

## Račun fizikalno-kemijskih količin nitridov $Fe_{2-3}N$ za temperaturi 298 in 843 K

### Calculation of the Physical - Chemical Values of Nitrides $Fe_{2-3}N$ at Temperatures 298 and 843 K

Breže Borivoj, TAM - Gospodarska vozila, Maribor

*V literaturi so podane vrednosti osnovnih termodinamskih količin  $\zeta$ -nitrida  $Fe_2N$  in  $\gamma$ -nitrida  $Fe_4N$ , ne pa tudi  $\epsilon$ -nitrida  $Fe_{2-3}N$ .*

*Na osnovi analize faznega diagrama železo-dušik in diagrama odvisnosti reakcijske proste energije  $\Delta GR = RT \ln pN_2$  od temperature za kovinske nitride ter upoštevajoč možnost transformacije ortorombičnega  $\zeta$ -nitrida  $Fe_2N$  v heksagonalni  $\epsilon$ -nitrid  $Fe_{2-3}N$  lahko izračunamo z metodo linearne interpolacije osnovne termodinamične količine tudi za  $\epsilon$ -nitrid  $Fe_{2-3}N$ . Tako smo za  $\epsilon$ -nitride  $Fe_{2,1}N$ ,  $Fe_{2,3}N$  in  $Fe_{2,5}N$  izračunali tvorbene  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  in  $\Delta G$  za standardne pogoje in koeficiente  $a$  in  $b$  molarne toplote  $cp$ . Te vrednosti smo vstavili v izraze za račun reakcijskih  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  in  $\Delta G$  pri temperaturi 843 K kot najpogostejši temperaturi nikotriranja (karbonitriranja). Z regresijsko analizo smo izračunali reakcijske proste energije  $\Delta GR$  za imenovane nitride kot linearne funkcije temperature od 298 do 843 K.*

*S pomočjo analize faznega diagrama železo-dušik smo ugotovili, da zgornja meja snovnega deleža železa v  $\epsilon$ -nitridu  $Fe_{2-3}N$  pri temperaturi okolice ni 3,0, ampak 2,5. Nitrid  $Fe_3N$  obstoja kot homogena faza šele nad 760 K.*

*Ključne besede: osnovne termodinamske količine  $\zeta$ -nitrid  $Fe_2N$ ,  $\epsilon$ -nitrid  $Fe_{2-3}N$ ,  $\gamma$ -nitrid  $Fe_4N$ , tvorbena in reakcijska prosta energija, temperatura 298 in 843 K.*

*In literature it is possible to find the basic thermodynamic values of  $\zeta$ -nitride  $Fe_2N$  and  $\gamma$ -nitride  $Fe_4N$ , but not the values for  $\epsilon$ -nitride  $Fe_{2-3}N$ .*

*By analysing the phase diagram iron-nitrogen and the diagram expressing the dependence of free reaction energies  $\Delta GR = RT \ln pN_2$  on the temperature of metal nitrides and considering the strong possibility of transformation of orthorombic  $\zeta$ -nitride  $Fe_2N$  into hexagonal  $\epsilon$ -nitride  $Fe_{2-3}N$  the basic thermodynamic values also for the  $\epsilon$ -nitride  $Fe_{2-3}N$  can be calculated, simply by using the linear interpolation method. Thus the formative  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  in  $\Delta G$  for standard conditions and the coefficients  $a$  and  $b$  for  $cp$  were calculated for  $\epsilon$ -nitrides  $Fe_{2,1}N$ ,  $Fe_{2,3}N$  and  $Fe_{2,5}N$ . These values were inserted into expressions for calculating  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  in  $\Delta G$  at the temperature 843 K, which is the usual temperature for NITEMPERING<sup>®</sup> or NIKOTRIEREN<sup>®</sup> (germ). By the regression analysis the free reaction energies  $\Delta GR$  for the mentioned nitrides were calculated as the linear functions of temperature from 298 to 843 K.*

