



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

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Autor

Ing. Ion (Irimescu) Mariana

Conducător științific:

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

București,

2023



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

TEZĂ DE DOCTORAT

**SULFONITROCARBURAREA ÎN MEDII SOLIDE PULVERULENTE A
SCULELOR AȘCHIETOARE DIN OȚELURI LEDEBURITICE**

*SULPHO-NITROCARBURIZING THERMOCHEMICAL TREATMENT IN
SOLID POWDERY ENVIRONMENTS APPLIED TO CUTTING TOOLS MADE
FROM LEDEBURITIC STEELS*

REZUMAT

Autor

Ing. Ion (Irimescu) Mariana

Conducător științific:

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

București,

2023

	Pagina teza	Pagina rez.
INTRODUCERE	1	1
PARTEA I: STUDIU DOCUMENTAR	5	2
CAPITOLUL 1: Stadiul actual al cercetărilor în domeniul sculelor aşchietoare	5	2
1.1. Considerații teoretice privind sculele aşchietoare – oțeluri recomandate pentru producția sculelor aşchietoare, solicitări la care sunt supuse și evaluarea performanțelor sculelor aşchietoare în exploatare	5	2
1.1.1. Oțeluri carbon pentru scule	7	
1.1.2. Oțeluri rapide: componente din clasa oțelurilor aliate de scule	8	
1.1.3. Solicitări la care sunt supuse sculele aşchietoare în exploatare și tipuri de uzări frecvente. Evaluarea performanțelor sculelor aşchietoare	12	3
1.2. Particularități ale tratamentelor termice aplicabile sculelor aşchietoare fabricate din oțeluri rapide	14	
CAPITOLUL 2: Tratamente termochimice aplicabile sculelor aşchietoare fabricate din oțeluri rapide	18	6
2.1. Carbonitrurare la temperatură joasă/nitrocarburare	19	
2.1.1. Carbonitrurare la temperatură joasă/nitrocarburare în medii solide pulverulente	20	
2.1.2. Carbonitrurare la temperatură joasă/nitrocarburare în medii lichide	21	
2.1.3. Carbonitrurare la temperatură joasă/nitrocarburare în medii gazoase	22	
2.1.4. Carbonitrurare la temperatură joasă/nitrocarburare în medii plasmatic	24	
2.2. Niturare	24	
2.2.1. Niturare în medii gazoase	25	
2.2.2. Niturare în medii ionice	26	
2.3. Sulfizare	28	
2.3.1. Sulfizare la temperatură joasă	28	
2.4. Sulfonitrocarburare	30	6
2.5. Alte variante de procesare în vederea creșterii performanțelor sculelor aşchietoare	31	
2.5.1. Depunere chimică din fază de vapori (CVD)	31	
2.5.2. Metodă fizică de depunere din fază de vapori (PVD)	31	
CAPITOLUL 3: Concluzii și direcții adecvate în cercetare	32	
PARTEA II: CERCETARE EXPERIMENTALĂ	33	7
CAPITOLUL 4: Metodica de lucru, materialele și aparatura/echipamentele utilizate în cercetare	33	
4.1. Scopul și obiectivele cercetărilor	33	
4.2. Materiale utilizate în cercetările experimentale	34	
4.3. Echipamente și aparatură folosite în cercetările experimentale	35	
4.3.1. Echipamente folosite în tratamentele termice și termochimice	35	
4.3.2. Analiza structurii straturilor superficiale obținute în urma tratamentelor termochimice aplicate	37	
4.4. Programarea experimentală și elemente de prelucrare statistică a rezultatelor obținute	40	
CAPITOLUL 5. Rezultatele cercetărilor experimentale – Interpretări	42	7
5.1. Determinarea comportării la încălzire a carbamidei	42	7
5.2. Cuantificarea cu ajutorul programării experimentale a efectelor variației compoziției mediilor solide pulverulente pe baza de carbamidă și sulf nativ asupra cineticii creșterii straturilor și compoziției fazice a acestora	55	10
5.3. Extinderea rezultatelor obținute anterior pe matrici de oțeluri ledeburitice	65	
5.3.1. Algoritm pentru determinarea regimului optim de procesare termică/termochimică a semifabricatelor/sculelor pentru evitarea deformațiilor	66	

iremediabile respectiv distrugerilor integrității acestora		
5.3.2-(a) Extrapolarea rezultatelor obținute anterior (prin cercetări experimentale efectuate pe matrici de fier tehnic pur – fier ARMCO) pe matrici de oțel înalt aliat de scule HS18-0-1, cu punerea în evidență a efectelor aplicării acestui tip de tratament termochimic acestor tipuri de matrici	74	14
5.3.2-(b) Precizări privind rezultatele aplicării tratamentului termochimic de nitrurare în plasmă plăcuțelor amovibile realizate din oțel înalt aliat de scule HS18-0-1 călit și triplu revenit	85	18
3.5.2-(c) Variante tehnologice de procesare termochimică și efectele acestora asupra performanțelor sculelor așchietoare din oțeluri ledeburitice de tipul HS18-0-1	87	19
CAPITOLUL 6: Concluzii generale ale lucrării. Contribuții personale și originale. Direcții de cercetare în perspectivă	93	21
6.1. Concluzii generale ale lucrării	93	21
6.2. Contribuții personale și originale	95	23
6.3. Direcții de cercetare în perspectivă	96	
CAPITOLUL 7: Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul stagiilor de doctorat	97	23
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	98	24

Cuvinte cheie: sulfonitrocarburare, scule așchietoare, oțeluri rapide, medii solide pulverulente, carbamidă, solicitări prezente în exploatarea sculelor așchietoare, determinarea performanțelor sculelor așchietoare, programare experimentală, metodă de programare necompozițională de ordinul II - experiment activ, cuantificarea efectelor variației compoziției mediilor solide pulverulente, analiza compoziției gazelor rezultate prin combustia foliilor

ABSTRACT

A fost studiat modul în care se comportă carbamida la încălzire și totodată capacitatea acesteia de a furniza carbon și azot în medii solide pulverulente asupra unor matrici din fier tehnic pur în tratamentele termochimice de sulfonitrocarburare, fără a genera componente toxice sau dacă apar sunt în cantități foarte reduse. S-a demonstrat experimental faptul că până la temperatura 750°C crește capacitatea acesteia de a furniza azot în detrimentul carbonului iar la temperaturi mai mari până la T=950°C cele două rapoarte se inversează. A fost folosită metoda de programare necompozițională de ordinul II - experiment activ în vederea cuantificării efectelor variației compoziției fazice a mediilor solide pulverulente utilizate pentru sulfonitrocarburare. Condițiile rezultate ca fiind optime determinate în cadrul cercetărilor experimentale efectuate anterior au fost extrapolate pe matrici din oțeluri rapide de tipul HS18-0-1. Pe toată durata cercetărilor experimentale au fost sulfonitrocarburate în medii solide pulverulente folii din fier tehnic pur care în urma analizării gazelor rezultate prin combustie au condus la completarea și validarea rezultatelor obținute pe matrici metalice masive. Totodată, a fost verificată funcționalitatea în exploatare a unor plăcuțe amovibile procesate termochimic în diferite variante, inclusiv sulfonitrocarburate în medii solide pulverulente în a căror compoziție se regăsește carbamida.

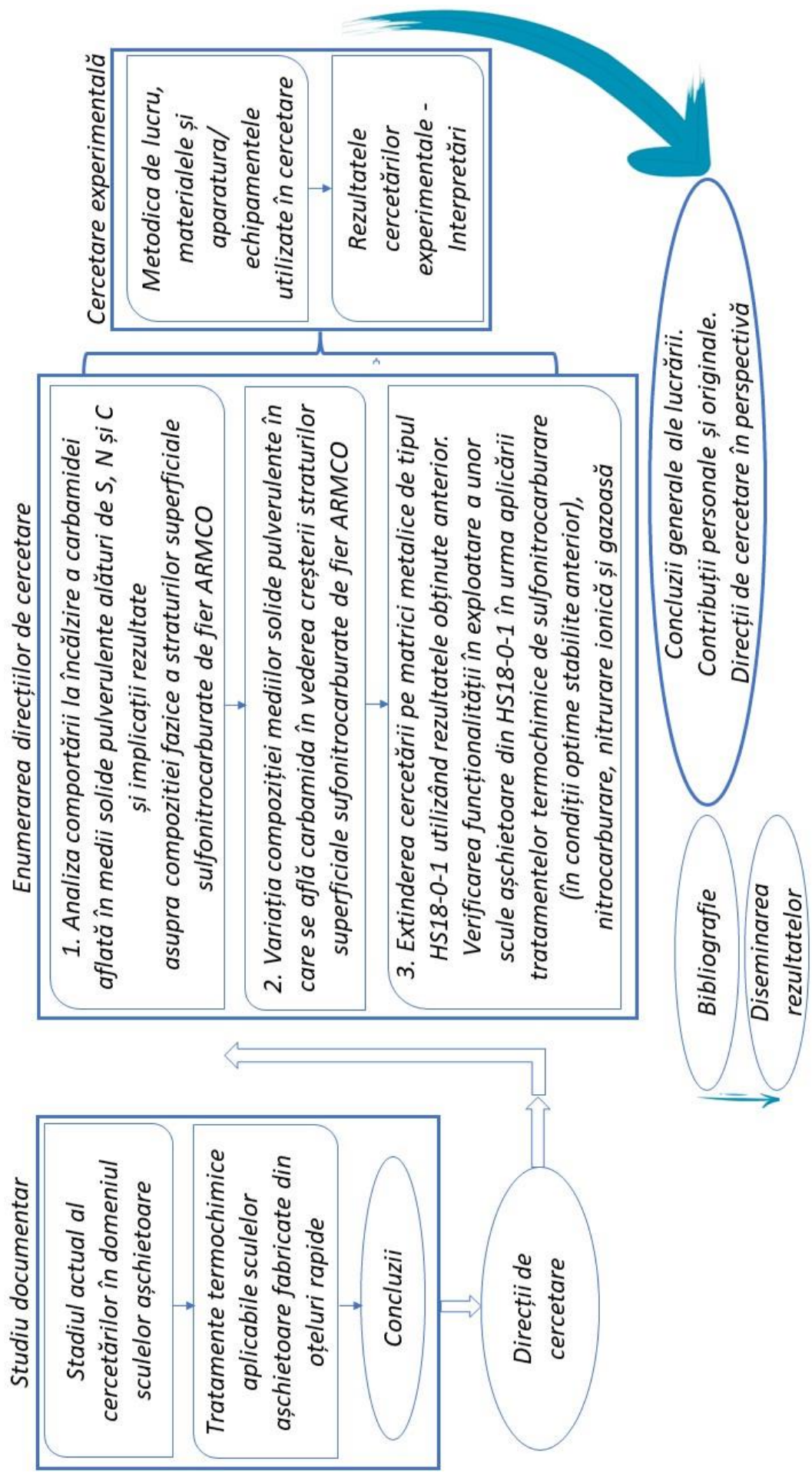


Figura 1. Structura lucrării de doctorat

INTRODUCERE

Sculele aşchietoare joacă un rol foarte important în industria prelucrărilor mecanice și sunt limitate adesea de performanța lor în timp. Numeroși cercetători au urmărit de-a lungul timpului să dezvolte și să îmbunătățească performanțele sculelor aşchietoare, astfel încât să extindă cât mai mult durata lor de viață.

