

Գ.Ս. ՀՈՎՍԵԹՅԱՆ, Կ.Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ.Ա. ԱՄԲԱՐՅԱՆ,
Կ.Լ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ն.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

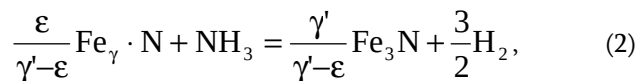
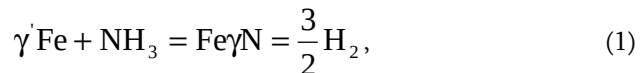
ԱԶՈՏԱՑՄԱՆ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԻՏՐԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԻՍՈՒՆՔՆԵՐԸ

Բերված են տվյալներ գազային խառնուրդի ազոտային պոտենցիալի փոփոխման վերաբերյալ: Տրված օրինաչափությունների հիման վրա որոշված են տարբեր գազային միջավայրերի ածխածնային և ազոտային պոտենցիալները՝ կախված ջերմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ պինդ և գազային միջավայրերում ամիակի և կալիումի երկաթացիանիդի կիրառմամբ հնարավոր է ստանալ ածխածնի և ազոտի առկայությամբ ակտիվ միջավայր՝ պողպատի մակերևույթի վրա դիֆուզիոն ձևով մաշակայուն շերտ ստանալու համար:

Առանցքային բառեր. թերմոդինամիկա, ազոտացում, կարբոնիտրացում, մթնոլորտ, տաքացում:

Ազոտացման գործընթացների կարգավորումը կատարվում է մթնոլորտի ազոտային պոտենցիալի փոփոխումով, ինչը որոշում է դիֆուզիոն շերտի կառուցվածքը, ֆազային բաղադրությունը, ինչպես նաև ջերմաքիմիական մշակման արագությունը: Մթնոլորտը հարստացնող ազոտային պոտենցիալը կախված է գործընթացի ջերմաստիճանից և ամիակի դիսոցման աստիճանից: Այն կարող է փոխվել չեզոք, ածխածին և թթվածին պարունակող գազերի ներմուծումից, ինչպես նաև հսկվող մթնոլորտների օգտագործումից [1]:

Հարկ է նշել, որ ջերմաքիմիական մշակման գործընթացի կարգավորման ժամանակ դետալների տաքացման եղանակը նույնպես մեծ ազդեցություն է թողնում մթնոլորտի բաղադրության և խառնուրդում գազերի փոխհարաբերությունների վրա: Ազոտացման գործընթացի կարգավորման ռեժիմները և լավարկված միջավայրերը պարզելու համար բավական է ուղղակի հիմնվել ամիակի լուծման տարբեր պայմաններում երկաթազոտային ֆազերի առաջացման ռեակցիաների թերմոդինամիկական հաշվարկների վրա: Երկաթի ազոտացման ժամանակ, NH_3 պարունակող մթնոլորտում, $500-700^\circ\text{C}$ տիրույթում հնարավոր է Fe_4N (γ' - ֆազ), Fe_{2-3}N (ϵ - ֆազ) նիտրիդների, ինչպես նաև երկաթում ազոտի α -և γ -պինդ լուծույթների առաջացում ըստ ռեակցիաների՝



որտեղ γ' -ը և ϵ -ը -երկաթի ատոմների թիվն են համապատասխան նիտրիդում; $[\text{N}]$ -ը ազոտի պինդ լուծույթն է երկաթում:

(1) - (3) ռեակցիաների ընթացքի թերմոդինամիկական պայմաններն են.

$$\lg \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}} \leq \frac{\Delta G_{\text{T}(1)-(2)}^0}{4.57T}, \quad (4)$$

$$\lg \frac{P_{\text{NH}_3}}{a_N P_{\text{H}_2}^{3/2}} \leq \frac{\Delta G_{\text{T}(3)}^0}{4.57}, \quad (5)$$

որտեղ P_{H_2} -ը և P_{H_3} -ը ջրածնի և ամիակի պարզիալ ճնշումներն են; a_N -ը երկաթում ազոտի ակտիվությունն է; ΔG_{T}^0 -ն ստանդարտ պայմաններում ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխումն է:

