

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ и Н. Е. ХАЗАНОВА

АЗОТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 I 1950)

При азотировании железа молекулярным азотом при высоких давлениях авторы обнаружили неполное протекание реакции образования γ' -фазы (1). Желание разобраться в этом явлении побудило их изучить скорость образования этой фазы при азотировании железа аммиачно-водородной смесью при атмосферном давлении.

γ' -фаза, занимающая на диаграмме состояния очень узкую область концентраций азота (от 5,7 до 6,02 вес. % при температурах 400—500° (2)), находится в равновесии с аммиачно-водородной смесью в широком интервале концентраций аммиака, и мы могли измерить скорость азотирования железа при различных температурах как функцию состава аммиачно-водородной смеси.

Исследование проводилось на установке, примененной нами ранее для получения нитрида железа при атмосферном давлении (1), несколько реконструированной. Температура в реакторе поддерживалась постоянной с точностью до 3—5°. Азотирование проводилось при постоянной объемной скорости газовой смеси ~ 10000 . Содержание азота в азотированном образце определялось по выделившемуся аммиаку при восстановлении нитрида водородом.

Исследование было проведено с образцами катализатора из чистого железа при температурах 375, 400, 450 и 500° и с дважды промотированным катализатором для синтеза аммиака при 500°.

Самым интересным и неожиданным является практически полное прекращение реакции азотирования при некоторых концентрациях аммиака в газовой фазе (см. рис. 1 и 2). Эта остановка азотирования находится в противоречии с теорией реакций в твердых телах Фишбека (3). Она не может быть объяснена и с позиций теории Мотта (4), так как нитрид железа является проводником электричества.

Чем меньше при данной температуре концентрация аммиака в газовой фазе, тем раньше прекращается процесс. Однако, если после такой остановки реакции продолжить азотирование более богатой аммиаком

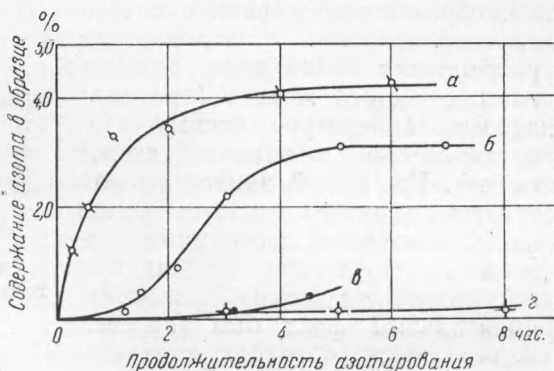


Рис. 1. Азотирование железа при 375°: а — 65% NH₃, б — 55% NH₃, в — 50% NH₃, г — 45% NH₃

газовой смесью, то процесс пойдет дальше до той максимальной степени превращения, которая соответствует уже новому значению концентрации аммиака в смеси.

Сравнение данных для различных температур показывает, что чем ниже температура, тем больше должна быть относительная концентрация аммиака в газовой смеси (т. е. тем большим должно быть отношение процента аммиака в данной газовой смеси к его проценту при

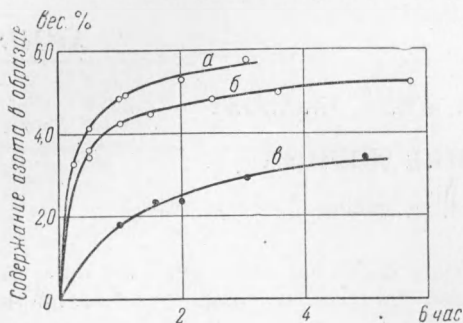


Рис. 2. Азотирование железа при 450°: а—50% NH₃, б—43% NH₃, в—35,7% NH₃

равновесии α- и γ'-фаз) для достижения одной и той же степени превращения.

При азотировании аммиачно-водородной смесью при небольшой относительной концентрации аммиака и температурах 375 и 400° процесс имеет автокаталитический характер (рис. 1). Чем ниже температура, тем требуется все большая относительная концентрация аммиака для того, чтобы процесс мог протекать без инкубационного периода.

