



UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚE ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Autor

Ing.GHINEA ANDREI MIHAI

Conducător științific:

Prof.Em.Dr.Ing. COJOCARU MIHAI-OVIDIU

București,

2023



UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚE ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND POSIBILITĂȚILE DE CONTROL ȘI
ACCELERARE A PROCESULUI DE NITRURARE GAZOASĂ

*STUDIES AND RESEARCH ON THE POSSIBILITIES OF CONTROL AND
ACCELERATION OF THE GASEOUS NITRIDING PROCESS*

REZUMAT

Autor

Ing.GHINEA ANDREI MIHAI

Conducător științific:

Prof.Em.Dr.Ing. COJOCARU MIHAI-OVIDIU

București,

2023

	Pagina teza	Pagina rez.
CAPITOLUL 1 - STUDIUL DOCUMENTAR		
1.INTRODUCERE	6	7
2.STUDIU DOCUMENTAR PRIVIND PROCESUL DE NITRURARE	9	8
2.1 Evoluția în timp a diagramei Fe-N	15	8
2.2 Mecanismele nitrurării	18	10
2.3 Teorii ale formării straturilor	21	10
2.4 Metode de intensificare a cineticii	22	10
2.4.1 Utilizarea câmpurilor electrostatice și a descărcărilor electrice în gaze	23	
2.4.2 Nitrurarea în vid	24	
2.4.3 Utilizarea presiunilor ridicate	24	
2.4.4 Nitrurarea în strat fluidizat	25	
2.4.5 Realizarea unor succesiuni de procesări anterior nitrurării	27	
2.4.6 Oxinitrurarea	27	
2.5 Medii de nitrurare și implicațiile modificării acestora	28	
2.6 Concluzii rezultate din studiul documentar; direcții de cercetare	30	
CAPITOLUL 2 - PARTEA EXPERIMENTALĂ		
3.METODICA DE LUCRU, MATERIALELE, ECHIPAMENTELE ȘI APARATURA UTILIZATĂ ÎN CERCETARE. METODE DE MODELARE ȘI PRELUCRARE STATISTICĂ		
3.1 Materiale utilizate în cercetare	30	
3.1.1 Geometria probelor	31	
3.2 Aparatura folosită pentru investigarea rezultatelor	31	
3.2.1 Generalități privind instalația de nitrurare	31	
3.2.2 Generalități privind modul în care s-au realizat procesările termochimice anterior nitrurării	33	
3.2.3 Echipamente utilizate pentru evaluarea rezultatelor obținute	34	
3.2.3.1 Analiza structurii materialelor și a straturilor obținute în urma experimentărilor	34	
3.2.3.2 Analiza compoziției chimice elementale	34	
3.2.3.3 Analiza structurii folosind microscopia optică	35	
3.2.3.4 Analiza cu ajutorul microscopiei electronice	36	
3.2.3.5 Difracția de raze X	36	
3.2.3.6 Controlarea durității straturilor obținute prin metoda microdurității	36	
3.3 Metode de anticipare a evoluției unui parametru de interes prin prelucrarea statistică a datelor experimentale obținute prin programare experimentală – metoda experimentului activ	36	
3.4. Alte metode de prelucrare a datelor experimentale	40	
3.4.1 Metoda Kazeev	41	
3.4.2 Metoda Baram	41	
3.4.3 Metoda Popov	42	
4. REZULTATELE CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE.		

INTERPRETĂRI

4.1 Modificarea cineticii creșterii straturilor nitrurate prin intervenții asupra activității mediilor utilizate	43	
4.1.1 Influența gradului de disociere a amoniacului asupra cineticii creșterii stratului nitrurat	43	11
4.1.2 Modificarea activității atmosferei prin diluția amoniacului cu azot	50	14
4.1.3 Predicții privind compoziția fazică a straturilor nitrurate la modificarea activității mediilor utilizate (nitrurare în atmosferă de amoniac nediluat)	62	16
4.2 Modificarea cineticii de creștere a straturilor nitrurate în prezența unor straturi superficiale cu compoziție chimică și fazică diferită de cea a matricii metalice inițiale (cementate cu titan și aluminiu ulterior nitrurării gazoase)	67	18
4.3 Metode semiempirice de estimare a cineticii creșterii straturilor nitrurate	86	26
4.3.1 Metoda Kazeev	87	26
4.3.2 Metoda Baram	88	27
4.3.3 Metoda Popov	90	28

CONCLUZII

C1. CONCLUZII GENERALE	96	
C2. CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ORIGINALE	98	29

BIBLIOGRAFIE

ANEXE

A1. Diseminarea rezultatelor obținute în urma cercetării în cadrul tezei de doctorat	106	30
A2. Diseminarea rezultatelor obținute pe durata studiilor doctorale, dar care nu au legătură cu subiectul tezei	106	
A3. Participări la conferințe pe durata studiilor doctorale	107	
A4. Participări în proiecte de cercetare pe durata studiilor doctorale	107	

Cuvinte cheie: nitrurare, titanizare, predicții privind compoziția fazică, programare experimentală, metoda experimentului – activ, metode semiempirice, diluție cu azot, variația gradului de disociere, potențial de azot.

ABSTRACT

S-au folosit metode de programare experimentală – metoda experimentului activ (metode folosite pentru optimizarea proceselor) în fiecare etapă a cercetărilor. Astfel au fost studiate efectele modificării gradului de disociere și a diluției cu azot a atmosferelor utilizate la nitrurarea gazoasă. S-a demonstrat analitic dar și experimental faptul că la creșterea proporției de azot în amestecul $\text{NH}_3\text{-N}_2$, crește potențialul de azot al atmosferei cu atât mai intens cu cât gradul de disociere a amoniacului este mai redus, implicând prin aceasta o amplificare a cineticii de creștere a straturilor. În același timp, au fost realizate tratamente termochimice de îmbogățire cu titan și aluminiu care ulterior au fost nitrurate în anumite condiții (furnizate de programarea experimentală) urmărindu-se efectul pe care îl are aceasta procesare asupra compoziției și cineticii de creștere a stratului. Au fost realizate predicții privind compoziția fazică a straturilor nitrurate la modificarea activității mediilor utilizate cu ajutorul calculelor termodinamice. Astfel au fost estimate valorile potențialelor de azot aferente limitelor de delimitare ale diferitelor faze din sistemul Fe-N, aflate în echilibru la temperatura de 520 °C.

Etape parcurse în desfășurarea activităților

Studiul documentar privind echilibrul în sistemul Fe-N, al metodelor de control și accelerare a cineticii formării și creșterii

CONCLUZII

Direcții de cercetare

1. Modificarea cineticii creșterii straturilor nitrurate prin intervenții asupra activității mediilor utilizate:

- Grad de disociere a amoniacului,
- Diluție cu azot.

*Predicții privind compoziția fazică a straturilor nitrurate la modificarea activității mediilor utilizate

2. Modificarea cineticii de creștere a straturilor nitrurate în prezența unor straturi superficiale cu compoziție chimică și fazică diferită de cea a matricii metalice inițiale (cementare cu titan și aluminiu anterior nitrurării gazoase)

3. Metode semiempirice de estimare a cineticii creșterii straturilor nitrurate

Metodica de lucru, materialele și aparatura utilizată în cercetare

Cercetări experimentale.
Rezultate.
Interpretări

Concluzii generale ale lucrării

Contribuții personale și originale

Bibliografie

Diseminarea rezultatelor

CAPITOLUL 1

STUDIUL DOCUMENTAR

1.INTRODUCERE

Tratamentele termochimice reprezintă procesări termice realizate în medii cu acțiune chimic controlată. Scopul aplicării tratamentelor termochimice este de modificare a structurii și proprietăților zonelor superficiale ale produselor metalice, prin modificarea compoziției chimice și totodată fizice a acestora [1].

O serie de cercetători au adus contribuții la îmbunătățirea diagramei Fe-N și la înțelegerea proceselor de transformare a acesteia. Dacă Paranjpe și Turkdogan au studiat solubilitatea azotului în ferită, Kester a studiat procesul de îmbătrânire a nitroferitei [8-9]. Turner și Bramley au cercetat domeniul difuziei azotului în austenită, iar Lahtin I.M. a fost primul care a determinat constantele difuziei azotului în diferite faze ale stratului nitrurat [10].

Pentru asigurarea reproductibilității de la o șarjă la alta, trebuie controlată formarea și structura stratului. Rezultatele nitrurării depind de parametrii de proces (temperatură, timp, atmosferă utilizată pentru nitrurare) necesari pentru îndeplinirea specificațiilor și de acuratețea cu care aceștia sunt controlați în timpul procesului [4]. Proprietățile mecanice ale straturilor nitrurate sunt direct legate de microstructura lor și de modul în care s-a desfășurat procesul de difuzie. Dezvoltarea straturilor de compuși în timpul nitrurării gazoase are loc pornind de la formarea soluției solide α_N urmată de nucleerea nitrurii γ' la suprafață și nucleerea fazei ϵ deasupra [16]. Pentru controlul atmosferei de nitrurare, gradul de disociere a amoniacului a fost adoptat ca parametru de control, măsurarea acestuia făcându-se prin titrare [17]. Această metodă de măsurare se face în exteriorul spațiului de lucru, astfel existând posibilitatea erorii umane. În anii 1990 a apărut o nouă metodă de control care se bazează pe potențialul de azot și care măsoară cantitatea de hidrogen din interior, intervenind automat pentru menținerea acesteia la o anumită valoare prestabilită [18].

De-a lungul timpului s-au depus eforturi continue pentru simularea procesului de nitrurare cu gaz, majoritatea lucrărilor fiind realizate pentru simularea procesului de nitrurare a fierului pur.

Obiectivele prezentei lucrări, urmăresc punerea în evidență a anumitor aspecte legate de cinetica straturilor nitrurate și accelerarea proceselor de difuzie, pornind de la varierea compoziției amestecurilor gazoase dar și a parametrilor esențiali: grad de disociere și temperatură. Pentru a observa efectul pe care îl are asupra creșterii straturilor, au fost făcute anumite procesări termochimice anterioare nitrurării.

2.STUDIUL DOCUMENTAR PRIVIND PROCESUL DE NITRURARE

2.1 Evoluția în timp a diagramei Fe-N

Diagrama de echilibru Fe-N (Fig. 2.1, Fig. 2.2, Fig. 2.3) este una din cele mai utilizate diagrame, aceasta fiind remodelată (îmbunătățită) de-a lungul timpului. Primul care a creat diagrama Fe-N a fost Fry, mai târziu Lehrer, Eisenhunt și Kaup au propus și ei diagrame de echilibru păstrând în continuare unele elemente ale lui Fry [19]. Interesul pentru diagrama Fe-N nu a încetat de la descoperirea ei. În 1951 Jack K a modificat diagrama în urma rezultatelor difracției de raze X a nitrurilor de fier pentru temperaturi peste 300 °C, mai apoi demonstrând faptul că se pot forma nitruri și la temperaturi sub aceasta [20]. În anii 1980 datorită studiilor efectuate, diagrama a fost completată cu date referitoare la transformările magnetice din sistem (Fig. 2.2.).

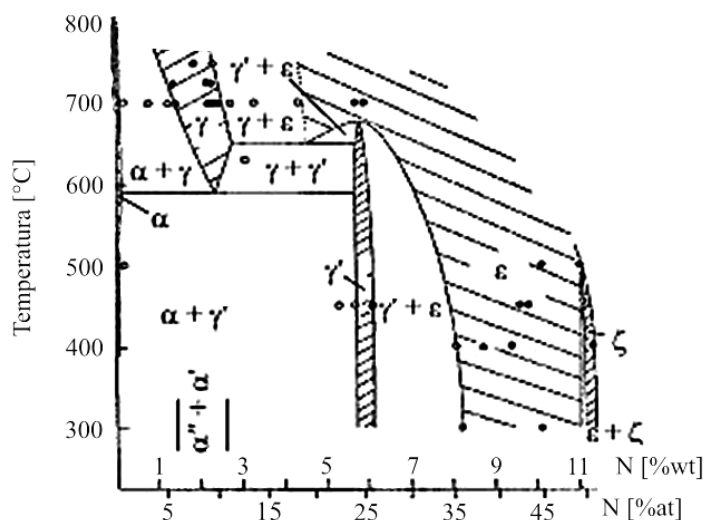


Figura 2.1. Diagrama Fe-N. [21]

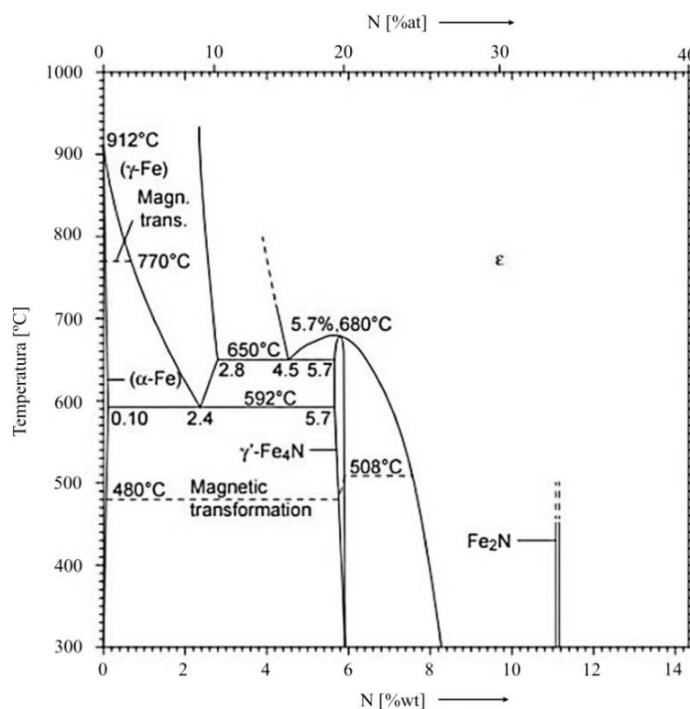


Figura 2.2. Diagrama Fe-N. [25]

Analizând cele două diagrame din Fig. 2.1. și Fig. 2.2. se poate observa modificarea domeniilor fazelor γ' și ζ . Faza γ' în Fig. 2.1. are un domeniu de concentrație larg la temperaturi între 300 °C și 450 °C, apoi se îngustează odată cu creșterea temperaturii până la 680 °C. În Fig. 2.2., domeniul maxim al concentrației fazei γ' se găsește la temperatura de 650 °C, după care aceasta începe să se îngusteze până la temperatura de 350 °C, iar mai apoi devine complet stoichiometrică.

