. Деталь волокнистої тривимірної заготовки з вуглецю  $20 \times 15 \times 5 \text{ мм}^3$ , пористість якої становить 75%, підвищували над цементуючим агентом за умов відсутності контакту з останнім. Камеру розташовували в середній частині трубчастої печі з муфтою, і нагрівали до  $827^\circ C$  (1 100K) таким чином, щоб забезпечити різницю в  $100^\circ C$  між найбільшою температурою, при якій знаходилися деталь, що підлягала обробленню, і цементуючий агент Al-Zr, і найнижчою температурою, при якій знаходився твердий  $AlF_3$ . За цих умов теоретичні активності алюмінію і цирконію в сплаві складають для алюмінію  $a_{Al} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ , для цирконію  $a_{Zr} = 3,3 \cdot 10^{-1}$ . Обробку здійснювали протягом 16 годин при загальному тиску 2,67кПа, підтримуваному шляхом обдування гелієм. Після завершення цього процесу на всіх волокнах, що утворювали заготовку, одержували щільно прилягаюче покриття з карбіду цирконію з рівномірною структурою. Його товщина змінювалася від 110нм на зовнішній поверхні до 100нм у центрі деталі.

#### Приклад 2

Термохімічне оброблення поза цементуючим агентом з формуванням шарів карбіду цирконію на

вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах пористістю 10 - 15%

Одержання сплаву Al-Zr в присутності активатора  $\text{AlF}_3$  здійснювали за умов прикладу 1. Склад суміші порошків у даному випадку 45,8 атомних відсотка (20 відсотків за масою) Al і 54,2 атомних відсотка (80 відсотків за масою) Zr.

Оброблення вуглець-вуглецевої композиційної деталі  $20 \times 15 \times 5 \text{ мм}^3$  пористість якої становить 10 - 15%, підвищеної над попереднім сплавом (при цьому ніякого контакту з ним немає), здійснювалася при температурі  $927^\circ\text{C}$  ( $1\ 200\text{K}$ ) протягом 100 годин. За цих умов теоретичні активності алюмінію і цирконію в сплаві складають для алюмінію  $\alpha_{\text{Al}} = 8,8 \cdot 10^{-3}$ , для цирконію  $\alpha_{\text{Zr}} = 2,9 \cdot 10^{-2}$ .

Загальний тиск, підтримуваний шляхом обдування гелієм, становив  $2,67\text{кПа}$ . Різниця температур між зоною оброблення й зоною, у якій активатор  $\text{AlF}_3$  є твердим, становила  $50^\circ\text{C}$ . Після завершення цього процесу одержували щільно прилягаюче покриття з карбиду цирконію з рівномірною структурою. Його товщина змінювалася від  $2,9\text{мкм}$  на зовнішній поверхні до  $1,8\text{мкм}$  у центрі деталі.

#### Приклад 3

Термохімічне оброблення поза цементуючим агентом з формуванням шарів карбиду танталу на тривимірних (3D) волокнистих заготовках з вуглецю пористістю 75%

а) До напівгерметичної камери з нержавіючої сталі вводили одночасно

до тієї частини, де буде найвища температура, суміш порошків хрому й танталу у співвідношенні 28 атомних відсотків (10 відсотків за масою) Cr та 72 атомних відсотка (90 відсотків за масою) Ta,

до тієї частини, де буде найнижча температура, порошок фториду хрому  $\text{CrF}_3$  (5 відсотків за масою суміші Cr-Ta), що вносили за допомогою графтового «човника».

Протягом першої операції суміш нагрівалася до температури  $777^\circ\text{C}$  ( $1\ 050\text{K}$ ) в гарячій зоні і до  $727^\circ\text{C}$  ( $1\ 000\text{K}$ ) в холодній зоні при загальному тиску  $3\text{кПа}$ , підтримуваному шляхом обдування воднем напів-герметичної камери протягом 36 годин.

Одержаний у такий спосіб сплав (або за варіантом, порошки чистих металів у тих же співвідношеннях) використовувався для оброблення деталі волокнистої тривимірної заготовки з вуглецю  $20 \times 15 \times 5 \text{ мм}^3$  пористість якої становить 75%, підвищеної над сумішшю порошків за відсутності контакту між двома частинами.

