



ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА КОРОТКОЧАСНУ ПОВЗУЧИСТЬ МОЛІБДЕНУ

доцент, к.т.н., А.В. Баишта

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

З метою модифікації сучасних матеріалів розглядається технологія їх поверхневої обробки високотемпературним газовим потоком. Така обробка дозволяє змінювати характеристики міцності елементів конструкцій.

Дана робота спрямована на дослідження впливу газового середовища, а саме – аміаку, азотоводневої і азотоводно-аміачної сумішей, а також аргону на повзучість молібдену при високих температурах.

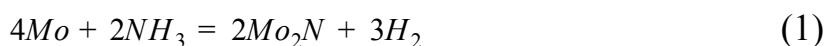
Методика проведення експериментальних досліджень заснована на визначенні короткочасної повзучості зразків молібдену при одноосьовому навантаженні в умовах високотемпературного агресивного газового середовища.

Експериментальні дослідження проводили в три етапи:

1. Нагрівання зразка до 600 °С з наступною 30-хвилинною витримкою і попереднім обумовленим навантаженням.
2. Нагрівання робочої зони зразка до 1000 °С.
3. Ступеневе навантаження з автоматичним записом діаграми повзучості.

За результатами проведених досліджень було встановлено, що найбільше зміцнення молібдену відбувається при дії азотоводневої газової суміші, а найбільше послаблення (розміцнення) при дії газоподібного аміаку.

Думаємо, ці результати обумовлені тим, що у випадку реакції



вільна енергія Гіббса в широкому інтервалі температур (500÷1000 С) є великою негативною величиною, тобто реакція повинна бути інтенсивною в будь-якому газовому середовищі, що має в собі аміак, і приводить, як відзначалося вище, до глибокого внутрішнього азотування з утворенням крупно дисперсних нітридних з'єднань, що викликають падіння міцності матеріалу. Крім топомічної взаємодії аміаку з молібденом у даних умовах має відбуватися інтенсивний дисоціативний розпад аміаку. Добре відомо, що молібден і його нітриди, досить гарні каталізatori такої реакції. Інтенсивний гетерогенно-каталітичний процес на поверхні зразків молібдену має також сприяти падінню міцності матеріалу внаслідок наявності каталітичної корозії його поверхневих шарів.

В азотоводневій суміші азотування приповерхневих шарів зразка відбувається тільки відповідно до реакції





Така реакція термодинамічно можлива в досліджуваному інтервалі температур, але вільна енергія Гіббса, для неї істотно менша, чим для першої реакції. Досить міцна молекула азоту N_2 (на відміну від аміаку NH_3) неохоче дисоціює на атоми. Зважаючи на те, що Mo_2N звичайно не можливо одержати прямим синтезом з вільних елементів, можемо стверджувати, що дисоціація молекули азоту на атоми легше всього відбувається в місцях з надлишком вільної енергії, таких як виходи дислокацій, ділянки нерівновагових граней з малою ретикулярною щільністю і т.д. При цьому, можливо, повинні виникати дрібнодисперсні нітридні фази або дофазові утворення, що приводять до дисперсійного зміцнення матеріалу. Гідродація нітридних утворень молекулами водню газової суміші відсутнє, оскільки для такої реакції, що є зворотною реакції (1), вільна енергія Гіббса являє собою велику позитивну величину в широкому температурному інтервалі.

Отримані експериментальні результати досить добре узгоджуються з висновками робіт, де з позицій термодинаміки обґрунтовано формування нітридів деяких тугоплавких металів (у тому числі і молібдену) в атмосфері аміаку і твердих розчинів в атмосфері азоту, а також можливість змінювати хімічний склад у приповерхневих шарах цих металів.

Аналіз експериментальних даних поведінки зразків з молібдену в агресивному газовому середовищі надав можливість провести аналітичну апроксимацію кривих повзучості в координатах (e, t) при фіксованих величинах деформацій у часі.

За даними, застосовуючи метод найменших квадратів, будемо залежність, що запишемо у формі

$$t = l (1 - e^{-be}), \quad (3)$$

Отримано числові значення коефіцієнтів $l = 16,7$, $b = 0,46$. Зауважимо, що виявити залежність $t - e$ для отриманих кривих повзучості в стандартній формі (експонентну або степеневу), використовуючи лише одну функцію обраного класу, не вдалося. Але, виходячи з цілей дослідження, а саме побудови кривих повзучості для різних концентрацій, знайдених співвідношень виявилось досить.

Фіксуємо параметр функції повзучості b , знаходимо параметр l для кривих повзучості, застосовуючи метод найменших квадратів.

Згідно (3) параметр l є граничним часом спостереження за умови необмеженої повзучості ($\lim_{e \rightarrow \infty} t = l$). Будемо криву регресії довговічності l на концентрацію c . Одержимо

$$l(c) = \exp(-0,15 + 4,17c) + 17,47. \quad (4)$$

Максимальне відхилення емпіричних даних (4) від дослідних даних не перевищує 3 хв.



Рівняння (4) дозволяє визначати параметр l для довільної концентрації c газової суміші і будувати для неї криві повзучості у формі (3).

Висновки: Встановлено, що вплив зазначених хімічних процесів приводить до значних змін у фізико-механічних характеристиках молібдену. Значно зростає швидкість високотемпературної повзучості і деформованість молібдену в газовому середовищі аміаку. В азотоводневої газової суміші, при рівновеликій відносній деформації, швидкість високотемпературної повзучості в кілька разів менша ніж в аміаку. Тобто, якщо аміак істотно збільшує високотемпературні деформативні властивості молібдену, у порівнянні зі станом постачання (інертне середовище), то азотоводнева суміш значно зменшує високотемпературну швидкість його повзучості.

Отримано аналітичну залежність, що дозволяє в першому наближенні проводити апроксимацію кривих високотемпературної повзучості молібдену в агресивному газовому середовищі. І, у залежності з відсотковим відношенням зазначених газових сумішей, прогнозувати поведження зразків з молібдену в зазначених умовах.