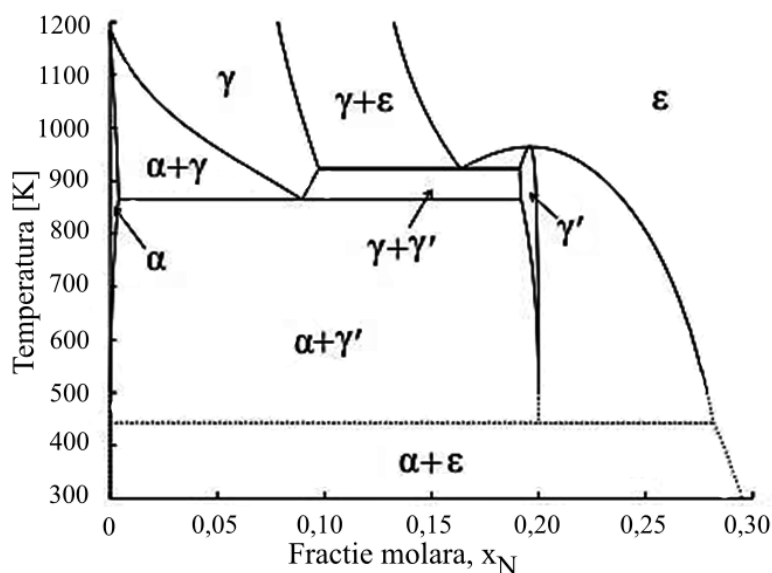


Figura 2.3. Diagrama Fe-N calculată utilizând descrierile termodinamice. [27]

În literatura de specialitate există încă puncte de vedere ușor diferite privind limitele de concentrație în care sunt stabile soluțiile solide care au la bază compuşii γ' și respectiv ϵ , (stoechiometria acestora, respectiv cristalografia acestora). În acest context trebuie evidențiată o particularitate a soluției solide care are la bază compusul chimic definit Fe_4N și anume faptul că aceasta este stabilă într-un interval extrem de redus de concentrații ale azotului (de exemplu, conform diagramei de echilibru termodinamic Fe-N, 5,3÷5,75%N la temperatura de transformare eutectoidă. Literatura de specialitate în domeniu, luând în discuție faza Fe_4N , corectează informația conform căreia atomii de fier sunt distribuiți într-o rețea de tip CFC cu o repartiție ordonată a atomilor de azot în centrele cuburilor elementare $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ [19]. Astfel, conform afirmațiilor lui Kooi, Somers, Mittemeier at.al în general soluțiile solide ale sistemului Fe-N pot fi considerate ca fiind formate din două subrețele îterpătrunse, una fiind aferentă atomilor de fier și cealaltă atomilor de azot. Subrețeaua fierului este considerată ca fiind complet ocupată de atomii acestui metal, iar cea aferentă azotului constituită din interstițiile octaedrice ale rețelei fierului, parțial ocupate de atomii de azot și parțial de vacanțe [19].

Dacă în cazul soluțiilor solide $\alpha\text{-Fe[N]}$ (subrețeaua fierului de tip CVC), sau $\gamma\text{-Fe[N]}$ (subrețeaua fierului de tip CFC), atomii de azot sunt distribuiți mai mult sau mai puțin

aleatoriu în propriile subrețele, în cazul fazei γ' -Fe₄N_{1-x} (subrețeaua fierului de tip CFC), respectiv ϵ -Fe₂N_{1-z} (subrețeaua fierului de tip hexagonal compact) atomii azotului prezintă o distribuție ordonată pe distanțe mari (LONG-Range Order of Nitrogen) în propriile subrețele. În prezența elementelor de aliere parte din atomii fierului din fazele γ' și respectiv ϵ este înlocuită de atomii elementelor de aliere apărând în acest fel nitruri complexe de tipul (Fe,M)₄N; (Fe,M)₃N; (Fe,M)₂N etc. [19].

Concluziile care se desprind din analiza comparativă a celor trei diagrame de echilibru sunt legate de faza Fe₄N- γ' , de limitele de concentrație în care aceasta se regăsește și de stoichiometria acesteia. Aspectul general al diagramei rămâne aproximativ același. Absența fazei Fe₄N- γ' sub 214 °C nu pare justificată deoarece din punct de vedere termodinamic descompunerea acesteia în fier și azot nu este posibilă până la 2900 °C. La 2900 °C $\Delta G = -3,9$ Kcal/mol iar reacția de descompunere poate avea loc.

2.2 Mecanismele nitrurării

Amoniacul (NH₃) este o componentă foarte importantă în realizarea atmosferelor pentru procesele termochimice, reacțiile sale cu alte gaze sau cu suprafața metalelor supuse procesării prezentând un interes foarte mare. Există două mecanisme principale ale nitrurării: mecanismul atomic al adsorbției și mecanismul ionic al adsorbției.

Grabke a stabilit în 1968 [37] și 1976 [33] că în cazul descompunerii amoniacului pe suprafețele care sunt neferoase, pe baza analogiei reacțiilor care apar pe o suprafață de fier, că sunt plauzibile următoarele reacții de descompunere în trepte:



Conform referinței 47, în spațiul de reacție în timpul desfășurării nitrurării gazoase, există condiții ca în zonele adiacente suprafețelor metalice în același timp cu disocierea termocatalitică a amoniacului să se formeze și anioni sau complecși anionici ai acestuia. Acest lucru a fost demonstrat atât teoretic cât și experimental [47].

Reacția de descompunere termocatalitică a amoniacului are nevoie de o cantitate de energie de aproximativ 11,2 eV. În schimb ionizarea moleculei amoniacului cu formarea de anioni eliberează o energie de +2,8 eV, iar cea cu formare de cationi are nevoie de 10,34 eV.



Concluzia reieșită din studiul referinței 47, a fost legată de faptul că la nitrurarea gazoasă în anumite condiții favorabile, pot exista în același timp molecule nedisociate de amoniac, produși de disociere de tip radicali, anioni și cationi.

2.3 Teorii ale formării straturilor

În condiții tehnice nitrurarea fierului și oțelurilor se desfășoară în atmosferă de amoniac parțial disociat, procesele de nitrurare desfășurându-se în sisteme heterogene unde baza reacțiilor o reprezintă procesele de difuzie [50]. Potențialul de azot se poate calcula în funcție de compoziția atmosferei saturate și raportul presiunilor, astfel se poate determina concentrația azotului care o poate asigura în piesa atmosfera respectivă [51].

Din calculele termodinamice se constată că diluarea NH_3 cu N_2 și Ar duce la stabilitatea formării fazelor ϵ și γ' și la lărgirea domeniilor în care acestea se regăsesc. În cazul folosirii ca diluție a H_2 domeniile fazelor ϵ și γ' scad și se mărește domeniul fazei α [50].

Formarea porozității în stratul de compuși poate fi explicată prin diverse mecanisme propuse de-a lungul timpului. Aceasta fiind identificată nu doar în nitrurările fazei ϵ ci și în alte faze Fe-N cum ar fi nitrura γ' [53-55]. Prenosil a fost primul care a presupus faptul că porozitatea este o consecință a apariției azotului molecular N_2 în interiorul stratului [53]. Dezvoltarea porilor necesită desorbția moleculelor de azot. Aceasta nu se va manifesta în fazele Fe-N la temperaturi mai mici de 460°C , ea dezvoltându-se în regiunea cu cel mai mare conținut de azot [50]. În încercarea de a îmbunătăți performanțele straturilor nitrurate, de exemplu performanțele legate de coroziune, au început să se efectueze diverse tratamente ulterioare nitrurării.

2.4 Metode de intensificare a cineticii

Nitrurarea gazoasă este un proces termochimic care poate fi lent și costisitor. Există diverse metode de accelerare a cineticii nitrurării gazoase, printre care pot fi enumerate:

- utilizarea unor amestecuri gazoase specifice, utilizate în nitrurare, ajustate pentru a accelera cinetica procesului. De exemplu, adăugarea de hidrogen în amestecul de azot poate crește viteza de difuzie a atomilor de azot și poate reduce timpul necesar pentru nitrurare.
- aplicarea unor câmpuri magnetice sau electrice, poate crește mobilitatea ionilor de azot și poate accelera procesul de difuzie a acestora în materialul care urmează să fie nitrurat. Această metodă este cunoscută sub numele de nitrurare asistată de câmp magnetic sau electric.

- utilizarea unor temperaturi ridicate, încălzirea materialului la temperaturi mai ridicate decât cele utilizate în mod obișnuit poate accelera difuzia atomilor de azot .
- nitrurarea în strat fluidizat [66].
- oxinitrurarea.
- utilizarea unor presiuni scăzute (vid) [67], sau a presiunilor ridicate [68].

CAPITOLUL 2 - PARTEA EXPERIMENTALĂ

4.1.1 Influența gradului de disociere a amoniacului asupra cineticii creșterii stratului nitrurat

Pentru înțelegerea principalilor parametri care influențează cinetica de creștere a straturilor s-a desfășurat un program necompozițional de ordinul II (Tab. 4.1), în urma căruia au fost analizate straturile obținute pe matricile de FeArmco și oțelul 34CrAlMo5 în anumite condiții stricte de procesare în care s-au variat temperatura și gradul de disociere. Temperatura a variat în domeniul 540 °C – 620 °C iar gradul de disociere al amoniacului a variat în intervalul 45% - 70%. Dimensiunile straturilor corespunzătoare pentru cele două materiale studiate sunt regăsite în Tab. 4.1..

*Tabel 4.1. Matricea programării central compozițional ortogonală de ord.II (k=2)
Condiții concrete de desfășurare a experiențelor și rezultatele obținute [125]*

Nr. Exp	X ₀	Variabile independente(X _i)							Y _{tot} , μm	
		X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₁ '	X ₂ '	Fe-ARMCO	34CrAlMo5
									N	N
Nivel de bază	-	Z ₀ =580	Z ₀ =57,5	-	-	-	-	-	-	-
Interval de variație	-	ΔZ=40	ΔZ=12,5	-	-	-	-	-	-	-
Nivel superior	-	Z ₀ +ΔZ=620	Z ₀ +ΔZ=70	-	-	-	-	-	-	-
Nivel inferior	-	Z ₀ -ΔZ=540	Z ₀ -ΔZ=45	-	-	-	-	-	-	-
1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	484	200
2	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1/3	+1/3	477	160
3	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	1007	302
4	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1/3	+1/3	1224	313
5	+1	+1	0	0	+1	0	+1/3	-2/3	1113	309
6	+1	-1	0	0	+1	0	+1/3	-2/3	479	180
7	+1	0	+1	0	0	+1	-2/3	+1/3	682	172

8	+1	0	-1	0	0	+1	-2/3	+1/3	696	213
9	+1	0	0	0	0	0	-2/3	-2/3	685	201

După verificarea statistică a coeficienților modelului rezultă formele particulare codificate pentru cele două materiale studiate:

Forma particulară a ecuației de regresie pentru FeArmco:

$$Y = \delta_{tot} = 687,7 + 317,3X_1 - 39,6X_2 - 52,5X_1X_2 + 109,6X_1^2 \quad [125] \quad (32)$$

Forma particulară a ecuației de regresie pentru 34CrAlMo5

$$Y = \delta_{tot} = 194,3 + 64X_1 - 15,3X_2 + 7,25X_1X_2 + 50,6X_1^2 \quad [125] \quad (33)$$

În Fig. 4.1. și Fig. 4.2. sunt reprezentate dependențele obținute pentru fierul tehnic pur și oțelul nitr alloy, nitrurat în atmosferă de amoniac disociat la diverse temperaturi și grade de disociere pentru un timp de menținere izotermă de 4 ore. Rezultatele folosite pentru trasarea dependențelor au fost obținute prin calcularea ecuațiilor de regresie.

