

С.В. ЛИТОВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина,
В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина,
В.В. БУРКОВСКАЯ, студ., ХНУ им. В.Н. Каразина,
Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНСОЛИДИРОВАНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Исследовано влияние условий консолидации на теплопроводность и структурные особенности образцов дисилицидов молибдена и вольфрама. Для определения теплопроводности образцов применен метод стационарного потока тепла. Установлено, что пористость изделий является определяющей характеристикой для величины теплопроводности.

Ключевые слова: порошковые технологии, дисилицид молибдена, дисилицид вольфрама, теплопроводность, пористость.

Введение. В последние десятилетия консолидированные порошковые материалы все чаще приходят на смену традиционным кристаллическим и конденсированным, что обеспечивает развитие многих передовых технологий [1]. Порошковая металлургия и порошковое материаловедение - интенсивно развивающиеся отрасли, практически перешедшие уже в новую область – ультрадисперсных и нанодисперсных материалов.

Силициды тугоплавких металлов, в частности молибдена и вольфрама, обладают высокой жаростойкостью, которая обеспечивает надежную работоспособность силицидных изделий в окислительных средах до температур порядка 2000 °С [2, 3]. Большинство таких изделий получают консолидацией порошков. С использованием порошковых технологий изготавливают нагревательные элементы, тигли, защитные экраны, чехлы и другие элементы высокотемпературных агрегатов и устройств для различных отраслей [4, 5]. Существующие технологии позволяют получать силицидные изделия весьма сложной формы и достаточно широкого сортамента. Естественным требованием при таких работах является оптимизация процессов консолидации мелкодисперсных порошков и управление технологическими операциями для регулирования эксплуатационных характеристик конечных изделий.

Хотя материалы на основе силицидов тугоплавких металлов работоспособны до температуры 1800 – 2000 °С, получение и использование таких ма-

© С.В. Литовченко, В.А. Чишкала, В.В. Бурковская, Г.М. Шабанова, 2013

териалов сопряжено с рядом проблем, одной из которых является их нестабильность. При формировании и эксплуатации силицидов под стабильностью подразумевают сохранение как фазового состава, так и макро- и микроструктуры материалов [6]. Важнейшим показателем является также воспроизводимость результатов. Необходимо учитывать, что большинство промышленно освоенных технологий компактирования силицидов предусматривает введение в состав специальных добавок для улучшения технологичности процесса консолидации или для придания материалу специальных свойств [7, 8]. Практически всегда состав этих добавок составляет предмет ноу-хау производителя, поэтому их влияние на свойства и структуру материала оценить весьма проблематично. Вследствие этого данные о свойствах консолидированных силицидных материалов у разных авторов могут существенно различаться.

Для лучшей реализации требуемых свойств силицидных материалов необходимо установить соответствие между эксплуатационными показателями изделий и их структурно-фазовыми характеристиками. Целью данной работы было изучение влияния условий консолидации порошков дисилицидов молибдена и вольфрама на плотность и пористость изделий, а также определение их теплопроводности.

Образцы и эксперимент. В работе исследовались образцы, полученные консолидацией порошков MoSi_2 и WSi_2 дисперсностью 5 – 10 мкм производства Донецкого завода химических реактивов. Консолидацию осуществляли вакуумным спеканием и горячим вакуумным прессованием.

Для получения образцов с максимальным разбросом плотности технологические режимы консолидации изменяли в достаточно широких пределах.

Спеканию подвергали как свободно насыпанные порошки, так и сформованные предварительным прессованием. Предварительное формование порошков дисилицидов проводили с помощью гидравлического пресса в стальных цилиндрических прессформах диаметром 10 – 12 мм при избыточном давлении 30, 60 и 100 МПа.

Спекание проводили в вакууме при температурах 1100 – 1500 °С. Длительность высокотемпературной выдержки составляла 30 – 240 минут. Свободно насыпанные порошки спекали в графитовых тиглях, а таблетки спрессованных силицидов – на подложках из оксида алюминия.