(4) և (5) հավասարումներից հետևում է, որ ազոտացման գործընթացի ընթանալու հնարավորությունը նախ և առաջ որոշվում է մթնոլորտի ազոտային պոտենցիալի մեծությամբ.

$$\lg \Pi_N = \frac{1120}{T} - 2,1: \quad (6)$$

γ և ε ֆազերի հավասարակշռության դեպքում

$$\lg \Pi_N = \frac{1900}{T} - 2,3: \quad (7)$$

Օգտագործելով (2)-ի երկաթում մոլեկուլյար ազոտի լուծելիության տվյալները և NH_3 ազատ էներգիայի առաջացման արժեքները, կարելի է որոշել երկաթում ազոտի խտացման կախվածությունը ջերմաստիճանից և մթնոլորտի ազոտային պոտենցիալից (այն ենթադրությամբ, որ $[\text{N}] \approx a_N$): Այսպես, α -պինդ լուծույթի համար՝

$$\lg [N] = \lg \Pi_N - \frac{4400}{T} + 5,1, \quad (8)$$

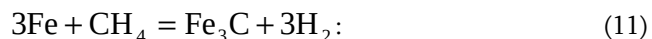
γ - պինդ լուծույթի համար՝

$$\lg N = \lg \Pi_N - \frac{2500}{T} + 4,1: \quad (9)$$

Մթնոլորտի ազոտային պոտենցիալը, որը պարունակում է ամիակ, կախված է նրա դիսոցման աստիճանից (α), սկզբնական խառնուրդում՝ ամիակի (λ) և գազ-լուծիչում՝ ջրածնի ծավալային մասերից: Ցույց է տրված, որ այդպիսի գազային խառնուրդի ազոտային պոտենցիալը (1013 ԳՊա ընդհանուր ճնշման ժամանակ) արտահայտվում է հետևյալ օրինաչափությամբ.

$$\Pi_N = \frac{\lambda(1-\alpha)(1-\alpha\lambda)^{1/2}}{[\varepsilon_{\text{H}_2}(1-\lambda) + 1.5\alpha\lambda]^{3/2}}: \quad (10)$$

Ամիակին ածխածին պարունակող գազեր ավելացնելիս, հնարավոր է ցեմենտիտի (Fe_3C) կամ երկաթում ածխածնի պինդ լուծույթի առաջացում: Միջավայրի ածխածնացման գործընթացը որոշվում է ածխածնային պոտենցիալով՝ n_C (6): Մեթան ավելացնելիս հնարավոր է ռեակցիայի հետևյալ ընթացք՝



(1)-ի և (3)-ի տվյալների համաձայն, մթնոլորտի ածխածնային պոտենցիալը, որն անհրաժեշտ է տվյալ ջերմաստիճանում ցեմենտիտի առաջացման համար՝

$$\lg = \Pi_C \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = -3,3 + \frac{2760}{T} : \quad (12)$$

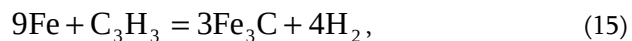
Ամփակի հետ խառնուրդում մեթանի ածխածնային պոտենցիալը կախված է նրա դիսոցման աստիճանից և ծավալային մասից.

$$\Pi_C = \frac{(1-\lambda)(1+\alpha\lambda)}{(1,5\alpha\lambda)^2} : \quad (13)$$

Օգտագործելով (3) տվյալները ֆերիտում ածխածնի լուծելիության վերաբերյալ, կարելի է ստանալ α -երկաթում ածխածնի խտության կախվածությունը (ենթադրելով, որ մեթանում $[C](ac)$ ՝ մթնոլորտի ածխածնային պոտենցիալի և ածխածնով հարստացման ժամանակ՝

$$\lg[C] = \lg \Pi_C + 7,9 - \frac{8560}{T} : \quad (14)$$

Պրոպանով ամփակի ջրիկացման ժամանակ նույն ռեակցիայի ընթացքում տեղի ունեն նաև՝

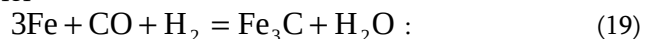


$$\Pi_C \frac{P_{C_3H_3}}{P_{H_2}^4} = \frac{(1-\lambda)(1+\alpha\lambda)}{(1,5\alpha\lambda)^4}, \quad (16)$$

$$\Pi_C = -20,1 + \frac{10300}{T}, \quad (17)$$

$$\lg[C] = \lg \Pi_C + 24,7 - \frac{16100}{T} : \quad (18)$$

Էնդոգազով (40%N₂+40%H₂+20%CO) ամփակի՝ խառնուրդում ածխածնացման ժամանակ (ինչպես նաև Էնդոէկզոգազով՝ 60%N₂+20%H₂+20%CO) հնարավոր է գումարային ռեակցիա.



