

казывают возможность интенсивного окисления частиц титана в зоне прогрева. Очевидно, что для количественных расчетов необходимо знать различные параметры волны горения (ширину зоны прогрева, величину T_* и т. д.) и функцию распределения частиц титана по размерам.

В заключение заметим следующее. Рассмотренный механизм окисления за счет кислорода внешней среды, очевидно, играет определенную роль при горении системы $Ti + C$ в бомбе постоянного давления в среде аргона. Дело в том, что в инертных газах, которые обычно используют в опытах, содержатся небольшие примеси кислорода. Поэтому наряду с окислением частиц титана исходной шихты за счет потока кислорода из зоны горения (механизм, предложенный в [2]) необходимо учитывать и возможность окисления за счет примесного кислорода инертной среды.

Поступила в редакцию 1/VII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Блошенко, В. А. Бокпий, И. П. Боровинская и др. ФГВ, 1984, 20, 6.
2. В. М. Шкиро, В. И. Доронин, И. П. Боровинская. ФГВ, 1980, 16, 4.
3. А. Г. Мержанов, Э. П. Руманов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
5. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
6. J. L. Ham. Aerospace Eng., 1961, 20, p. 5.
7. З. С. Каркозов, Л. М. Орлова и др. Диффузионная сварка титана. М.: Metallургия, 1977.
8. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Персисян. Исследование структуры волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР. Черно-головка, 1980.
9. P. Kofstad. Less-Common Metals, 1967, 12, 5.
10. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
11. Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. М.: Metallургия, 1980.
12. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др.— В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СВС-СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

В. В. Александров, В. А. Груздев, Ю. А. Коваленко

(Новосибирск)

Спрессованные порошковые системы широко используются в различных отраслях техники, а также в технологических процессах получения материалов, обладающих высокой жаропрочностью, твердостью, хорошей коррозионной стойкостью и другими уникальными свойствами. Один из современных способов получения карбидов, боридов и интерметаллидных соединений — самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1]. Структура тепловой волны, скорость ее распространения в процессах СВС, глубина химических превращений в зоне горения, а иногда и сама возможность протекания СВС в значительной мере определяются теплофизическими свойствами исходных смесей, в том числе и их теплопроводностью [2, 3].

Несмотря на важную роль теплопроводности в процессах горения прессованных безгазовых и малогазовых порошковых систем, имеются лишь отрывочные сведения о ее зависимости от давления прессования или пористости, теплопроводности компонентов и других факторов [4—6]. Рекомендации по оценке теплопроводности отсутствуют, а использование для этой цели теории обобщенной проводимости [7—9] сопряжено с большими трудностями и не дает удовлетворительных результатов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности металлических порошковых смесей на ос-

Таблица 1

Марка порошка	Характеристика порошка			
	$r_{ср}$, мкм	Π_0	ρ_K , г/см ³	λ_K , Вт/(см·К)
ПА-4 (98,0% Al + 2,0% Al ₂ O ₃)	75	0,55	2,7	210
ПНК-2 (99,5% Ni + 0,5% C)	20	0,85	8,9	93
М-41 (97,0% Zr + 2,6% Hf)	45	0,78	6,5	21

Примечание. В скобках приведено минимальное содержание основного вещества + максимальное содержание основной примеси; $r_{ср}$ — средний размер частиц; Π_0 — насыпная пористость; λ_K — теплопроводность компактного материала частиц.

Таблица 2

Состав	ρ_K , г/см ³	Π	
		Π_0	Π
3Ni + Al	6,8	0,80	0,40—0,65
Ni + Al	5,2	0,67	0,30—0,55
2Ni+3Al	4,6	0,61	0,25—0,51
Ni + 3Al	3,8	0,53	0,40—0,44
Zr + Al	4,9	0,67	0,12—0,41
Zr + 2Al	4,3	0,67	0,15—0,50
Zr + 3Al	3,9	0,60	0,06—0,40
Zr + 5Al	3,5	0,60	0,10—0,47

нове алюминия, установлены основные закономерности ее изменения в зависимости от пористости и даны рекомендации для прогнозирования теплопроводности спрессованных порошково-металлических материалов.