Одержану систему вводили до середньої частини трубчастой печі з муфтою й нагрівали до температури  $777^\circ\text{C}$  ( $1\ 050\text{K}$ ) таким чином, щоб існувала різниця в  $50^\circ\text{C}$  між найвищою температурою, при якій знаходиться деталь, що підлягає обробленню, і цементуючий агент Cr-Ta (у варіанті, суміш порошків), і найнижчою температурою, при якій знаходиться твердий  $\text{CrF}_3$ . За цих умов теоретичні активності хрому й танталу в цементуючому агенті складають для хрому  $\alpha_{\text{Cr}} = 2,3 \cdot 10^{-1}$ , для танталу  $\alpha_{\text{Ta}} = 9,9 \cdot 10^{-1}$ . Оброблення здійснювали при загальному тиску  $2,67\text{кПа}$ , підтримуваному шляхом обдування воднем, протягом 8 годин. Після завершення цього процесу на всіх волокнах, що утворювали заготовку, одержували щільно приля-

гаюче двофазне TaC + Ta<sub>2</sub>C покриття рівномірної структури. Його товщина складала біля 20нм, а однорідність перевищувала 90% (названа однорідність є співвідношенням між товщиною покриття в центральній зоні заготовки й товщиною покриття на зовнішній поверхні названої заготовки, вираженому у відсотках).

б) Вкриту відповідно до прикладу 3, а деталь за допомогою графтового інструмента розміщували в напівгерметичній графтовій камері, у якій не передбачалося проводити цементацію. Систему витримували при температурі  $1\ 300^\circ\text{C}$  ( $1\ 573\text{K}$ ) протягом 48 годин при атмосферному тиску, підтримуваному за допомогою обдування гелієм. Після завершення цього процесу одержували однофазне покриття Ta, що зберігає товщину, однорідність, щільність прилягання й рівномірну структуру двофазних покриттів TaC + Ta<sub>2</sub>C, отриманих у прикладі 3, а.

#### Приклад 4

Термохімічне оброблення поза цементуючим агентом з використанням активатора  $\text{MgF}_2$  і формуванням шарів карбиду бору на тривимірних (3D) волокнистих заготовках з вуглецю пористістю 60%

а) До напівгерметичної камери з нержавіючої сталі вводили одночасно

до тієї частини, де буде найвища температура, суміш порошків бору й магнію у співвідношенні 95,3 атомних відсотка (90 відсотків за масою) B та 4,7 атомних відсотка (10 відсотків за масою) Mg, і деталь волокнистої заготовки 3D з вуглецю  $15 \times 10 \times 5 \text{ мм}^3$  пористістю 60%, підвищеної над сумішшю порошків за допомогою графтового інструмента за відсутності контакту між двома частинами.

до тієї частини, де буде найнижча температура, кристали фториду магнію  $\text{MgF}_2$  (20 відсотків від маси суміші B-Mg), що вносили за допомогою графтового «човника».

Одержану систему вводили до середньої частини трубчастой печі з муфтою й нагрівали до температури  $1\ 227^\circ\text{C}$  ( $1\ 500\text{K}$ ) таким чином, щоб існувала різниця в  $70^\circ\text{C}$  між найвищою температурою, при якій знаходяться деталь, що підлягає обробленню, та суміш порошків, і найнижчою температурою, при якій знаходиться твердий  $\text{MgF}_2$ . Оброблення здійснювали при загальному тиску  $1,33\text{кПа}$ , підтримуваному шляхом обдування воднем, протягом 18 годин.

Під час зростання температури в печі, починаючи з  $650^\circ\text{C}$  ( $923\text{K}$ ), внаслідок плавлення магнію утворюється сплав Mg-B. За цих умов теоретична активність бора підтримується рівною 1, а активність магнію приблизно нижчою 10. Після завершення процесу на усіх волокнах заготовки одержували ромбодричне щільно прилягаюче покриття з карбиду бору рівномірної структури, товщина якого змінювалася від 140нм на зовнішній поверхні до 85нм у центрі деталі.

#### Приклад 5

Термохімічне оброблення в цементуючому агенті з формуванням шарів карбиду бору на вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах пористістю 10 - 15%

Склад суміші порошків B-Mg та її розташування відносно твердого активатора  $\text{MgF}_2$  - за прикладом 4. Деталь, що підлягає обробленню, пред-



ставляє собою вуглець-вуглецевий композиційний матеріал  $25 \times 8 \times 20 \text{ мм}^3$  пористістю 10 - 15%, в якій вміщували всередину суміші порошків. Термохімічне оброблення здійснювали за умов прикладу 5, причому тривалість оброблення доводили до 32 годин, а загальний тиск - до 0,67кПа. Після завершення цього процесу деталі виймали з цементуючого агента й легко звільняли від залишків останнього за допомогою щітки з м'яким ворсом із синтетичного матеріалу. Для такого «очищення»

немає необхідності застосовувати дорогу операцію типу механічного оброблення, оскільки цементуючий агент не прилипає до обробленої деталі.

Щільно прилягаюче ромбоєдричне покриття з карбіду бору з відносно рівномірною структурою досягалося на всіх пористих частинах, доступних для газової фази. Товщина покриття змінювалася від 1мкм на зовнішній поверхні до 0,5мкм у центрі деталі.