

Э.И. ВРЖАШ

ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ НИТРОЦЕМЕН-  
ТИРОВАННОГО СЛОЯ ОТ ДЛИТЕЛЬНОС-  
ТИ ПРОЦЕССА

Анализ процесса нитроцементации в установках "ИСХИ"

I приводит к выводу, что глубина слоя  $h$  должна зави-  
сать от длительности процесса  $t$  по степенному закону

$$h = at^m \quad (1)$$

Показатель степени определяется контролирующей ста-  
дией. При чисто диффузионном режиме  $m=0,5$  должна наблю-  
даться параболическая зависимость.

В кинетическом режиме, если процесс на поверхности  
/реакция, адсорбция/ описывается уравнением первого по-  
рядка

$$\frac{dC_s}{dt} = K(C_r - C_s), \quad (2)$$

где  $C_s$  - концентрация вещества на поверхности в момент  
времени  $t$ ;

$C_r$  - концентрация в газовой фазе;

$K$  - константа скорости процесса,

связь между  $h$  и  $t$  линейная,  $m=1$ .

Внешний вид кривых зависимости глубины нитроцементо-  
ванного слоя от длительности процесса /рис. I/ показывает,  
что степенной закон, как в случае нитроцементации в среде,  
ионизированной электрическим полем коронного разряда  
/ЭПКР/ /кривая 1/, так и без ионизации /кривая 2/, по-ви-  
димому действительно выполняется.

Определение параметров  $a$  и  $m$  в уравнении /I/ целесообразно выполнить методом наименьших квадратов: при анализе зависимости точность метода достаточно высока. Для линеаризации уравнения /I/ используем логарифмическое преобразование

$$- \lg h = \lg a + m \lg t, \quad (3)$$

обозначим  $\lg h = y$ ;  $\lg t = x$ , а параметры

$$\lg a = a_0 \text{ и } m = a_1,$$

Таким образом вместо /3/ получим

$$y = a_0 + a_1 x, \quad (4)$$

В общем случае параметры  $a_0$  и  $a_1$  находим, решая систему линейных уравнений

$$a_0 \sum_k W_k + a_1 \sum_k X_k W_k = \sum_k y_k W_k, \quad (5)$$

$$a_0 \sum_k X_k W_k + a_1 \sum_k X_k^2 W_k = \sum_k y_k X_k W_k, \quad (6)$$

В /5/ и /6/ суммирование производится по всем измерениям /K-номер измерения,  $K=1, 2, 3 \dots \dots$ /;

$W_k$  - статистический вес K-го измерения.

Если  $W_k$  нормированы, т.е.  $\sum_k W_k = 1$  и все измерения равноточны  $W_k = \frac{1}{n}$ , где  $n$  - общее число измерений/, то система /4,5/ упрощается.

$$a_0 + a_1 \bar{x} = \bar{y}, \quad (7)$$

$$a_0 \bar{x} + a_1 \bar{x}^2 = \bar{x} \bar{y}, \quad (8)$$

Решая систему /7,8/ получим

$$a_1 = \frac{\bar{x}\bar{y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\bar{x}^2 - (\bar{x})^2}, \quad (9)$$

$$a_0 = \frac{\bar{x}^2 \bar{y} - \bar{x} \bar{y} \cdot \bar{x}}{\bar{x}^2 - (\bar{x})^2}, \quad (10)$$

В табл. I приведены расчеты, необходимые для выяснения параметров уравнения / I/ в случае нитроцементации в ЭПКР

Таблица I

$t$ , час	$\lg t = X$	$X^2$	$h$ , мм	$\lg h = y$	$xy$
1	0	0	0,45	-0,347	0
2	0,301	0,0906	0,60	-0,222	-0,0668
3	0,477	0,2275	0,75	-0,125	-0,0596
4	0,602	0,3624	0,85	-0,071	-0,0427
5	0,699	0,4886	0,93	-0,032	-0,0224

Среднее значение любой из величин находим по формуле

$$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^5 i \cdot Z_i}{5}, \quad (II)$$

Соответственно

$$X = 0,416; (\bar{X})^2 = 0,1731; \bar{X}^2 = 0,2338; \bar{y} = 0,160; \\ \bar{xy} = -0,0383; \bar{x} \cdot \bar{y} = -0,0666; \bar{xy} \cdot \bar{x} = -0,0159; \bar{x}^2 \cdot \bar{y} = -0,0374.$$

Используя формулы /9/ и /10/ получим

$$a_1 = m = 0,466 \approx 0,47, \\ a_0 = \lg a = -0,354 = I,646 \\ a = 0,443 \approx 0,44$$

Таким образом при нитроцементации в ЭПКР

$$h = 0,44 t^{0,47}, \quad (I2)$$

Полученной в /I2/ закон очень близок к  $t^{0,5}$  и совпадает с ним в пределах ошибки.