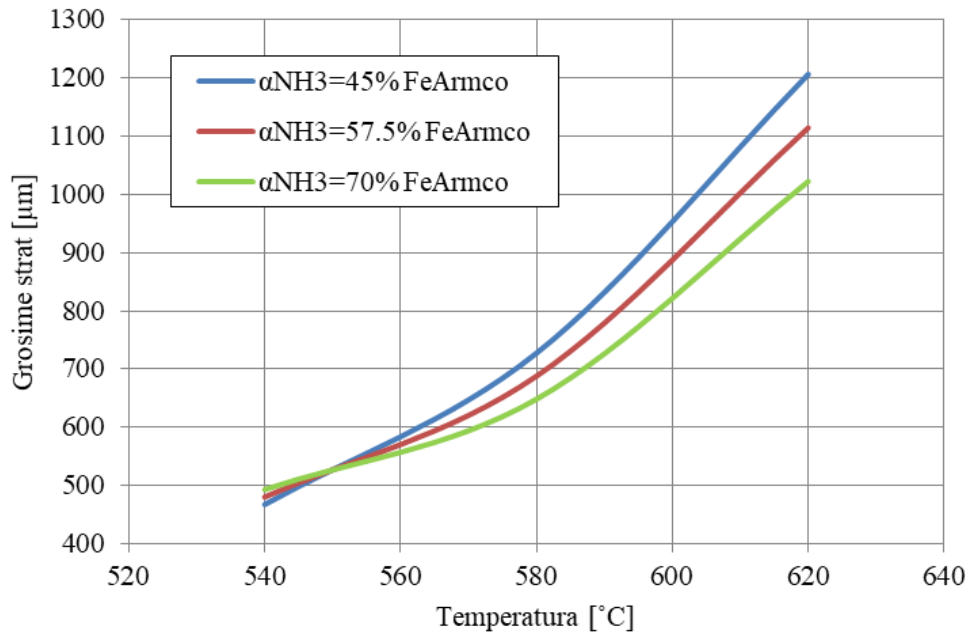


Figura 4.1. Curbe de variație a grosimii stratului în funcție de temperatură și gradul de disociere pentru Fe-Armco, nitrurat în atmosferă de amoniac disociat, timp de menținere 4 ore.

Analizând cele două ecuații de regresie particulare pentru materiale studiate, se observă că o creștere a temperaturii (X_1) influențează dimensiunea lui δ_1 , mult mai intens în cazul FeArmco comparativ cu 34CrAlMo5 (317,5 μm comparativ cu 64 μm). Dimpotrivă, o creștere a gradului de disociere (X_2) în raport cu valoarea de bază aleasă în model, conduce la o scădere a dimensiunii de strat. Variația simultană a celor doi parametri (X_1X_2) în limitele de variație impuse de model în cazul Fe-Armco se constată că determină o ușoară scădere a dimensiunii totale de strat, spre deosebire de cazul oțelului nitr alloy, în cazul căruia se observă o ușoară creștere a dimensiunii de strat. Observând valoarea lui X_1^2 aceasta este mult mai mare în cazul Fe-Armco față de cazul oțelului nitr alloy, apare astfel efectul componente

neliniare, care compensează această diminuare. În ansamblu, variația simultană a acestora este tot pozitivă, benefică în ceea ce privește dimensiunea totală de strat. Tipul de programare adoptat este corect și exprimă cu maximă probabilitate legătura dintre variabilele dependente și cele independente.

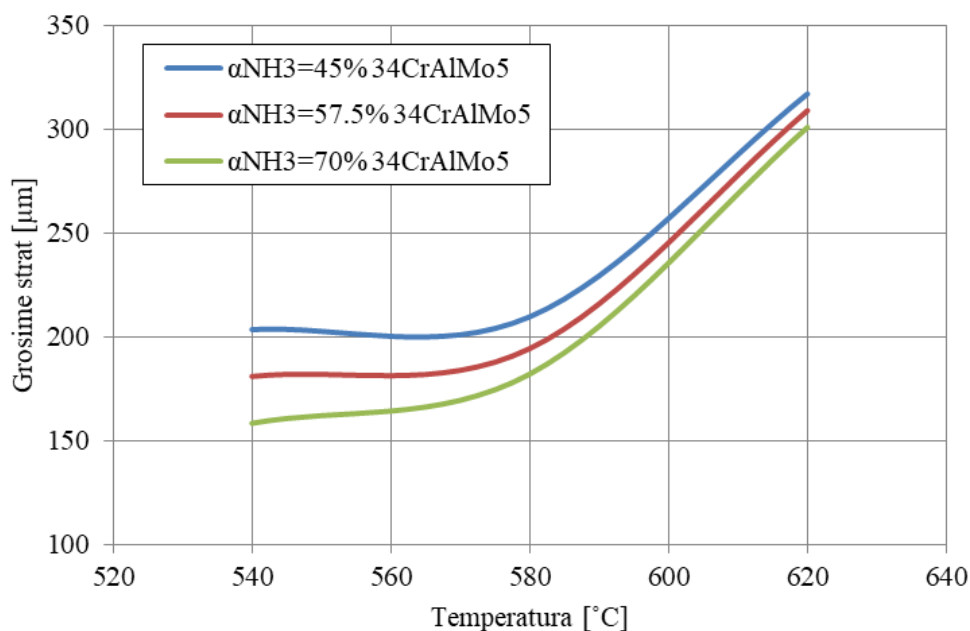


Figura 4.2. Curbe de variație a grosimii stratului funcție de temperatură și gradul de disociere pentru 34CrAlMo5, nitrurat în atmosfera de amoniac disociat, timp de menținere 4 ore.

Cinetica cea mai intensă se înregistrează pentru gradul de disociere de 70%, urmat de 57.5% și ultimul 45%. Cu toate acestea la temperatura de 620 °C și 45% grad de disociere, atât pentru Fe-Armco cât și pentru 34CrAlMo5 s-au obținut cele mai mari valori ale straturilor. Comparând cele două figure (Fig. 4.1. și Fig. 4.2.), observăm importanța gradului de disociere în domeniul temperaturilor 540-580 °C. O importanță mai mare în cinetica de creștere a stratului o are temperatura, viteza de desfășurare a reacțiilor fiind puternic influențată de aceasta. Gradul de disociere nu are un efect puternic asupra cineticii de creștere a straturilor, însă s-a observat faptul ca valoarea de 45% poate fi considerată optimă, creșterea valorii peste aceasta ducând la o diminuare a cineticii de creștere a stratului [125].

4.1.2 Modificarea activității atmosferei prin diluția amoniacului cu azot

Metoda de programare necompozițională de ordin II cu $K=3$ a avut un număr de 15 experimente (Tab. 4.6.).

Pentru punerea în evidență a importanței atmosferei de nitrurare și modul în care aceasta influențează cinetica de creștere a straturilor, dar și compoziția fazică a acestora, atmosfera de nitrurare formată din amoniac disociat a fost diluată cu azot.

Tabel 4.6. Matricea programării necompoziționale de ordin II cu K=3; Corespondența dintre valorile naturale cele codificate ale parametrilor independenți; Condițiile de desfășurare a experiențelor; Rezultatele obținute. [106]

Factori	Temperatura procesului, °C		Grad de disociere a amoniacului,%		Proporția azotului in amestec,%		Dimensiune totală a stratului nitrurat, Y,μm	
	Unități naturale °C,Z ₁	Valori codificate X ₁	Unități naturale °C, Z ₂	Valori codificate X ₂	Unități naturale, °C,Z ₃	Valori codificate X ₃	Fe-ARMCO	34CrAlMo5
Nivel de bază	Z ₀ =580	0	Z ₀ =45	0	Z ₀ =30	0	-	-
Interval de variație	ΔZ=40	-	ΔZ=25	-	ΔZ=30	-	-	-
Nivel superior	Z ₀ +ΔZ=620	+1	Z ₀ +ΔZ=70	+1	Z ₀ +ΔZ=60	+1	-	-
Nivel inferior	Z ₀ -ΔZ=540	-1	Z ₀ -ΔZ=20	-1	Z ₀ -ΔZ=0	-1	-	-
Exp.1	620	+1	70	+1	30	0	991,9	253,3
Exp.2	620	+1	20	-1	30	0	954,7	238,04
Exp.3	540	-1	70	+1	30	0	561,4	191,12
Exp.4	540	-1	20	-1	30	0	573,6	170,76
Exp.5	620	+1	45	0	60	+1	1026,3	280,1
Exp.6	620	+1	45	0	0	-1	1224	313
Exp.7	540	-1	45	0	60	+1	670,9	166,34
Exp.8	540	-1	45	0	0	-1	479	180
Exp.9	580	0	70	+1	60	+1	790,2	138,86
Exp.10	580	0	70	+1	0	-1	682	172
Exp.11	580	0	20	-1	60	+1	799,9	176,93
Exp.12	580	0	20	-1	0	-1	696	213
Exp.13	580	0	45	0	30	0	768,9	175,53
Exp.14	580	0	45	0	30	0	720	190
Exp.15	580	0	45	0	30	0	813	167

După verificarea statistică a coeficienților modelului rezultă formele particulare codificate pentru cele două materiale studiate:

Ecuția de regresie pentru Fe-Armco:

$$Y = \delta_{tot} = 767,3 + 226,5X_1 - 97,4X_1X_3 + 92,8X_1^2 - 85,8X_3^2 \quad [106] \quad (35)$$

Ecuția de regresie pentru 34CrAlMo5:

$$Y = \delta_{tot} = 177,5 + 47,02X_1 - 14,47X_3 + 47,75X_1^2 \quad [106] \quad (36)$$

Analizând ecuațiile de regresie particulare pentru materialele studiate, se observă din nou că o creștere a temperaturii (X_1) influențează foarte mult dimensiunea stratului, în sensul creșterii acestuia, mult mai intens în cazul Fe-Armco comparativ cu 34CrAlMo5 (226,5 μm comparativ cu 47,02 μm). În cazul lui FeArmco, gradul de disociere a amoniacului ca factor singular nu are influență semnificativă statistic. În intervalul de variație ales, în cazul diluției cu azot, variația gradului de disociere nu influențează semnificativ statistic dimensiunea de strat.

Prin prelucrarea ecuațiilor de regresie particulare pentru Fe-Armco se pot obține informații referitoare la influența parametrilor tehnologici (Fig. 4.5.).

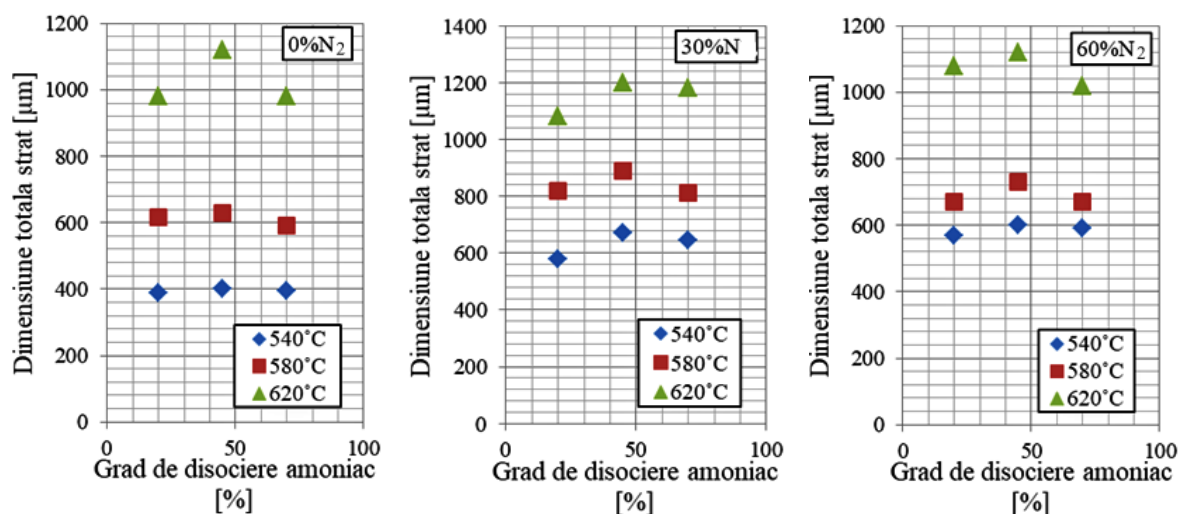


Figura 4.5. Influența parametrilor tehnologici pentru nitrurarea gazoasă: temperatura, gradul de disociere și gradul de diluție cu azot al mediului, asupra dimensiunii totale a stratului nitrurat. (Material: Fe-Armco; timp de menținere tehnologică la nitrurare - 4 ore)

Cercetările experimentale scot în evidență faptul că o diluție de 30% cu N₂ a atmosferei de NH₃ disociat asigură o intensificare a cineticii globale a stratului la valori ale gradului de disociere în jur de 45%. Diluția cu 60% N₂ a atmosferei prezintă și ea o intensificare a cineticii în comparație cu atmosfera simplă formată doar din NH₃ disociat. Diluția atmosferei cu 60% azot prezintă valori mai scăzute în comparație cu o diluția atmosferei de 30%.

