

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.26+492.2.699.946+520

КОСВЕННЫЙ НАГРЕВ—ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ
НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ СТЕРЖНЕЙ ИЗ ДИСИЛИЦИДА
МОЛИБДЕНАЛ. А. ДАНИЕЛЯН, А. С. ПОГОСЯН, С. С. ГРИГОРЯН, Г. К. ГЕВОРКЯН,
Т. Ц. ПОГОСЯН и К. Р. МАИЛЯН

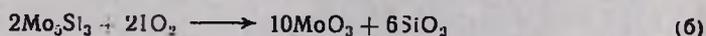
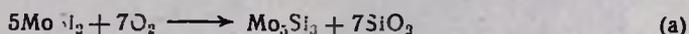
Кировоакарский завод высокотемпературных нагревателей

Поступило 25 II 1986

Приводятся результаты исследования качества окисных пленок на дисилицид молибденовых нагревателях, окисленных методом косвенного и электронагрева. Определены режимы окисления, толщины пленки и эксплуатационные свойства таких нагревателей. Показано, что косвенный нагрев является эффективным методом окисления стержней, что облегчает технологию и заметно увеличивает производительность процесса окисления.

Рис. 2, библиограф. ссылки 6.

В литературе [1, 2] подробно освещен механизм окисления компактного, чистого дисилицида молибдена, нагретого на воздухе от 20 до 1800°. Показано, что пассивное окисление, как правило, происходит в четыре стадии и описывается в основном нижеследующими реакциями [1]:



Образцы, нагретые от низких температур до 1000°, окисляются активно, причем практически одновременно идут обе реакции. При подъеме температуры до 1400—1500° образуется плотная защитная многофазная пленка (б) на основе окиси кремния. На границе раздела силицид—окисная пленка содержится небольшое количество (1—2%) MoO_3 с прослойкой нижнего силицида Mo_3Si_3 , образование которого термодинамически выгодно. Окисление последнего заторможено благодаря высоким защитным свойствам окисной пленки, наступает пассивное окисление. Следует отметить, что вклад каждой из указанных стадий в суммарный процесс изменяется в зависимости от условий окисления.

Окисление нагревательных стержней на основе MoSi_2 с добавкой связки (бентонитовая глина) методами контактного электронагрева до 1500° с выдержкой 3—6 мин [3] и индукционного нагрева токами высокой частоты с выдержкой 5—10 мин также происходит по вышеуказанной схеме.

Хотя окисление методом контактного электронагрева [3] нашло широкое практическое применение, однако при этом стержни проходят область низкотемпературного «чумного» растворения [1, 2, 4] с бурным выделением газов MoO_3 .

При этом процесс окисления стержней осуществляется поштучно, на специальных стендах по следующей технологии. Стержни с диаметром 12 мм (выводная часть нагревателей типа СМ-1 [3]) с двух концов вертикально соединены в водоохлаждаемых медных зажимах, верхний зажим неподвижный, нижний зажатым выводом вертикально перемещается при электронагреве. При окислении стержней в таких стендах методом контактного электронагрева для достижения температуры до 1500° требуется сила тока до 800 А, т. е. при этом электрическая нагрузка в процессе окисления достигает 100 Вт/см², что в 10 раз больше, чем требуется для эксплуатации (ТУ16. 531. 140—76). Процесс сопровождается бурным выделением газов МоО₃. Стержни термически расширяются и изгибаются, поэтому для поправки вынужденно в нагретом пластичном состоянии нижний конец стержня механически вертикально растягивается. В результате длина стержней увеличивается на 20—25 мм, а диаметр уменьшается на 0,5 мм, структура стержней разрыхляется, что является причиной их термического растрескивания (10—15%). Кроме того, в местах зажимных контактов неокисленные части стержней длиной 30—40 мм отрезаются и в виде отходов возвращаются в производство. Аналогичные недостатки появляются и в процессе окисления стержней диаметром 6 мм (рабочая часть нагревателей СМ-1). Одновременно такие стержни в нагретом состоянии изгибаются, придавая им U-образную форму.

Нами изучены возможность окисления нагревательных стержней на основе МоSi₂ с бентонитовой глиной методом косвенного нагрева и его влияние на эксплуатационные свойства нагревателей. По предлагаемой технологии окисление стержней диаметром 12 мм осуществлялось путем погружения их сразу в печь (1500—1550°) с выдержкой 5, 10 и 20 мин в атмосфере воздуха. Во избежание кислородного голодания [5] для качественного окисления стержней в печь периодически подавался свежий кислород. После окисления стержни охлаждались на воздухе, при этом они оставались целыми без трещин и видимых дефектов. В процессе окисления выделения газов МоО₃ не было обнаружено.