Внешние геометрические параметры образцов жестко не фиксировались, усадка при спекании была несущественной. Для последующего исследования выбирались спеченные цилиндрические образцы высотой 5 – 10 мм.

Горячее прессование проводили в оригинальной установке [9]. Порошки дисилицидов загружали в графитовые прессформы, помещали в вакуумируемую рабочую камеру и прессовали при давлении порядка 40 МПа с одновременным нагреванием образцов прямым пропусканием тока через графитовую пресс-форму и порошок. Скорость нагревания составляла 80 – 100 °С в минуту, нагрев вели до 1340 – 1350 °С, высокотемпературная выдержка составляла 18 – 20 минут.

В результате прессования получали образцы плотностью ~ 6,2 г/см³.

Теплопроводность конкретных веществ точно предсказать теоретически невозможно, поэтому единственным вариантом определения величины теплопроводности с необходимой достоверностью является экспериментальное исследование [10].

В основе большинства методов определения теплопроводности твердых тел лежит анализ теоретического рассмотрения стационарных одномерных тепловых и температурных полей в образцах. Такое рассмотрение применяют к образцам типа пластины (плоского полупространства) либо типа цилиндра (цилиндрического полупространства).

Для эталонных измерений теплопроводности разработан ряд специальных установок [11 – 12] с общим управляющим измерительно-вычислительным комплексом, при этом высокотемпературная установка А-3м охватывает диапазон теплопроводности от 5 до 20 Вт/(м·°С) при температурах от комнатных до 800 °С, что явно недостаточно.

В данной работе для измерения эффективного коэффициента теплопроводности консолидированных дисилицидов молибдена MoSi₂ и вольфрама WSi₂ был применен метод стационарного потока тепла [13].

Исследование теплопроводности образцов дисилицидов проводилось на специальном устройстве, помещенном в вакуумную камеру универсального поста ВУП–5М (рисунок).

Между источником тепла (1) и теплоотводящим радиатором (4) размещали измеритель потока тепла (2) и образец (3). В качестве измерителя потока тепла использовали измерительный столбик, составленный тремя спаянными по основаниям цилиндрами диаметром 15 и высотой 17 мм каждый, материал – сталь 12Х18Н9. Рост теплопроводности данной стали в диапазоне температур от комнатных до 1400 °С близок к линейному, теплопроводность меняется от ~ 12 до 28 Вт/(м·°С) [14], что облегчает измерение малых потоков тепла через измерительную ячейку.