Кратковременным азотированием при повышенном содержании аммиака в газовой смеси можно произвести «затравку» γ'-фазы, сильно сокращающую инкубационный период. Интересно отметить, что такое предварительное азотирование при повышенных концентрациях аммиака в газовой смеси не меняет значения максимально достижимого содержания азота в образце, соответствующего более низкой концентрации аммиака, при которой производится основное азотирование — остановка реакции происходит при той же степени превращения.

Азотирование промотированного катализатора привело к неожиданным, на первый взгляд, результатам: образование γ'-фазы в случае промотированного катализатора прекращается значительно раньше, чем для чистого железа (при одинаковых температуре, составе азотирующей смеси и объемной скорости ее). На рис. 3 приведены для сравнения данные по азотированию чистого железа и промотированного катализатора при 500° и при 40% аммиака в смеси. Этот экспериментальный факт был проверен на нескольких образцах катализаторов различных приготовлений.

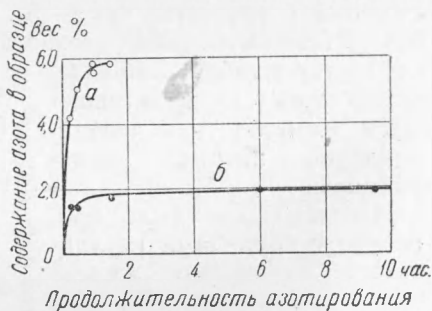
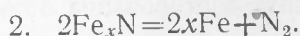
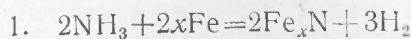


Рис. 3. Азотирование: а — чистого железа и б — промотированного катализатора при 500°

Анализ экспериментальных данных по азотированию железа аммиачно-водородной смесью привел нас к следующим взглядам на сущность протекающих здесь процессов.

Реакцию образования любой фазы азотированного железа (в том числе и изучаемой нами γ'-фазы) при взаимодействии с аммиачно-водородной смесью следует рассматривать как результат двух противоположно-направленных процессов:



Обе эти реакции в условиях азотирования имеют конечные скорости. Известно (5-7), что скорость термического разложения нитрида железа (реакция 2) определяется скоростью десорбции азота с поверхности твердой фазы и, следовательно, не зависит от содержания азота в образце. В реакции же 1 лимитирующей стадией, как это следует из работ по каталитическому разложению аммиака, является, повидимому, диффузия азота внутрь зерна, особенно если учесть, что диффузия в γ' -фазу вообще очень затруднительна. При 500° коэффициент диффузии азота в γ' -фазу — порядка 10^{-11} см²/сек. (экстраполировано по данным Брамля с сотр. (8)), в то время как для α -фазы коэффициент диффузии $\sim 10^{-8}$ см²/сек. Следовательно, по мере увеличения количества образовавшегося нитрида скорость реакции 1 будет падать. Поэтому может наступить такой момент, когда скорости противоположно-направленных реакций 1 и 2 сравняются, и скорость суммарного процесса образования γ' -фазы станет нулевой. Несмотря на наличие соответствующих термодинамических условий, мы тогда не будем иметь полного превращения железа в γ' -фазу, что мы и наблюдали экспериментально как на чистом железе, так и на промотированном катализаторе.

В связи с изложенным становится понятным, почему промотированный катализатор представляет собой менее благоприятный материал для образования фазового нитрида, чем чистое железо. Известно (5), что скорость разложения Fe₄N, приготовленного из дважды промотированного катализатора, значительно больше, чем для нитрида из чистого железа. Если принять скорость диффузии азота в обоих случаях равной по порядку величины (такие измерения не проводились), то большая скорость термического разложения для первого должна привести к прекращению реакции азотирования при более низких степенях превращения, чем для чистого железа, что мы и наблюдали.