Există mai multe metode prin care se pot îmbunătăți performanțele sculelor aşchietoare, iar alegerea metodei potrivite depinde de aplicația specifică și de tipul de sculă aşchietoare utilizată. Tratamentele termochimice aplicate sculelor aşchietoare au început să fie realizate la începutul secolului al XX-lea, dar tehnologia s-a dezvoltat continuu în ultimele decenii, astfel încât procesele de tratament termochimic sunt acum mult mai avansate. De-a lungul anilor, s-au dezvoltat diverse metode de tratamente termochimice, iar cercetătorii continuă să descopere noi tehnologii și metode de îmbunătățire a performanțelor sculelor aşchietoare prin tratamente termochimice. Aplicarea metodelor de tratamente termochimice depinde de materialul metalic din care sunt realizate sculele aşchietoare. Pentru realizarea sculelor aşchietoare se folosesc o varietate de oțeluri dar oțelurile rapide sunt alese în mod obișnuit datorită proprietăților lor mecanice și termice excelente. Aceste oțeluri prezintă un conținut ridicat de carbon dar prezintă și alte elemente chimice, cum ar fi wolfram, molibden, cobalt și vanadiu, ceea ce le conferă o duritate ridicată, rezistență la uzură și stabilitate termică. Oțelurile rapide au fost dezvoltate la începutul secolului XX și au fost utilizate în industria de prelucrare mecanică a materialelor metalice încă de la început.

În general, utilizarea oțelurilor rapide, în special a oțelurilor ledeburitice, în fabricarea sculelor aşchietoare a reprezentat o etapă semnificativă în industria de prelucrare a metalelor, permițând utilizatorilor să obțină performanțe superioare și să obțină rezultate mult mai bune în procesele de prelucrare mecanică.

Există mai multe tipuri de tratamente termochimice ce pot fi aplicate cu succes asupra sculelor aşchietoare în vederea îmbunătățirii performanțelor și anume, carbonitrurare la temperatură joasă sau nitrocarburare, nitruare, sulfizare și sulfonitrocarburare.

Lucrarea de față își propune să analizeze modul prin care performanțele sculelor aşchietoare realizate din oțeluri ledeburitice pot fi îmbunătățite prin aplicarea sulfonitrocarburației în medii solide pulverulente în a căror compoziție se regăsește carbamida.

PARTEA I: STUDIU DOCUMENTAR

CAPITOLUL 1: Stadiul actual al cercetărilor în domeniul sculelor așchietoare

1.1. Considerații teoretice privind sculele așchietoare – oțeluri recomandate pentru producția sculelor așchietoare, solicitări la care sunt supuse și evaluarea performanțelor sculelor așchietoare în exploatare

Sculele așchietoare reprezintă instrumente de lucru manuale sau mecanice utilizate pentru a îndepărta materialul dintr-o piesă de lucru prin tăiere, frezare, găurire, așchiere în procesul de prelucrare mecanică [1]. Sculele așchietoare sunt alcătuite din următoarele componente:

- ☞ componenta așchietoare (partea activă);
- ☞ componenta de fixare-poziționare pe mașina-unealtă;
- ☞ corp sculă.

Procesul de prelucrare mecanică reprezintă o etapă importantă în ciclul de fabricare ce constă în modificarea formelor geometrice, a dimensiunilor dar și a calității suprafețelor semifabricatelor și astfel obținându-se piese finite.

Procesul tehnologic de prelucrare mecanică poate fi clasificată astfel:

- ☞ proces de prelucrare mecanică prin așchiere;
- ☞ proces de prelucrare mecanică prin deformare plastică;
- ☞ proces de prelucrare mecanică rapidă a prototipurilor.

Procesul de prelucrare mecanică prin așchiere este reprezentat de operații tehnologice prin care se realizează îndepărtarea unui strat de material de pe suprafața unor semifabricate metalice, sub forma așchiilor, în vederea obținerii unor suprafețe cu o precizie dimensională remarcabilă. Îndepărtarea stratului de material necesar de pe suprafața unei piese de lucru se obține prin realizarea unei mișcări de așchiere pe o anumită direcție și cu o anumită viteză [2]. Sistemul tehnologic necesar realizării procesului de prelucrare mecanică prin așchiere este compus din următoarele componente (*figura 1.1*):

- ☞ mașină-unealtă cu ajutorul căreia se realizează prelucrarea mecanică (MU);
- ☞ scula așchietoare cu ajutorul căreia se execută procesul de prelucrare mecanică (S)
- ☞ dispozitiv de fixare al prefabricatului (D);
- ☞ dispozitiv de fixare a sculei așchietoare (DS);
- ☞ prefabricatul de prelucrat (P) [3].

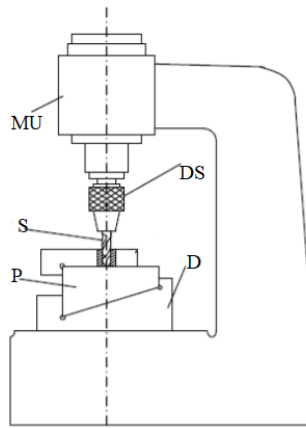


Figura 1.1 Elemente componente ale unui sistem tehnologic utilizat în procesul de prelucrare mecanică prin aşchiere [4]

Un material metalic poate fi ușor prelucrabil prin aşchiere în momentul în care pot fi folosite viteze mari de aşchiere însă cu cheltuieli minime, consum limitat de energie și solicitări mecanice reduse, obținându-se rugozități optime ale suprafețelor prelucrate [2].

Sculele aşchietoare trebuie să prezinte următoarele caracteristici pentru a realiza o prelucrare mecanică de calitate:

- ∞ duritatea la temperatură ridicată a sculelor aşchietoare reprezintă proprietatea materialelor metalice din care sunt fabricate de păstrare a rezistenței la abraziune în condiții de temperatură ridicată;
- ∞ tenacitatea reprezintă capacitatea unei scule aşchietoare de a rezista pe durata operațiunilor de prelucrare mecanică fără a se rupe parțial sau total (fractură);
- ∞ rezistența la uzură se referă la capacitatea sculelor aşchietoare de a avea o durată de viață satisfăcătoare înainte ca acestea să fie înlocuite sau reascuțite datorită degradărilor apărute pe suprafața componentei active în urma prelucrărilor mecanice efectuate [5].

Prelucrarea mecanică prin aşchiere prezintă numeroase aspecte ce necesită o analiză constantă datorită evoluției continue a materialelor de prelucrat, geometriei și materialelor din care sunt realizate sculele aşchietoare și tipul de acoperire al acestora [6].

Factorii semnificativi care influențează alegerea materialelor pentru fabricarea sculelor aşchietoare sunt materialul din care sunt fabricate piesele de lucru, modelul uneltelor și condițiile de funcționare [7].

1.1.3. Solicitări la care sunt supuse sculele aşchietoare în exploatare și tipuri de uzări frecvente. Evaluarea performanțelor sculelor aşchietoare

Problemele principale care pot apărea în procesul de aşchiere al sculelor sunt cauzate, în principal, de fenomenul de uzare al acestora. Uzarea sculelor afectează în mod serios eficiența prelucrării mecanice și calitate suprafețelor aşchiate [13].

Conform cercetărilor lui Jiang și Xu [14], s-a ajuns la concluzia că procesul de uzare al unei scule așchietoare poate fi împărțit în cinci etape: faza inițială a uzării, faza obișnuită a uzării, etapa micro-ruptură, etapa de uzare rapidă și ruperea uneltei.

Rezultatul fenomenului de uzare este *uzura*.

În funcție de natura factorilor care afectează proprietățile suprafețelor sculelor așchietoare, pot apărea următoarele mecanisme de uzare specifice:

- ∞ uzarea abrazivă se referă la procesul de deteriorare a sculelor așchietoare datorită frecării, tăierii sau zgârierii lor cu alte materiale dure sau abrazive utilizate în procesarea mecanică. Uzarea abrazivă depinde de conținutul de carbură din compoziția materialului metalic din care este realizată scula așchietoare [15];
- ∞ uzarea prin difuzie este determinată de migrarea unui element chimic din compoziția oțelurilor rapide din care sunt fabricate sculele așchietoare spre materialul de așchiat. Acest mecanism determină reducerea rezistenței sculelor așchietoare și favorizează apariția unor cratere de uzură [16];
- ∞ uzarea prin oxidare conduce la apariția unor goluri în straturilor superficiale de acoperire și rezultă pierderea acestora la temperaturi înalte;
- ∞ uzarea prin adeziune apare la temperaturi scăzute de prelucrare a componentei active a sculei așchietoare și conduce la divizarea continuă a muchiei uneltei în sine;
- ∞ uzarea prin oboseală (statică sau dinamică) reprezintă un efect termo-mecanic ce produce oboseala materialului metalic din care este realizată scula așchietoare iar ulterior conduce la distrugerea graduală a acesteia [15].

În *figura 1.2*, sunt prezentate zone de uzare pe suprafața unei scule așchietoare apărute în urma formării așchiilor:



Figura 1.2. Uzare prezentă pe suprafața flancului unui cuțit de strung [17]

Uzarea poate fi observată pe suprafața flancului și este, în principal, cauzată de abraziunea acestuia atunci când intră în contact cu partea dură a constituenților piesei de lucru. Acest mecanism de defectare poate fi observat, în special, pe durata prelucrării fontelor și a oțelurilor [15].

Aceste tipuri de uzări pot duce la *fracturi* (*figura 1.3*). Fractura reprezintă unul dintre cele mai puțin dorite moduri de defectiune ale sculelor așchietoare [18].

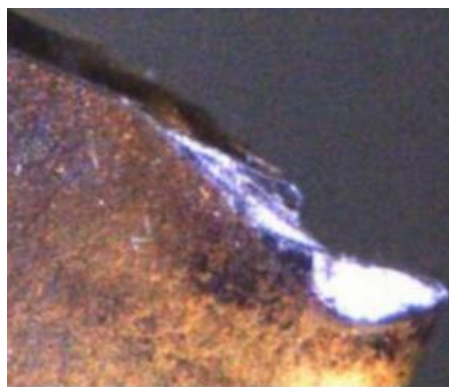


Figura 1.3. Fractura unui cuțit de strung [19]

Un parametru important prin care poate fi evaluată performanța sculelor așchietoare constă în evaluarea *durabilității în funcționare a sculelor așchietoare*. Durabilitatea sculelor așchietoare este influențată de următorii factori:

- ∞ viteza maximă admisibilă de așchiere (până în momentul apariției uzurii catastrofice) poate fi determinată prin intermediul așchierii frontale [20]. Viteza maximă admisibilă de așchiere reprezintă viteza maximă ce poate fi atinsă de către scula așchietoare în regimul de funcționare până în momentul apariției uzării catastrofice. Așchieria frontală constă în stabilirea unei anumite turații cu care se deplasează scula așchietoare din centrul materialului metalic de așchiat către periferia acestuia și repetarea acestor deplasări până în momentul apariției uzării catastrofice a sculei așchietoare. Astfel, se determină viteza maximă admisibilă de așchiere [21];
- ∞ lungimea maximă așchiată este un moment ce corespunde apariției fenomenului de uzare a plăcuței și poate fi determinată prin intermediul așchierii longitudinale [20]. Așchieria longitudinală constă în așchieria suprafeței de lucru având aceiași parametrii de lucru (viteză de așchiere, adâncime de așchiere) pe toată durata procesului până în momentul apariției distrugerii catastrofice a suprafeței [21].