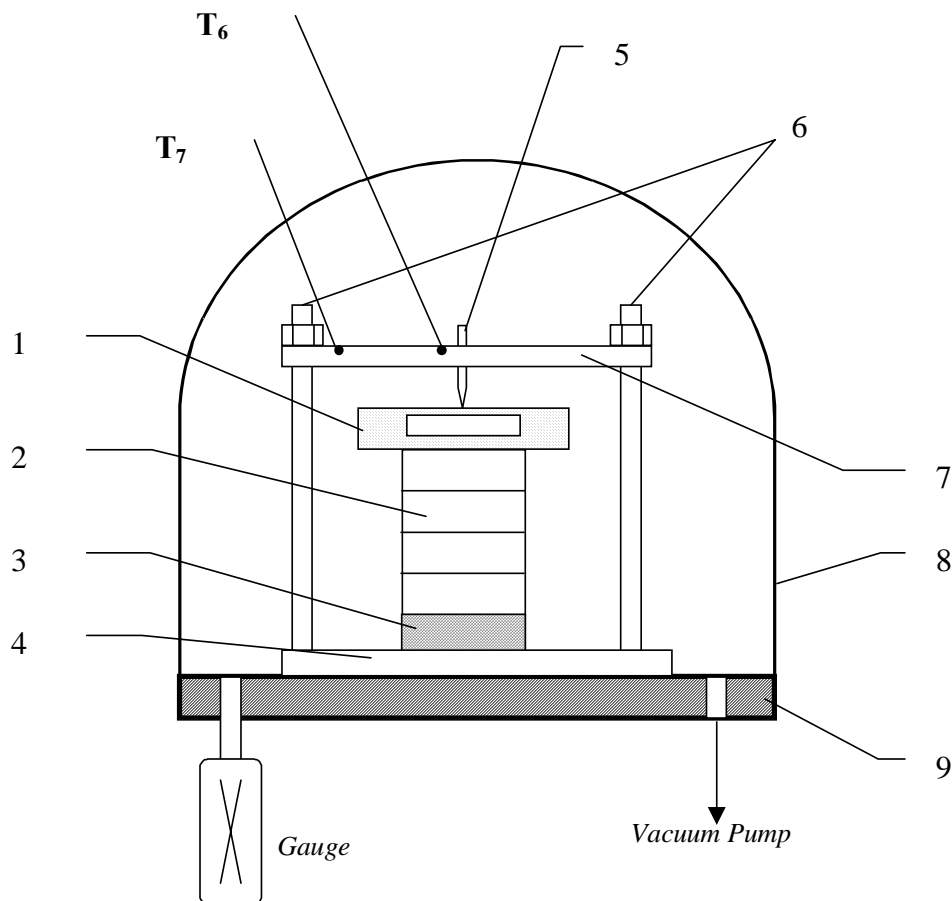


Рисунок – Схема измерения теплопроводности: 1 – нагреватель, 2 – измерительный столбик, 3 – образец, 4 – радиатор, 5 – прижимной винт, 6 – шпильки, 7 – прижимная пластина, 8 – контейнер, 9 – фланец для подвода/отвода воды и ввода вакуумпровода, T_6 и T_7 – датчики дополнительного контроля температуры.

Основания цилиндрического измерительного столбика находились в тепловом контакте с источником тепла (верхнее) и образцом (нижнее). Соответственно верхнее основание образца находилось в тепловом контакте с нижним основанием измерительного столбика, а нижнее основание образца – с поверхностью радиатора. Необходимый тепловой контакт достигался применением специального прижимного устройства с прижимным винтом (5), шпильками (6) и прижимной пластиной (7).

Для минимизации потерь тепла за счет теплоотвода в окружающую среду измерительная ячейка помещалась в многослойный отражающий контейнер из молибденовой и вольфрамовой фольги (8), расположенный в камере ВУП-5М. Во время измерений давление в камере не превышало 10^{-3} Па.

Для измерения температуры соответствующих поверхностей вольфрам-рениевые термопары установлены в сляках столбика (T_2 и T_3), в месте его контакта с нагревателем T_1 и образцом T_4 , в месте контакта образца с радиа-

тором T_5 . Дополнительные термопары T_6 и T_7 позволяли контролировать температурный режим прижимного устройства.

В вычислениях поверхность контакта исследуемого образца и измерительного столбика принята за начало отсчета по координате X . В такой геометрии поверхность теплоотдачи находится в точке $X = 5,1$ см, а поверхность теплосъема – в точке $X = -h$ см, где h – высота (в см) цилиндрического образца (толщина таблетки).

Стационарный поток тепла от электрического нагревателя через измеритель потока тепла подводился к исследуемому образцу и затем отводился от него радиатором – стоком тепла, в роли которого выступал водоохлаждаемый медный цилиндр.

Измерения и обработку результатов проводили по методике, описанной в [13, 15]. При вычислениях эффективного коэффициента теплопроводности исследуемого материала λ_2 использовали измеренное распределение температур в точках $T_1 - T_5$, перепад температуры на исследуемом образце $T_4 - T_5$, величину заранее определенной тепловой проводимости κ_c контактов образца с измерительным столбиком и радиатором, значения эффективного коэффициента теплопроводности материала измерительного столбика λ_1 .