Характеристики образцов и порошков, использовавшихся для их приготовления, приведены в табл. 1 и 2. Порошки перемешивали в шаровой мельнице (в течение 2—3 ч) и прессовали в пресс-формах диаметром 15—16 мм. Высота образцов 3—7 мм. Пористость рассчитывали по относительной плотности $\phi = \rho/\rho_K$ ($\Pi = 1 - \phi$), где ρ и ρ_K — соответственно плотности образца и компактного материала. Различие в интервалах пористости образцов разных составов (см. табл. 2) обусловлено их прочностью, связанной с индивидуальными механическими и структурными свойствами порошков и прессуемостью их смесей.

На рис. 1 представлена зависимость давления прессования от достигнутой пористости для индивидуальных порошков и некоторых смесей. Кривые прессования для других составов лежат между соответствующими кривыми для компонентов. Следует отметить, что с увеличением содержания в смеси алюминиевого порошка ПА-4 уменьшается насыпная пористость Π_0 , а также давление прессования, необходимое для получения образцов заданной пористости.

Теплопроводность измеряли на автоматическом λ -калориметре, разработанном и изготовленном в ИТФ СО АН СССР. В приборе предусмотрены адиабатические условия для нагревающего массива (что обеспечивает практически линейный режим нагрева образца) и автоматическая регистрация температур с помощью ЦПУ. По сравнению с известными приборами данного типа [10] в конструкции λ -калориметра сделаны некоторые изменения, которые обеспечили улучшение адиабатичности калориметрического блока. По-

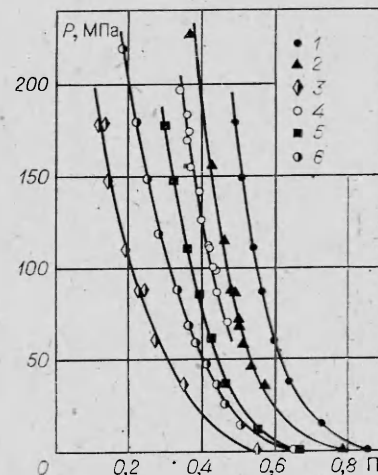


Рис. 1. Кривые прессуемости индивидуальных порошков и их смесей.

1 — Ni (ПНК-2); 2 — Zr (М-41); 3 — Al (ПА-4); 4 — Ni (ПНК-2); 5 — Ni+Al; 6 — Zr+2Al.

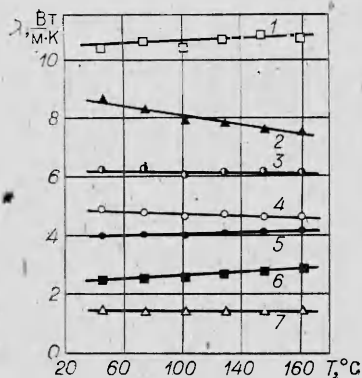


Рис. 2. Зависимость теплопроводности образцов от температуры.

1 — 2Ni+3Al ($\Pi=0,28$); 2 — Zr+Al ($\Pi=0,18$);
3 — Ni+Al ($\Pi=0,32$); 4 — Zr+3Al ($\Pi=0,08$);
5 — Ni ($\Pi=0,51$); 6 — Ni+3Al ($\Pi=0,44$); 7 —
Zr ($\Pi=0,31$).

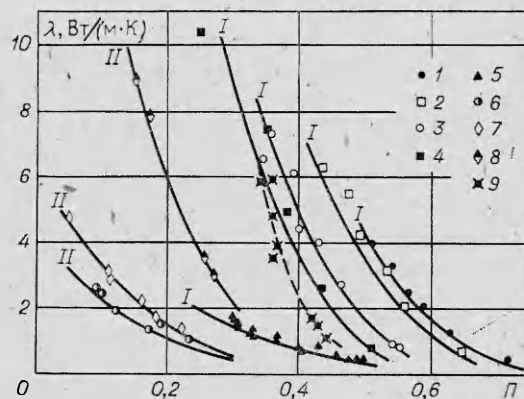


Рис. 3. Зависимость эффективной теплопроводности составов от пористости образцов.

1 — Ni (ПНК-2); 2 — 3Ni+Al; 3 — Ni+Al;
4 — 2Ni+3Al; 5 — Zr (М-41); 6 — Zr+2Al;
7 — Zr+3Al; 8 — Zr+5Al; 9 — Ni (ПНЭ-2).

грешность измерения теплопроводности составляет от 2 до 7—10% при $\lambda \sim 1$ и 10 Вт/(м·К) соответственно.

