ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

УДК.620.172.25

**БАШТА А.В , к.т.н, доцент,**

**Національний університет харчових технологій**

# ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ МОЛІБДЕНУ ПРИ ДІЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА

У статті досліджується повзучість молібдену у високотемпературному газовому середовищі при одноосному статичному навантаженні. Досліджується поведінка молібдену при різних концентраціях і складах газу в якості корозійного середовища. Зроблено спробу аналітично описати асимптотичну поведінку кривих молібдену, отриманих для зазначених умов, у першому наближенні.

**Ключові слова**: корозійне середовище, висока температура, молібден.

Розроблення і впровадження різноманітних методів поліпшення характеристик міцності конструкційних елементів шляхом напилення та обробки поверхонь різними речовинами дає можливість суттєво модифікувати сучасні матеріали. Такі методи обробки призводять до технологічної неоднорідності структурної будови елементів конструкцій і потребують вивчення їх фізико-хімічних та механічних властивостей. Одним із прогресивних методів покращення фізико-механічних характеристик конструкційних матеріалів є газова дифузійна обробка їх поверхонь при високій температурі, що змінює структуру приповерхневих шарів, тим самим створюючи загальну неоднорідність матеріалу зразка по його перерізу.

**Метою роботи** є дослідження впливу газового середовища, а саме – аміаку, азотоводневої і азотоводнево-аміачної сумішей та аргону на короткотермінову повзучість молібдену при високих температурах.

Методика проведення експериментальних досліджень включала в себе визначення довговічності зразку, що знаходився в зоні дії високотемпературного агресивного газового середовища під одноосним навантаженням. Експериментальні дослідження характеристик міцності молібдену, що піддавався впливу вказаних фізичних полів, проводилися на модернізованій установці, яку було створено в Інституті проблем міцності НАН України [1]. Для проведення досліджень було вибрано плоскі зразки з хімічно чистого молібдену довжиною 110 мм., шириною і товщиною в їх робочій зоні 5,7 мм та 0,5 мм, відповідно. Високоочищену газову суміш подавали в оптично прозорий кварцевий реактор, що знаходився в одному з фокусів еліпсоподібної дзеркальної камери нагрівання і в якому розмішувався зразок. В іншому фокусі даної камери знаходився нагрівальний елемент. Нагрівали зразок радіаційно-фокусованим променевим способом до температури 600ºС, а через 30 хв. температуру в робочій зоні доводили до 1000°С. здійснюючи ступеневе навантаження із автоматичним записом діаграми повзучості.

У процесі роботи партія зразків ділилася на декілька рівних частин, які в подальшому підлягали дії різних за своїм складом газових середовищ. Тривалість дії, рівень впливу та його інтенсивність на кожну окрему партію зразків визначалася дослідним шляхом. Результати випробувань зразків, підданих дії вибраного одного фактора чи їх комбінації, порівнювалися і аналізувалися із даними еталонної партії, яка досліджувалася в інертному середовищі (аргон) при цих же умовах навантаження і температурах. З метою зменшення похибки вимірювань, при статистичному обробленні результатів досліджень, проводилися визначання основної відносної похибки і порівнювалися з нормативними значеннями.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