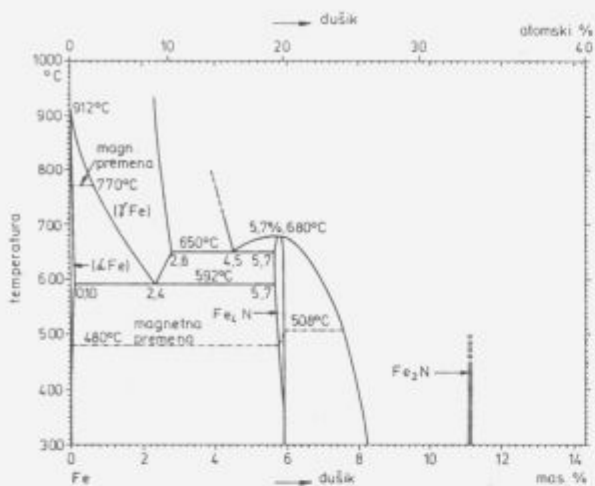
*It has been established from the iron-nitrogen phase diagram that the upper limit of the atomic part of iron in the  $\epsilon$ -nitride  $Fe_{2-3}N$  at the room temperature is not 3.0 but 2.5. The nitride  $Fe_3N$  exists as the homogeneous phase only above 760 K.*

*Key words: basic thermodynamic values of  $\zeta$ -nitride  $Fe_2N$ ,  $\epsilon$ -nitride  $Fe_{2-3}N$ ,  $\gamma$ -nitride  $Fe_4N$ , formation and free reaction energy, temperature 298 and 843 K.*

#### 1. Uvod

Železovi nitridi:  $\zeta$ -nitrid  $Fe_2N$ ,  $\epsilon$ -nitrid  $Fe_{2-3}N$  in  $\gamma$ -nitrid  $Fe_4N$  so že dalj časa kristalografsko natančno določeni<sup>1</sup>. Enako velja tudi za osnovne termodinamske količine  $\zeta$ -nitrida  $Fe_2N$  in  $\gamma$ -nitrida  $Fe_4N$ . S termodinamskega vidika so  $\epsilon$ -ni-

trid  $Fe_{2-3}N$ , ki je tehnološko vsaj toliko pomemben kot  $\gamma$ -nitrid  $Fe_4N$ , raziskovali v znatno manjšem obsegu kot oba ostala nitrida<sup>2,3</sup>. Določili niso (še) niti molske mase  $\epsilon$ -nitrida  $Fe_{2-3}N$ . Pri tem moramo upoštevati, da kinetiko nastajanja in rasti  $\epsilon$ -(karbo) nitridov izredno pogosto raziskujejo in da je o njej dosti znanega<sup>4,5</sup>.



Slika 1. Binarni fazni diagram železo-dušik<sup>6</sup>  
 Figure 1. Binary phase diagram iron-nitrogen<sup>6</sup>

Molsko maso in osnovne termodinamske količine ε-nitrída Fe<sub>2,3</sub>N lahko ugotovimo z razmeroma enostavnimi računi. Kot izhodišče zanje služijo analize faznega diagrama železo-dušik (slika 1)<sup>6</sup> in novejšega diagrama odvisnosti reakcijske proste energije ΔG<sub>R</sub>=RT ln p<sub>N<sub>2</sub></sub> od temperature, v katerega je poleg premice za nastanek γ-nitrída Fe<sub>3</sub>N vrisana tudi premica za nastanek ζ-nitrída Fe<sub>2</sub>N (slika 2)<sup>7</sup>.

## 2. Metodologija računa

### 2.1 Molska masa:

Spodnjo in zgornjo mejo snovnega deleža železa v ε-nitridu Fe<sub>2,3</sub>N dobimo na osnovi analize faznega diagrama železo-dušik<sup>6</sup> na sliki 1.