Окисленные в течение 5—20 мин стержни на поверхности имели сплошную окисную пленку, трещин и других дефектов не обнаружено. Физико-механические свойства таких стержней по сравнению с данными работы [3] практически не изменялись.

После механической обработки стержни диаметром 12 мм, длиной 180 мм, окисленные в течение 5—20 мин, сваривались с рабочей частью U-образных стержней диаметром 6 мм, длиной 300 мм, окисленных методом электронагрева. То есть изготавливались нагреватели типа СМ-180/300/6/12-U-образные и проводились их ресурсные испытания на лабораторном стенде в атмосфере воздуха под нагрузкой 13—14 Вт/см² при 1650° на поверхности рабочей части, а на выводах температура распределялась от 1500 до 400° (контактная часть). Температура в рабочей зоне стенда достигала 1500°. Нагреватели с выводами, окисленными косвенным методом, выдерживали испытания более 4100 ч и выходили из строя в месте изгиба рабочей части, а вывода остава-

лись целыми. В процессе испытания нагреватели 5—6 раз охлаждались до 200°, т. е. до области температур трещинообразования на пленке [6].

Анализ микроструктуры пленочной поверхности образцов и на изломе образцов из нагревательных стержней диаметром 12 мм, проведенный на растровом электронном микроскопе JEM-100СХ, показал, что на пленочной поверхности образцов, окисленных методом электронного нагрева с выдержкой 3 мин, до и после 2400 ч испытания (рис. 1а), наблюдаются дефекты в виде кристаллических включений: пленка объемистая, рыхлая с пузырями, толщина пленки по всей длине разная и достигает 60—100 мкм.

Образование дефектов в пленке, по-видимому, можно объяснить наличием высоких ваттных нагрузок, выделением газов, а также термомеханическим растяжением стержней. Кроме того, после окисления электронагревом, как правило, пористость образцов увеличивается в 2 раза [3].

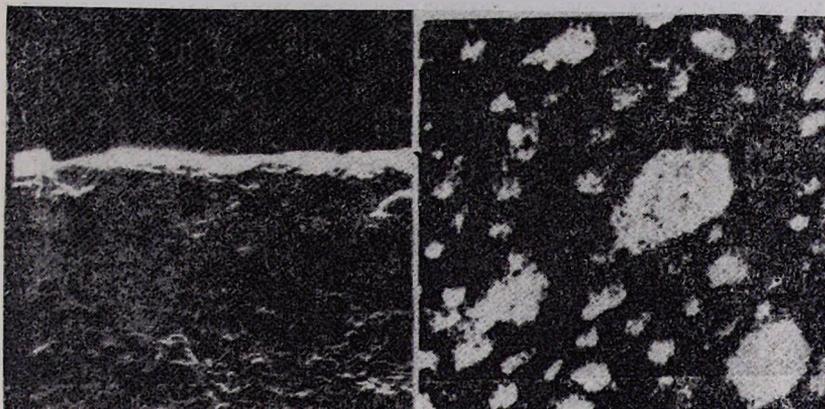


Рис. 1. Микроструктура поверхности образцов из стержней диаметром 12 мм с выдержкой 3 мин, окисленных методами электронного нагрева до 1500° после 2400 ч испытания (а): $\times 1000$ и косвенного нагрева до 1400° (б) $\times 500$.

Дефекты в пленочной поверхности наблюдаются также на образцах, окисленных косвенным нагревом при 1400° с выдержкой 3 мин (рис. 1б). Здесь, по-видимому, не успевает образоваться устойчивая фаза окиси кремния (β -кристобаллит), для чего требуется температура 1470° [1, 2]. Поэтому с повышением температуры окисления до 1500—1550° и с увеличением времени выдержки от 5 до 20 мин образовавшаяся пленка на поверхности образцов, окисленных косвенным нагревом как до испытания, так и после 2400 ч испытаний (рис. 2а), становится более гладкой, без видимых трещин и других дефектов, толщина пленки по всей длине распределяется сравнительно равномерно и достигает 20—40 мкм (рис. 2б).

Химический и рентгенофазовый анализы на дифрактометре ДРОН-2,0 ($K\alpha$ -излучение) пленочной поверхности образцов, окисленных косвенным нагревом, обнаруживают в основном SiO_2 , присутствуют также Mo_5Si_3 и слабые следы MoO_3 .