Используя закон Фурье, поток тепла через измеритель потока тепла можно записать в виде $q_1 = -\lambda_1 \cdot \Delta T / \Delta X$, где q_1 – поток через измерительный столбик на участке между точками T_1 и T_3 ; λ_1 – коэффициент теплопроводности материала измерительного столбика; $\Delta T / \Delta X$ – градиент температуры вдоль измерителя на участке между точками T_1 и T_3 .

Выражение для потока тепла q_2 через поверхность контакта исследуемого образца (3) с измерителем потока тепла (2) имеет вид $q_2 = -\kappa_c (T_4 - T_4')$, где κ_c – проводимость контакта поверхностей образца и измерительного столбика; T_4 – температура столбика непосредственно над поверхностью контакта; T_4' – температура образца непосредственно под поверхностью контакта.

Поток тепла q_3 через исследуемый образец равен $q_3 = -\lambda_2 (T_4' - T_5') / h$, где T_4' – температура образца непосредственно под поверхностью контакта между образцом и измерителем потока тепла; T_5' – температура образца непосредственно над поверхностью контакта образец – сток тепла; λ_2 – эффективный коэффициент теплопроводности образца; h – высота образца.

Поток тепла q_4 через поверхность контакта образца и стока тепла равен $q_4 = -\kappa_c (T_5' - T_5)$, где κ_c – проводимость контакта поверхностей образца и

стока тепла; T_5 – температура радиатора непосредственно под поверхностью контакта; T'_5 – температура образца непосредственно над поверхностью контакта.

Если считать процесс стационарным, а теплоотвод через окружающую среду и элементы конструкции измерительной ячейки пренебрежимо малым, то должно соблюдаться равенство всех потоков тепла.

Исключая из уравнений неизвестные величины T'_5 и T'_4 , получим выражение для эффективного коэффициента теплопроводности образца:

$$\lambda_2 = (\lambda_1 h \cdot \Delta T / \Delta X) / (T_4 - T_5) - 2 \lambda_1 \Delta T / \Delta X k_c$$

Используемый в данном выражении средний градиент температуры $\Delta T / \Delta X$ в измерительном столбике вычислялся по методу наименьших квадратов по значениям температуры в точках T_1 , T_2 , T_3 и расстояниям между этими точками, усреднение делалось для пяти отдельным измерениям. По тем же данным вычислялось пять среднеарифметических значений температуры измерительного столбика, а затем производилось усреднение по пяти группам данных. Полученное значение T использовалось для вычисления коэффициента теплопроводности измерителя потока тепла λ_1 . Аналогичным методом определяли усредненную разность температур $T_4 - T_5$, которая использовалась для определения эффективного коэффициента теплопроводности образца, и среднюю температуру образца.

Теплопроводность стали 12Х18Н9 определялась по данным [14, 16]. Тепловая проводимость контактов образца k_c определялась предварительной калибровкой по методике, описанной в [13, 15].

Кроме температурных измерений и определения теплопроводности определяли геометрические размеры, плотность и пористость образцов дисилицидов молибдена и вольфрама (таблица) Вычисления кажущейся пористости и плотности образцов проводили на основе измерений геометрических размеров цилиндрических образцов (их диаметра и высоты) и их реальной массы. Массу образцов определяли взвешиванием на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. При вычислениях пренебрегали массой воздуха в порах образцов. Значения теоретической плотности (бездефектных образцов) брали из [17] и считали равной 6,22 г/см³ для дисилицида молибдена и 8,7 г/см³ для дисилицида вольфрама.

Отметим, что использованная методика и справочные данные не позволяют определять абсолютные значения теплопроводности в стандартных фи-

зических единицах. Полученные в неких условных единицах значения приводят в конечном счете к адекватным качественным оценкам температурной зависимости теплопроводности силицидов.