Za tehnološke procese zanimivo področje obstojnosti ε-nitrída Fe<sub>2,3</sub>N kot homogene faze je v faznem diagramu železo-dušik<sup>6</sup> na sliki 1 zelo široko: pri 573 K (300°C) sega od 8.3 do 11.1% dušika. Mejna vrednost med enofaznim področjem ε-nitrída Fe<sub>2,3</sub>N in dvofaznim področjem nitrinov ε+γ znaša po gornjem diagramu pri 573 K (300°C) 8.3%, kar ustreza snovnemu deležu železa 2.77. Snovnemu deležu železa 3.0 ustreza 7.72% dušika, ki jih vsebuje dvofazna zmes nitrinov ε+γ. To zmes sestavlja pri 573 K od 75 do 80% ε-nitrída Fe<sub>2,3</sub>N. Nitrid Fe<sub>3</sub>N nastopa kot homogena faza šele nad 763 K (490°C).

Zgornja mejna vrednost snovnega deleža železa v ε-nitridu Fe<sub>2,3</sub>N pri 298 K je najverjetneje še nižja od 2.7. Če v diagramu na sliki 1 ekstrapoliramo mejno linijo faznih področij ε+γ in ε s temperature 673 K (400°C) na 298 K (25°C), bo mejna vrednost dušika med navedenima področjima zelo blizu 9% dušika. Ta vrednost ustreza snovnemu deležu železa 2.5.

Mejna vsebnost dušika med enofaznim področjem ε-nitrída in dvofaznim področjem nitrinov ε + ζ leži v gornjem diagramu na sliki 1 pri 11.1%, kar ustreza snovnemu deležu železa 2.03. Ta vrednost snovnega deleža železa je znatno bližja spodnji meji v empirični formuli za ε-nitrid, zato je ne bomo korigirali.

Glede na to, da se lahko eksistenčno področje ε-nitrída pod 573 K (300°C) znatno zoži (snovni delež železa v ε-nitridu pade pod 2.7) bomo v nadaljnjem obravnavali nitride Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N kot faze, ki obstajajo tudi pri 298 K (25°C) kot ena sama strukturna varianta nitrída.

Molske mase ε-nitrinov izračunamo po relaciji:

$$M = 55,85n + 14,008 \quad (1)$$

pri čemer pomeni n – snovni delež železa, koeficienta 55,85 in

14,008 pa molsko maso železa oziroma dušika. Kot snovni delež n vstavljamo vrednosti 2.1, 2.3, in 2.5.

Vrednosti molske mase in vsebnosti dušika v nitrilih ζ, ε in γ so navedene v tabeli 1.

### 2.2 Termodinamske količine ε-nitrinov:

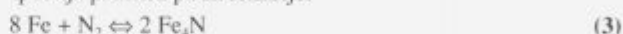
Računi osnovnih termodinamskih količin ε-nitrinov Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N, in Fe<sub>2,5</sub>N temeljijo na osnovi analize odvisnosti RT ln p<sub>N<sub>2</sub></sub> za nastanek ζ-nitrída Fe<sub>2</sub>N in γ-nitrída Fe<sub>3</sub>N od temperature, ki je prikazana v diagramu na sliki 2.

Premici RT ln p<sub>N<sub>2</sub></sub>, ki omejujeta črtkano področje v tem diagramu, sta vzporedni in zelo blizu ena drugi.

Zgornja premica velja za reakcijo:



spodnja premica pa za reakcijo:



Če dokažemo, da sta premici vzporedni, lahko na osnovi aditivnosti molskih količin določimo tudi področje obstojnosti premic za ε-nitride Fe<sub>2,2-3</sub>N v diagramu na sliki 2 kot šop njima vzporednih premic znotraj črtkanega pasu.