Правильность наших представлений проверена опытами с «отравленным» поверхности испытуемого образца. Вследствие того что адсорбированный на поверхности железа «яд» снижает скорость термического разложения нитрида (лимитирующую десорбцией молекулярного азота с поверхности) в большей степени, чем скорость реакции азотирования, «отравление» поверхности должно сдвинуть наблюдаемое кинетическое равновесие в сторону больших степеней превращения. На рис. 4 приведены результаты азотирования дважды промотированного катализатора до и после «отравления» соответственно парами масла и кислородом ($\sim 0,10\%$ в азотирующей смеси), показывающие резко стимулирующее действие «яда». Удаление «яда» с поверхности приводит снова к уменьшению скорости процесса.

Наблюдения Брамля с сотрудниками (9), обнаружившие увеличение степени азотирования при добавке к азотирующей смеси кислорода и большую термическую устойчивость нитридов при соответственно большем содержании кислорода в железе, вполне отвечают нашим представлениям о влиянии кислорода на процесс образования фазового нитрида при взаимодействии аммиака и железа. Однако эти авторы сделали неправильный вывод из своих наблюдений, считая, что кислород увеличивает коэффициент диффузии азота в железо. Из изложенного ясно, что при азотировании в присутствии кислорода увеличивался не коэф-

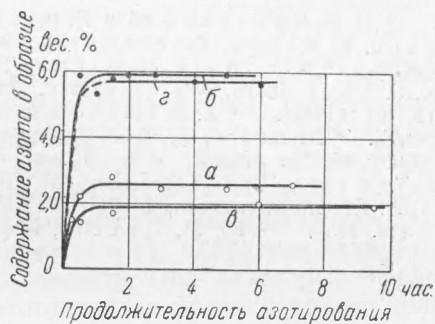


Рис. 4. Скорость азотирования при «отравлении»: а — до «отравления» парами масла, б — после «отравления» парами масла, в — до «отравления» кислородом, г — после «отравления» кислородом

коэффициент диффузии (что было бы, несомненно, невозможно объяснить действием посаженного на поверхность железа кислорода), а скорость суммарного процесса образования нитридов.

Необходимо указать, что имеющиеся в литературе значения коэффициентов диффузии азота в железо вообще неверны. Дело в том, что скорость диффузии азота в железо определялась косвенным путем по скорости образования нитридов при азотировании аммиаком⁽¹⁰⁻¹²⁾ и, как видно из предыдущего, при этом наблюдался суммарный эффект двух противоположных процессов. Поэтому значения коэффициентов диффузии, вычисленные по данным о продвижении фронта нитридных фаз в глубь железа при азотировании его аммиаком, занижены.

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт азотной промышленности

Поступило
15 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, ЖФХ, **21**, 719 (1947). ² Q. Eisenhut u. E. Kaupp, Zs. Elektrochem., **36**, 383 (1930). ³ K. Fischbek, *ibid.*, **39**, 316 (1933). ⁴ N. F. Mott, Trans. Farad. Soc., **35**, 1175 (1939). ⁵ P. H. Emmett and K. S. Lave, Journ. Am. Chem. Soc., **55**, 4043 (1933). ⁶ Winter, Zs. physik. Chem., **13**, 401 (1931). ⁷ A. Mittasch, E. Kuss u. O. Emert, Zs. Elektrochem., **34**, 829 (1928). ⁸ A. Bramley, Iron and Steel Inst., Carnegie Scholarship Memoris, **15**, 127 (1926); **15**, 155 (1926). ⁹ A. Bramley, F. W. Hegwood, A. T. Cooper and J. T. Watts, Trans. Farad. Soc., **31**, 707 (1935). ¹⁰ W. Eilender u. O. Meyer, Arch. Eisenhüttenwesen, **4**, 343 (1930/31). ¹¹ И. Е. Канторович, Азотирование стали, 1938. ¹² Ю. М. Лахтин, Вестник инж. и техн., № 2, 48 (1947).