Prelucrând ecuațiile de regresie particulare pentru oțelul nitralloy, se obțin informații referitoare la influența parametrilor tehnologici (Fig. 4.6.).

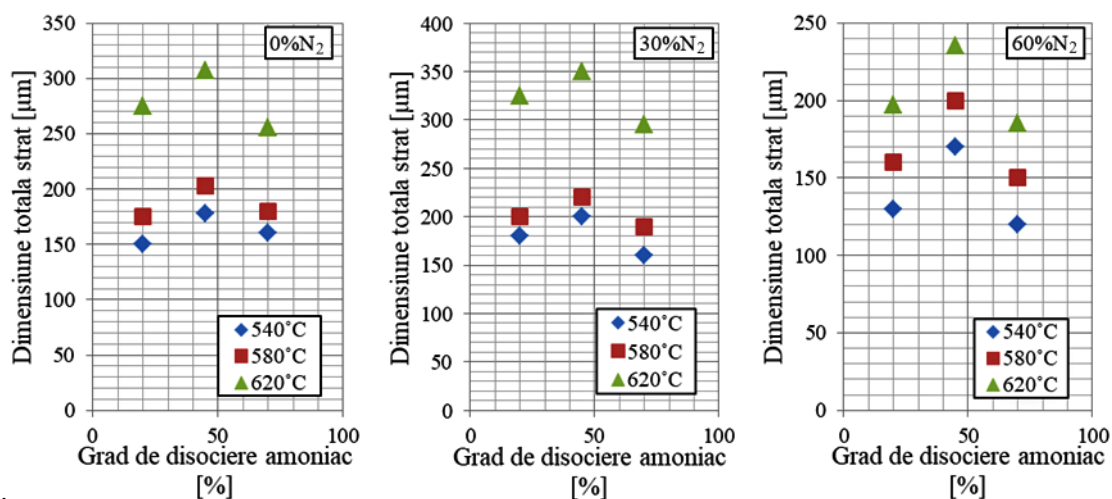


Figura 4.6. Influența parametrilor tehnologici pentru nitrurarea gazoasă: temperatura, gradul de disociere a amoniacului și gradul de diluție cu azot al mediului, asupra dimensiunii totale a stratului nitrurat. (Material: oțel aliat 34CrAlMo5; timp de menținere tehnologică la nitrurare-4 ore)

Analitic a fost demonstrat și experimental confirmat faptul ca gradul de disociere a

amoniacului din amestecul gazos amoniac-azot, alături de gradul de diluție cu azot a mediului, influențează semnificativ potențialul de azot al amestecului gazos folosit pentru nitrurare și implicit deci concentrația azotului în echilibru la interfața mediu-produs metalic procesat termochimic. Odată cu creșterea proporției de azot în amestecul $\text{NH}_3\text{-N}_2$ (în limitele modelului matematic adoptat) crește și potențialul de azot al atmosferei cu atât mai intens cu cât gradul de disociere al amoniacului este mai redus (spre limita inferioară a modelului adoptat) implicând prin aceasta o amplificare a cineticii de creștere a stratului nitrurat.

Avantajele diluției cu azot sunt legate nu numai de accelerarea cineticii de creștere a straturilor dar și de reducerea considerabilă a fragilității zonei superficiale a straturilor formate.

4.1.3 Predicții privind compoziția fazică a straturilor nitrurate la modificarea activității mediilor utilizate (nitrurare în atmosferă de amoniac nediluat)

În vederea controlului compoziției fazice a stratului nitrurat este necesară determinarea corelației dintre potențialul de azot al atmosferei utilizate (amoniac nediluat) și gradul de disociere a acestuia la temperatura de procesare. Atingerea acestui deziderat este posibilă prin corelarea riguroasă a informațiilor obținute din explicitarea dependenței dintre gradul de disociere al amoniacului α_{NH_3} , potențialul de azot al atmosferei π_{N} și suprapresiunea din spațiul de lucru al agregatului termic ($p=1,012$ atm), respectiv limitele de demarcație ale domeniilor $\alpha_{\text{N}} \leftrightarrow \gamma'$ și $\gamma' \leftrightarrow \varepsilon$. Acest lucru poate fi determinat cu ajutorul următoarei ecuații:

$$\pi_{\text{N}} = \frac{(1-\alpha)(1+\alpha)^{0,5}}{(1,5\alpha)^{1,5}} \cdot p_t^{-0,5} \quad (129) \quad (38)$$

unde:

π_{N} - este potențialul de azot;

P_t - este presiunea din spațiul de lucru.

$$\lg \pi_{\text{N}}^{\alpha \leftrightarrow \gamma'} = \frac{1120}{T} - 2,1 \quad [129] \quad (39)$$

$$\lg \pi_{\text{N}}^{\gamma' \leftrightarrow \varepsilon} = \frac{1900}{T} - 2,3 \quad [129] \quad (40)$$

Variația gradului de disociere pentru o atmosferă formată din amoniac nediluat, în intervalul $\alpha_{\text{NH}_3}=10 - 90\%$, la temperatura de 520 °C, determină o modificare a potențialului de azot de la $16,17 \text{ atm}^{-0,5}$ la $0,087 \text{ atm}^{-0,5}$, conform Fig. 4.11. [130].

Astfel, în cazul în care se dorește obținerea unui strat care să fie compus în exclusivitate din nitroferită, la 520 °C, gradul de disociere a amoniacului trebuie să fie de 80% , asigurându-se astfel un potențial de azot al mediului de maxim $0,2029$ și deci o concentrație maximă a azotului în suprafața soluției solide de $0,07227$ %

În cazul în care se dorește ca stratul nitrurat să aibă o zonă de fază $\gamma'' > \alpha_{\text{N}} > \alpha$, potențialul de azot trebuie modificat în acord cu cerința, aspect posibil prin varierea gradului de disociere a

amoniacului. Astfel, așa cum a fost demonstrat anterior, la 520 °C atingerea acestui deziderat este posibil prin asigurarea unui grad de disociere de 60% și deci un potențial de azot de 0,59atm.^{-0,5}.

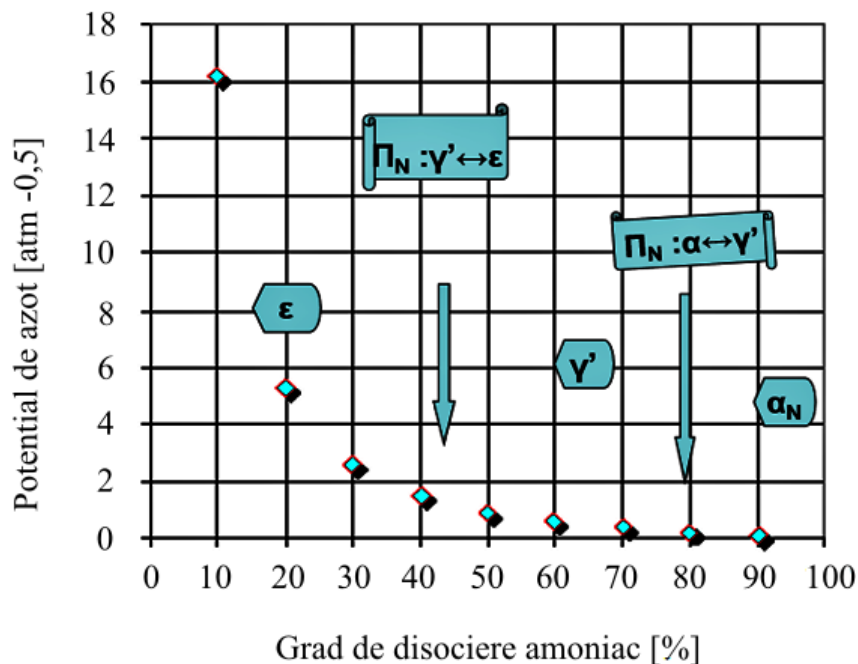


Figura 4.11. Variația potențialului de azot în funcție de gradul de disociere al amoniacului la temperatura de 520 °C, pentru o matrice nealiată – fier tehnic pur. [130]

În cazul în care se dorește obținerea unei zone de soluții solide care să aibe baza compusul Fe₂₋₃N, deci a unei succesiuni de faze în strat ε > γ' > α_N > α, gradul de disociere al amoniacului trebuie să fie de maxim 30% la temperatura de 520 °C pentru a asigura un potențial de azot de minim 2,628 necesar stabilizării acestei faze la suprafață.

Din analiza comparativă a evoluției în timp a dimensiunii celor trei faze componente ale stratului nitrurat (Fig. 4.16), se observă că cinetica de creștere a fazei gama prim este cea mai

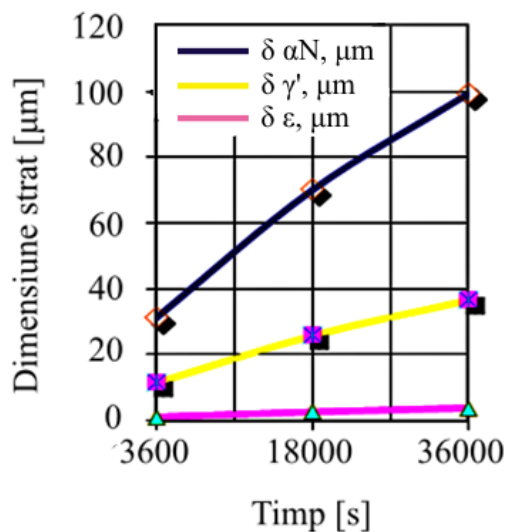


Figura 4.16. Analiza comparativă a cineticilor de creștere a componentelor structurale ale stratului nitrurat în timp la temperatură – 520 °C, a componentelor structurale ale stratului nitrurat obținut în cazul fierului pur.[130]

lenta, aspect legat de gradul de stoichiometrie ridicat al acestei faze, este urmată de faza epsilon în care variația calculată a concentrației azotului la temperatura în discuție (520 °C) este între limitele 7,739 și 7,905%, urmată de nitroferită.

4.2 Modificarea cineticii de creștere a straturilor nitrurate în prezența unor straturi superficiale cu compoziție chimică și fazică diferită de cea a matricii metalice inițiale (cementate cu titan și aluminiu ulterior nitrurării gazoase)

Pentru observarea efectelor cineticii de creștere a straturilor nitrurate în prezența unor straturi superficiale, s-a adoptat un tratament termochimic de îmbogățire a materialelor utilizate (Fe-Armco și 34CrAlMo5) cu Ti și Al anterior nitrurării.

Straturile obținute în urma procesării termochimice de titanizare pentru FeArmco (Fig. 4.17.-a)) și pentru oțelul 34CrAlMo5 (Fig. 4.17.-b)) pot fi observate mai jos. În ambele cazuri se vede foarte bine delimitată zona îmbogățită în compuși ai titanului și aluminiului.

Realizarea unui program de cercetare experimental central compozițional de ordin II ptr $K=2$, variind temperatura și gradul de disociere, ajută la înțelegerea influenței pe care o are îmbogățirea cu aceste elemente ulterior asupra cineticii nitrurării. În Tab. 4.11. este descris programul experimental adoptat pentru obținerea acestor informații.

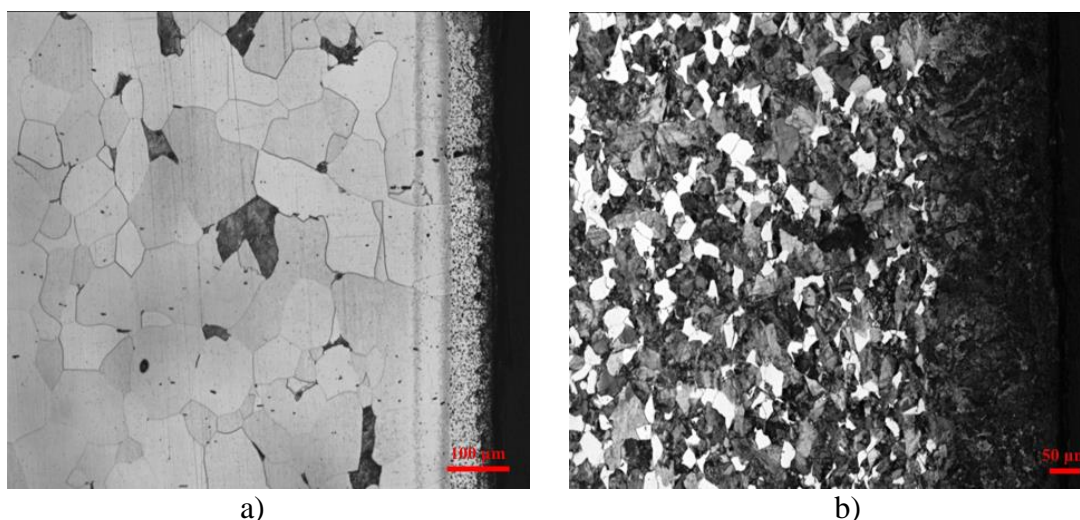


Figura 4.17. Imagini de microscopie optică pentru: a) Fe-Armco și b) oțel marca 34CrAlMo5, după titanizare în mediu solid pulverulent (1050 °C / 2 ore; Atac: Nital 3%). [126]

