



DETERMINATION OF THE PROCESS SPEED AT NITRIDING IN SOLID STATE

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ПРИ АЗОТИРОВАНИИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

н. с. д-р инж. Лукарски Я., ст. н. с. д-р Манолов В.
Институт металловедения - Болгарская Академия Наук

Abstract

The nitriding in solid state is a very perspective method that increases the mechanical properties of the articles for the mechanical engineering. In this paper it is represented a method for determining the speed of nitriding by determining the quantity of the reacted in certain time nitrogen. As a result new data for the kinetics at the nitriding processes are obtained.

Keywords: nitriding, diffusion, kinetics.

1. Въведение

Производителите на изделия за различни отрасли на техниката отделят голямо внимание както на създаването на нови конструкционни материали, така и на усъвършенстването на технологиите за уякчаване на вече съществуващи материали. Един от основните процеси на повърхностно уякчаване на материали изделия е азотирането в твърдо състояние. Това е сложен хетероген процес, при който металите и сплавите се обогатяват с азот по пътя на дифузия на последния в твърдия материал. Получава се слой, съставен от нитриди на отделните метали и зона на вътрешно азотиране, която представлява твърд разтвор на азота.

Един от основните проблеми, които възникват за решаване при изследване на твърдофазното азотиране е определянето на скоростта на нитридообразуване, т. е. скоростта с която разделителната повърхност нитрид(и)-твърд разтвор се премества във дълбочина на материала.

В настоящата разработка е представен един начин за определяне на скоростта на нитридообразуване в частица чрез определяне на количеството прореагирал азот.

2. Теория

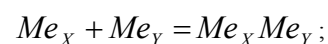
При решаването на проблема за определяне на скоростта на нитридообразуване трябва да се вземат предвид основните характеристики на реакциите с участие на твърди вещества, а именно [1]:

А/Химичното превръщане протича вътре в ограничен обем на твърдото тяло, който се характеризира с локално повишена реакционна способност;

Б/Твърдите продукти на реакцията образуват слой, който в повечето случаи затруднява по-нататъшното протичане на процеса.

Реалните дифузионни процеси, какъвто е твърдофазното азотиране са многостадийни. Те протичат в ситуация, при която наред с дифузията се извършват и други съпътстващи процеси-химична реакция, адсорбция, кристалохимични превръщания и др. Тези процеси се характеризират със свои кинетични константи. Реакцията твърд метал-азот се състои от три основни етапа:

- -дифузионен пренос на газа към междуфазната граница;
- -химична реакция от типа:



- -отвеждане на продуктите от реакционната зона (също по дифузионен път).

При това положение сумарната скорост на процеса се определя от скоростта на най-бавния етап.

Установено е, че във всеки един твърдофазен процес лимитиращо звено може да бъде както дифузията, т. е. пренасянето на азота към зоната на реакцията или на продуктите извън нея, така и някакъв вид химична реакция, която представлява процес на преразпределение на химичните връзки [2]. Влияние върху вида на лимитиращото звено оказват такива фактори като масата, природата и размерите на реагентите, налягането и състава на газообразните реагенти и продукти и др.

Реакционната способност и химичните свойства на твърдите метали и сплави се обуславя от относителната неподвижност на атомите в кристалната структура, което се дължи на силните връзки между тях. В металната решетка съществуват и области на локални изкривявания, в които стабилизиращите сили са по-слаби. Това са различни дефекти като локални изкривявания, неметални включения, дислокации и др. Именно там започва зародишообразуването на новата фаза, при което се формира изходна реакционна зона. Като правило, процесът на образуване на нитриди започва на повърхността на твърдия метал, където има най-много дефекти. С развитието на процеса тази зона постепенно се премества в обема на материала. Смята се, че реакцията протича основно на междуфазната граница реагент-продукт [1]. Там условията за химично превръщане са подобри в сравнение с тези, при които се намират атомите в обема на материала. Кинетичните характеристики на сумарния процес се определят от скоростта на придвижване на междуфазната граница и изменението на нейната ефективна площ във времето.

3. Определянена скоростта на нитридообразуване

Определянето на скоростта на реакцията, протичаща при твърдофазно азотиране на метали и сплави става чрез определяне на количеството прореагирал азот за определено време.

С цел решаване на задачата е направено известно опростяване. Разглежда се процес на азотиране на сферична метална частица с радиус R . Когато дебелината на образуващия се нитриден слой е малка, той не затормозява процеса на дифузия на азота. В този случай скоростта на реакцията е пропорционална на

разликата между равновесната и фактичката стойност на парциалното налягане на азота:

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{S \cdot K}{P_{\Sigma}} \left(\bar{P}_{N_2} - P_{N_2} \right) \quad (1)$$

където: S - площ на реакционната повърхност, m^2 ;

K - скоростна константа на реакцията, m/s ;

P_{Σ} - общо налягане на газовете в пещта, Pa ;

P_{N_2} - фактическа стойност на парциалното налягане на азота, Pa ;

\bar{P}_{N_2} - равновесна стойност на парциалното налягане на азота, Pa .

Известно е, че скоростната константа зависи експоненциално от температурата:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

където: Q - енергия на активация, kJ/mol ;

R - универсална газова константа, $kJ/mol \cdot ^\circ C$.