Durabilitatea de viață a sculelor așchietoare se referă la durata de timp pentru care o sculă poate fi utilizată înainte de a fi reascuțită sau până la înlocuirea ei în cazul apariției uzării; prin intermediul durabilității sculelor așchietoare se poate realiza aprecierea comportamentului sculelor așchietoare [3].

Alți factori care pot influența durabilitatea sculei așchietoare sunt materialul din care este realizată scula așchietoare, viteza de așchiere, geometria, micro-geometria, cuplul format din scula așchietoare și materialul de așchiat, sistemul tribologic, existența răcirii în timpul procesului de așchiere, secțiunea transversală specifică așchiei, tipurile de tratamente termochimice aplicate în vederea îmbunătățirii performanțelor.

Tipurile de tratamente termochimice aplicate în vederea îmbunătățirii performanțelor joacă un rol extrem de important în durabilitatea finală a sculelor așchietoare [22].

Anterior acestei etape, se realizează tratamente termice pe semifabricatele din oțeluri rapide în vederea modificării stării structurale și de tensiuni ale matricii metalice.

CAPITOLUL 2: Tratamente termochimice aplicabile sculelor așchietoare fabricate din oțeluri rapide

Tratamentele termochimice se bazează pe difuzia termică în vederea încorporării unor atomi metalici sau nemetalici în straturile superficiale ale unor materiale metalice sau ale unor aliaje pentru a modifica compoziția chimică și microstructura acestora.

Procedeul de introducere a unor atomi în straturile superficiale ale unor materiale metalice poartă denumirea de *cementare*. Atomii astfel introduși în urma tratamentelor termochimice de cementare au rolul de a asigura pieselor metalice o duritate bună a suprafeței, rezistența la presiunea de contact, rezistența la uzură și rezistența la oboseală [25].

Tratamentele termochimice pot fi realizate în medii solide, lichide, gazoase sau plasmatică având cel puțin un element chimic activ.

2.4. Sulfonitrocarburare

Tratamentul termochimic prin care are loc cementarea concomitentă a unei suprafețe metalice cu sulf, azot și carbon poartă denumirea de *sulfonitrocarburare* [60]. Acest proces poate fi realizat în anumite medii, capabile să ofere elementele chimice de interes în stare nativă, ce diferă în funcție de starea de agregare sau de compoziția fazei. Cel mai adesea, sunt utilizate mediile solide pulverulente sau gazoase iar din punct de vedere al compoziției mediului, sunt utilizați compuși generatori de cianuri. Mediile de tratament termochimic utilizate conțin sau sunt capabile să genereze componente cu o toxicitate ridicată (cianuri) în timpul procesului de încălzire în urma reacțiilor apărute între elementele componente ale mediilor (de exemplu, reacțiile apărute între carbamida și carbonații din compoziția amestecurilor solide pulverulente utilizate). Carbonații prezenți în compoziția mediilor solide pulverulente destinate nitrocarburării pot fi înlocuiți cu ajutorul clorurilor metalelor alcaline [25, 61-62] și astfel să se diminueze sau să se blocheze tendința de formare a componentelor toxice, fără a afecta însă activitatea mediilor.

O altă metodă comună de sulfonitrocarburare este aceea în medii lichide, caz în care predomină componente cu toxicitate ridicată. Se folosesc amestecuri de topituri de săruri:

- ☞ săruri ce asigură cementarea cu azot și carbon: cianură de sodiu, cianat de sodiu, cianat de potasiu, ferocianură de potasiu;
- ☞ săruri ce asigură cementarea cu sulf, azot și carbon sau doar cu sulf: tiocianat de potasiu, tiocianat de sodiu, sulfură de sodiu, sulfat de sodiu;

☞ săruri neutre ce accelerează reacțiile chimice prin care se formează cianații în baia de săruri și are loc creșterea adâncimii straturilor.

Alături de acestea, pot fi găsite componente non-toxice, dar extrem de active pe durata proceselor ce acționează ca un accelerator în cadrul reacțiilor chimice în vederea producerii cianurilor în baia de săruri și, prin urmare, în cinetica de generare a straturilor.

Mediile gazoase și plasmatică sunt adesea utilizate în procesele de sulfonitrocarburare; aceste medii constau în amestecuri gazoase (amoniac+sulfura de carbon) [25, 63].

În cazul mediilor solide pulverulente, informațiile referitoare la acest tip de tratament termochimic sunt destul de rare; una dintre acestea face referire la utilizarea ferocianurii de potasiu [55] și o alta, ce face referire la o cerere de brevet [64], bazată pe utilizarea carbamidei ca element activ, ce reprezintă sursa primară de azot și carbon.

Sulfonitrocarburarea poate fi realizată la o temperatură cuprinsă între $T=560\div 580^{\circ}\text{C}$. La aceste temperaturi, pot fi obținute, într-un interval de timp cuprins între $t=1,5\div 2$ h, straturi îmbogățite cu sulf, azot și carbon cu dimensiuni cuprinse între $0,05\div 0,10$ mm. Microstructura stratului sulfonitrocarburat poate fi comparată cu cea a straturilor obținute la temperaturi joase prin tratamentul termochimic de nitrocarburare.

Prin sulfonitrocarburare, se obține creșterea rezistenței la oboseală și a rezistenței la uzură. Proprietățile antifricțiune obținute în urma aplicării sulfonitrocarburării rămân chiar și după distrugerea stratului bogat în sulf. Explicația acestui comportament este dată de difuzia sulfurii apărută în urma creșterii temperaturii produsului metalic în timpul procesului de funcționare [29].

PARTEA II: CERCETARE EXPERIMENTALĂ

CAPITOLUL 5. Rezultatele cercetărilor experimentale - Interpretări

5.1. Determinarea comportării la încălzire a carbamidei

Domeniul de temperaturi în care au fost efectuate cercetările experimentale a fost cuprins între $T=550\div 950^{\circ}\text{C}$ și timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$, acoperitor pentru procesările subcritice (sulfonitrocarburare), respectiv supracritice (sulfocarbonitrurare) iar compoziția mediilor solide pulverulente, permanent aceeași pe toată perioada investigațiilor din această etapă 10% sulf nativ; 35% carbamidă; 5% clorură de amoniu; 50% carbon grafit. Procesările termochimice - sulfonitrocarburările - au fost realizate pe folii cu grosime de 100 μm și probe masive cu dimensiunile 10x10x15mm din fier tehnic pur (fier ARMCO).

Prelucrarea informațiilor obținute prin analiza compoziției gazelor rezultate prin combustia foliilor din fier ARMCO sulfonitrocarburate la diverse temperaturi în intervalul de

interes ales în medii solide pulverulente care conțin carbamidă (*figura 5.1 -a), -b*), a scos în evidență următoarele aspecte:

- ∝ nivelul sulfului potențial S_{pot} al mediului de sulfonitrocarburare crește continuu, concomitent cu majorarea temperaturii;
- ∝ nivelul azotului potențial N_{pot} înregistrează o creștere puternică în intervalul de temperatură cuprins între $T=550\div 725$ (730) $^{\circ}C$, după care scade brusc; la $820^{\circ}C$ devine mai redus comparativ cu cel de carbon;
- ∝ nivelul carbonului potențial C_{pot} (respectiv oxigenului potențial) crește continuu în tot domeniul de temperatură luat în analiză; la o temperatură de aproximativ $T\sim 820^{\circ}C$ devine mai mare comparativ cu cel al azotului.

Analizele prin difracție de raze X a foliilor de fier ARMCO (*figura 5.3-a*) sulfonitrocarburate în amestecuri solide pulverulente care conțin 35% carbamidă și 10% sulf, efectuate la diferite temperaturi, au confirmat evoluția anticipată a proporțiilor fazelor care conțin sulf, carbon sau azot.

Prin microanaliză cu radiații X (spectrometrie EDS), au fost identificate sulfuri ale fierului, nitruri de tipul Fe_3N și $Fe_2N_{0,5}$, dar și carburi ale fierului de tipul Fe_2C , $FeC_{0,045}$, creșterea temperaturii de sulfonitrocarburare peste $T=820^{\circ}C$ generând o modificare a raportului proporțiilor nitruri/carburi în sensul majorării proporțiilor carburilor în detrimentul nitrurilor (*figura 5.1 -a), -b*), *figura 5.3 -b*)).

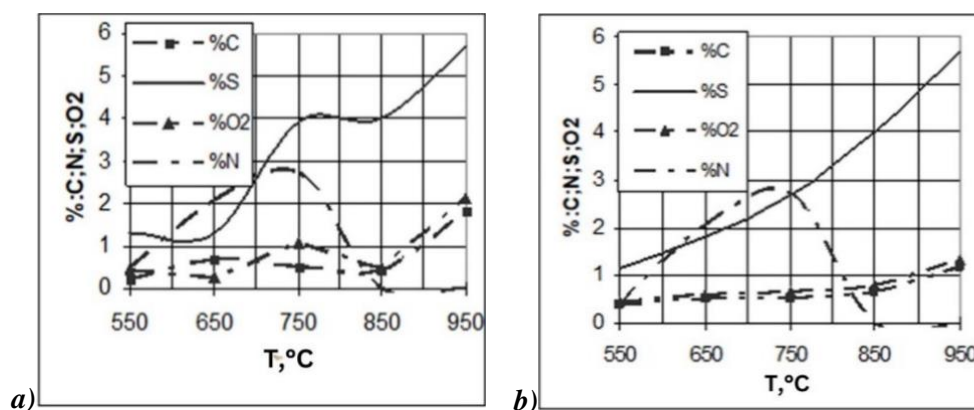


Figura 5.1. Modificarea activității mediului solid pulverulent utilizat pentru tratamentul termochimic de sulfonitrocarburare (10% S nativ; 35% CON_2H_4 ; 5% NH_4Cl ; 50% Cgr) în funcție de temperatura de procesare. Timpul de menținere tehnologică la fiecare temperatură de procesare a fost $t_{menf}=1h$. **a)** Imagine neprelucrată cu valorile reale ale potențialelor elementelor în discuție **-b)** Imagine prelucrată reprezentând tendințele evolutive

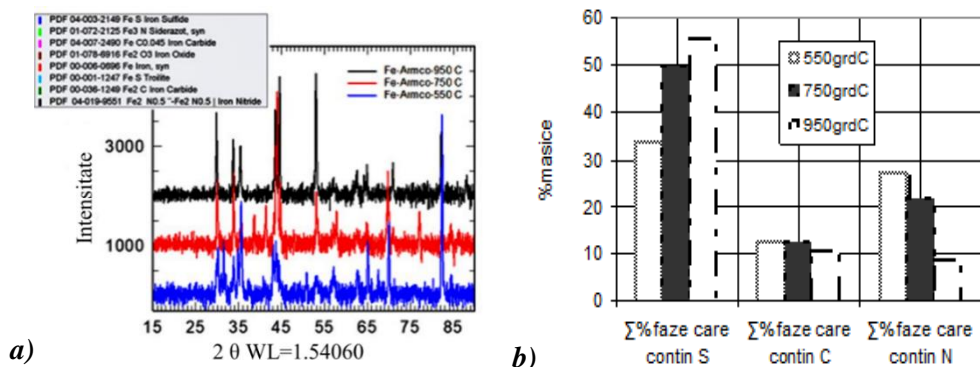


Figura 5.3. Imagini de difracție de raze X ale probelor sulfonitrocarburate -a); concluzii privind suma proporțiilor fazelor care conțin sulf (FeS), carbon ($FeC_{0.045}+Fe_2C$), respectiv azot ($Fe_2N_{0.5}+Fe_3N$) -b)

De asemenea, cu ajutorul microscopiei optice și electronice (figura 5.4÷5.7) pot fi caracterizate straturile superficiale ale matricilor metalice de fier tehnic pur cu ajutorul cărora sunt puse în evidență aspecte tipice straturilor sulfonitrocarburate feritic, respectiv austenitic, la diferite temperaturi, în medii solide pulverulente. În funcție de temperatura de procesare, stratul va fi format dintr-o zonă subțire (dimensiuni începând de la $13\mu m$) de oxicarbonituri și sulfuri ale fierului urmată zona de difuzie propriu-zisă.