Za dokazovanje linearne odvisnosti reakcijske proste energije ΔG<sub>R</sub> bomo uporabili zvezo:

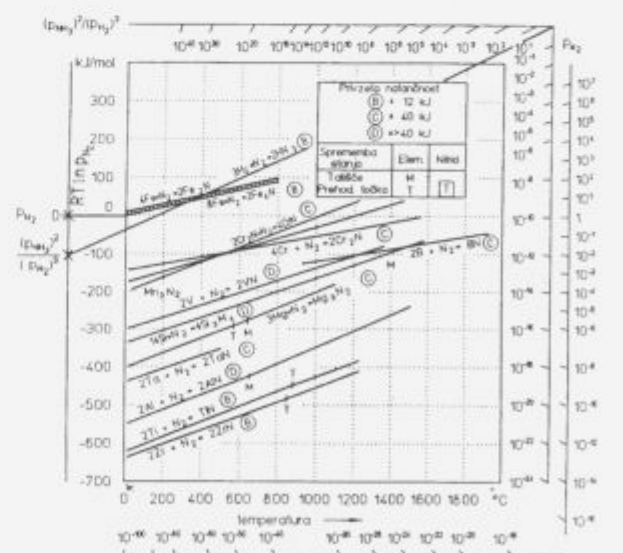
$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (4)$$

pri čemer podajamo ΔH<sub>R</sub> v J, ΔS<sub>R</sub> v JK<sup>-1</sup>, temperaturo T pa v K.

ΔH<sub>R</sub> in ΔS<sub>R</sub> v izrazu (4) dobimo z regresijsko analizo reakcijskih termodinamskih količin ΔH<sub>R</sub>, ΔS<sub>R</sub> in ΔG<sub>R</sub> za nastanek ζ-nitrída Fe<sub>2</sub>N (reakcija 2) in γ-nitrída Fe<sub>3</sub>N (reakcija 3) pri temperaturah 298 K, 373 K, 473 K, 573 K, 673 K, 773 K in 843 K. Za račun reakcijske proste energije ΔG<sub>R</sub> za nastanek nitrinov ζ in γ pri standardnih pogojih in za temperature od 298 do 843 K uporabimo naslednja izraza:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - 298^\circ \Delta S_R^\circ \quad \text{in} \quad (5)$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T^\circ \Delta S_R = \Delta H_R^\circ + \int \Delta C_p dT - T(\Delta S_R^\circ + \int \frac{\Delta C_p}{T} dT) \quad (6)$$



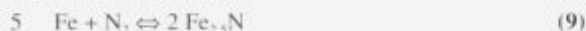
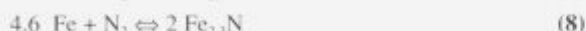
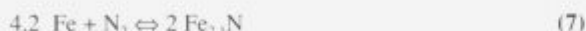
Slika 2. Odvisnost RT ln p<sub>N<sub>2</sub></sub> od temperature za nekatere kovinske nitride<sup>7</sup>

Figure 2. Dependence RT ln p<sub>N<sub>2</sub></sub> on temperature for some metallic nitrides<sup>7</sup>

Vzporednost premic lahko najpreprosteje dokažemo z razliko reakcijskih prostih energij ΔG<sub>R</sub> med reakcijama (2) in (3) na temperaturah 298 in 843 K. Izračunana razlika med ΔG<sub>R</sub> pri določeni temperaturi je hkrati merilo za širino pasu med premicama za reakciji (2) in (3).