Таблица – Теплопроводность и свойства образцов дисилицидов

Силицид	T _{сп}	P _{форм}	λ (условные ед.) при T, °C				d, мм	h, мм	ρ, г/см ³	Пор., %
			25	100	250	550				
MoSi ₂	900	0 – 100	Порошки не скомпактировались							
	1100	0	Порошки не скомпактировались							
		30	0,58	0,72	0,97	1,48	11,7	2	3,72	49
		60	0,90	1,12	1,69	2,22	12	2,8	4,42	27
	1300	0	Порошки не скомпактировались							
		30	0,68	0,87	1,09	1,56	12	2	3,98	35
		60	0,82	0,95	1,68	2,13	12	3	4,12	32
	1500	0	0,50	0,68	0,95	1,28	11,9	8,8	2,45	60
		30	1,48	1,52	1,98	2,68	11,4	3,5	5,32	13
		100	3,16	3,67	4,51	4,98	11,2	5,4	6,00	2
1350 ГП	40	3,44	3,95	4,73	5,33	12	5,2	6,2	< 1	
WSi ₂	900	0 – 100	Порошки не скомпактировались							
	1100	0	Порошки не скомпактировались							
		30	0,89	0,97	1,52	1,77	12,2	2,8	5,5	37
		60	1,03	1,04	1,80	2,25	12	3,9	6,25	29
	1300	0	0,63	0,76	1,24	1,58	11	4,2	2,48	74
		30	0,94	1,08	1,64	2,07	12,7	2,7	5,7	33
		60	1,08	1,12	1,96	2,41	12	3,2	6,35	26
	1500	0	0,63	0,81	1,37	1,62	11,5	5,7	2,2	71
		30	0,94	1,08	1,75	2,23	12,1	3,8	5,96	31
		100	2,94	3,24	3,84	5,04	11,8	5,9	6,37	22
1350 ГП	40	4,28	5,63	7,03	8,84	12	5,1	7,81	15	

T_{сп} – температура компактирования (спекания), °C, ГП – для образцов, полученных горячим прессованием, P_{форм} – избыточное давление при формовании, МПа, P_{форм} = 0 – для свободно насыпанных порошков.

Основные выводы.

Компактирование образцов горячим прессованием или спеканием позволяет изменять плотность и пористость изделий в широких пределах (от 2 % до 60 % и более).

Установлено, что при пористости более 10 % теплопроводность образцов сравнительно невелика и от величины пористости зависит мало.

Заметный рост теплопроводности наблюдается у плотных образцов с

пористостью 1 – 3 %.

Приемлемыми для спекания являются температуры 1300 – 1500 °С.

Меньшие температуры не позволяют получить требуемых свойств. Более высокая температура нецелесообразна, так как не приводит к заметному изменению плотности, а только ухудшает энергоемкость технологического процесса.

Наблюдается некоторый рост теплопроводности с ростом температуры спекания образцов, однако конкретных количественных оценок сделать пока не удалось.

Замеченное увеличение можно объяснить структурными изменениями в образцах: более высокая температура спекания увеличивает площадь контактных площадок отдельных частиц порошка, ускоряет диффузию, что приводит к упрочнению связи частиц и способствует теплопередаче.

При одинаковой пористости образцов, полученных как спеканием, так и горячим прессованием, теплопроводность последних выше.

Этот результат достаточно предсказуем, он только подтверждает известные данные о положительном влиянии горячего прессования на механические характеристики материала.

Сопоставление данных по пористости и теплопроводности подтверждает весьма ожидаемый вывод о том, что пористость является определяющим фактором в конечном значении теплопроводности.