Измерения показали, что в температурном диапазоне 20—200°C эффективная теплопроводность всех использованных порошковых металлических систем практически не зависит от температуры (рис. 2). Зависимость теплопроводности от пористости приведена на рис. 3. Обращает на себя внимание начальное снижение теплопроводности не очень плотных образцов (при $\Pi = \text{const}$) с увеличением содержания алюминия, $\lambda_{\text{к}}$ которого значительно выше, чем у никеля и циркония (ср., например, экспериментальные данные для 3Ni+Al и 2Ni+3Al, а также для Zr и Zr+2Al).

Отмеченные особенности в изменении теплопроводности: слабая зависимость ее от температуры (в то время как у никеля $\lambda_{\text{к}}$ в изученном диапазоне температур заметно падает), а также первоначальное уменьшение λ систем Ni—Al и Zr—Al при увеличении содержания высокотеплопроводного алюминия, подтверждают известную точку зрения [7, 9, 11—16] об определяющей роли контактов между частицами в переносе тепла в порошковых материалах. Действительно, особенность мелкодисперсных металлических порошков — наличие на поверхности частиц пленки окислов. Тепловое сопротивление контактов между частицами определяется теплопроводностью окисла, которая слабо зависит от температуры.

Теплопроводность каркаса (основного материала частиц) оказывает существенную лишь при малой пористости образцов. С позиций «контактной гипотезы» можно понять и появление минимума на зависимостях λ систем Ni—Al и Zr—Al от состава при $\Pi = \text{const}$ (для не очень плотных образцов). Как видно из рис. 1, добавка алюминия, частицы которого имеют правильную (сфероидальную) форму, к порошкам Ni и Zr снижает Π_0 , в результате чего заданная пористость Π (не очень сильно отличающаяся от Π_0) при прессовании достигается при незначительных давлениях. При этом площадь контактной поверхности между частицами и теплопроводность контактов (из-за наличия окиси алюминия) в образцах из Ni+xAl и Zr+xAl могут оказаться меньше, чем в образцах из Ni и Zr при той же пористости, что приведет к уменьшению эффективной величины λ . С другой стороны, увеличение среднего числа контактов на одну частицу с уменьшением насыщенной пористости, высокая пластичность и теплопроводность Al способствуют увеличению λ . Совместное влияние всех перечисленных факторов приводит к появлению минимума на зависимости эффективной теплопроводности систем Ni—Al и Zr—Al от концентрации в области пористостей, близких к Π_0 , и не-

больших концентраций Al. С увеличением содержания Al и уменьшением пористости (увеличением давления прессования) область «аномального» изменения λ сужается и исчезает при высоких плотностях¹.

Как видно из рис. 3, теплопроводность металлических порошков сильно зависит от начальной плотности (насыпной пористости Π_0). Это особенно ясно видно из представленных на графике результатов измерений λ образцов из никелевых порошков разных марок. Карбонильный порошок ПНК-2 — это мелкие агломерированные частицы неправильной формы с $\Pi_0 = 0,85$ и развитой поверхностью. Частицы электролитического порошка ПНЭ-2 крупнее и более правильной формы, они дают достаточно плотную упаковку ($\Pi_0 \approx 0,6 \div 0,65$). Видно, что теплопроводность спрессованных порошков двух марок никеля отличается в несколько раз. Полученные результаты находятся в полном соответствии с выводами работ [7, 11—13] о необходимости учета влияния на свойства неоднородных (дисперсных) материалов объемной концентрации компонентов, при которой начинается образование контактов, т. е. в исходном недеформированном состоянии. Влияние исходной пористости на эффективную теплопроводность таких материалов обусловлено ее структурной чувствительностью. Π_0 , зависящая от формы и дисперсии размеров частиц, состояния их поверхности (наличия окислов, адсорбированной влаги, шероховатости) и ряда других факторов, является интегральной характеристикой, отражающей структуру порошков в свободном, насыпном состоянии. Она сильно влияет также и на механические свойства спрессованных металлических порошков и на сам процесс прессования. Зависимость λ от Π_0 при недостаточно точно выдержанном при прессовании условии $\Pi_0 = \text{const}$ приводит в большинстве экспериментальных работ к появлению широкой зоны разброса результатов измерения λ , особенно при больших значениях Π [7]. Однако сильная чувствительность параметра Π_0 к различным внешним воздействиям на порошок приводит к тому, что условие $\Pi_0 = \text{const}$ практически трудно осуществить, и разброс значений λ от образца к образцу, таким образом, — естественное следствие самой случайной природы образцов.