Ակնհայտ է, որ (19) ռեակցիայի ուղղությունը կախված է լուծիչում ջրի գոլորշիների ε_{H_2O} պարունակությունից, ջրածնի (H_2 և ածխածնի օքսիդի ε_{CO} ծավալային մասերից:

$$\Pi_C = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{\varepsilon_{CO} [\varepsilon_{H_2} (1-\lambda) + 1,5\alpha\lambda]}{\varepsilon_{H_2O} (1+\alpha\lambda)} : \quad (20)$$

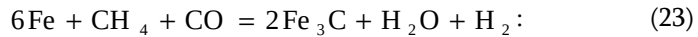
Ածխածնային պոտենցիալը, որը համապատասխանում է Fe₃C-ի առաջացմանը՝

$$\lg \Pi_C = 6,7 - \frac{6200}{T}, \quad (21)$$

իսկ ածխածնի խտությունը α - երկաթում՝

$$\lg[C] = \lg \Pi_C - 1,95 + \frac{440}{T} : \quad (22)$$

Եռէթանոլամինի ջերմաքայքայման արգասիքների խառնուրդում (15%CH₄+30%CO+45%H₂+10%N₂) ամիակի հետ ածխածնացումն ընթանում է գումարային ռեակցիայի ձևով՝



Այդ դեպքում՝

$$\Pi_C = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}} = \frac{\varepsilon_{\text{CH}_4} \varepsilon_{\text{CO}} (1 - \lambda)}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} [\varepsilon_{\text{H}_2} (1 - \lambda) + 1.5\alpha\lambda]}, \quad (24)$$

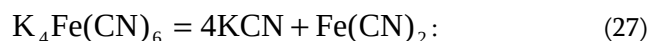
$$\lg \Pi_C = 3,1 - \frac{3070}{T}, \quad (25)$$

$$\lg [C] = \lg \Pi_C + 1,55 - \frac{2730}{T}, \quad (26)$$

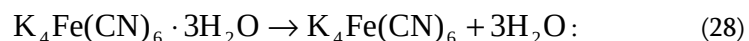
որտեղ $\varepsilon_{\text{CH}_4}$ -ն և ε_{CO} -ն եռէթանոլամինի պիրոլիզի արգասիքներում CH₄-ի և CO-ի ծավալային մասերն են:

(12), (17), (21), (25) բանաձևերի համաձայն, կարելի է որոշել տարբեր գազային միջավայրերի ածխածնային պոտենցիալը՝ կախված ջերմաստիճանից, իսկ (13), (16), (20), (24) բանաձևերով՝ n_C կախվածությունը՝ գազային ֆազի բնութագրերից: Այս հաշվարկների հիման վրա կարելի է կառուցել ֆազային հավասարակշռության դիագրամները Fe-C համակարգում, ածխածին պարունակող տարբեր գազերում ջերմաքիմիական մշակման ժամանակ, որոնք համանման են Fe-N համակարգում ֆազային հավասարակշռության դիագրամներին: Դիֆուզիոն շերտերի ֆազային բաղադրության լավարկման համար ամիակի և ածխածին պարունակող այլ գազերի (պրոպան, էնդոգազ, էնդոէկզոգազ և եռէթանոլամինի պիրոլիզի արգասիքները ջրի գոլորշիների ≤0,5% կոնցենտրացիան ժամանակ) խառնուրդի օգտագործման դեպքում անհրաժեշտ է ազոտացման գործընթացն անցկացնել երկու փուլով: Առաջին փուլում հարստացումը կատարվում է ամիակի և նրա նախնական կրեկինգի արգասիքների խառնուրդում, ինչի հետևանքով գործընթացն արագանում է:

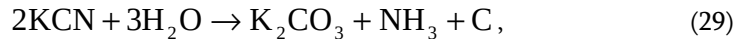
Ազոտացման և կարբոնիտրացման թերմոդինամիկական գործընթացների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ ազատ թթուների կամ թթու աղերի առկայության դեպքում տեղի է ունենում կալիումի երկաթացիանիդի տարրալուծում, որի հետևանքով առաջանում է ցիանաջրածնաթթու [4]: Անթթվածին միջավայրում և գազափոխանակության դեպքում կալիումի երկաթացիանիդի ջերմային տարաբաժանումը տեղի է ունենում հետևյալ սխեմայով.



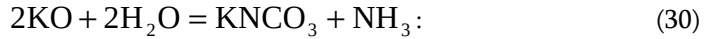
600-650 °C ջերմաստիճաններում ցիանային երկաթը անկայուն է, և տեղի է ունենում վերջինիս արագ կազմալուծում: Բյուրեղային ջրի առկայությամբ տեխնիկական աղը մինչև 150 °C տաքացնելիս տեղի է ունենում ջրի առանձնացում.



Խոնավությունը մասնակիորեն մասնակցում է կալիումի ցիանիդի օձառացմանը՝



առաջացնելով ամիակ և կարբոնատ, որն ակտիվ դեր է կատարում պողպատի մակերևույթի վրա հագեցման գործընթացում: Խոնավությունը մասնակիորեն փոխազդում է նաև ցիանատի հետ.



Գոյացած ամիակը ևս օժանդակում է պողպատի մակերևույթի վրա ազոտի ներթափանցմանը: Ռեակցիայի (29) ժամանակ անջատված ածխածինը ակտիվ դեր է կատարում պողպատի մակերևույթային շերտում կարբոնիտրիդի առաջացման գործընթացում [5]:

Ներկայացված տվյալները հնարավորություն են տալիս պինդ և զազային միջավայրերում ամիակը և կալիումի երկաթացիանիդը կիրառել որպես ակտիվ միջավայր՝ ցածր ջերմաստիճաններում պողպատի մակերևույթի վրա ազոտի և ածխածնի դիֆուզիայի համար:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Уикс К.Е., Блок Ф.Е.** Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенодов, карбидов и нитридов.- М.: Металлургия. 1965. – 240 с.
2. **Аверин В.В. и др.** Азот в металлах.- М.: Металлургия, 1976.-153с.
3. **Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.М.** Термодинамика железоуглеродистых сплавов.- М.: Металлургия, 1972.-250с.
4. **Тананаев И.В., Сейгер Г.Б., Харитонов Ю.Я.** Химия ферроцианидов.- М.: Наука, 1971.-320с.
5. **Овсебян Г.С. и др.** Повышение прочности и износостойкости инструментов и деталей методом химико-термической обработки // Мат-лы год. науч. конф. – 2002. – Т.2.

ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 30.04.2001.

Г.С. ОВСЕПЯН, К.Г. КАРАПЕТЯН, А.А. АМБАРЯН, К.Л. ЕГИАЗАРЯН, Н.С. АЛЕКСАНИЯН ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕГУЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ АЗОТИРОВАНИЯ И КАРБОНИТРАЦИИ

Приведены данные по изменению азотного потенциала газовой смеси. На основании приведенных закономерностей определены углеродный и азотный потенциалы различных газовых сред в зависимости от температуры. Показана возможность получения износостойкого слоя на поверхности стали методом диффузии в твердых и газовых средах с применением аммиака и ферроцианида калия.

G.S. HOVSEPYAN, K.G. KARAPETYAN, A.A. HAMBARYAN, K.L. EGHIAZARYAN, N.S. ALEXANYAN THERMO-DYNAMIC PRINCIPLES OF NITROGENATION AND CARBONATION PROCESSES REGULATION

Data of nitrogen potential changes of gaseous mixture are adduced. On the basis of adduced principles carbon and nitrogen potentials of different gaseous media are defined depending on temperature. The possibility of wear-firm layer obtaining on steel surface by method of diffusion in solid and gaseous media with ammonia and potassium ferrocyanide is shown.