Tabel 4.11. Matricea programării central compozițional ortogonală de ord. II pentru $K=2$; Condiții concrete de desfășurare a experiențelor; Rezultatele obținute pentru materialele utilizate, supuse titanizării și ulterior nitrurării [125]

Nr. exp	X_0	Variabile independente (X_i)							Y_{tot} , [μm]	
		X_1	X_2	$X_1 X_2$	X_1^2	X_2^2	X_1'	X_2'	FeArmco	34CrAlMo5
									TA+N	TA+N
Nivel de baza	-	$Z_0=580$	$Z_0=57,5$	-	-	-	-	-	-	-

Interval de variație	-	$\Delta Z=40$	$\Delta Z=12,5$	-	-	-	-	-	-	-
Nivel superior	-	$Z_0+\Delta Z=620$	$Z_0+\Delta Z=70$	-	-	-	-	-	-	-
Nivel inferior	-	$Z_0-\Delta Z=540$	$Z_0-\Delta Z=45$	-	-	-	-	-	-	-
1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	383	178
2	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1/3	+1/3	396	146
3	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	954	272
4	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1/3	+1/3	1150	307
5	+1	+1	0	0	+1	0	+1/3	-2/3	1053	291
6	+1	-1	0	0	+1	0	+1/3	-2/3	390	165
7	+1	0	+1	0	0	+1	-2/3	+1/3	587	180
8	+1	0	-1	0	0	+1	-2/3	+1/3	645	190
9	+1	0	0	0	0	0	-2/3	-2/3	613	179

După verificarea statistică a coeficienților modelului rezultă formele particulare codificate pentru cele două materiale studiate:

Forma particulară a ecuației de regresie pentru Fe-Armco TA + N:

$$Y = \delta_{tot} = 615,6 + 331,3X_1 - 40,1X_2 - 52,2X_1X_2 + 106X_1^2 \quad [125] \quad (53)$$

Forma particulară a ecuației de regresie pentru 34CrAlMo5 TA + N:

$$Y = \delta_{tot} = 176,5 + 63,5X_1 - 15,6X_2 + 50,9X_1^2 \quad [125] \quad (54)$$

Analizând ecuațiile particulare de regresie pentru cele două materiale studiate, se observă și în acest caz că o creștere a temperaturii (X_1) influențează dimensiunea lui δ , mult mai intens în cazul Fe-Armco comparativ cu 34CrAlMo5 (615,5 μm comparativ cu 194,3 μm). O creștere a gradului de disociere (X_2) în raport cu valoarea de bază aleasă în model, conduce la o scădere a dimensiunii de strat. Variația simultană a celor doi parametri (X_1X_2) în limitele impuse de model, în cazul Fe-Armco se observă că determină o ușoară scădere a dimensiunii totale de strat, spre deosebire de cazul oțelului 34CrAlMo5 în cazul căruia se observă o ușoară creștere a dimensiunii de strat (-52,2 comparativ cu +7,25). Analizând valoarea lui X_1^2 aceasta este mult mai mare în cazul fierului pur față de oțelul nitralloy, apare astfel efectul componente neliniare, care compensează această diminuare. În ansamblu variația simultană a acestora este tot pozitivă, benefică în ceea ce privește dimensiunea totală de strat.

Tipul de programare adoptat este corect și exprimă cu maximă probabilitate legătura dintre variabilele dependente și cele independente.

Prin prelucrarea ecuațiilor particulare de regresie se pot obține informații referitoare la influența parametrilor tehnologici, astfel cu ajutorul acestora s-au obținut curbele de variație

a gradului de disociere în funcție de temperatură (Fig. 4.18.).

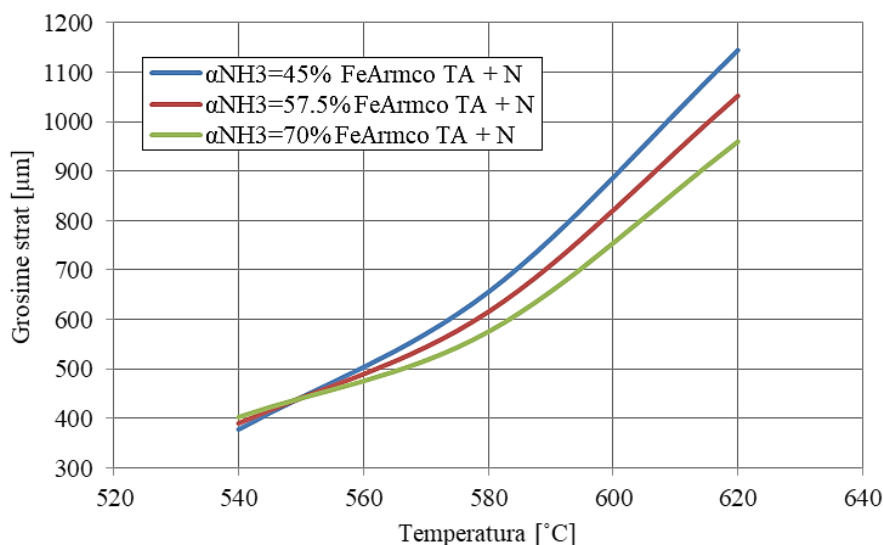


Figura 4.18. Curbe de variație a grosimii stratului funcție de temperatură și gradul de disociere pentru Fe-Armco titanalit la 1050 °C / 2 ore și nitrurat în atmosferă de amoniac disociat la diverse grade de disociere ($\alpha=45\%$, $\alpha=57,5\%$, $\alpha=70\%$) timp de menținere 4 ore.

Din dependențele prezente în Fig. 4.18. și Fig. 4.19., se observă importanța creșterii temperaturii asupra cineticii globale de creștere a straturilor.). Dacă comparăm straturile titanalitate și apoi nitrurate cu cele simplu nitrurate, se poate constata o ușoară diminuare a grosimii totale a straturilor titanalitate și nitrurate. Datorită existenței unei zone bogate în compuși ai titanului și aluminului care formează nitruri în timpul procesului se diminuează cantitatea de azot disponibilă. Creșterea gradului de disociere atât pentru probele de fier tehnic pur titanalit și nitrurat cât și pentru oțelul 34CrAlMo5 titanalit și nitrurat are un efect negativ asupra cineticii globale de formare a straturilor.

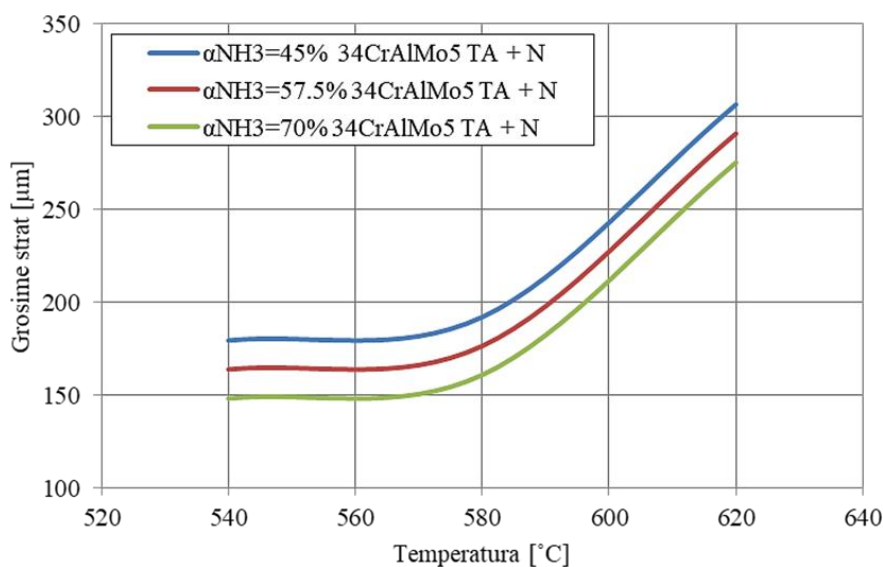


Figura 4.19. Curbe de variație a grosimii stratului funcție de temperatură și gradul de disociere pentru 34CrAlMo5 titanalit la 1050 °C / 2 h și nitrurat în atmosfera de amoniac disociat la diverse grade de disociere ($\alpha=45\%$, $\alpha=57,5\%$, $\alpha=70\%$) timp de menținere 4 h.

Cu ajutorul microscopiei electronice au putut fi caracterizate straturile titanalitate dar și cele titanalitate și apoi nitrurate. Astfel în Fig. 4.24 și Fig. 4.25 se regăsesc structurile straturilor pentru materiale studiate (Fe-Armco și 34CrAlMo5).

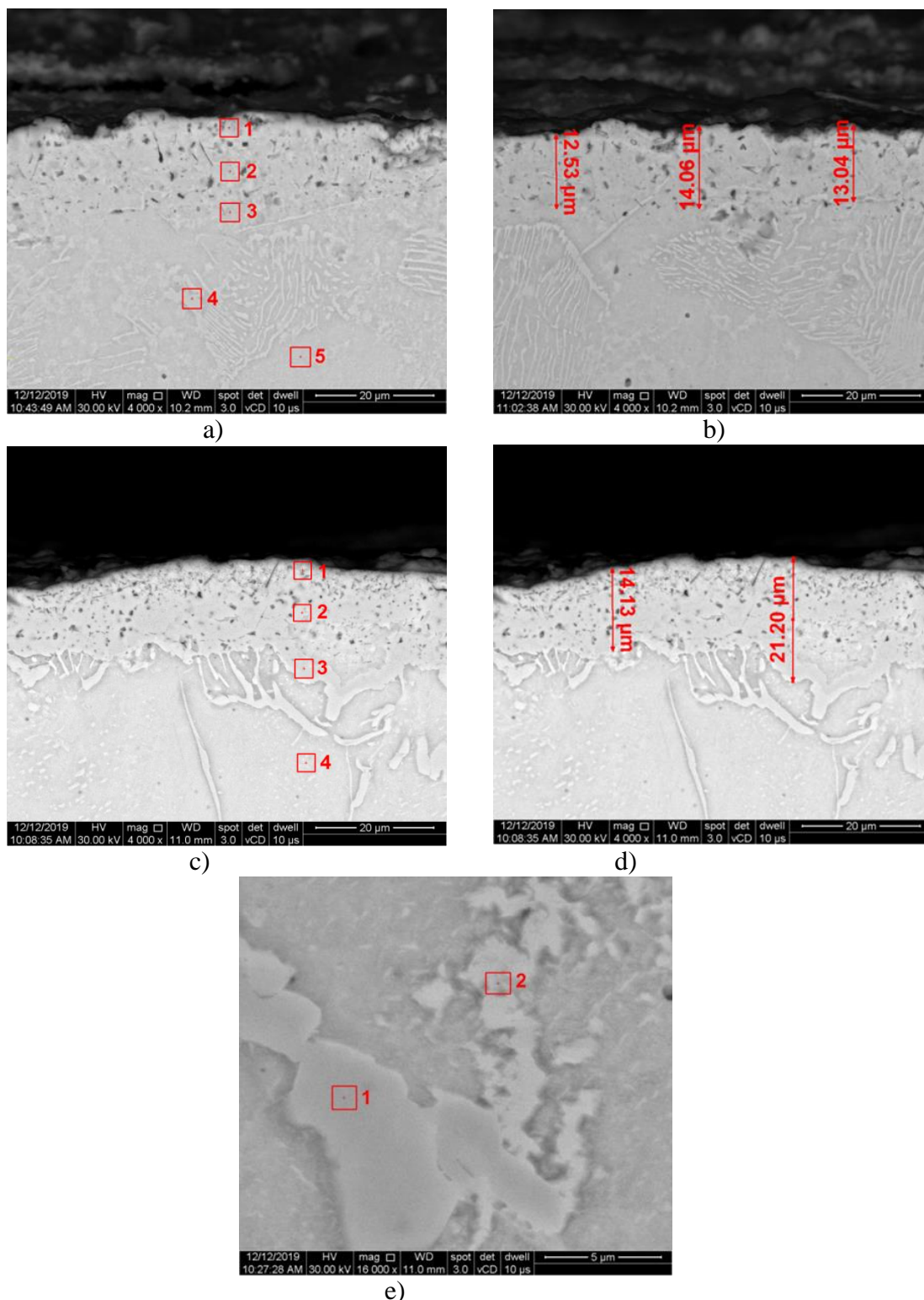


Figura 4.24. Microscopie electronică SEM a) Fe-Armco titanalit la 1050 °C / 2 ore; b) Fe-Armco titanalit la 1050 °C / 2 ore-grosime strat; c) Fe-Armco titanalit și nitrurat la 580 °C / 4 ore cu $\alpha\text{NH}_3=45\%$; d) Fe-Armco titanalit și nitrurat la 580 °C / 4 ore cu $\alpha\text{NH}_3=45\%$ grosime strat; e) Fe-Armco titanalit și nitrurat la 580 °C / 4 ore cu $\alpha\text{NH}_3=45\%$ puncte de analiză din zona de difuzie.