На кривых прессования (см. рис. 1) можно выделить по крайней мере два качественно отличных участка. На начальной стадии порошок быстро уплотняется в основном за счет относительного перемещения и проскальзывания частиц, что приводит к их более плотной укладке. Площадь контактной поверхности между частицами возрастает на этой стадии преимущественно в результате увеличения числа контактов. На второй стадии происходит частичная фиксация контактов, и к первоначальному механизму добавляется уплотнение за счет необратимой деформации контактов. Первая стадия в плотных засыпках может отсутствовать, что, по-видимому, имеет место для порошков ПА-4 и ПНЭ-2.

Согласно контактной теории [11, 15], давление прессования, а также ряд других физико-механических свойств порошковых материалов связаны с соответствующими свойствами материала частиц простыми зависимостями вида

$$p = p_k \alpha. \quad (1)$$

Здесь p — давление прессования; $p_k \approx \sigma_v$ — критическое (контактное) напряжение или твердость материала частиц (близкая к пределу текучести); α — относительное контактное сечение (относительная суммарная площадь проекции контактов частиц, лежащих в произвольном сечении, на плоскость этого сечения [11]). Безразмерное (относительное) контактное сечение — это обобщенная характеристика, которая учитывает оба рассмотренных выше механизма уплотнения порошкового материала. В теории прессования получено много различных зависимостей $\alpha(\Pi, \Pi_0)$.

¹ Теплопроводность спрессованного порошка ПА-4 столь велика (> 50 Вт/(м·К)), что на использованном λ -калориметре не могла быть измерена с достаточной точностью.

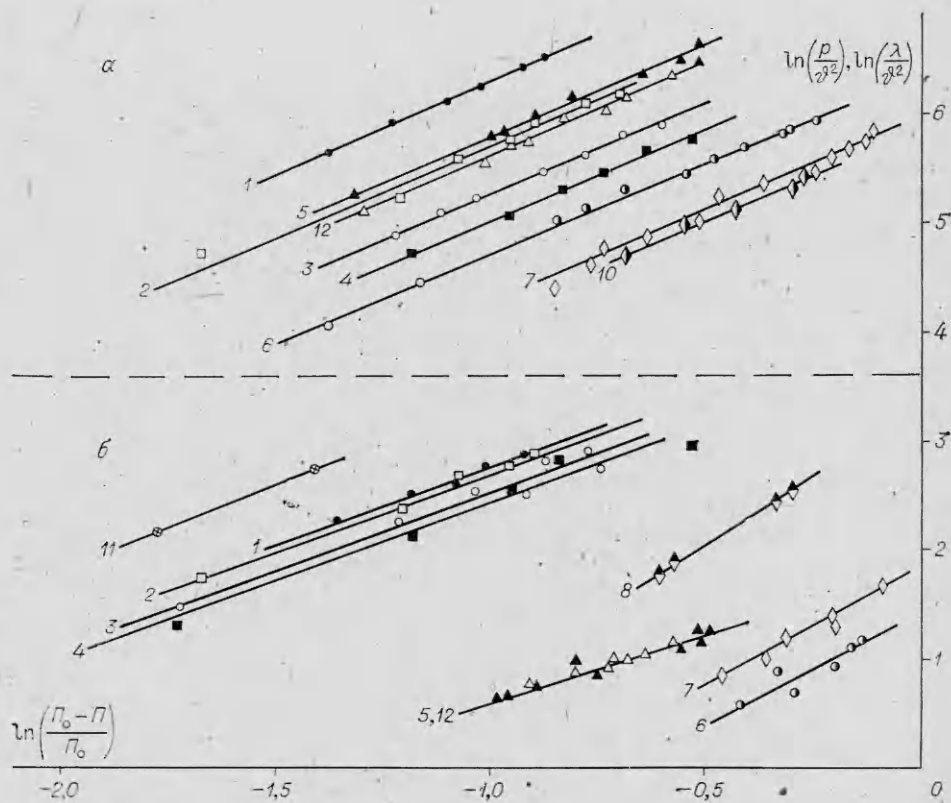


Рис. 4. Кривые прессуемости (а) и теплопроводности (б) составов в спрямляющих координатах (обозначения 1—9 см. на рис. 3).
10 — Al (ПА-4); 11 — Ni+3Al; 12 — Zr+Al.