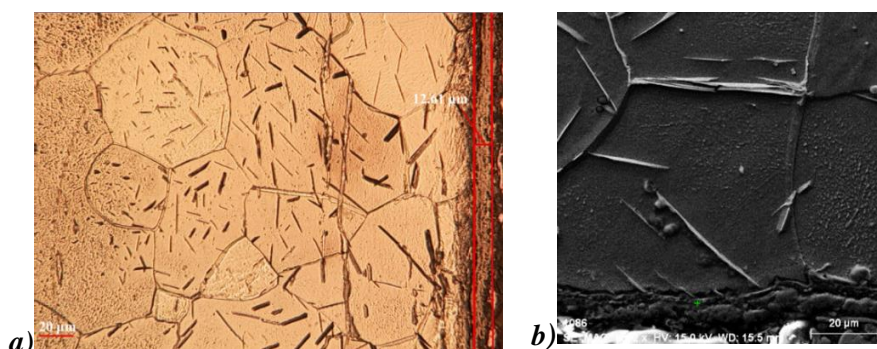


Figura 5.4. Metalografie optică -a); electronică -b) a fierului tehnic pur sulfonitrocarburat la temperatura $T=550^{\circ}C$, timp menținere $t_{menj}=1 h$ în mediu solid pulverulent conținând carbamidă (35%)

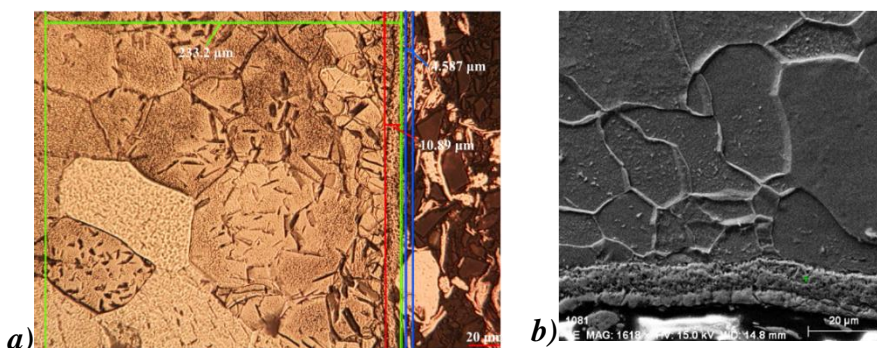


Figura 5.5. Metalografie optică -a) și electronică -b) a fierului tehnic pur sulfonitrocarburat la $T=650^{\circ}C$, $t_{menj}=1h$ în mediu solid pulverulent conținând carbamidă (35%)

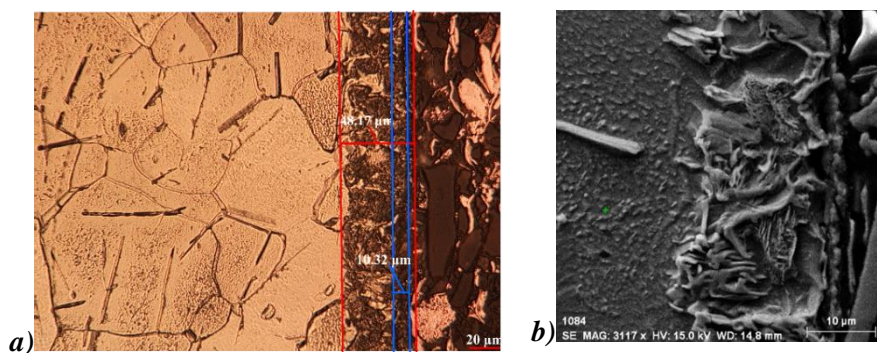


Figura 5.6. Metalografie optică -a) și electronică -b) a fierului tehnic pur sulfonitrocarburat la $T=750^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ în mediu solid pulverulent conținând carbamidă (35%)

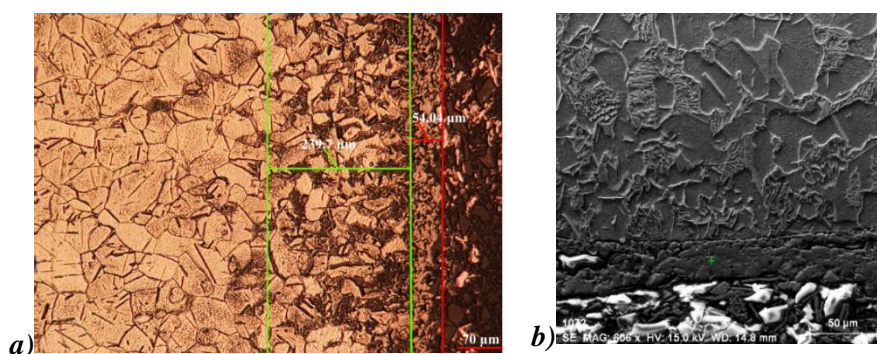


Figura 5.7. Metalografie optică -a) și electronică -b) a fierului tehnic pur sulfonitrocarburat la $T=950^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ în mediu solid pulverulent conținând carbamidă (35%)

Din analiza cineticii stratului sulfonitrocarburat în funcție de temperatură (figura 5.9) reiese că ureea tehnică folosită ca principală sursă de carbon și azot este deosebit de activă.

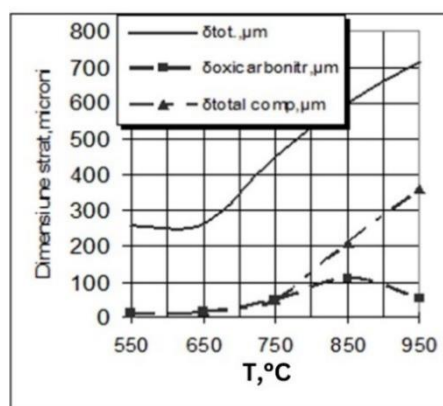


Figura 5.9. Tendințe evolutive ale componentelor structurale ale stratului sulfonitrocarburat obținut pe o matrice din fier Armco menținută timp $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ într-un mediu solid pulverulent conținând 35% carbamidă și 10% sulf

5.2. Cuantificarea cu ajutorul programării experimentale a efectelor variației compoziției mediilor solide pulverulente pe baza de carbamidă și sulf nativ asupra cineticii creșterii straturilor și compoziției fazice a acestora

Cuantificarea efectelor variației compoziției fazice a mediilor solide pulverulente utilizate în cercetare pentru realizarea sulfonitrocarburării a fost posibilă prin programarea

experimentului. A fost utilizată metoda de programare necompozițională, de ordinul II, variabilele independente luate în analiză fiind X_1 - % sulf nativ, X_2 - % carbamidă, X_3 - % clorură de amoniu, carbonul grafit fin granulat reprezentând diferența până la 100% în fiecare experiment (tabelul 5.1). În calitate de variabile dependente au fost alese Y_1 - dimensiunea totală a stratului sulfonitrocarburat și Y_2 - dimensiunea zonei de compuși.

Tabelul 5.1. Matricea programării necompoziționale, de ordinul II ($k=3$) și condițiile de desfășurare a experiențelor, respectiv rezultatele obținute

Nr.exp	Variabile independente (X_i)										$Y, \mu\text{m}$	
	X_0	X_1 %S	X_2 %CON ₂ H ₄	X_3 %NH ₄ Cl	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	X_1^2	X_2^2	X_3^2	δ_{tot}	δ_{comp}
1	+1	+1	+1	0	+1	0	0	+1	+1	0	195	4,034
2	+1	+1	-1	0	-1	0	0	+1	+1	0	59,9	8,5
3	+1	-1	+1	0	-1	0	0	+1	+1	0	202,9	5,099
4	+1	-1	-1	0	+1	0	0	+1	+1	0	22,5	4,8
5	+1	+1	0	+1	0	+1	0	+1	0	+1	62,3	3,8
6	+1	+1	0	-1	0	-1	0	+1	0	+1	196	2,664
7	+1	-1	0	+1	0	-1	0	+1	0	+1	245,1	1,98
8	+1	-1	0	-1	0	+1	0	+1	0	+1	33	0,99
9	+1	0	+1	+1	0	0	+1	0	+1	+1	235,8	1,752
10	+1	0	+1	-1	0	0	-1	0	+1	+1	188,6	1,0
11	+1	0	-1	+1	0	0	-1	0	+1	+1	66,81	0,8
12	+1	0	-1	-1	0	0	+1	0	+1	+1	165,5	1,45
13	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	127,7	0,99
14	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	131,4	1,52
15	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	144,4	1,068

În urma verificării statistice a informațiilor obținute ca urmare a desfășurării ciclului experimental, conform metodologiei expuse anterior, a condus la următoarele forme particulare codificate ale ecuațiilor de regresie:

∞ pentru dimensiunea totală a stratului sulfonitrocarburat, Y_1 :

$$Y_1 = \delta_{tot} = 134,5 + 64,8X_1 - 11,3X_1X_2 - 86,4X_1X_3 + 36,47X_2X_3 - 22,2X_{12} + 21,8X_{32} \quad (5.25)$$

∞ pentru dimensiunea zonei de compuși, Y_2 :

$$Y_2 = \delta_{comp} = 1,192 + 0,766X_1 - 0,458X_2 + 0,275X_3 - 1,191X_1X_2 + 2,762X_1^2 + 1,654X_2^2 - 1,595X_3^2 \quad (5.26)$$

respectiv forme decodificate ale acestora:

∞ pentru dimensiunea totală a stratului sulfonitrocarburat, δ_{tot} :

$$\delta_{tot} = -580,1 + \%S(71,9 - 0,88\%S) + \%CON_2H_4(0,9 + 1,62\%NH_4Cl) + \%NH_4Cl(48,1 + 9,68\%NH_4Cl) - \%S(11,5\%NH_4Cl + 0,15\%CON_2H_4) \quad (5.27)$$

∞ pentru dimensiunea zonei de compuși, δ_{comp} :

$$\delta_{comp} = 16,1 + \%S(0,11\%S - 2,59) + \%CON_2H_4(0,00735\%CON_2H_4 - 0,307) + \%NH_4Cl(5,13 - 0,708\%NH_4Cl) - 0,0158\%S\%CON_2H_4 \quad (5.28)$$

Expresiile grafice ale ecuațiilor de regresie, formă codificată sau decodificată (figura 5.11), sunt redată mai jos și permit determinarea sensului în care trebuie să se modifice compoziția mediilor solide pulverulente pentru a obține rezultatele dorite:

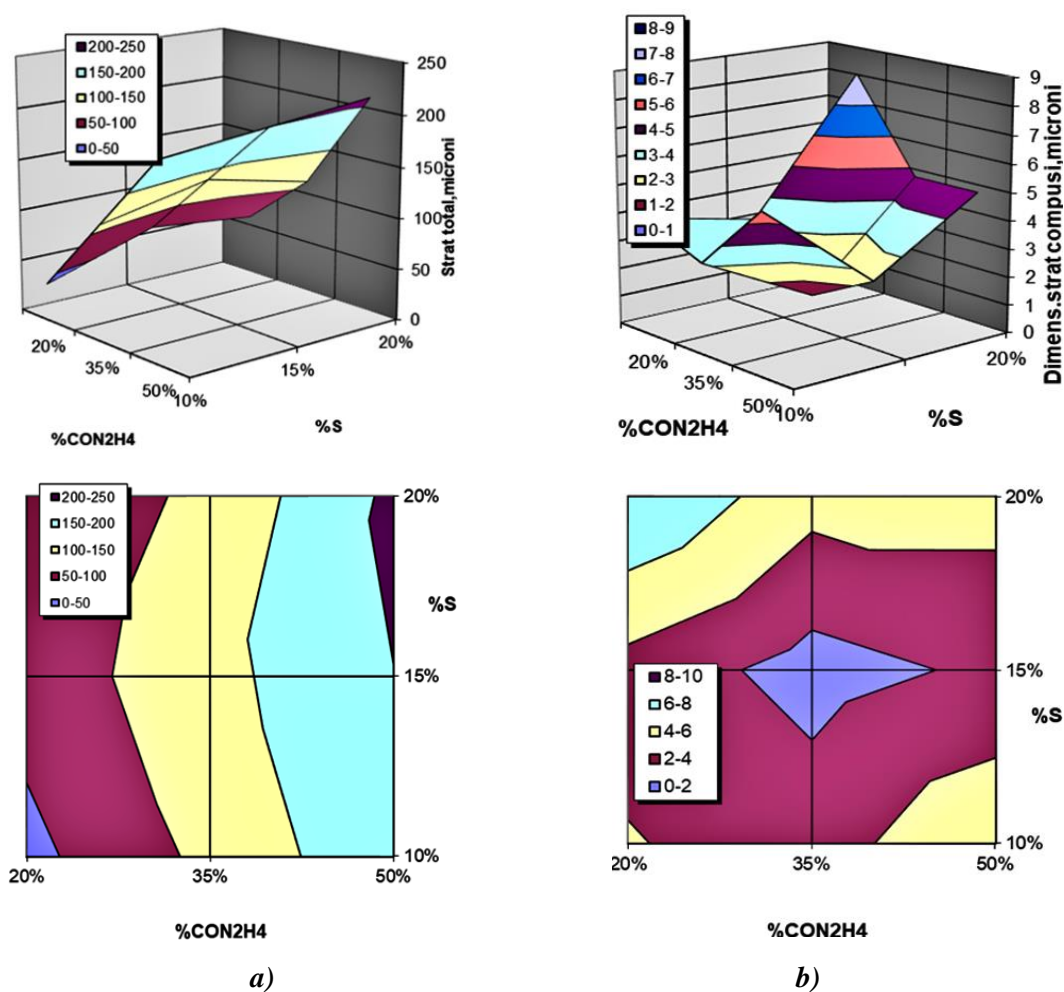


Figura 5.11. Expresiile grafice ale ecuațiilor de regresie corespunzătoare dimensiunii totale a stratului sulfonitrocarburat **a)**, respectiv zonei de compuși -**b)**; în partea de sus -suprafețe de răspuns ale ecuațiilor; jos-domenii de izoproprietate; $\%NH_4Cl = ct = 3,5\%$ (nivel bază)

Imaginile de microscopie optică (figura 5.12-5.13) și electronică (figura 5.14) scot în evidență aspectele tipice ale straturilor sulfonitrocarburate obținute pe matrici din fier tehnic pur - zone adiacente suprafeței în care sunt carbonitruri ale fierului dar și sulfuri urmate de zona de difuzie în care se remarcă separările de nitruri de tip $Fe_4N - \gamma'$.

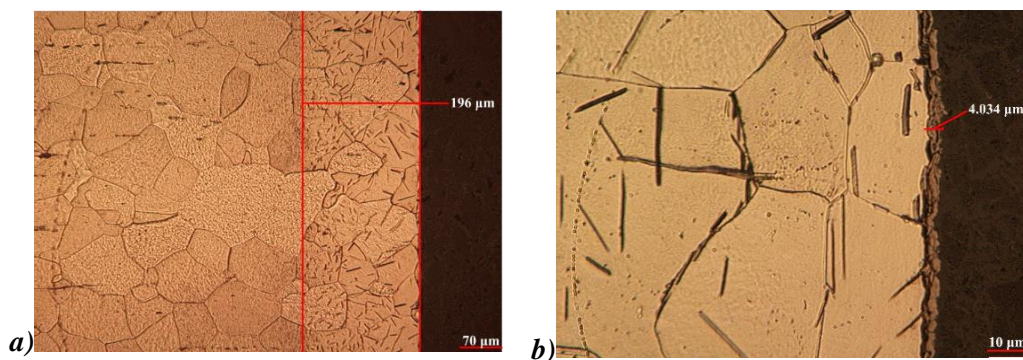


Figura 5.12. Fier tehnic pur sulfonitrocarburat în mediu solid pulverulent cu compoziția $S/CON_2H_4/NH_4Cl/Cgr=20\%/50\%/3,5\%/26,5\%$, la $T=560^\circ C$, $t_{men\grave{t}}=1h$; nital 2%; în strat 11%S; 0,94%N (experiment 1/tabelul 5.1); caracteristici strat: $\delta_{total}=195\mu m$; $\delta_{comp}=4,034\mu m$

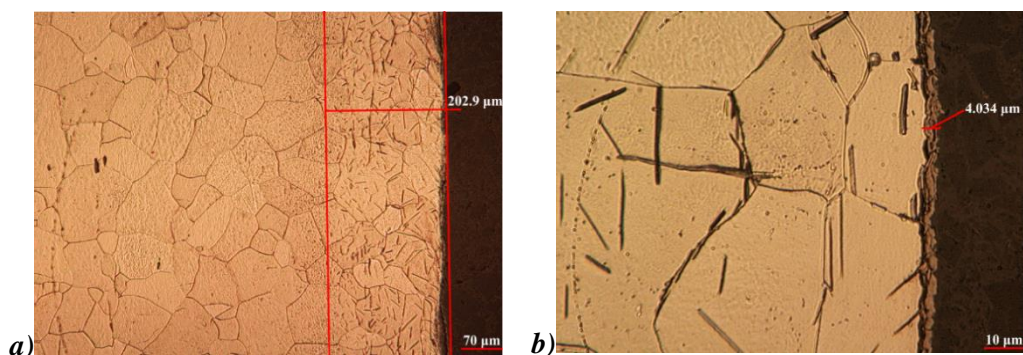


Figura 5.13. Fier tehnic pur sulfonitrocarburat în mediu solid pulverulent cu compoziția $S/CON_2H_4/NH_4Cl/Cgr=10\%/50\%/3,5\%/36,5\%$, la $T=560^\circ C$, $t_{men\grave{t}}=1h$; nital 2%; în strat 2,3%S; 2,36%N (experiment 3/tabelul 5.1); caracteristici strat: $\delta_{total}=202,9\mu m$; $\delta_{comp}=5,099\mu m$

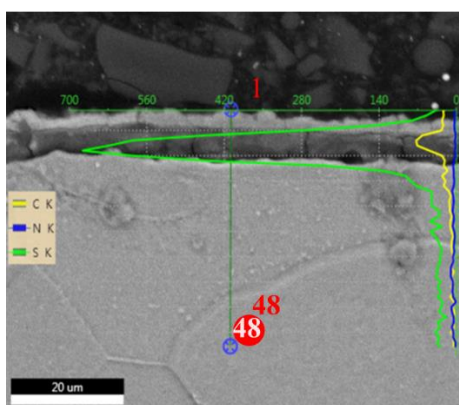


Figura 5.14. Fier tehnic pur sulfonitrocarburat în mediu solid pulverulent cu compoziția $S/CON_2H_4/NH_4Cl/Cgr=20\%/35\%/5\%/40\%$ la $T=560^\circ C$, $t_{men\grave{t}}=1h$; nital 2%; în strat 6,59%S; 1,83%N (experiment 5/tabelul 5.1); caracteristici strat: $\delta_{total}=62,3\mu m$; $\delta_{comp}=2,664\mu m$

În urma rezultatelor investigațiilor de metalografie optică se constată că pentru proporții constante de carbamidă și clorură de amoniu în mediul utilizat pentru sulfonitrocarburare, la o majorare a proporției de sulf nativ se înregistrează o creștere a proporției de sulf sub formă de sulfuri de fier în stratul de compuși și o diminuare a proporției de azot; la majorarea proporției de carbamidă în mediul solid pulverulent utilizat la sulfonitrocarburare (proporția celorlalte

componente păstrându-se constantă), proporția sulfurii adsorbit în suprafață se diminuează iar cea a azotului crește.

Modificarea raportului proporțiilor componentelor amestecului solid pulverulent utilizat la sulfonitrocarburare afectează în mod evident și cinetica formării stratului total și a dimensiunii zonei de compuși (figura 5.15).

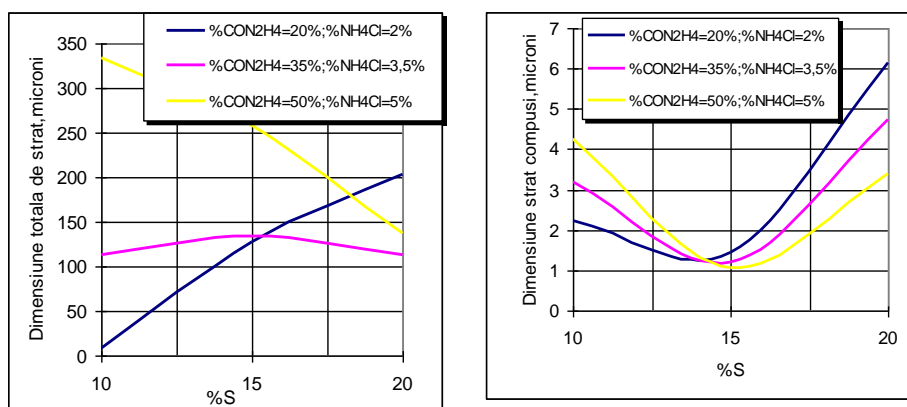


Figura 5.15. Variația dimensiunii totale a stratului sulfonitrocarburat și a zonei de compuși determinată de modificarea raportului proporțiilor componentelor amestecului solid pulverulent utilizat pentru procesarea termochimică a fierului tehnic pur, în condițiile $T=560^{\circ}\text{C}$, $t_{men\tau}=1\text{h}$

5.3.2-(a) Extrapolarea rezultatelor obținute anterior (prin cercetări experimentale efectuate pe matrici de fier tehnic pur – fier ARMCO) pe matrici de oțel înalt aliat de scule HS18-0-1, cu punerea în evidență a efectelor aplicării acestui tip de tratament termochimic acestor tipuri de matrici

Matrici metalice din oțeluri rapide de tipul HS18-0-1 au fost supuse tratamentelor termochimice de sulfonitrocarburare în medii solide pulverulente în condiții stabilite ca fiind optime în cadrul cercetărilor experimentale efectuate anterior.