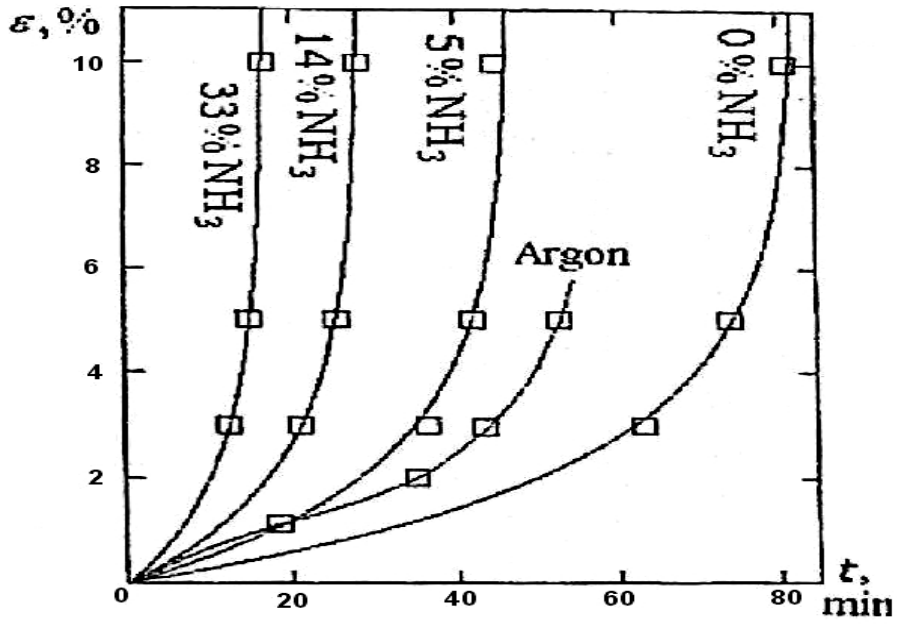


Рис. 1. Криві високотемпературної повзучості.

По результатах проведених досліджень було встановлено, що найбільше зміцнення молібдену відбувається при дії азотоводневої газової суміші, а найбільше його послаблення (розміцнення) при дії газоподібного аміаку (рис. 1). Так. наприклад, час, протягом якого величина відносної деформації $\varepsilon$ досягала в зразках трьох фіксованих рівнів деформації вказано в табл. 1.

Таблиця 1. Експериментальні дані зміни величини відносної деформації молібдену в часі.

| ε, % | Час, хв | | | |
|---|---|---|---|---|
| | концентрація $NH_3$ в ($N_2$+ $H_2$), % | | | |
| | 33 | 14 | 5 | 0 |
| 3 | 12.5 | 21 | 36.5 | 63 |
| 5 | 15 | 25.5 | 42 | 74 |
| 10 | 16.5 | 28 | 45 | 81 |

Важливим, на наш погляд, фактом є значне зростання величини відносного подовження $\varepsilon$ зразків молібдену при дії на них вказаних агресивних середовищ. Таке подовження зразків після розриву становило майже вдвічі більшу величину в порівнянні з величиною їх деформації в інертному (аргон) середовищі, причому, як для азотоводневої, так і для газових сумішей з різними відсотковими добавками аміаку.

Слід відмітити, що вплив азотоводневої газової суміші на приповерхневі шари молібденових зразків також значно збільшив їх протидію навантаженню при високій температурі. Іншими словами, швидкість повзучості молібдену зменшилася майже в два рази. Тоді як дія аміаку приводить до зворотних результатів (див. рис. 1). Наявність навіть незначної кількості (5%) в азотоводневій суміші газоподібного аміаку різко збільшує середню швидкість повзучості зразків, а при обсязі на рівні 33 %, його **ВПЛИВ** на швидкість повзучості такий же як і чистого аміаку. Досить суттєву зміну характеристик міцності матеріалу можливо пояснити таким чином. При азотуванні вогнетривких сплавів відбувається два процеси – формування нітридних, приповерхневих шарів і внутрішнє азотування, по хімічному механізму аналогічне внутрішньому окисленню. Обидва процеси в певній мірі можуть впливати на міцність конструкційних матеріалів [2].

Дрібнодисперсні нітридні фази, що виникають при внутрішньому азотуванні в при поверхневих шарах, викликають дисперсійне зміцнення, яке в свою чергу в значній мірі покращує характеристики міцності металів чи сплавів.

Це підтверджується і термодинамічними висновками. У випадку реакції

$$4Mo + 2NH_3 = 2M_{o2}N + 3H_2 \qquad (1)$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Вільна енергія Гіббса ($\Delta G°$) в широкому інтервалі температур ($50^0$ – 1000°С) є великою від'ємною величиною (див. таб. 2), тобто реакція повинна бути інтенсивною в любому газовому середовищі, яке має в собі аміак, і приводить, як відмічалося вище, до глибокого внутрішнього азотування з утворенням крупнодисперсних нітридних сполучень, що викликають падіння міцності матеріалу. Окрім топохімічної взаємодії аміаку з молібденом в даних умовах повинен відбуватися інтенсивний дисоціативний розпад аміаку. Добре відомо [3], що молібден і його нітриди досить добрі каталізатори такої реакції. Інтенсивний гетерогенно-каталітичний процес на поверхні зразків молібдену повинен також сприяти падінню міцності матеріалу внаслідок наявності каталітичної корозії його поверхневих шарів [4].