Список литературы: 1. Федорченко И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысльский. – К.: Наук. думка, 1985. – 624 с. 2. Briant C.L. High Temperature Silicides and Refractory Alloys / [C.L. Briant, J.J. Petrovic, B.P. Bewlay et all.] // Materials Research Society: Symposium, Boston – Massachusetts (U.S.A) 29 nov. – 2 dec., 1993 y.: proceedings New York, 1994. – P-3-303. 3. Нечипоренко Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П.Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. – Х.: Вища школа, 1985. – 112 с. 4. Kanthal Super Electric Heating Element Handbook. Catalogue / [Edit by Texter med Tryck AB Hallstahammar]. – Hallstahammar: PRIMATryck, 1999. – 147 p. 5. Petrovic J.J. Toughening Strategies for MoSi₂-Based High Temperature Structural Silicides / J.J. Petrovic // Intermetallics. – 2000. – № 8. – P. 1175 – 1182. 6. Литовченко С.В. Структура многослойного силицидного покрытия и его стабильность / [С.В. Литовченко, В.О. Чишчала, Т.С. Маслова, С.Ю. Зубова] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2002. – № 17. – С. 127 – 1302. 7. J. Schlichting. Molybdenum disilicide as a component of modern high temperature composites // High Temp. High Press. – 1978. – № 10. – P. 241 – 269. 8. Пат. 2154122, Российская Федерация, МПК С22С29/02, С22С29/18, Н05В3/14. Композиционный жаростойкий и жаропрочный материал / Гнесин Б.А.; Эпельбаум Б.М.; Гуржиянц П.А.; заявитель и патентообладатель Институт физики твердого тела РАН. – № 98113544/02; заявл. 07.07.98; опубл. 10.08.00, Бюл. № 22. 9. Пат. на корисну модель № 72841, Україна, МПК В22Ф3/00. Пристрій для горячого пресування порошків шляхом прямого пропускання електричного струму / Е.С. Геворкян,

М.О. Азаренков, С.В. Литовченко, В.О. Чишкала, Л.А. Тимофеева, О.М. Мельник, Ю.Г. Гуцаленко; патентовласник Е.С. Геворкян. – № и 2012 03031; заяв. 27.08.12; опубл. 27.08.12, бюл. № 16. **10.** Михеев М.А. Основы теплопередачи. 2-е изд. / М.А. Михеев, И.М. Михеева. – М.: Энергия, 1977. – 344 с. **11.** Татарашвили Д.А. Государственный первичный эталон единицы теплопроводности твердых веществ. / Д.А. Татарашвили., О.А. Сергеев, Ю.А. Чистяков // Измерительная техника. – 1975. – № 4. – С. 18 – 21. **12.** Платунов Е.С. Теплофизические измерения и приборы / [Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров]; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с. **13.** Чишкала В.А. Теплопроводность композиционных материалов на основе гидрида алюминия и терморасширенного графита / [В.А. Чишкала, Д.Л. Рябчиков, Е.В. Клочко и др.] // Вісник Харківського університету. – 2008. – № 974, Вип. 1 (37). – С. 81 – 84. **14.** Зубченко А.С. Марочник сталей и сплавов / [А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский и др.]; под общ. ред. А.С. Зубченко. – [2-е изд., доп. и испр.]. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с. **15.** Kim K.J. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity / [K.J. Kim, B. Montoya, A. Razani, K.-H. Lee] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – Vol. 26. – P. 609 – 613. **16.** Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы: справочник / С.Б. Масленков. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с. **17.** Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – С. 177 – 196.

Поступила в редколлегию 23.09.13

УДК 542.8+544.03+66-971

Влияние условий консолидирования на теплофизические свойства силицидов тугоплавких металлов // С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА, В.В. БУРКОВСКАЯ, Г.М. ШАБАНОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 84 – 92. – Бібліогр.: 17 назв.

Досліджений вплив умов консолідації на теплопровідність і структурні особливості зразків дисилицидов молібдену і вольфраму. Для визначення теплопровідності зразків застосований метод стаціонарного потоку тепла. Встановлено, що пористість виробів є визначальною характеристикою для величини теплопровідності.

Ключові слова: порошкові технології, дисилицид молібдену, дисилицид вольфраму, теплопровідність, пористість.

The influence of the consolidation conditions on the thermal conductivity and structural features of the molybdenum and tungsten disilicides specimens were investigated. The method of stationary heat flux was applied to determine the thermal conductivity of the specimens. It is fixed, that the porosity of products is a defining characteristic for the value of thermal conductivity.

Keywords: powder technology, molybdenum disilicide, tungsten disilicide, thermal conductivity, porosity.