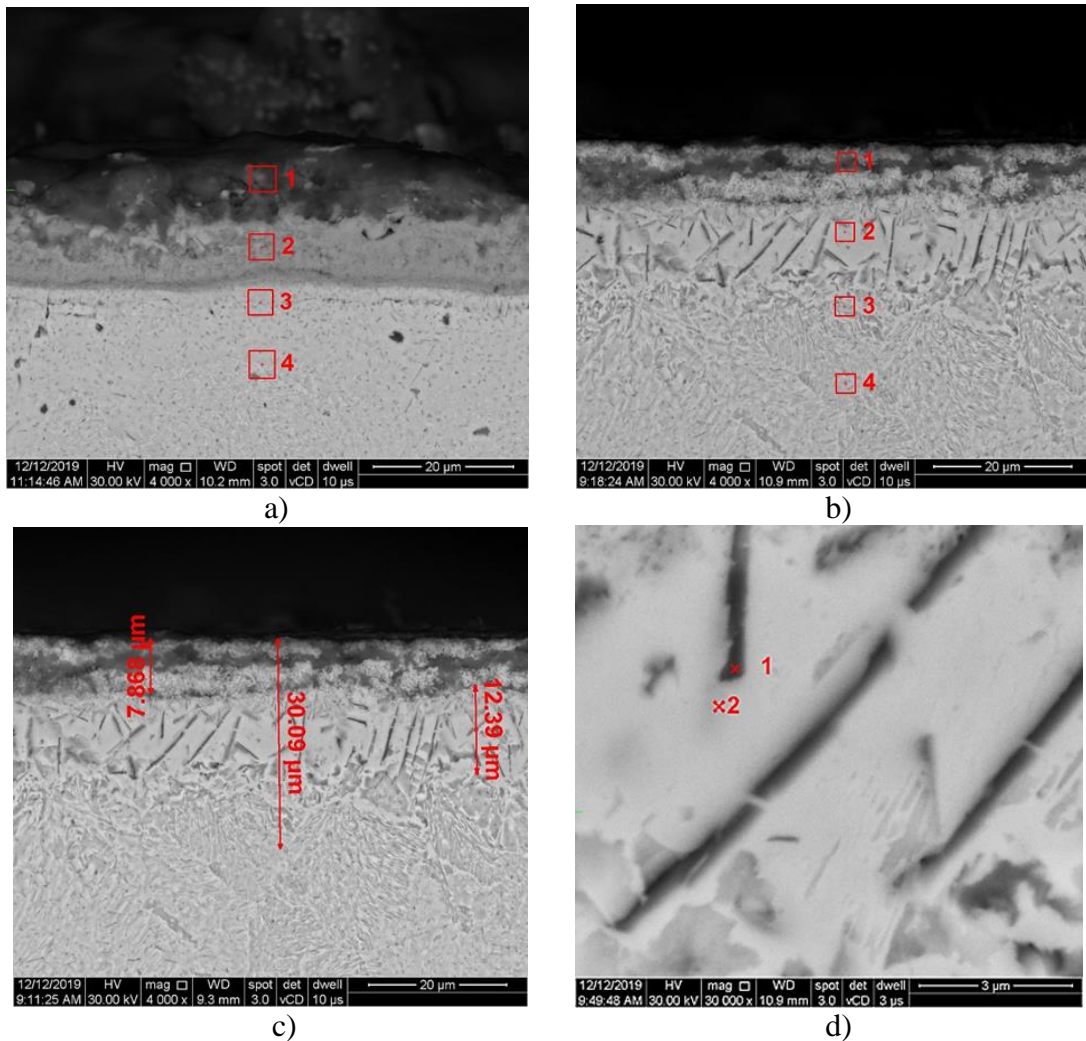


Figura 4.25. Microscopie electronică SEM: a) 34CrAlMo5 titanizat la 1050 °C / 2 ore; b) 34CrAlMo5 titanizat și nitrurat la 580 °C / 4 ore cu $\alpha\text{NH}_3=45\%$; c) 34CrAlMo5 titanizat și nitrurat la 580 °C / 4 ore cu $\alpha\text{NH}_3=45\%$ grosime straturi; d) 34CrAlMo5 titanizat și nitrurat la 580 °C / 4 ore cu $\alpha\text{NH}_3=45\%$ puncte de analiză pentru fazele din strat.

Tabel 4.16. Compoziția chimică elementală a microvolumelor indicate în Fig. 4.24-a) Fe-Armco titanizat la 1050 °C / 2 ore

	C	O	F	Al	Ca	Ti	Fe
Zona 1	4,23	2,03	13,76	4,31	0,82	0,72	74,14
Zona 2	2,41	1,18	10,22	2,23	0,71	0,70	82,54
Zona 3	1,72	1,03	9,75	2,91	0,75	0,64	83,21
Zona 4	2,32	-	-	-	-	-	97,68
Zona 5	2,75	-	-	-	-	-	97,25

Tabel 4.20. Compoziția chimică elementală a microvolumelor indicat în Fig. 4.25.-a) 34MoCrAl5 titanizat la 1050 °C 2 ore

	C	O	F	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Mn
Zona 1	5,14	22,7	9,24	1,22	35,22	0,91	6,92	2,81	0,66	15,18	-
Zona 2	3,73	18,77	9,92	1,18	3,98	0,98	2,61	0,85	0,65	57,33	-
Zona 3	-	10,95	7,49	-	7,5	1,4	0,86	0,81	1,17	69,82	-
Zona 4	-	-	-	-	3,39	1,44	-	-	2,17	90,77	2,24
Z 5	-	-	-	-	2,96	1,42	-	-	2,16	91,47	1,98

Difracțiile de raze X pentru fierul tehnic pur titanizat și nitrurat (Fig. 4.26) au dezvăluit fazele care se formează în straturile obținute. Astfel au fost regăsite nitruri ale fierului, nitruri ale aluminiului, nitruri ale titanului.

Difracția de raze X pe oțelul 34CrAlMo5 (Fig. 4.27) dezvăluie fazele care se formează în straturile titanizate și ulterior nitrurate. Au fost observate nitruri ale aluminiului, titanului, fierului, molibdenului dar și titanide ale fierului (Fe_2Ti). Toți acești compuși sunt prezenți doar în zone superficiale ale straturilor. După cum s-a arătat prin microscopie electronică și microanaliză chimică.

Stratul de compuși ai aluminiului cu titanul format în timpul proceselor termochimice de titanizare nu constituie o barieră în difuzia azotului. În anumite condiții de temperatură și grad de disociere, valoarea straturilor obținute în urma nitrurării acestora este ușor mărită.

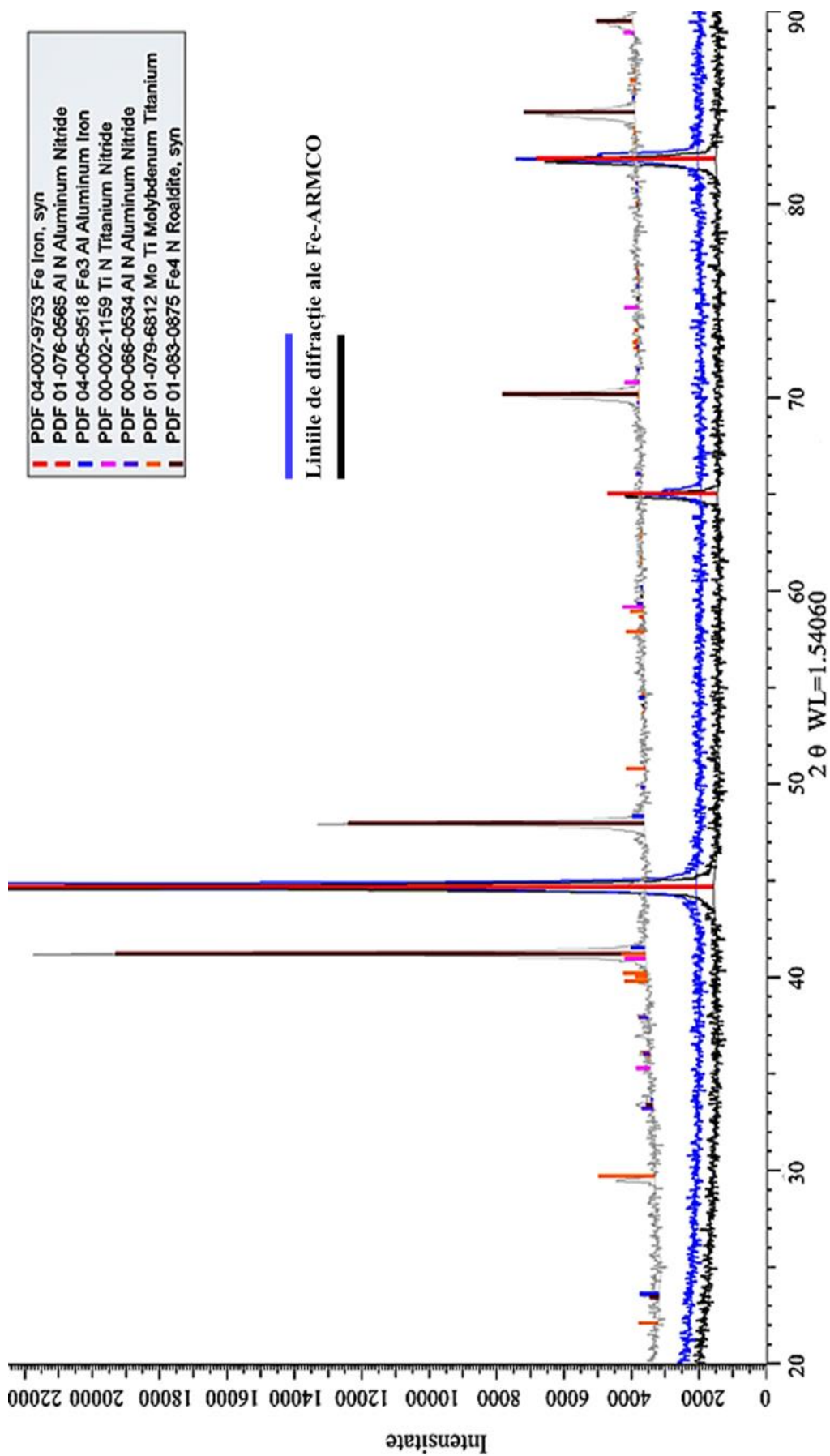


Fig. 4.26. Imagine de difracție de raze X a fierului tehnic pur titanizat în mediu solid pulverulent ($1050^{\circ}\text{C} / 2\text{ore}$) și ulterior nitrurat în amoniac parțial disociaț ($580^{\circ}\text{C} / 4\text{ore}$; $\alpha\text{NH}_3=45\%$). [126]

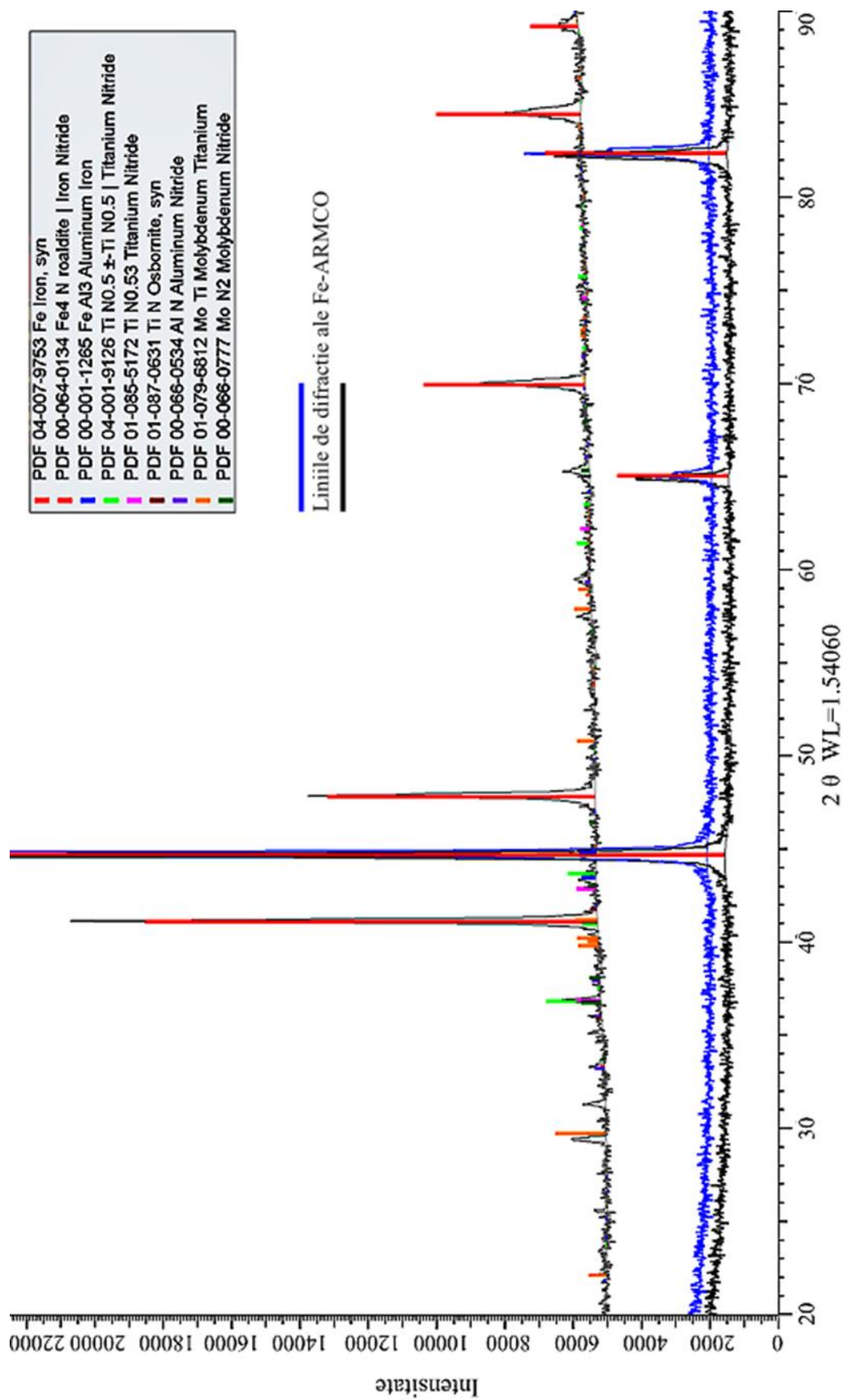


Fig. 4.27. Imagine de difracție de raze X a oțelului 34CrAlMo5 titanizat în mediu solid pulverulent (1050 oC / 2ore) și ulterior nitrurat în amoniac parțial disociaț (580 oC / 4 ore; $\alpha\text{NH}_3=45\%$). [126]

4.3 Metode semiempirice de estimare a cineticii creșterii straturilor nitrurate

Pachetul de rezultate experimentale utilizate în vederea prelucrărilor statistice a fost obținut în condițiile: temperatură (500÷580 °C) și timpul de menținere (4÷12 ore) la un grad de disociere constant $\alpha\text{NH}_3=40\%$.