Их обзор приведен в [17]. Все они содержат «подгоночные» параметры и являются, по существу, эмпирическими.

Кривые прессования исследованных порошков и их смесей в интервале $\Pi \approx (\Pi_0 - 0,1)$ удовлетворительно описываются уравнением (1), где относительное контактное сечение имеет вид [11]

$$\alpha(\Pi, \Pi_0) = \vartheta^2(1 - \Pi/\Pi_0)^k \quad (2)$$

со значением показателя k , изменяющимся в пределах 1,5—1,7 (рис. 4, а). Кривые прессования при знании физико-механических свойств материала частиц несут большую информацию о структуре и свойствах материала. Так, экстраполяция (1) к значению $\Pi = 0$ ($\alpha \rightarrow 1$) дает для алюминия $p_k \approx 340$ МПа, что близко к пределу текучести литого Al [11] и говорит о малом влиянии окисной пленки на контактную твердость частиц порошка ПА-4.

Приведенные выше соображения об определяющей роли контактов в теплопереносе в порошково-металлических материалах позволяют обобщить соотношение (1) на эффективную теплопроводность

$$\lambda = \lambda_0 \alpha. \quad (3)$$

Об аналогии между физико-механическими свойствами и теплопроводностью изучаемых материалов свидетельствует примерное постоянство отношения p/λ (как видно из рис. 5, оно меняется намного меньше, чем само давление прессования p). Этот вывод подтверждается сравнением рис. 4, а и б. Указанную аналогию можно вывести также из теории обобщенной проводимости гетерогенных тел [9] как следствие аналогии линейных феноменологических уравнений Фурье и Гука, а также условий однозначности на границе раздела компонентов смеси в стационарном случае. Такое рассмотрение должно привести к одинаковому функцио-

пальному виду эффективных значений коэффициента теплопроводности и модуля упругости.

Хотя при $\Pi \rightarrow 0$ в (3) $\alpha \rightarrow 1$, величину λ_1 нельзя отождествлять с теплопроводностью компактного материала (так же как и с теплопроводностью материала частиц или их окисных пленок). λ_1 сложным образом зависит от теплопроводности компонентов порошковой смеси и их окисных пленок, а также от параметров, характеризующих среднестатистическую структуру частиц и контактов между ними. По этой причине задача определения величины λ_1 для реальных порошковых систем методами обобщенной проводимости [7, 8] представляется чрезвычайно трудной. Нужно также иметь в виду, что для такого расчета необходимо знать коэффициенты теплопроводности материала частиц. Приведенные в табл. 1 значения λ_k относятся к макрообразцам компактного материала (из монокристалла или слитка). Технология же изготовления многих порошков такова, что материал частиц может сильно отличаться от макроусков однофазного металла. Так, восстановленные порошки образуются, как правило, губчатыми частицами, т. е. имеющими внутреннюю пористость (для выявления ее необходимо дополнительное исследование). Многие порошки (ПА-4, в частности), получаемые распылением в инертную атмосферу, состоят из частиц, которые закаляются из жидкого состояния [18], что может приводить к затвердеванию металла с много большей, чем равновесная, концентрацией точечных дефектов [19]. Известно, например, что теплопроводность поликристаллического неотожженного алюминия АВ0000 (74 Вт/(м·К)) намного меньше, чем отожденного (230 Вт/(м·К)) [20]. Отмеченные обстоятельства, а также возможное «засорение» материала порошка за счет большой поверхности приводят к тому, что теплопроводность самих частиц порошкового материала практически не известна.

Для прогнозирования λ СВС-систем, однако, возможен несколько иной подход, использующий ограниченные экспериментальные данные. Считая λ_1 эмпирическим параметром в (3), его можно определить по одному-двум измеренным значениям λ и полученную величину использовать для расчета теплопроводности по соотношениям (2), (3) при других пористостях в достаточно большом интервале, прилегающем к Π_0 ; при этом показатель k в (2) можно брать из кривых прессования. Возможность такого подхода иллюстрируются рис. 3, на котором кривые I соответствуют уравнению (3) при $k = 1,5$ и «привязаны» к экспериментальным значениям в одной точке. Видно, что $\lambda(\Pi)$ всех составов системы Ni—Al хорошо описывается этой зависимостью.