За сферична частица с изходен радиус R , при кинетичен режим реакционната повърхност представлява разделителната граница между непрореагиралото ядро на частицата и образуващия се слой нитрид. Тази граница се движи с постоянна скорост към центъра на частицата:

$$-\frac{dR_i}{d\tau} = \frac{K \cdot \Delta P}{\rho} \quad (3)$$

където: ρ - съдържание на азот в нитрида на метала, %;

R_i - радиус на границата, m .

$$\text{Тук } \Delta P = \frac{P_{N_2} - \bar{P}_{N_2}}{P_{\Sigma}}$$

След интегриране на (3) по времето в граници от 0 до τ и по дебелината от R до R_i се получава следното уравнение:

$$R_i = R - \frac{K \cdot \Delta P}{\rho} \tau \quad (4)$$

Отношението на прореагиралото количество от веществото към количеството на изходното вещество се означава като степен на превръщане на метала в нитрид. Тя се свързва с размерите на непрореагиралото ядро чрез геометричното съотношение (5):

$$\omega = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi R_i^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 1 - \frac{R_i^3}{R^3}. \quad (5)$$

От (4) и (5) се получава:

$$1 - (1 - \omega)^{1/3} = \frac{K \cdot \Delta P}{R \cdot \rho} \tau \quad (6)$$

От уравнение (6) може да се направи извода, че времето за достигане на определена степен на превръщане на метала в нитрид при кинетичен режим е правопрпорционално на радиуса на частицата.

Когато дебелината на образувалия се слой от нитрид е относително голяма се смята, че процесът на азотиране протича в дифузионен режим. Тогава скоростта на реакцията е пропорционална на градиента на парциалното налягане на азота в нитридният слой:

$$\frac{dn}{d\tau} = -4\pi R^2 D \frac{d\Delta P}{dR_i}, \quad (7)$$

където: D - коефициент на дифузия на азота в нитрида, m^2/s .

Интегрира се това уравнение по радиуса и налягането:

$$\frac{dn}{d\tau} \int_{R_i}^R \frac{dR_i}{R_i^2} = - \int_{\Delta P}^0 4\pi D d\Delta P \quad (8)$$

и се получава:

$$\frac{dn}{d\tau} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_i} \right) = 4\pi D \Delta P \quad (9)$$

От тук следва:

$$dn = \frac{4\pi D R_i R \cdot \Delta P}{R - R_i} d\tau \quad (10)$$

Количеството на прореагиралия азот е свързано с изменението на непрореагиралото ядро с уравнението:

$$dn = \rho dv = \rho d \left(\frac{4}{3} \pi R_i^3 \right) = 4\pi \rho R_i^2 dR_i \quad (11)$$

След заместване на (11) в (10) се получава:

$$\begin{aligned} \frac{D \cdot \Delta P}{\rho} d\tau &= \frac{R_i^2 (R - R_i)}{R_i \cdot R} dR_i = \\ &= R_i dR_i - \frac{R_i^2}{R} dR_i \end{aligned} \quad (12)$$

Интегрирането на (12) по времето τ и по дебелината на слоя от R до R_i дава:

$$\tau \frac{D \cdot \Delta P}{\rho} = \frac{R^2}{2} - \frac{R_i^2}{2} - \frac{R^3}{3R} + \frac{R_i^3}{3R},$$

или:

$$\frac{6D \cdot \Delta P}{\rho R^2} \tau = 2 \left(\frac{R_i}{R} \right)^3 - 3 \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 + 1 \quad (13)$$

В съответствие с (5) в (13) се прави заместване:

$$\frac{R_i}{R} = (1 - \omega)^{1/3}$$

и се получава окончателно:

$$3 - 2\omega - 3(1 - \omega)^{2/3} = \frac{6D \cdot \Delta P \tau}{\rho R^2}. \quad (14)$$

В този случай времето за достигане на определена степен на превръщане на метала в нитрид е пропорционално на квадрата на радиуса на частицата.

Съвместното пресмятане на химичното и дифузионното съпротивление позволява да се получи следното уравнение:

$$\begin{aligned} 1 - (1 - \omega)^{1/3} + \frac{K \cdot R}{6D} [3 - 2\omega - 3(1 - \omega)^{2/3}] &= \\ &= \frac{2\Delta P \cdot K}{\rho R} \end{aligned} \quad (15)$$

При условие, че $K \gg D$ уравнение (15) се превръща в (14). В случай, че $K \ll D$, то уравнение (15) се преобразува в (6).

Ако се положи $F = 1 - (1 - \omega)^{1/3}$, то уравнение (15) може да се представи във вид на степенна зависимост на величината $\frac{\Delta P \cdot \tau}{\rho}$ от параметъра F , т.е.:

$$\frac{\Delta P \cdot \tau}{\rho} = \frac{R \cdot F}{2K} + \frac{R^2}{12D} (3F^2 - 2F^3) \quad (16)$$

Така по експериментални данни, нанесени на графика в съответствие с (16) може да се намерят константите на процеса.

4. Заключение

В разработката е направен анализ на кинетичните особености при реакцията метал-азот и в частност азотирането на метали и сплави в твърдо състояние с образуване на нитриди.

Разработен е метод за пресмятане на скоростта на нитридообразуване чрез определяне на количеството на прореагиралия азот. Резултатите могат да бъдат използвани при оптимизиране на процесите на азотиране на различни материали изделия.

5. Литература

1. Broun, M.E., D. Dollimore, A. K. Galwey. Reaction in the Solid State. Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
2. Рабинович, А.В., К. И Умаров и др. Исследование механизма взаимодействия азота с твердым феррохромом. Изв. ВУЗ Черная металлургия, 1975, No 12, с. 54-58.

Разработката е финансирана със средства от НС "Научни изследвания, дог. ТН 1007/2000 г.