4.3.1 Metoda Kazeev

Metoda Kazeev, are la bază premisa că în paralel cu difuzia atomică în matricea metalică au loc și alte fenomene de interacțiune. Pornind de la premisa că dependența creșterii statului în timp la o anumită temperatură este de tip parabolic, astfel dimensiunea totală a stratului este $h = \beta \cdot t^m$, rezultă că $\frac{\lg h}{\lg t} \sim m$. Bazat pe datele experimentale vizând nitrurarea fierului tehnic pur s-au trasat dependențele dimensiunii stratului nitrurat în funcție de timp, la diferite temperaturi (Fig. 4.31.).

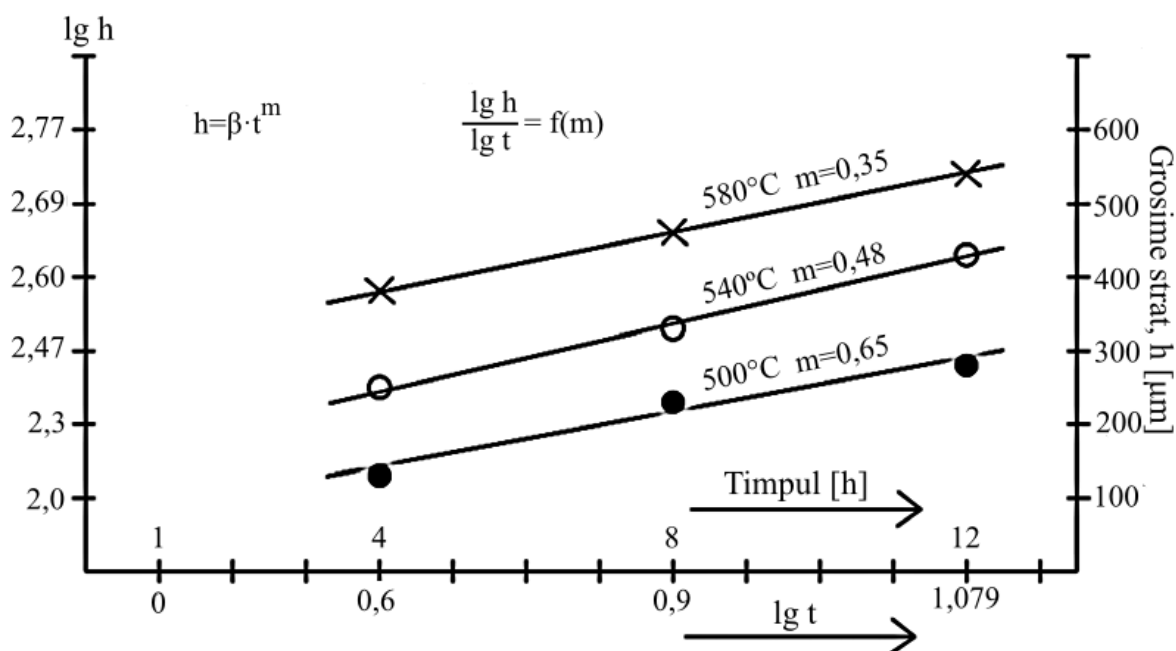


Figura 4.30. Dependenta anamorfozată a ecuației cineticii pentru saturarea prin difuzia azotului a fierului tehnic pur. [136]

Prelucrarea statistică a rezultatelor referitoare la valorile celor doi parametri cinetici, m și β ($\beta = \frac{h}{t^m}$), obținute în urma modificării parametrilor de proces (temperatura și timp), a condus la următoarele expresii ale dependențelor acestora de temperatură (Fig. 4.32):

$$m = 2,518 - 0,00375 \cdot T \quad [136] \quad (58)$$

$$\beta = -1,03 + 0,00216 \cdot T \quad [136] \quad (59)$$

Evoluția în timp a dimensiunii totale a stratului pentru fierul tehnic pur la diferite temperaturi poate fi descrisă cu următoarea relație:

$$h_{[mm]} = (-1,03 + 0,00216 \cdot T) \cdot t^{(2,518 - 0,00375 \cdot T)} \quad [136] \quad (60)$$

Expresia vitezei de formare a stratului a fost și ea calculată pe baza expresiei evoluției

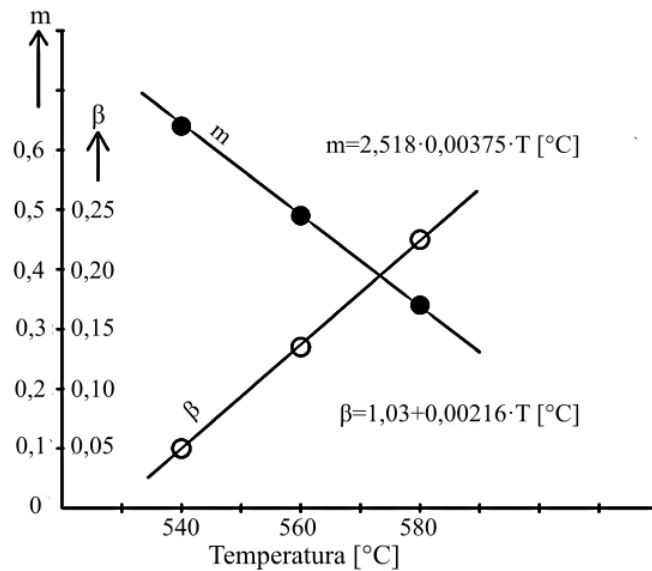


Figura 4.32. Dependenta de temperatură a parametrilor β și m . [137]

dimeniunii totale a stratului în timp:

$$V = (-1,03 + 0,00216 \cdot T) \cdot t^{(1,518 - 0,00375 \cdot T)} \quad [136] \quad (61)$$

4.3.2 Metoda Baram

Metoda Baram, abordează problema cineticii procesărilor termochimice din perspectiva reacțiilor chimice eterogene. Ea face apel la legea acțiunii maselor și a dependenței fenomenologice a modificării în timp a pozițiilor suprafețelor de separare interfazică (ec.65).

$$K^* = \frac{(1-\alpha)V^n}{S_0 \cdot t^{1-\alpha}} \int_{m_0}^m \frac{dm}{[CV - (m - m_0)]^n} \quad [123] \quad (65)$$

Transpunerea în coordonate logaritmice a informațiilor obținute pe cale experimentală, conduc la trasarea unor dependențe care furnizează informații legate de valoarea componentei cinetice (Fig. 4.33.).

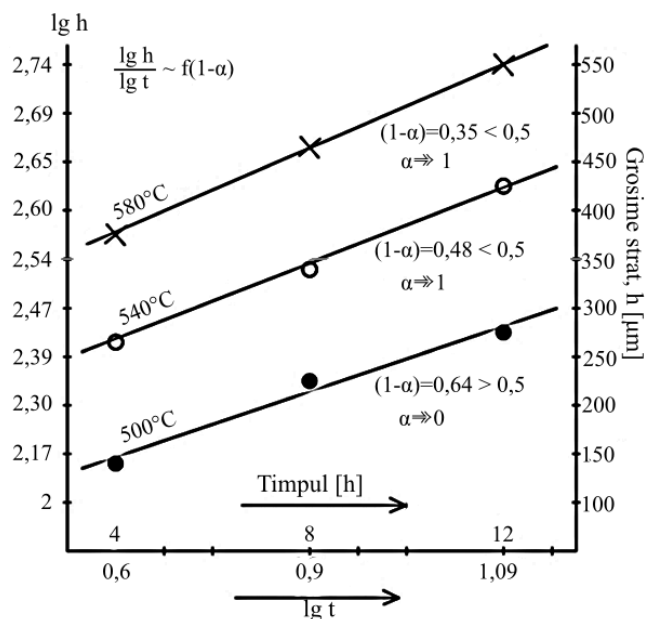


Figura 4.33. Dependenta anamorfozată a ecuației cineticii pentru saturarea prin difuzia azotului in fierului tehnic pur. [136]

Cu ajutorul constantelor de reacție K_0 , se pot calcula valorile dimensiunii totale a stratului nitrurat dar și a vitezei de creștere a acestuia, cu ajutorul relațiilor:

$$h_{calc} = \frac{\overline{K_0}}{1-\alpha} \cdot t^{1-\alpha} \quad [123] \quad (68)$$

$$V = \frac{\overline{K_0}}{1-\alpha} \cdot t^{-\alpha} \quad [123] \quad (69)$$

4.3.3 Metoda Popov

Rezultatele grafice conform metodei Popov, care pornește de la expresiile grafice ale soluțiilor ecuației diferențiale rezolvate analitic și criterial în condiții limită de ordin III sunt reprezentate în Fig. 4.34.. O abordare deosebită în modelul propus de acesta o are cunoașterea momentului în care curbele care descriu evoluția în timp la diferite temperaturi ale dimensiunii stratului, se desprind de abscisă (Fig. 4.34).

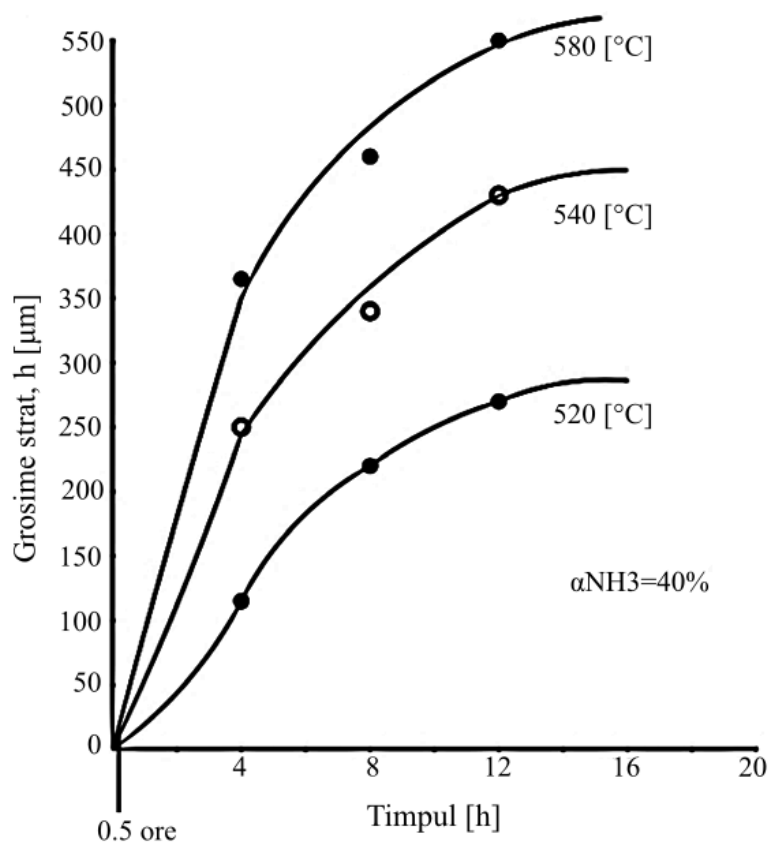


Figura 4.34. Dependența mărimii totale a straturilor nitrurate în cazul fierului tehnic pur de parametrii de nitrurare. După 30 minute, stratul devine observabil metalografic. [136]

Algoritmul folosit pentru rezolvare este următorul:

- Se determină concentrația relativă Θ

$$\Theta = \frac{c_{lim} - c_0}{c_{max} - c_0} \quad [124, 44] \quad (70)$$

- Se calculează criteriul Tihonov

$$Ti_1 = Ti_x \sqrt{\frac{t_1}{t_x}} \quad [124] \quad (71)$$

- Se calculează coeficientul de difuziune D cu ajutorul criteriului Tihonov

$$D = \left(\frac{T_i}{h}\right)^2 \frac{1}{3600 \cdot t_1} [cm^2/s] \quad [124] \quad (72)$$

- Se calculează constanta vitezei de adsorbție K

$$K = h' \cdot D \quad [124] \quad (73)$$

- Se estimează dimensiunea stratului (h) cu ajutorul informațiilor legate de coeficienții de difuziune antecalculați

$$h = a\sqrt{D \cdot t} \quad [124] \quad (74)$$

Comparând rezultatele obținute prin cele trei metode în cazul fierului tehnic pur, nitrurat la diverse temperaturi (500, 540 și 580 °C) în atmosferă de amoniac cu un grad de disociere $\alpha_{NH_3}=40\%$ cu rezultatele obținute experimental, se constată o apropiere foarte mare a acestora, erorile având un procent maxim sub 10% pentru metoda cea mai complexă.