Таблиця 2. Вільна енергія Гіббса реакцій (1) і (2).

| Т,°С | $\Delta G°$, кДж/мол | |
|---|---|---|
| | $4Mo + 2NH_3 = 2Mo_2N + 3H_2$ | $4Mo + N_2 = 2Mo_2N$ |
| 0 | -66,9 | -50,1 |
| 500 | -112,5 | -19,5 |
| 700 | -136,3 | -9,0 |
| 1000 | -176,1 | +4,0 |

В азотоводневій суміші азотування приповерхневих шарів зразка відбувається тільки за реакцією

$$4Mo + N_2 = 2Mo_2N \qquad (2)$$

Така реакція термодинамічно можлива в інтервалі температур, що досліджувався, але вільна енергія Гіббса, як видно з таблиці, для неї суттєво менша ніж для першої реакції. Достатньо тривка молекула азоту $N_2$ (на відміну від аміаку $NH_3$) досить неохоче дисоціює на атоми. Враховуючи те, що $Mo_2N$ зазвичай не можливо отримати прямим синтезом із вільних елементів, можемо стверджувати, що дисоціація молекули азоту на атоми легше всього відбувається в місцях із надлишком вільної енергії, таких як виходи дислокацій, ділянки нерівновагових граней з малою ретикулярною щільністю і т.ін. При цьому, можливо, повинні виникати дрібнодисперсні нітридні фази чи дофазові утворення, які приводять до дисперсійного зміцнення матеріалу. Гідродування нітридних утворень молекулами водню газової суміші відсутнє, оскільки для такої реакції, що є зворотною реакції (1), вільна енергія Гіббса являє собою велику додатну величину в широкому температурному інтервалі.

Отримані експериментальні результати досить добре узгоджуються з висновками роботи [5]. де з позицій термодинаміки обгрунтовано формування нітридів деяких тугоплавких металів (в тому числі і молібдену) в атмосфері аміаку і твердих розчинів в атмосфері азоту, а також можливість змінювати хімічний склад в приповерхневих шарах цих металів.

Аналіз експериментальних даних поведінки зразків із молібдену в агресивному газовому середовищі надав можливість провести аналітичну апроксимацію кривих повзучості в координатах (φ.с), фіксуючи величину деформації в часі (таб. 1). Результати досліджень, що наведені в таб. 2 отримані, як говорилося вище, для різних складів високотемпературного газового середовища.

За даними першої кривої будуємо $t = \varphi\left(1 - \varepsilon^{-b\varepsilon}\right)$ залежність, що описує її у формі $t$ — $\epsilon$ (3)

застосовуючи метод найменших квадратів. Отримані числові значення коефіцієнтів φ = 16,7. b= 0,46.

Зауважимо, що виявити залежність $t$ — $\epsilon$ для отриманих кривих повзучості у стандартній формі (експоненційній або степеневій), використовуючи лише одну функцію обраного класу [6], не вдалося. Але,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

виходячи з цілей дослідження, а саме побудови кривих повзучості для проміжних концентрацій, знайдених співвідношень виявилося достатньо.

Фіксуючи параметр функції повзучості b, знаходимо параметри φ для трьох інших кривих повзучості застосовуючи знов)' метод найменших квадратів. Значення параметрів функції повзучості для чотирьох експериментальних кривих наведені в таб. 3.

Таблиця 3. Параметри функції повзучості для експериментальних кривих

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $\phi$ | 16,7 | 28,2 | 46,6 | 82,4 |
| b | 0,46 | | | |

Відповідні цим параметрам криві повзучості разом із точками експериментальних даних зображені на рис. 1.

Згідно із формулою (3) параметр φ є граничним часом спостереження за умови необмеженої повзучості ($\lim t = \varphi$). Будуємо криву регресії довговічності φ на концентрацію *c*.