Cercetările experimentale efectuate s-au desfășurat la o temperatură $T=500^{\circ}\text{C}$ cu un timp de menținere $t_{men\tau}=1\text{h}$ urmată de răcire în aer a creuzetelor ce conțin probele metalice împachetate în amestecurile solide pulverulente,

Rezultatele investigațiilor prin metalografie optică (figura 5.18 -a), b) scot în evidență aspecte deosebit de interesante, grosimea straturilor superficiale este mare dar acestea prezintă tendința de exfoliere.

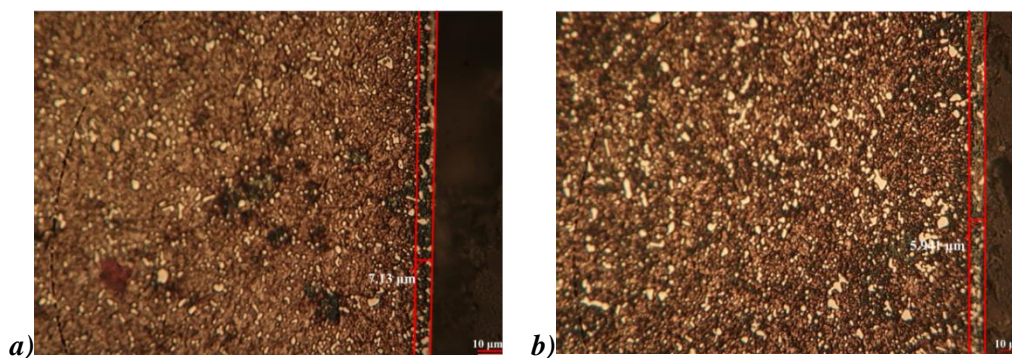


Figura 5.18. Metalografie optică a oțelului înalt aliat HS18-0-1 în medii solide pulverulente conținând a) $C_{\text{grafit}} - 66,5\%$, b) $C_{\text{grafit}} - 50\%$

Pentru a scădea activitatea carburantă a mediului s-a luat decizia utilizării aluminei – o componentă inertă din punct de vedere chimic ce are rolul de a limita/înlătura tendința de sinterizare a componentelor mediului solid pulverulent.

Cercetările experimentale au continuat prin utilizarea unor medii solide pulverulente formate din carbamidă+clorură de amoniu+sulf+carbon grafit+alumina în care au fost variate proporțiile de carbamidă și alumină în limitele de 10-30% respectiv temperatura în limitele cuprinse între $T=450\div 550^{\circ}\text{C}$. Variația proporțiilor de carbamidă și alumină, respectiv a temperaturii se reflectă direct în cinetica de creștere a straturilor (figura 5.20), astfel la temperaturi mai mici de $T=500^{\circ}\text{C}$ indiferent de variația componentelor nu se produc modificări semnificative dar la temperatura $T=550^{\circ}\text{C}$ și creșterea proporției de carbamidă în limitele 10-20% determină o majorare cu peste 50% a dimensiunii totale a stratului sulfonitrocarburat

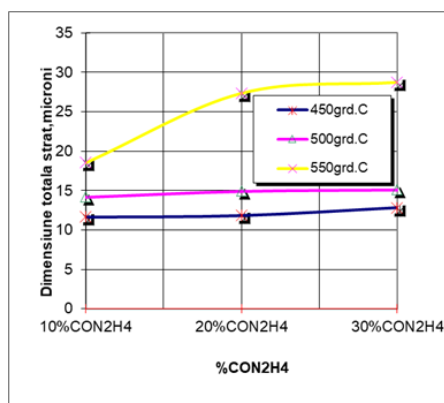


Figura 5.20. Dependența dimensiunii totale a stratului sulfonitrocarburat de proporția carbamidei în amestecul solid pulverulent: $\text{CON}_2\text{H}_4 - 10\% \text{S} - 3,5\% \text{NH}_4\text{Cl} - 40\% \text{C}_{\text{grafit}} - \text{rest } \text{Al}_2\text{O}_3$ și de temperatura de procesare; oțel (HS18-0-1); timp menținere $t_{\text{menț}} = 1 \text{ h}$

Investigațiile de metalografie optică efectuate pe matrici de oțel de tipul HS18-0-1 sulfonitrocarburate (figura 5.21÷5.22) au evidențiat prezența unor zone de difuzie clar conturate (dimensiuni - $10\div 27\mu\text{m}$), determinate de variația temperaturii între $T=450\div 550^{\circ}\text{C}$ și a proporției carbamidei în limitele 10÷30%.

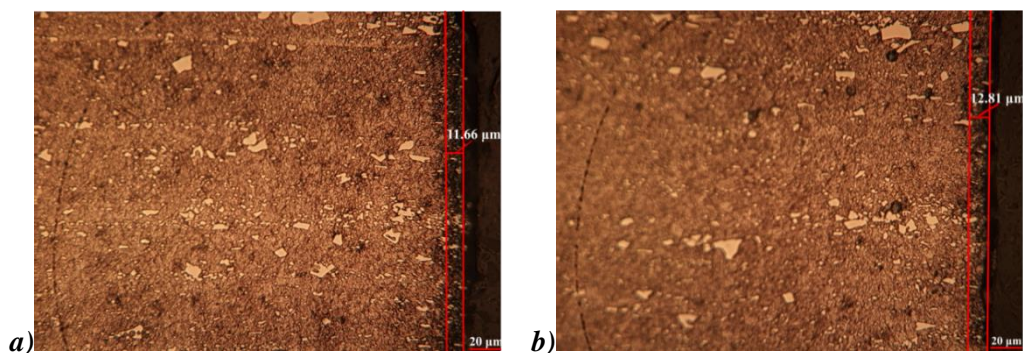


Figura 5.21. Microstructuri ale straturilor sulfonitrocarburate în amestecuri solide pulverulente $S-CON_2H_4-NH_4Cl-C$ grafit- Al_2O_3 cu diferite proporții de carbamidă, **a)**-10%, respectiv **b)**-30%, la $T=450^\circ C$, $t_{menf}=1$ h; matrice metalică (HS18-0-1)

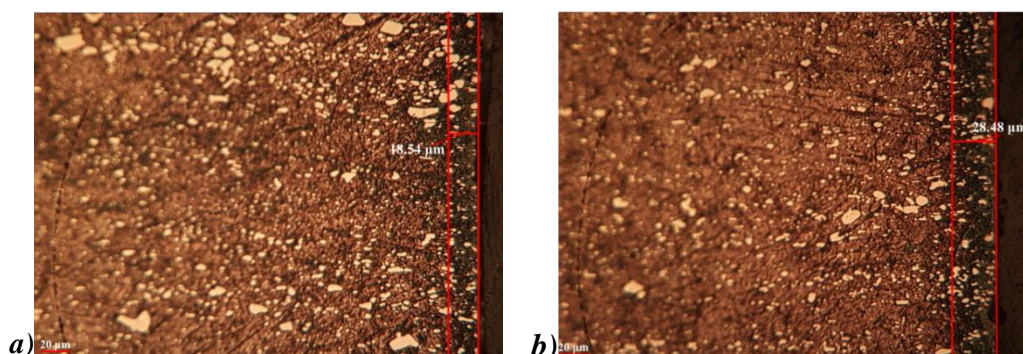


Figura 5.22. Microstructuri ale straturilor sulfonitrocarburate în amestecuri solide pulverulente $S-CON_2H_4-NH_4Cl-C$ grafit- Al_2O_3 conținând diferite proporții de carbamidă, **a)**-10%, respectiv **b)**-20%, la $T=550^\circ C$, $t_{menf}=1$ h; matrice metalică (HS18-0-1)

Măsurători ale microdureții în stratul sulfonitrocarburat (*figura 5.22 -b*) au evidențiat valori ale acesteia de până la $1027 \mu HV_{0,2}$ la distanțe de ordinul a $12 \mu m$ de suprafață.

Activitatea mediilor solide pulverulente conținând diverse proporții de carbamidă destinate sulfonitrocarburării a fost verificată cu ajutorul unor folii de fier tehnic pur (*figura 5.24*), astfel fundamentându-se concluziile referitoare la cinetica globală de creștere a stratului sulfonitrocarburat (*figura 5.20*).

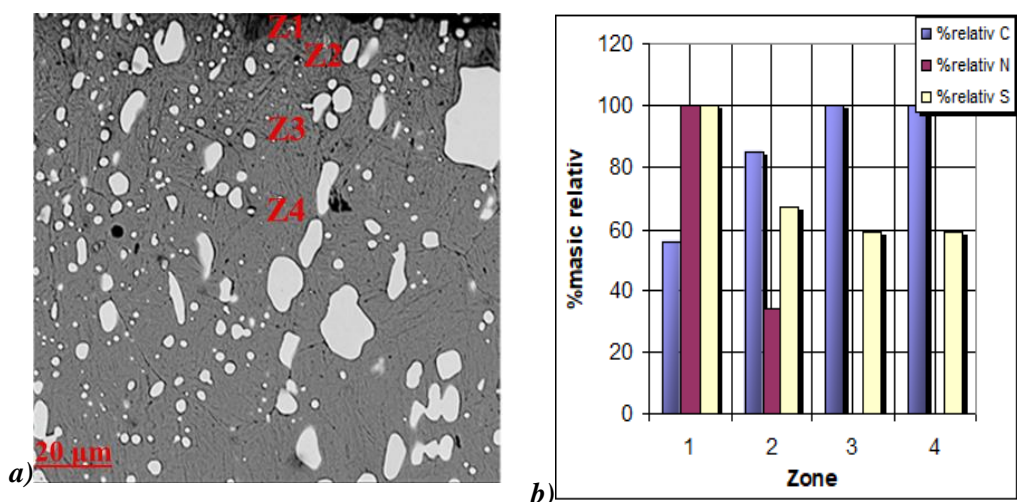


Figura 5.24. Imagine de microscopie electronică SEM -a) realizată în zona de suprafața a probelor din otel HS18-0-1, sulfonitrocarburate la $T=550^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ în amestec pulverulent 20% $\text{CON}_2\text{H}_4\text{-NH}_4\text{Cl-S-Cgrafit-Al}_2\text{O}_3$ cu precizări ale modificărilor proporțiilor masice relative b) ale elementelor de interes în diferitele zone investigate

La creșterea temperaturii cu $T=100^{\circ}\text{C}$, de la 450°C la 550°C și concomitent a proporției carbamidei cu 20%, de la 10% la 30%, concentrația medie a carbonului în folie crește cu 400%, a sulfului cu ~156% și a azotului cu 116% (figura 5.25).