V primeru, da sta premici za reakcijsko prosto energijo ΔG<sub>R</sub> za nastanek nitridov ζ in γ vzporedni (t.j., razlika njunih prostih reakcijskih energij ΔG<sub>R</sub> je pri 298 K enaka razliki njunih reakcijskih prostih energij ΔG<sub>R</sub> ali pa je še sprejemljiva), bomo po enačbah (5) in (6) izračunali za ε-nitride Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N ΔH<sub>R</sub>, ΔS<sub>R</sub> in ΔG<sub>R</sub>. V ta namen moramo poznati:

\* enačbe reakcij



\* vrednosti tvorbenih ΔH<sup>o</sup><sub>298</sub>, ΔS<sup>o</sup><sub>298</sub>, ΔG<sup>o</sup><sub>298</sub> in koeficienta a in b v izrazu za molarno toploto c<sub>p</sub> za nitride Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N. Če predpostavimo, da velja za navedene termodinamske količine ε-nitridov zakon aditivnosti molskih količin, lahko uporabimo metodo linearne interpolacije. Kot mejne vrednosti smo vzeli termodinamske količine<sup>3</sup> za ζ-nitrid Fe<sub>2</sub>N in γ-nitrid Fe<sub>4</sub>N, ki so podane v tabeli 3. Najprej izračunamo razlike mejnih vrednosti za posamezne termodinamske količine npr. za tvorbeno entalpijo ΔH<sup>o</sup><sub>298</sub>. Nato razlike mejnih vrednosti pomnožimo z interpolacijskim koeficientom, ki ga izračunamo po formuli:

$$X = \frac{\epsilon - 2}{2} \quad (10)$$

pri čemer pomeni ε snovni delež železa v ε-nitridu tj. Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N.

Vrednosti interpolacijskih koeficientov za nitride Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N so podane v tabeli 2. Dobljene produkte prištejemo k termodinamskim količinam za ζ-nitrid Fe<sub>2</sub>N. Rezultate teh računov tj. vrednosti za tvorbeno ΔH<sup>o</sup><sub>298</sub>, ΔS<sup>o</sup><sub>298</sub>, ΔG<sup>o</sup><sub>298</sub> ter koeficienta a in b v izrazu za molarno toploto za nitrid(e) Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N podajamo v tabeli 3.

Izračunane vrednosti reakcijskih ΔH<sub>R</sub>, ΔS<sub>R</sub>, ΔG<sub>R</sub> za en mol ε-nitridov Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N pri temperaturah 298 in 843 K so poleg vrednosti za ζ-nitrid Fe<sub>2</sub>N in γ-nitrid Fe<sub>4</sub>N podane v tabeli 4.

Vrednosti ΔH<sub>R</sub> in ΔS<sub>R</sub> v izrazu (4) za linearno odvisnost reakcijske proste energije ΔG<sub>R</sub> od temperature T so za nastanek 2 molov ζ-nitrida Fe<sub>2</sub>N, 2 molov ε-nitridov Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N podane v tabeli 5.

V tabeli 6 so podane vrednosti za reakcijsko prosto energijo ΔG<sub>R</sub> za nastanek 2 molov zgoraj imenovanih nitridov pri temperaturah 298 in 843 K.

Reakcijska prosta energija ΔG<sub>R</sub> je izračunana na dva načina. V stolpcih z oznako 1 so podane vrednosti, izračunane s pomočjo izrazov (5) in (6), v stolpcih z oznako 2 pa so vrednosti, izračunane s pomočjo izraza (4). V stolpcih z oznako 3 je podana relativna razlika med vrednostmi za posamezen računski postopek glede na vrednost, dobljeno z izrazom (5) in /ali (6).

Vzporedne premice v diagramu na sliki 3 predstavljajo linearno odvisnost reakcijske proste energije ΔG<sub>R</sub> od temperature T (4) za nastanek imenovanih nitridov. Zaradi boljše preglednosti so v diagramu označene samo točke za vrednost reakcijske proste energije ΔG<sub>R</sub> pri temperaturah 298 in 843 K.