Таким образом режим насыщения ЭПКР является чисто диффузионным.

Оценим ошибку при использовании приближенной формулы /12/.

Эмперическая дисперсия

$$S^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (h_k - h_{эк.п.})^2}{n-1}$$

Данные для расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п	$h$ эксп, мм	$h_k$ , мм	$ h_k - h_{эксп} $ , мм
1	0,45	0,44	0,01
2	0,60	0,61	0,01
3	0,75	0,74	0,01
4	0,85	0,845	0,005
5	0,93	0,94	0,01

Таким образом  $S^2 \approx 0,0001 \text{ мм}^2$ . Такая оценка является несмещенной и состоятельной, однако, она лишь ассимптотически  $/n \rightarrow \infty /$  эффективна. При малом числе измерений применяем доверительные оценки для дисперсии  $\sigma$  вида

$$SZ_1 < \sigma < SZ_2$$

Коэффициенты  $Z_1$  и  $Z_2$  находим по таблицам  $Z = Z/P \cdot K$ . [2], в зависимости от числа измерений  $/K = n - 1 /$  и доверительной вероятности  $P$ .

В нашем случае при  $K=4$  и  $P=0,95$

$$Z_1 \approx 0,6; \quad Z_2 \approx 2,9.$$

Таким образом  $SZ_1 = 0,006$  и  $SZ_2 = 0,029$ . Среднее значение  $SZ \approx 0,02$  и, следовательно, с 95% вероятностью рассчитанное по формуле /I2/ значение  $h$  отличается от истинного не более, чем на 0,02 мм.

Аналогично проведенный расчет, показал, что при нитроцементации без ЭПКР зависимость глубины слоя от длительности процесса описывается уравнением

$$h = 0,25 t^{0,70} \quad (I4)$$

Полученный в / I4/ закон показывает, что при обычной нитроцементации в отличие от процесса в ЭПКР наблюдается смешанная кинетика процесса.

Если бы закон изменения / I2/ и /I4/ сохранялся, можно было бы ожидать, что при достаточно длительных процессах толщина слоя при обычном процессе сталей больше, чем в ЭПКР.

Действительно из условия

$$0,44 t^{0,47} = 0,25 t^{0,70}$$

следует, что это произойдет при длительности процесса, большей чем 12 часов.

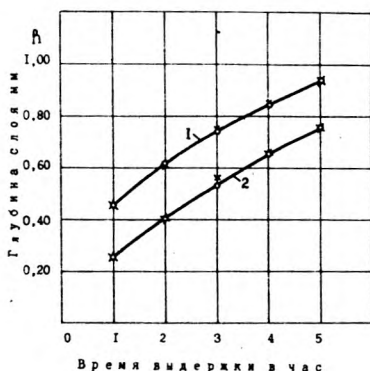
Однако такой вывод был бы необоснованным. Проведенный анализ тенденции изменения временной зависимости глубины слоя при обычной нитроцементации показал, что показатель степени  $m$ , с увеличением длительности процесса уменьшается. Естественно предположить, что это — свидетельство приближения процесса к диффузионной кинетике, при которой в уравнении  $I/m = 0,5$ .

Анализ экспериментальных кривых /рис. I/ показывает, что при нитроцементации в ЭПКР с самого начала процесса контролирует диффузия; переход же углерода и азота на поверхность осуществляется быстро.

При обычной нитроцементации на ранних стадиях процесса кинетика — смешанная, процесс идет в кинетически-диффузионной области. С увеличением времени пути диффузии растут и диффузия становится контролирующим процессом. Следует ожидать, что при достаточной длительности процесса показатель степени у времени  $t$  в уравнении /I4/ станет близким к 0,5 и поэтому кривые зависимости толщин слоев от времени /рис. I/ станут параллельными и не пересекутся.

Таким образом, интенсивность роста нитроцементованного слоя в ЭПКР в 1,5-2 раза выше, чем при обычном процессе. Это ускорение связано с изменением режима процесса на начальной стадии /диффузионный вместо кинетического или смешанного/ и, вероятно, с влиянием на диффузионные характеристики.

Рис. I.



Зависимость глубины нитроцементованного слоя от длительности процесса.

1 — с ионизацией среды ЭПКР;

2 — с без ионизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зрякин Э.И., Горбачев В.Б. Цианирование стали в газовой среде, ионизирующей электрическим полем коронного разряда. Изв. ИСЖИ "Проблемы повышения надежности и долговечности деталей, организации и технологии ремонта машин". Вып. 28, т.3, часть I, Иркутск, 1970.
2. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента, Наука, Л., 1971.