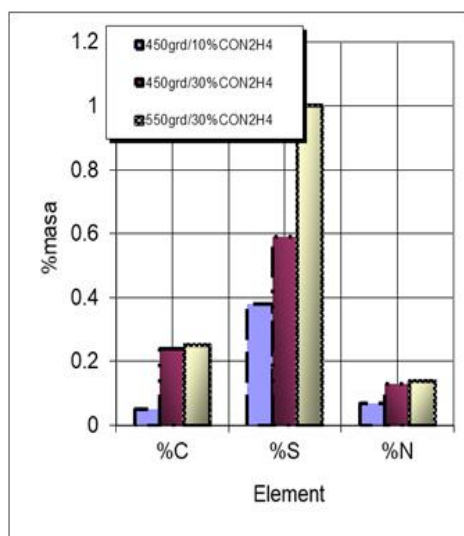


Figura 5.25. Variațiile proporțiilor masice medii ale carbonului, sulfului și azotului în foliile de fier-ARMCO ($100\mu\text{m}$) sulfonitrocarburate în medii solide pulverulente la diverse temperaturi în intervalul $T=450\div 550^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{menț}}=1\text{h}$, în medii care conțin diverse proporții de carbamidă (între 10 și 30%)

Luând în considerare dezideratul aplicării tratamentelor termochimice și anume de a realiza durificarea straturilor superficiale fără a afecta caracteristicile miezului, cercetările experimentale au fost continuate prin aplicarea unor **paste sulfonitrocarburate** (figura 5.26 -a), -b)), cu caracteristici specifice **compozițiilor termite**. Cercetările experimentale au condus la următoarea compoziție fazică optimă a pastelor sulfonitrocarburate: 14%

carbamidă+72% compoziție termică (41% magnetit+14% dioxid de titan+4% magneziu+13% aluminiu) +14% sulf nativ, la care se adaugă în calitate de liant o rășină polizaharidică.

Pastele sulfonitrocarburente au componente care prin interacțiunile la care participă generează un efect termic considerabil (oxizi de diverse tipuri, magnetit, dioxid de titan plus reducători aluminiu, magneziu) care asigură o încălzire locală, extrem de rapidă a suprafeței cu care sunt în contact. Pentru inițierea acestor interacțiuni dintre componente este necesară o energie de activare, astfel temperatura de procesare a fost $T=750^{\circ}\text{C}$ iar timpul de menținere $t_{\text{menț}}=1,5$ min.

Interacțiunea chimică dintre componente fiind de foarte scurtă durată, duritatea matricii metalice nu este afectată (61HRC – figura 5.26-b)).

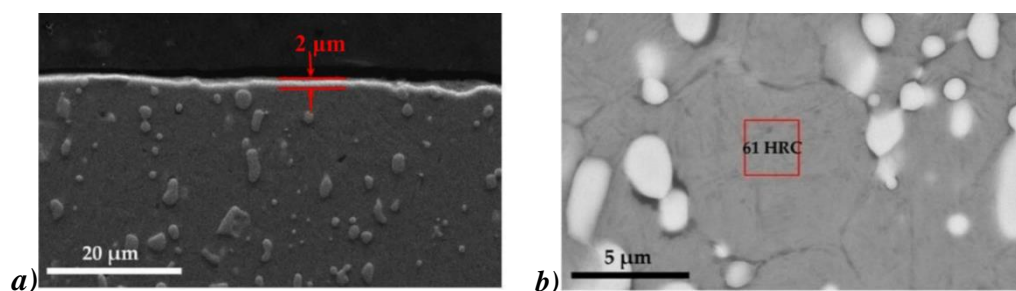


Figura 5.26. Microscopie electronică SEM a probei din oțel rapid de scule HS18-0-1 sulfonitrocarburetată în paste, 1,5 minute, în cuptorul aflat la $T=750^{\circ}\text{C}$, cu încălzirea oprită
Compoziția pastei: 14% CON_2H_4 -41% Fe_3O_4 -14% TiO_2 -13%Al-4%Mg-14%S; liant rășină polizaharidică; **a)** zona strat; **b)** zona centrală a probei

Rezultă că, utilizarea pastelor în vederea realizării sulfonitrocarbureării unor zone de interes de pe suprafața sculelor din oțeluri înalt aliate de scule reprezintă o variantă demnă de a fi luată în considerație.

5.3.2-(b) Precizări privind rezultatele aplicării tratamentului termochimic de nitrurare în plasmă plăcuțelor amovibile realizate din oțel înalt aliat de scule HS18-0-1 călit și triplu revenit

Performanțele sculelor sulfonitrocarbureate în medii solide pulverulente conținând carbamida au fost apreciate cu ajutorul a doi indicatori: viteza maxim admisibilă de așchiere, respectiv lungimea maxim așchiată la o anumită viteză de așchiere [88]. Au fost folosite în vederea atingerii acestui deziderat plăcuțe amovibile triunghiulare.

Plăcuțele amovibile triunghiulare au fost tratate termochimic prin nitrurare ionică conform condițiilor din *tabelul 5.5*.

Rezultatele obținute în urma așchierii frontale a barei laminate și recoapte din oțel aliat 16MnCr5 în condițiile unui avans de 0,7mm/rot, adâncimea de așchiere de 1,5mm - așchiere fără răcire, sunt centralizate în *tabelul 5.5*, viteza maximă de așchiere a variat între 146m/min, respectiv 196m/min, cea mai mare performanță fiind asigurată plăcuțelor amovibile de

nitrurarea ionică în condiții corespunzătoare variantei a treia de procesare (conform tabelului 5.6).

Tabelul 5.5. Condiții concrete de procesare termochimică prin nitrurare ionică

Nr.crt	$p(\text{NH}_3+\text{Ar})\text{ torr}$	$T_{\text{nitr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{nitr}}, \text{ ore}$	Cond.de răcire
1	1,5	350	3	In atmosfera de argon pana la $T=200^\circ\text{C}$ apoi în aer
2		450	1	
3		450	1,5	
4		550	0,5	
5		550	1,5	

Tabelul 5.6. Rezultatele aşchierii frontale a plăcuțelor amovibile din HS18-0-1 nitrurate ionic în diferite condiții

Nr.crt	Condiții de nitrurare	$V_{\text{max}}(\text{ m/min})$
1	550°C/1,5h	183,4
2	550°C/0,5h	188,4
3	450°C/1,5h	196
4	450°C/1,0h	163,3
5	350°C/3,0h	146

Rezultatele testelor de aşchiere laterală au condus la concluzia că pentru viteza de aşchiere de 75m/min (în condițiile de aşchiere menționate anterior) lungimea maxim aşchiată este de 275mm, moment în care devine necesară reascuțirea sculei, o asemenea viteză, considerată viteza maxim admisibilă este superioară vitezelor de aşchiere recomandate sculelor aşchietoare executate din oțel înalt aliat de scule HS18-0-1 netratat termochimic, viteze în intervalul 50-60m/min.

3.5.2-(c) Variante tehnologice de procesare termochimică și efectele acestora asupra performanțelor sculelor aşchietoare din oțeluri ledeburitice de tipul HS18-0-1

Cercetările comparative în ceea ce privește performanțele plăcuțelor amovibile au continuat prin tratarea superficială (sau nu) printr-o multitudine de variante tehnologice printre care și sulfonitrocarburaarea în medii solide pulverulente:

- ☞ regim 1 - plăcuțe din oțel înalt aliat HS18-0-1 în stare călită și triplu revenit;
- ☞ regim 2 - plăcuțe din (HS18-0-1) în stare călită - dublu revenit la temperatura $T=560^\circ\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ + sulfonitrocarburaat în medii solide pulverulente cu compoziția 20% carbamidă - 3,5% clorură de amoniu - 10% sulf - 40% carbon grafit-26,5% alumină; $T=550^\circ\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$;

- œ regim 3 - în stare călită - dublu revenit $T=560^{\circ}\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ + nitrocarburat în medii solide pulverulente cu compoziția 20% carbamidă - 3,5% clorură de amoniu - 40% carbon grafit – 36,5% alumină; $T=550^{\circ}\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$;
- œ regim 4 - în stare călită - dublu revenită $T=550^{\circ}\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ + nitrurat în mediu gazos (amoniac - grad de disociere 35%) $T=550^{\circ}\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=0,5\text{h}$;
- œ regim 5 - în stare călită - dublu revenit $T=550^{\circ}\text{C}$, timp de menținere $t_{\text{menț}}=1\text{h}$ + nitrurat ionic ($T=450^{\circ}\text{C}$ timp de menținere $t_{\text{menț}}=1,5\text{h}$ într-un amestec gazos (amoniac+argon) ($p(\text{amoniac+argon})=1,5\text{torr}$)).

Procesările termochimice aplicate sculelor așchietoare, în cazul în care parametrii termici, temporali și chimici sunt aleși în mod corespunzător, asigură o majorare substanțială a vitezei maxim admisibile de așchiere (*figura 5.29*).

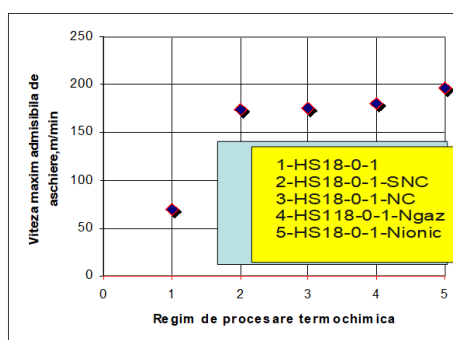


Figura 5.29. Dependența vitezei maxim admisibile de așchiere de regimul de procesare termochimică a oțelului (HS18-0-1)

Rezultatele privind viteza maxim admisibilă de așchiere pentru variantele care au implicat procesări termochimice ulterioare procesării termice standard aferentă oțelului HS18-0-1, se înscriu în limite de variație de $\sim \pm 15\%$, cu minim 143% superioare celor aferente sculelor (plăcuțelor) din HS18-0-1 neprocesate termochimic. Rezultă că sulfonitrocarburarea în medii solide pulverulente, ca de altfel și nitrocarburarea în medii solide pulverulente conținând carbamidă, reprezintă variante deosebit de eficiente și totodată ieftine de creștere a acestui indicator al nivelului de performanță al sculelor așchietoare.

Lungimea maxim așchiată la o anumită viteză de așchiere (*figura 5.31*), testele de așchiere longitudinală cu viteze de așchiere în limitele $70\div 195\text{ m/min}$ (limita inferioară aparținând sculelor din oțel HS18-0-1 procesat termic standard - călit și triplu revenit, iar cea superioară sculelor procesate termic și ulterior nitrurate ionic, au scos în evidență faptul că, dacă în cazul sculelor procesate termic standard lungimea maxim așchiată este de 300 mm la viteza maxim admisibilă de așchiere de 70m/min, procesarea termochimică ulterioară a sculelor asigură o

mărire substanțială a lungimii maxim așchiate cu ~83% (la viteză maxim admisibilă de așchiere pentru sculele neprocesate termochimic).

În cazul sculelor realizate din HS18-0-1 sulfonitrocarburate (sau nitrocarburate) în medii solide pulverulente conținând 20% carbamidă atât viteză maximă admisibilă de așchiere, cât și lungimea maxim așchiată sunt ușor mai scăzute comparativ cu cazul sculelor nitrurate ionic sau în mediu gazos (cam cu 5,5% mai redusă lungimea maxim așchiată la o viteză de așchiere egală cu a sculelor neprocesate termochimic, respectiv la 70m/min), dar net superioare celor asigurate de sculele neprocesate termochimic.

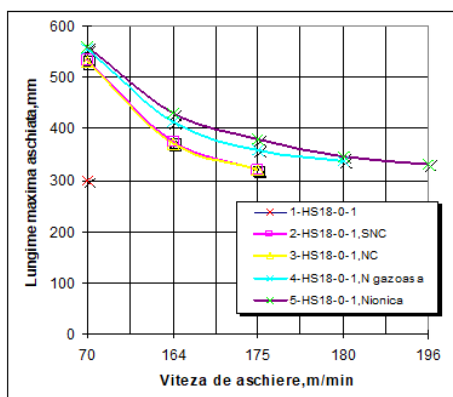


Figura 5.31. Dependenta lungimii maxim așchiate înainte de reascuțirea sculei, funcție de viteza de așchiere, în corelație strictă cu regimul de procesare termică /termochimică al sculei realizate din oțel HS18-0-1

CAPITOLUL 6: Concluzii generale ale lucrării. Contribuții personale și originale. Direcții de cercetare în perspectivă

6.1. Concluzii generale ale lucrării

Cercetările experimentale prezentate în cadrul acestei teze de doctorat au avut drept scop găsirea unei alternative viabile și economice de tratament termochimic prin care să se îmbunătățească performanțele sculelor așchietoare realizate din oțeluri înalt aliate de tipul HS18-0-1. Cercetările au fost orientate către sulfonitrocarburare efectuată în medii solide pulverulente care conțin carbamidă drept principala sursă de carbon și azot.