### 3. Rezultati računov

nitrid	molska masa (gr)	vsebnost dušika (%)
ζ = Fe <sub>2</sub> N	125,708	11,14
ε = Fe <sub>2,1</sub> N	131,293	10,67
ε = Fe <sub>2,3</sub> N	142,463	9,83
ε = Fe <sub>2,5</sub> N	153,633	9,12
γ = Fe <sub>4</sub> N	237,408	5,90

Tabela 1. Molska masa in vsebnost dušika v nitridih ζ, ε in γ.

nitrid	interpolacijski koeficient X
Fe <sub>2,1</sub> N	0,05
Fe <sub>2,3</sub> N	0,15
Fe <sub>2,5</sub> N	0,25

Tabela 2. Interpolacijski koeficienti X za ε-nitride Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N.

nitrid	ΔH <sup>o</sup> <sub>298</sub>	ΔS <sup>o</sup> <sub>298</sub>	ΔG <sup>o</sup> <sub>298</sub>	a	b
	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
ζ = Fe <sub>2</sub> N	-3,77	101,32	-33,96	62,43	25,50
ε = Fe <sub>2,1</sub> N	-4,12	104,06	-35,13	64,92	25,92
ε = Fe <sub>2,3</sub> N	-4,84	109,55	-37,48	69,92	26,78
ε = Fe <sub>2,5</sub> N	-5,55	115,03	-39,83	75,91	27,63
γ = Fe <sub>4</sub> N	-10,89	156,17	-57,43	112,37	34,16

Tabela 3. Izračunane tvorbeno ΔH<sup>o</sup><sub>298</sub>, ΔS<sup>o</sup><sub>298</sub>, ΔG<sup>o</sup><sub>298</sub> in koeficienta a in b za specifično molarno toploto c<sub>p</sub> za nitride ζ, ε in γ

reakcija	temperatura T [K]					
	298		843		843	
	ΔH <sub>R</sub>	ΔS <sub>R</sub>	ΔG <sub>R</sub>	ΔH <sub>R</sub>	ΔS <sub>R</sub>	ΔG <sub>R</sub>
4Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2</sub> N	-3,77	-48,84	10,79	-4,57	-49,11	26,83
4,2Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,1</sub> N	-4,12	-48,82	10,43	-5,16	-49,42	26,51
4,6Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,3</sub> N	-4,84	-48,75	9,67	-6,35	-50,02	25,82
5Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,5</sub> N	-5,55	-48,69	8,94	-7,52	-50,68	25,18
8Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>4</sub> N	-10,89	-48,34	3,52	-15,26	-55,35	30,40

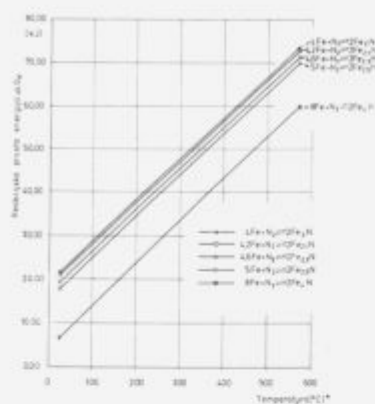
Tabela 4. Reakcijske ΔH<sub>R</sub>, ΔS<sub>R</sub> in ΔG<sub>R</sub> na temperaturah 298 in 843 K za nitride ζ, ε in γ

reakcija	ΔH <sub>R</sub> [J]	ΔS <sub>R</sub> [JK <sup>-1</sup> ]
4Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2</sub> N	-6817	-95,3
4,2Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,1</sub> N	-7656	-95,6
4,6Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,3</sub> N	-9239	-95,7
5Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,5</sub> N	-10822	-96,0
8Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>4</sub> N	-22647	-98,1

Tabela 5. ΔH<sub>R</sub> in ΔS<sub>R</sub> v izrazu (4) za linearno odvisnost ΔG<sub>R</sub> od temperature T v območju od 298 do 843 K za nitride ζ, ε in γ.

