

ВИЗНАЧЕННЯ ЖАРОСТІЙКОСТІ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ СПОЛУК

Мета роботи – дослідити вплив часу і температури на жаростійкість тугоплавких металів та їх сполук з неметалами у окисному середовищі (повітрі).

1 Основні теоретичні відомості

Тугоплавкі метали за промисловою класифікацією входять до групи рідкісних металів. Рідкісними ці метали були названі не через те, що вони мало розповсюджені у природі (так “кларк” титану дорівнює 0,58), а у силу того, що з різних причин їх промислове використання почалося значно пізніше. До тугоплавких металів відносять титан, цирконій, гафній, ванадій, ніобій, тантал, молибден, вольфрам та реній. Більшість металів з цієї групи знаходяться у IV-VI групах Періодичної системи і відносяться до перехідних металів, у яких добувається внутрішній електронний d -рівень. Ця особливість будови атомів визначає фізичні та хімічні властивості металів розглянутої групи. Вони відрізняються тугоплавкістю (їх температура плавлення лежить у межах від 1660 для титана і до 3400 °С для вольфраму), високою твердістю та антикорозійною стійкістю. Деякі основні фізико-хімічні властивості їх наведені в таблиці 5.1.

Наявність таких властивостей робить можливим застосування цих металів у високотемпературній техніці, але нажалі лише в інертному середовищі або у вакуумі. Це пов'язано з тим, що жаростійкість цих металів недостатньо висока.

Жаростійкість – це спроможність метала або матеріалу чинити опір окисленню поверхні у газах, насамперед у повітрі, за високих температур. Особливо це стосується тугоплавких рідкісних металів, які мають достатню міцність за високих температурах.

Таблиця 5.1 – Фізико-хімічні властивості тугоплавких металів

Група	Метал	Густина, г/см ³	Твердість, ГПа	$T_{пл}$, °С	E , ГПа	Жаростійкість на повітрі
IV	Титан	4,5	1,4	1665	120	до 700 °С
	Цирконій	6,51	1	1860	110	до 500 °С
	Гафній	13,31	1,5	2220	140	до 600 °С
V	Ванадій	6,11	0,65	1950	140	до 500 °С
	Ніобій	8,57	0,6	2460	115	до 500 °С
	Тантал	16,65	0,9	3000	190	до 700 °С
VI	Хром	7,19	1,5	1875	295	до 1000 °С
	Молібден	10,22	1,7	2620	320	до 500 °С
	Вольфрам	19,35	3	3400	405	до 500 °С

Важливе технічне значення в різних галузях науки, техніки і виробництва мають також безкисневі сполуки тугоплавких металів, так звані тугоплавкі металопоподібні сполуки, насамперед карбіди, нітриди, бориди і силіциди. Як і відповідні метали вони мають високі температури плавлення (понад 2000 °С), твердість, жароміцність і є перспективними як матеріали для експлуатації в умовах високих температур. Але більшість із цих сполук, крім силіцидів молібдену і вольфраму, не відрізняються високою жаростійкістю, що суттєво обмежує галузі їх використання.

Тугоплавкі метали і сполуки потребують захисних покриттів, якщо необхідно їх використання за високих температурах в середовищі газів-окислювачів, насамперед повітря. Слід зазначити, що такі покриття для багатьох випадків практичного застосування розроблені. Міцне щеплення покриттів з металом основи є дуже важливою їх характеристикою.

Під час окислення тугоплавких металів і їх сполук на повітрі на їх поверхні утворюються плівки оксидів, які мають відмінні від основи коефіцієнти термічного розширення і пружності пари.

Коли ці плівки утворюються швидко, внаслідок великої різниці в об'ємах металу (тугоплавкої сполуки) і утвореного оксиду, в останньому виникають тріщини, пори, через які кисень з поверхні легко проходить до наступного шару металу (сполуки). Деякі оксиди, наприклад MoO_3 і WO_3 , мають велику пружність пари і легко випаровуються з поверхні металу.