C2. CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ORIGINALE

- S-a conceput o țevă de admisie a amoniacului care este construită sub formă de tor, cu găuri orientate diferit, astfel reușindu-se obținerea unei uniformități a gazului în incintă și în același timp o circulație a acestuia mai bună.
- S-au folosit metode de programare a experimentelor – metoda experimentului activ – în fiecare etapă a cercetărilor experimentale efectuate pe un oțel de îmbunătățire de tip nitralloy – 34CrAlMo5 și-n paralel pe matrici de Fe-Armco; s-a reușit în acest fel să se cuantifice cu ajutorul unor ecuații de regresie următoarele: i) efectele modificării gradului de disociere a amoniacului asupra cineticii creșterii straturilor nitrurate pentru cazul în care nitrurarea reprezintă un tratament termochimic singular sau se aplică ulterior unei alte procesări termochimice și anume titanalitării; ii) efectul combinat al gradului de disociere respectiv al celui de diluție cu azot (în cazul atmosferelor formate din amoniac diluat cu azot) asupra cineticii creșterii straturilor nitrurate.
- S-a propus ca în cazul în care anterior nitrurării se aplică un tratament termochimic de cementare cu titan și aluminiu, ulterior acestuia tratamentul de revenire înaltă de după călirea martensitică volumică (în vederea asigurării unei structuri de îmbunătățire a matricii care urmează a fi nitrurate și-n acest fel asigurarea nivelului de tenacitate dorit) să fie înlocuit cu nitrurarea în sine; se asigură în acest fel pe lângă descompunerea martensitei o scurtare considerabilă a ciclului total de procesare termochimică.
- S-au folosit calcule termodinamice pentru a determina corelația dintre gradul de disociere a amoniacului și potențialul de azot al atmosferei, sau concomitent gradul de

disociere a amoniacului – și gradul de diluție cu azot a atmosferei $\text{NH}_3\text{-N}_2$ pentru a estima modificarea potențialului de azot al atmosferei.

- S-au adaptat metodele semiempirice Kazeev-Baram și Popov necesității de a avea la dispoziție instrumente cu care să poată fi anticipată cinetica de creștere a straturilor nitrurate; s-a ajuns la concluzia că utilizarea unor asemenea metode care reclamă un număr minim de rezultate experimentale conduce la rezultate foarte apropiate de cele experimentale (erori de maxim 8÷10%).

ANEXE

A1. Diseminarea rezultatelor obținute în urma cercetării în cadrul tezei de doctorat

- 1- Mihai Ovidiu Cojocaru, Leontin Nicolae Druga, Andrei Mihai **Ghinea**, Semi-empirical methods for estimation/prediction of metal matrices behavior during thermochemical processing, *Materials Today: Proceedings*, 19, 2019, 979-990, WOS:000496428200011.
- 2- **Andrei Mihai Ghinea**, Mihai Ovidiu Cojocaru, Leontin Nicolae Druga, Effects of nitriding subsequent titanizing of steels, *The Annals of „Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, no.2, 2020, 34-44, <https://doi.org/10.35219/mms.2020.2.07>.
- 3- Cojocaru Mihai Ovidiu, Branzei Mihai, **Ghinea Andrei Mihai**, Cotrut Cosmin, Druga Leontin, Nitriding in ammonia-nitrogen gaseous mixtures, after the simultaneous saturation with Ti and Al, *International Journal of Surface Science and Engineering (Q4)* 2022, WOS:000781378200002.
- 4- **Mihai Andrei Ghinea**, Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei, Leontin Nicolae Druga, Predictions regarding the effects of nitriding applied to steels in the absence or presence of titanizing, *U.P.B. Sci.Bull., Series B (Q4)*, vol 82, 2020, WOS:000610101300028.
- 5- Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei, **Andrei Mihai Ghinea**, Leontin Nicolae Druga, The effects of modifying the activity of nitriding media by diluting ammonia with nitrogen, *Materials (Q2)*, 2021, 14, WOS:000650631700001.
- 6- Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei, Ciuca Sorin, Bogdan Florea, **Andrei Mihai Ghinea**, Florentina Georgiana Calin, Analytical method for estimating nitriding effects, *U.P.B. Sci.Bull., Series B (Q4)*, vol 3, 2023, WOS:001052966300011.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [1] George Vermesan, Elena Vermesan; Nitriding in gas; Editura Sid 48, 1986.
- [3] Steiner, T., Mittemeijer, E.J.; Alloying Element Nitride Development in ferritic Fe-based Materials Upon Nitriding: A review; *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, vol 25, June, 2091-2102, DOI: 10.1007/s 11665-016-2048-x.
- [4] Dhafer Wadee Al-Rekaby, Kostyk V., Kostyk K., Glotka A., Chechel M.; The choice of the optimal temperature and time parameters of gas nitriding of steel; *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, 3/5 (81), June, ISSN 1729-3774.

- [7] Fry A.; Stickstoff in Eissen, Stahl und Sonderstahl Einneues oberflächen hartung svenfahren, Stahl und Eisen, 1923, vol 40, nr4.
- [8] Paranjpe V.G., Morris Cohen, Bever M.B, and Floe C.F.; The iron-Nitrogen System; Transactions Aime, Journal of Metals, 1950, vol.188, pp.261-267.
- [9] Grieveson P., Turkdogan E.T.; Kinetics of Nitrogen Solutions in Alpha and Delta Iron; Metallurgical and Materials Transaction A, 1964, vol 230, pp. 1604-1609.
- [10] Mittemeijer E.J.; Nitriding of binary and ternary iron-based alloys; Woodhead publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2015, No 62.
- [16] Somers M.A.J. and Mittemeijer E.J.; Harterei-Tech, Mitt., 1992, vol47, 5-12.
- [18] Bohmer S., Spies H.I., Berg H.I., Zimdars H.; Oxyhen probes for controlling nitriding and nitrocarburising atmospheres; Surface Engineering, 1994, vol.10, no.2, pp.129-135.
- [19] Kooi Bart J., Somers Marcel A.J., Mittemeijer Eric J.; An evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atomns in γ -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z}; Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, Vol 27 A, April, pp.1063-1071.
- [20] Jack K.H.; Results of further x-ray structural investigation of the iron-carbon and iron-nitrogen systems and of related interstitial alloys; Acta Crystallogr., 1950, 3, 392-393.
- [21] Kardonina N.I., Yurovskikh A.S., and Kolpakov A.S.; Transformation in the Fe-N system; Metal Science and Heat Treatment, 2010, No.52, pp-457-467, translate from Metallovedanie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, no.10, pp-5-15.
- [25] Naim Syla, Fisnik Aliaj, Nazmi Hasi; Study of the compound layer of gas nitride 31CrMoV9 steel; The 4th Global Virtual Conference, May 2016, pp.206-210, doi:10.18638/gv.2016.4.1.776.
- [27] Holger Gohring, Olga Fabrichnaya, Andreas Leineweber, Eric Jan Mittemeijer; Thermodynamics of the Fe-N and Fe-N-C Systems: The Fe-N and Fe-N-C Phase Diagrams Revisited; Metallurgical and Materials Transaction A, 2016, Volume 47A, December, DOI: 10.1007/s11661-016-3771-0.
- [33] Grabke H.J; Conclusion on the mechanism of ammonia-synthesis from the kinetics of nitrogenation and denitrogenation of iron; Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, 1976, Bd.100, S.185-200.
- [37] Grabke H.J.; Reaktionen von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberflache von Eisen; I. Zur Kinetik der Nitrierung von Eisen mit NH₃-H₂-Gemischen und der Denitrierung; Berichte der Bunsengesellschaft, 1968, Bd.72, nr. 4, pp.533-541.
- [41] Slycke, J.T., Mittemeijer, E.J, Somers, M.A.J.; Thermodynamics and kinetics of gas and gas-solid reactions; Thermochemical Surface Engineering of Steels, 2015.
- [44] Hosmani S.S., Schacherl R.E. and Mittemeijer E.J.; Nitrogen absorption by Fe-1.04 at% Cr alloy:uptake of excess nitrogen; Journal of Materials Science, 2008, 43, 8, pp.2618-2624, doi:10.1007/s10853-008-2473-9.
- [47] Cojocar M., Ciuca I., Druga L., Cosmeleata G.; Empirical exposition of the adsorbtions ionic mechanism on gaseous nitriding; Electical processes in engineering and chemistry, original text published in Elektronnaya Obrabotka Materialov, 2008, No5, pp.63-68, ISSN 1068-3755.
- [50] Somers M.A.J.; Cap 8-Development of the compound layer during nitriding and nitrocarburizing of iron and iron-carbon alloys; Thermochemical Surface Engineering of steels, 2015, pp.341-372, doi:10.1533/9780857096524.3.341.
- [51] Ratajski J., Tacikowski J., Somers M.A.J.; Development of compound layer of iron (Carbo)nitrides during nitriding of steel; Surface Engineering, 2003, vol 19, no.4, 285-291, doi:10.1179/026708403225007455.
- [53] Prenosil B.; New Knowledge about the structure of layers carbonitrided in a gas atmosphere of about 600°C; Harterei-Technische Mitteilungen, 1973, vol.28, 157-164, ISSN: 0017-6583.

- [54] Hoffman R., Mittemeijer E.J. and Somers MAJ.; Verbindungsschichtnildung beim nitrieren und nitrocarburieren; Harterei-Technische Mitteilungen, 1996, vol.51/3, 162-169.
- [55] Mittemeijer E.J., Rooijen M.Van, Wierszylowski J., Rozendaal H.C.F. and Colijin P.F.; Tempering of iron-nitrogen martensite; International Journal of Materials Research, 1983, Vol. 74, 473-487.
- [66] Haruman E., Sun Y., Malik H., Sutjipto A.G.E., Mridha S., Widi K.; Low temperature fluidized bed nitriding of austenitic stainless steel; Solid State Phenomena, 2006, Vol.118, pp.125-130.
- [67] Maldzinski L., Przygonski Tomasz, Kreuzaler, D.T.; Controlled nitriding using a Zeroflow process; 70 th Annual Congress, ABM week, Rio de Janeiro, 2015, pp.1941-1946, ISSN 1516-392X
- [68] Marius Holger Wetzal, Tina Trixy Rabending, Martin Friak, Monika Vsianska, Mojmir Sob, Andreai Leineweber; Phase stability on iron nitride Fe₄N at high pressure-pressure dependent evolution of phase equilibria in the Fe-N system; Materials, 2021, vol. 14, 3963, doi:10.3390/ma14143963.
- [106] Mihai Cojocaru, Mihai Branzei, **Andrei Mihai Ghinea**, Leontin Druga; The effects of modifying the activity of nitriding media by diluting ammonia with nitrogen; Materials, 2021, 7; 14(9):2432, PMID:34067157
- [123] Baram I.I., Lahtin Iu.M., Kogan I.D.; Kinetica protessov himico-termiceskoi obrabotki melallov i spavov; Mitom, 2019, nr.2.
- [124] Popov A.A.; Teoreticeskoe osnova himico-termiceskoi obrabotki stali; Sverdlovsk, 1962
- [125] **Mihai Andrei Ghinea**, Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei, Leontin Nicolae Druga; Predictions regarding the effects of nitriding applied to steels in the absence or presence of titanaliting; U.P.B. Sci.Bull., Series B, 2020, vol 82.
- [126] **Andrei Mihai Ghinea**, Mihai Ovidiu Cojocaru, Leontin Nicolae Druga; Effects of nitriding subsequent titanaliting of steels; The Annals of „Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science, 2020, no.2, 34-44.
- [136] Mihai Ovidiu Cojocaru, Leontin Nicolae Druga, **Andrei Mihai Ghinea**; Semi-empirical methods for estimation/prediction of metal matrices behavior during thermochemical processing; Materials Today: Proceedings, 2019; vol.19, pp. 979-990.
- [137] Mittemeijer E.J., Somers M.A.; Kinetics of thermochemical surface treatments; Thermochemical Surface Engineering of Steels, 1-st Edition Woodhead Publishing, sept. 2014