Отримаємо

$$\varphi(c) = \exp(-0{,}15 + 4{,}17 \cdot c) + 17{,}47 \qquad (4)$$

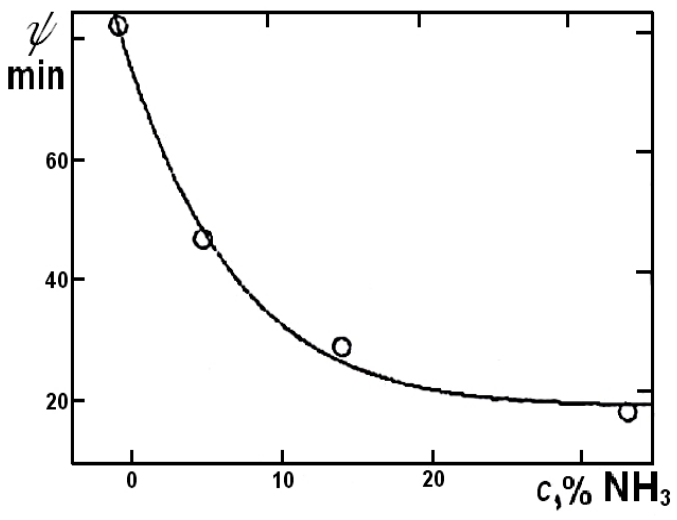


Рис. 2 – Міцність зразка молібдену

Коефіцієнт кореляції $k$ між значеннями с і φ становить 0, 9993, а тому можна вважати залежність між концентрацією аміаку в азото-водневій суміші і деформативністю зразків із молібдену лінійною.

Максимальне відхилення емпіричної кривої (4) від отриманих значень довговічності не перевищує 3 хв.

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

## Висновки

1. Встановлено, що вплив вказаних хімічних процесів приводить до значних змін в фізико-механічних характеристиках молібдену. Значно зростає швидкість високотемпературної повзучості та деформативність молібдену в газовому середовищі аміаку. В азотоводневій газовій суміші, при рівновеликій відносній деформації, швидкість високотемпературної повзучості є в декілька разів меншою ніж в аміаку. Тобто, якщо аміак суттєво збільшує високотемпературну деформативність молібдену, в порівнянні з станом поставки (інертне середовище), то азотоводнева суміш значно зменшує високотемпературну швидкість його повзучості. 2. Отримано аналітичну залежність, яка дозволяє у першому наближенні проводити апроксимацію кривих

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

високотемпературної повзучості молібдену в агресивному газовому середовищі. І, в залежності із відсотковим відношенням вказаних газових сумішей, прогнозувати поведінку зразків із молібдену в указаних умовах.

Література

1. Установка для испытания конструкционных материалов на растяжение при повышенных температурах в газовых средах // Скуратов Л.П.. Яцимирский В.К., Ляшенко Б.А.. Гиренкова П.И., Дубовик М.А. - Завод, лаб., 1981. № 7. с. 90-91.

2. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Влияние азотирования на свойства молибдена . - Металловедение и терм обраб. металлов, 1968, № 1, с. 24-26.

3. Каталитические свойства вещества: Справочник. - Киев: Наук, думка, 1968. - 1463 с.

4. *Рогинский С.З., Шахтер А.Б., Третьяков И.И.* О каталитической коррозии. - Докл. АН СССР. 1954. 100. № 3, с.211-214.

5. Лахтин Ю.М.. Коган Я.Д.. Боровская Т.М., Солодкий Г.А. Термодинамические основы процесса азотирования тугоплавких металлов. - Изв. АН СССР. Металлы. 1979, №4. с. 176-184.

6. *Каминский А.А.. Селиванов М.Ф.* Об одном подходе к определению характеристик деформирования вязкоупругих материалов. // Прикл. механика. - 2005. - 41. № 8. - С. 41 - 50.

В статье исследуется ползучесть молибдена в высокотемпературной газовой среде при одноосном статическом нагружении. Исследуется поведение молибдена при различных концентрациях и составах газа в качестве коррозионной среды. В результате асимптотическое поведение кривых молибдена определено для указанных выше условий в первом приближении.

**Ключевые слова**: коррозионная среда, высокая температура, молибден.

In the work the creep of molybdenum sample is studied in high-temperature gaseous medium under homogeneous static load. The typical behavior of molybdenum is investigated for different concentration of gas as a corrosive medium. As a result the asymptotic behavior of molybdenum is determined in a first approximation for the above-mentioned conditions.

**Keywords**: corrosive medium, creep, high-temperature, molybdenum.