reakcija	reakcijsko prosta energija ΔG <sub>R</sub> [kJ] pri temperaturah					
	298		843		570	
	1	2	3	1	2	3
4Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2</sub> N	10,79	10,79	0,05	36,82	36,76	0,17
4,2Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,1</sub> N	10,43	10,42	0,10	36,96	36,47	0,25
4,6Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,3</sub> N	9,67	9,64	0,26	35,82	35,72	0,28
5Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>2,5</sub> N	8,94	8,89	0,53	35,18	35,05	0,36
8Fe+N <sub>2</sub> ⇌2Fe <sub>4</sub> N	3,52	3,29	6,38	30,40	30,03	1,23

Tabela 6. Vrednosti ΔG<sub>R</sub> pri temperaturah 298 in 843 K po računih (5) in (6) in kot linearne funkcije (4) za nitride ζ, ε in γ.



Slika 3. Temperaturna odvisnost reakcijske proste energije  $\Delta G_R$  za nitride  $\zeta$ ,  $\epsilon$  in  $\gamma$

Figure 3. The temperature dependence of reactive free energy  $\Delta G_R$  for iron nitrides  $\zeta$ ,  $\epsilon$  in  $\gamma$

#### 4. Analiza rezultatov in diskusija

Absolutna razlika med reakcijskima prostima energijama  $\Delta G_R$  za reakciji (2) in (3) znaša pri temperaturi 298 K 14,53 kJ<sup>-1</sup>, pri 843 K pa 12,85 kJ<sup>-1</sup>.

\* – izračunamo s pomočjo izraza (5)

\*\* – izračunamo s pomočjo izraza (6)

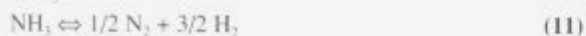
Če bi bili premici vzporedni, bi morali biti razliki proste energije  $\Delta G_R$  med reakcijama (2) in (3) pri temperaturah 298 in 843 K enaki, v našem primeru pa se razlikujeta za razred velikosti 12%, kar je še sprejemljivo. To velja toliko bolj, če primerjamo razred velikosti razlik proste energije  $\Delta G_R$  med reakcijama (2) in (3) pri temperaturah 298 in 843 K z absolutno vrednostjo natančnosti razreda B<sup>7</sup> t. j. 12 kJ. Torej lahko privzamemo, da sta premici za reakcijsko prosto energijo  $\Delta G_R$  za nitrída  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>N med seboj vzporedni, kar pomeni, da bodo njima vzporedne tudi premice za nastanek  $\epsilon$ -nitrinov Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N.

Premice za nastanek nitrinov  $\epsilon$ -nitrinov Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N po reakcijah (7), (8) in (9) so v diagramu na sliki 3 tik pod premico za nastanek  $\zeta$ -nitrída Fe<sub>2</sub>N, kar je v skladu z možnostjo transformacije<sup>8</sup> ortorombičnega  $\zeta$ -nitrída v heksagonalni  $\epsilon$ -nitríd.  $\zeta$ -nitríd preide namreč pri temperaturah nad 500°C v prisotnosti (že) zelo majhne deleža vodika v  $\epsilon$ -nitríd.

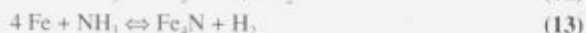
Pozitivne vrednosti  $\Delta G_R$  v tabeli 4. kažejo na to, da z molekularnim dušikom N<sub>2</sub> ni mogoče nitrirati železovih zlitin. Disociacijski tlaki p<sub>N<sub>2</sub></sub> v diagramu na sliki 2 to samo potrjujejo.

S tehnološkega vidika je bolj smiselno raziskovati tiste reakcijske sisteme, pri katerih se sprošča monoatomarni dušik, saj lahko le ta difundira v Fe<sub>2</sub>.