Захисна спроможність оксидного шару α може бути оцінена відношенням, яке показує, наскільки питомий об'єм утворених продуктів окислення більший або менший від питомого об'єму основи, що пішов на утворення оксиду

$$\alpha = \frac{Md}{mD},$$

де M – молекулярна маса оксиду або суміші оксидів, що утворилися під час окислення 1 г/моль металу (сполуки);

m – молекулярна маса окисленого металу (сполуки);

D і d – відповідно густина оксиду металу і металу (сполуки).

Найбільш високі захисні властивості мають оксидні шари, для яких $\alpha \geq 1$. Якщо $\alpha \gg 1$, відбувається випаровування оксиду, зразок зменшується і може зовсім зникнути. Якщо $\alpha \ll 1$, виникають великі внутрішні напруги, шар оксидів розтріскується, втрачає свої захисні властивості.

Тому під час окислення металів і тугоплавких сполук не завжди буде мати місце приріст маси, може трапитись і її втрата. Приріст або втрата маси будуть тим помітнішими, чим вища температура і довший час окислення. При цьому для кожного металу і сполуки можуть бути свої кінетичні закономірності процесу окислення.

2 Експериментальна частина

2.1 Обладнання, прилади і матеріали

Керамічні тугоплавкі човники або тиглі, піч з повітряним середовищем до температури нагріву 800-900 °С, зразки правильної форми компактних або спечених (до високої щільності) металів і їх сполук, аналітичні та технічні ваги, наважки, стіл з металеву плитою, термічні щипці, кочерга, штангенциркуль, металевий совок.

2.2 Заходи безпеки

1. Роботу необхідно виконувати під наглядом викладача або лаборанта.
2. Дотримуватись заходів безпеки під час роботи під високою напругою.
3. Не торкатись руками до кожуха печі.
4. Перед зважуванням зразків металів і їх сполук після термічної витримки впевнитись у тому, що вони достатньо охололи.
5. Під час зважування на аналітичних вагах усі операції виконувати плавно і не поспішаючи.

2.3 Порядок виконання роботи

Підготовлені зразки правильної форми (циліндри, паралелепіпеди, пластини) зважують на аналітичних вагах після визначення площі їх поверхні. Чисті і заздалегідь пропалені за 900-1000 °С керамічні човники (тиглі) зважують і разом з розміщеними в них зразками вміщують у піч, нагріту до певної температури (500-700 °С). Одночасно можна садити в піч 3-5 човники з різними матеріалами. Піч закривають і після витримки 5-6 хв. виймають із неї човники (тиглі), після охолодження яких на металевій плиті зразки зважують на

аналітичних вагах. Результати заносять до таблиці 5.2. Потім їх знову поміщають у човники і саджають у піч. Повторюють цей процес декілька разів (не менше 4-6). Розраховують прибуток або втрату маси зразка на одиницю поверхні мг/см^2 після кожного зважування.

Таблиця 5.2 – Зміна маси зразків після нагріву (приклад)

Матеріал зразка	Маса зразка до нагріву, г	Площа поверхні зразка, см^2	Режим нагріву		Маса зразка після нагріву, г					
			Температура, $^{\circ}\text{C}$	Час витримки, хв.	1	2	3	4	5	

Після закінчення експериментів будують графічну залежність для кожного металу в координатах “зміна маси з одиниці площі – час витримки (число циклів)”. Розраховують коефіцієнт захисної спроможності оксидного шару α .

При обговоренні отриманих результатів у розділі “Обговорення результатів” беруть до уваги природу металу (сполуки) і оксидів, порівнюють отримані на лабораторній роботі кінетичні залежності окислення з наведеними у літературі, описують колір і форму оксидних шарів, їх захисну спроможність виходячи із значення коефіцієнта α .

Остаточні висновки щодо впливу температури і часу витримки на жаростійкість тугоплавких металів студенти повинні записати у розділі «Висновки».

2.4 Контрольні запитання

1. Від чого залежить жаростійкість металів і їх сполук?
2. Чи завжди під час окислення зразок має прибуток маси?

3. Як залежить кінетика окислення від температури і часу витримки?
4. Які властивості повинні мати захисні покриття для тугоплавких металів?

Література: [9-11].