На основании этих данных можно сделать заключение, что технологический процесс окисления методом косвенного нагрева осуществляется вначале по реакции (а), в дальнейшем медленно идут обе реакции (а, б).



Рис. 2. Микроструктура поверхности (а) $\times 1000$ и на изломе (б) $\times 3000$ образцов, окисленных косвенным нагревом, после 2400 ч испытания.

Следует отметить, что качество пленки зависит не только от режимов окисления, но и от состава и чистоты компонентов, их содержания, а также структуры стержней, объемов пор и других факторов.

Хотя толщина пленки на образцах с косвенным нагревом в 2—3 раза меньше, чем пленки, полученной электронагревом, она плотная, прочная, сплошная, без пузырей и других дефектов (рис. 2), что обеспечивает длительную работоспособность стержней в термоциклическом и непрерывном режимах работы.

Таким образом, для ликвидации отходов и во избежание подачи высоких электрических нагрузок, для сохранения стабильной структуры нагревательных стержней и пленки, увеличения выхода годной продукции рекомендуется окисление нагревательных стержней осуществлять косвенным нагревом, методом погружения стержней сразу в горячую зону в атмосфере воздуха при $1500\text{--}1550^\circ$ с выдержкой 5—20 мин.

Предлагаемый метод позволяет одновременно окислять несколько десятков нагревательных стержней, что резко увеличивает производительность процесса.

**ԿՈՂՄՆԱԿԻ ՏԱՔԱՑՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍԻԼԻՑԻԴԻՑ
ՏԱՔԱՑՈՒՅԻՉ ԶՈՂԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏ ՄԵԹՈԴ**

Լ. Ա. ԿԱՆԻՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Կ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Ք. Ց. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Կ. Ռ. ՄԱՅԻՅԱՆ

*Բերված է մոլիբդենի դիսիլիցիդից տաքացուցիչ ձողերի օքսիդացման
երկու մեթոդների (օքսիդացում նախապես տաքացված օդի միջավայրում և*

օքսիդացում ձողի տաքացմամբ էլեկտրական հոսանքի միջոցով) հետազոտման արդյունքները:

Գտնված են օքսիդացման ամենաբարենպաստ ռեժիմները, որոշված են օքսիդացված թաղանթների հաստությունը և այդպիսի ձողերի աշխատանքային հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ ձողերի օքսիդացումը նախապես տաքացված օդի միջավայրում արդյունավետ մեթոդ է, որը զգալիորեն հեշտացնում է ձողերի պատրաստման տեխնոլոգիան և զգալիորեն բարձրացնում օքսիդացման պրոցեսի արտադրողականությունը:

EFFECTIVE METHOD FOR OXIDATION OF MOLYBDENUM DISILICIDE HEATERS IN THE SURROUNDINGS OF PRELIMINARY HEATED AIR

L. A. DANIELIAN, A. S. POGOSSIAN, S. S. GRIGORIAN,
G. K. GEVORKIAN, T. Ts. POGOSSIAN and K. R. MAILIAN

The results of investigation of molybdenum disilicide heaters oxidation by two methods (oxidation in the surroundings of preliminary heated air and oxidation by heating of bars by electric current) are given.

The optimum of oxidation regime, the thickness of oxidized films and the service properties of bars have been found.

It has been shown that oxidation of bars by preliminary heated air is the effective method which permits to improve the technology of bars manufacturing and to increase essentially an output of oxidation process as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бялобжеский А. Б., Цирдин М. С., Красилов Б. И. — Высокотемпературная коррозия и защита свертугоплавких металлов. М., Атомиздат, 1977, с. 126.
2. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. И. — Силнициды. М., Металлургия, 1979, с. 184.
3. Кислый П. С., Бадян А. Х., Кандышева В. С., Гарибян Ф. С. — Высокотемпературные неметаллические нагреватели. Киев, Наукова Думка, 1981, с. 32.
4. Нсчепаренко Г. П., Юрченко М. И., Ефименко Л. Е. — Низкотемпературное окислительное разрушение тугоплавких соединений. Тр. III семинара по жаростойким покрытиям. Л., Наука, 1968, с. 286.
5. Рубин Г. К., Слабодский А. П., Тимофеева Т. Д. — Электроды с нагревателями из дисилицида молибдена. М., Энергия, 1984.
6. Прокошкин Д. А., Лоскутов В. С., Барзов А. А., Карасев А. А. — Порошковая металлургия, 1980, № 1, с. 73.