Если же рассчитывать λ_1 как теплопроводность компактного материала методами теории обобщенной проводимости с использованием справочных данных о теплопроводности металлов, то полученные по (3) значения λ спрессованных образцов в системе Ni—Al оказываются завышенными от двух (для Ni) до пяти раз (для 2Ni + 3Al) [14].

При $\Pi \leq 0,25 \div 0,3$ контактный механизм пластической деформации частиц начинает вытесняться механизмом обжатия замкнутых пор в металлической матрице, который при $\Pi \approx 0,15 \div 0,17$ становится преобладающим (как следует из теории протекания [21], при этих значениях Π сквозные «бесконечные» поры исчезают). Вероятно, поэтому в данном диапазоне пористости тепломеханическая аналогия, обусловленная преимущественным контактным переносом тепла и напряжений, схожих друг с другом, нарушается, и формула (3) с (2) перестает быть справедливой. Хотя в практике получения интерметаллидов в режиме गरे-

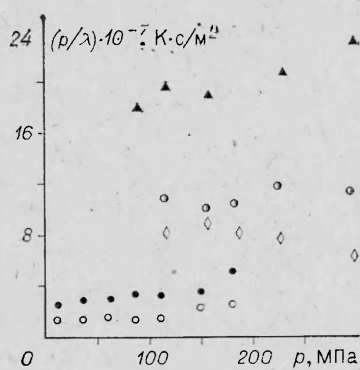


Рис. 5. Зависимость отношения p/λ от давления прессования (обозначения точек см. на рис. 3).

ния пористость обычно превышает 0,4 (в связи с так называемым эффектом «перепрессовки»), полезно тем не менее иметь в виду, что при $\Pi \leq 0,3 \div 0,35$ экспериментальные точки по теплопроводности спрессованных порошково-металлических материалов хорошо аппроксимируются зависимостью

$$\lambda = \lambda_0 \alpha (\alpha/\theta)^{1/2}. \quad (4)$$

Кривые, соответствующие уравнению (4), на рис. 3 обозначены цифрой II.

Таким образом, подход к анализу теплопроводности спрессованных металлических порошковых материалов, основанный на определенном подобии их механических и теплофизических свойств, и использование хорошо известных результатов контактной теории прессования представляются плодотворными. Такой подход дает возможность прогнозировать с достаточной для большинства случаев точностью теплопроводность порошковых материалов по одному измеренному значению λ , зная кривые прессования реакционной смеси.

Авторы выражают глубокую признательность М. А. Корчагину за критические замечания и обмен опытом работы с металлическими порошками.

*Поступила в редакцию 17/XI 1983,
после доработки — 23/III 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, П. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4, 880.
3. В. В. Александров, А. А. Давыденко, Ю. А. Коваленко и др. ФГВ, 1984, 20, 1, 27.
4. А. С. Дубровин, Л. В. Слепова, В. Л. Кузнецов. ФГВ, 1970, 6, 1, 64.
5. В. П. Вершинников, А. К. Филоненко. ФГВ, 1978, 14, 5, 42.
6. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980.
7. Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
8. В. П. Оделевский. ЖТФ, 1951, 21, 6, 667.
9. Г. П. Дульнев. Коэффициенты переноса в неоднородных средах. Л.: ЛИТМО, 1979.
10. Е. С. Платунов. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973.
11. М. Ю. Балынин. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
12. А. А. Некрасов. ЖТФ, 1940, 10, 2, 168.
13. Г. М. Серых, Б. Л. Колесников. VII Всесоюз. конф. по теплофизическим свойствам веществ. Тез. стендовых докл. Ташкент, 1982.
14. Ю. А. Коваленко, В. Б. Гутин. — В кн.: Гидродинамика и теплообмен в конденсированных средах. Новосибирск, ИТФ СО АН СССР, 1981.
15. М. Ю. Балынин. Тр. VII Всесоюз. науч.-техн. конф. по порошковой металлургии. Ереван, 1964.
16. Ю. А. Коваленко, В. Б. Гутин, В. В. Александров и др. — В кн.: Проблемы технологического горения. Т. II. Черноголовка, ОИХФ АН, СССР, 1981.
17. Г. М. Жданович. Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969.
18. В. Джонс. Основы порошковой металлургии. Производство металлических порошков. М.: Мир, 1964.
19. Н. Хенней. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971.
20. П. Г. Кожевников, Л. А. Новицкий. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. М.: Машиностроение, 1982.
21. Дж. Займан. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.