Monoatomarni dušik nastaja pri termični disociaciji amoniaka NH<sub>3</sub>:



Če seštejemo enačbo (2) ozir. (3) ter enačbo (11), dobimo sistem:



V literaturi<sup>7</sup> je za  $\Delta G_R$  podana naslednja temperaturna odvisnost:

za reakcijo (12):

$$\Delta G_R = 49496 - 67T \text{ (kJ/mol)} \quad (14)$$

za reakcijo (13):

$$\Delta G_R = 38519 - 61,5T \text{ (kJ/mol)} \quad (15)$$

Za razliko od reakcij z dušikom je  $\Delta G_R$  pri temperaturi 843 K negativna in znaša za reakcijo (12) -6,98 kJ/mol, za reakcijo (13) pa -13,36 kJ/mol. Absolutna razlika reakcijskih prostih energij  $\Delta G_R$  med izrazoma (14) in (15) znaša za temperaturo 298 K 9,35 kJ/mol, za temperaturo 843 K pa 6,38 kJ/mol. Njuna relativna razlika za temperaturi 298 in 843 K presega 30 oziroma 45%, kar je preveč za dokazovanje vzporednosti. Ker je področje med premicama za odvisnost reakcijske proste energije  $\Delta G_R$  od temperature, definiranimi z izrazoma (14) in (15) še ožje kot pri reakcijah železa Fe<sub>x</sub> z dušikom (2) in (3), je dokaj verjetno, da ležijo tudi v tem primeru premice za odvisnost reakcijske proste energije  $\Delta G_R$  od temperature pri nastajanju  $\epsilon$ -nitrinov Fe<sub>2,1</sub>N, Fe<sub>2,3</sub>N in Fe<sub>2,5</sub>N tesno ena nad drugo ne glede na to ali so vzporedne ali ne.

#### 5. Zaključek

Zelo majhne razlike v velikosti termodinamskih količin med posameznimi modifikacijami železovih nitrinov prav gotovo predstavljajo veliko oviro pri eksperimentih. Zato lahko dobimo širšo, kvantitativno bolj izostreno predstavo o termodinamskih količinah  $\epsilon$ -nitrída (nitrinov) le z računi, ki temeljijo na aditivnosti osnovnih molških termodinamskih količin. Rezultate računov vzamemo kot orientacijske vrednosti, ki pa zaradi zelo ozkega področja odvisnosti reakcijske proste energije  $\Delta G_R$  od temperature, ne morejo bistveno odstopati od dejanskih vrednosti. Torej lahko s precejšno gotovostjo postavimo, da ima  $\epsilon$ -nitríd kot intersticijska spojina prehodne kovine z dušikom s termodinamskega vidika podobne karakteristike kot trdna raztopina. V tem smislu bi bilo treba definirati tudi molško maso in termodinamske količine  $\epsilon$ -nitrída (nitrinov).

#### 6. Literatura

- J. Moore: *Chemical Metallurgy*, Mineral Resources Center, University of Minnesota, Minneapolis, 1963.
- I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewsky: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Berlin, Heidelberg, New York; Stahleisen; Düsseldorf, 1973, 1977, str. 300.
- A. Fernandez Guillermet, H. Du: Thermodynamic Analysis of the Fe-N System Using the Compound-Energy Model with Predictions of the Vibrational Entropy, *Z. Metallkd.* 85 (1994), 3, 154-163.
- M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer: Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens und des Gas- und Salzbadnitrocarburierens, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 47, (1992), 1, 5-13.
- B. Langenhan, H.-J. Spies: Einfluss der Nitrierbedingungen auf Morphologie und Struktur von Verbindungsschichten auf Vergütungsstählen, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 47, (1992), 6, 337-343.
- T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International 1990, 1. del, 2. izdaja, str. 1729.
- F. Neumann: Der Potentialbegriff und seine Aussage im Rahmen thermochemischer Prozesse, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 33 (1978), 4, 192-200.
- B. Prenosil: Gefüge der badnitrierten und in Ammoniakatmosphäre mit Kohlenwasserstoffzusatz hergestellten Schichten, *Härterei-Technische Mitteilungen HTM*, 20 (1965) 1, 41-49.