Principalele concluzii, care se desprind din cercetările experimentale efectuate în cadrul tezei de doctorat, sunt redate mai jos.

1. Carbamida are capacitatea de a furniza azot și carbon în urma utilizării acesteia în cadrul sulfonitrocarburării în medii solide pulverulente.
2. Începând cu temperatura $T=820^{\circ}\text{C}$, crește exponențial capacitatea carbamidei de a furniza carbon în detrimentul azotului în cadrul sulfonitrocarburării în medii solide pulverulente aplicată matricilor din fier tehnic pur.

3. Capacitatea carbamidei de a furniza componente toxice este diminuată/eliminată în urma introducerii clorurii de amoniu în locul carbonaților (componente frecvente utilizate în medii care conțin carbamidă) în cadrul sulfonitrocarburării în medii solide pulverulente efectuată în cadrul cercetărilor experimentale.

4. Obținerea rezultatelor dorite poate fi controlată în cadrul tratamentelor termochimice cu ajutorul unor modele matematice stabilite în urma cercetărilor experimentale.

5. Cinetica formării stratului superficial sulfonitrocarburat depinde de valoarea raportului proporțiilor componentelor amestecurilor solide pulverulente.

6. Sulfonitrocarburarea oțelurilor rapide de tipul HS18-0-1 în medii solide pulverulente în a căror compoziție intră 20% carbamidă și se realizează la temperatura $T=550^{\circ}\text{C}$ conduce la obținerea unor straturi superficiale optime.

7. Proporția carburilor în cazul sulfonitrocarburării în medii solide pulverulente în căror compoziție intră 20% carbamidă a oțelurilor rapide de tipul HS18-0-1 crește considerabil comparativ cu proporția carburilor din același tip de oțel aflat în diferite stări.

8. Microduritatea maximă înregistrată în stratul sulfonitrocarburat de către oțelul HS18-0-1 este $1027\mu\text{HV}_{0,2}$.

9. Din punct de vedere al performanțelor sculelor așchietoare din oțeluri rapide de tipul HS18-0-1 sulfonitrocarburate în medii solide pulverulente, viteza maximă admisibilă de așchiere crește cu peste 140% comparativ cu cea a sculelor din acest tip de oțel neprocesate termochimic.

10. Lungimea maxim așchiată la o viteză maxim admisibilă de așchiere de $\sim 70\text{m/min}$ a sculelor așchietoare din oțeluri rapide de tipul HS18-0-1 sulfonitrocarburate în medii solide pulverulente din acest tip de oțel crește cu peste 80% comparativ cu cea a sculelor neprocesate termochimic.

11. În cazul oțelurilor rapide de tipul HS18-0-1 sulfonitrocarburate în medii solide pulverulente în a căror compoziție se regăsește carbamida se pot obține rezultate semnificative din punct de vedere al performanțelor apropiate de cele ale nitrurării în gaz sau în plasmă.

12. Condițiile de așchiere utilizate pentru a determina performanțele sculelor așchietoare nitrurate ionic sunt: avans - $0,07\text{mm/rot}$; adâncime de așchiere - $1,5\text{mm}$; unghi de atac 45° , fără răcire.

13. Viteza maximă de așchiere specifică sculelor așchietoare nitrurate ionic determinată în condițiile menționate anterior a fost de 196 m/min (condiții de nitrurare – $T=450^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{menț}}=1,5\text{h}$, $p(\text{NH}_3+\text{Ar})_{\text{torr}}=1,5$).

14. Lungimea maxim așchiată specifică sculelor așchietoare nitrurate ionic determinată în condițiile menționate anterior pentru viteza de așchiere de 75m/min este de 275 mm .

15. Viteza maxim admisibilă utilizată în determinarea lungimii maxim aşchiate este superioară vitezelor de aşchiere recomandate sculelor aşchietoare din oţeluri rapide de tipul HS18-0-1 (50-60m/min).

16. Pastele termitice utilizate în cadrul cercetărilor experimentale au demonstrat faptul că reprezintă o soluție deosebită din punct de vedere tehnic și economic.

6.2. Contribuții personale și originale

1. S-a stabilit indubitabil faptul că ureea tehnică (carbamida) poate fi utilizată în mod eficient în medii solide pulverulente drept furnizor de azot și carbon în domeniul temperaturilor coborâte (echivalente temperaturii de revenire a sculelor din oţeluri ledeburitice), fără a genera componente toxice.

2. S-a determinat o modalitate de evitare a apariției componentelor toxice în mediile solide pulverulente utilizate pentru sulfonitrocarburare prin înlocuirea carbonaților (componente frecvente utilizate în mediile care conțin carbamida) cu cloruri (clorura de amoniu) în cadrul cercetărilor experimentale.

3. În cadrul cercetărilor experimentale au fost stabilite instrumente eficiente de control și anticipare a rezultatelor sulfonitrocarbурării în medii solide pulverulente utilizând o metoda de programare necompozițională de ordinul II.

4. Cercetările experimentale au condus la stabilirea unei compoziții fazice optime a pastelor sulfonitrocarbурante ce prezintă componente care în anumite condiții, prin inițierea reacției de reducere metalotermică, devin capabile să furnizeze atât elementele de interes cât și cantitatea de căldură necesară saturării ultrarapide a suprafețelor metalice vizate.

5. S-a stabilit o schemă logică de determinare a regimului optim de procesare termică a produselor metalice astfel încât să se atingă dezideratul impus fără că tensiunile termice care apar în mod inerent în cursul încălzirii să devină periculoase și să periclitizeze integritatea acestora.

CAPITOLUL 7. Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul stagiului de doctorat

Articole științifice

1. Obtaining the Controlled Sulphonitrocarbурized Layer Phase Compositions, by the Variation of the Solid Powdery Medium Components, Mihai Branzei, Mihai Ovidiu Cojocaru, Leontin Nicolae Druga, **Mariana Ion**, Rev. Chim., 71 (7), 2020, 225-233. (<https://doi.org/10.37358/RC.20.7.8240>)

2. Activity modification of a new type of carbamide-based non-polluting solid powdery medium used in the sulphonitrocarbурising process, Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei,

Mariana Ion, International Journal of Surface Science and Engineering 2020 14(4):307
([10.1504/IJSURFSE.2020.10034488](https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2020.10034488))

3. Sulfonitrocarburizing of High-Speed Steel Cutting Tools: Kinetics and Performances, Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei, Sorin Ciuca, Ioana Arina Gherghescu, **Mariana Ion**, Leontin Nicolae Druga, Cosmin Mihai Cotrut, Materials 2021, 14, 7779.
(<https://doi.org/10.3390/ma14247779>)

4. Analytical model for predicting the optimum heating conditions used in heat processing, **Mariana Ion**, Mihai Ovidiu Cojocaru, Mihai Branzei, ACTA TECHNICA NAPOCENSIS Series: Applied Mathematics, Mechanics and Engineering Vol. 64, Issue I, 2021

Proiect

1. PROGRAMUL OPERATIONAL CAPITAL UMAN 2014-2020 Sisteme de învățare bazate pe muncă prin burse antreprenor pentru doctoranzi și postdoctoranzi **SIMBA** Axa Prioritară 6- Educație și competențe Cod *MySMIS*: 124705.

Conferință

1. Conferință 26 - 27 noiembrie 2020 “The 8th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2020” București, România. Prezentare online: “Analytical Model for Predicting the Optimum Heating Conditions Used in Heat Processing”

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- [1] M. Narasimha, K. S. (2013). Improving Cutting Tool Life a Review. *International Journal of Engineering Research and Development*, 7(1), 67-75
- [2] C. Picos, O. P. (1992). *Proiectarea tehnologiilor de prelucrare mecanică prin așchiere*. Chisinau: Universitas
- [3] Frățilă, D. (2019). *Tehnologii de fabricație*. Cluj Napoca: Utpress
- [4] Gyenge Cs., F. D. (2004). *Ingineria fabricației*. Cluj Napoca: Alma Mater.
- [5] George Schneider, J. C. (n.d.). *Cutting Tool Applications*. 2009: ASM International.
- [6] Silva, F. J. (2021). Metal Machining—Recent Advances, Applications and Challenges. *MDPI*, 6
- [7] Burkhis, A. M. (2009). Materials selection for cutting tools. *Lybia*, 55-65.
- [13] P P Zhang, Y. G. (2017). Novel tool wear monitoring method in milling difficult-to machine materials using cutting chip formation. *12th International Conference on Damage Assessment of Structures*. Chengdu: IOP Conf. Series: Journal of Physics.
- [14] Jiang, Y. C. (1987). In-process monitoring of tool wear stage by the frequency band energy method. *CIRP Annals*.
- [15] PalDey, S. D. (2003). *Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review*, *Materials Science and Engineering*.

- [16] L. Åhman, B. S. (2013). Diffusion and continuous wear of high speed steel cutting tools. In Y.-W. C. Q. Jane Wang, *Encyclopedia of Tribology* (pp. 156-160). New York: Springer New York, NY.
- [17] Coromant S. (1994) “Modern metal Cutting”, Sandolken Sweden
- [18] M. Narasimha, K. S. (2013). Improving Cutting Tool Life a Review. *International Journal of Engineering Research and Development*, 65-67.
- [19] I. Boiadjiev, J. W. (2014). Tooth flank fracture – basic principles and calculation model for a sub surface initiated fatigue failure mode of case hardened gears. *International Gear Conference*, (pp. 670-680). Lyon.
- [20] Dolinsek, S. (2013). Cutting Tool Wear Monitoring. *Encyclopedia of Tribology*, 677-687.
- [21] Mihai Ovidiu Cojocaru, M. B. (2021, December 16). Sulfonitrocarburizing of High-Speed Steel Cutting Tools: Kinetics and Performances. *Materials*, p. 17
- [22] Tomáš Bakša, T. K. (2015). Durability of Cutting Tools during Machining of Very Hard and Solid Materials. *25th DAAAM International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation, DAAAM 2014*, 10.
- [25] Lahtin, I. A. (1985). *Himico-termiceskaia obrabotka metallov (Thermochemical Treatment of Metals)*. Moscow: Metallurgiya.
- [29] T. Dulamita, E. F. (1982). *Tratamente termice și termochimice*. București: Editura Didactica și Pedagogică.
- [55] Mittemeijer, E., & Somers, M. (2018). *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing-Elsevier.
- [60] A. P. Smith, N. G. (1977). Manufacturing engineering. *Proc. Austr. Conf.* (pp. 207-210). Australia: Institution of Engineers.
- [61] Cojocaru, M. O., Branzei, M., Ion, M., & Druga, L. N. (2020, Dec 23). Activity modification of a new type of carbamide-based non-polluting solid powdery medium used in the sulphonitrocarburising process. *International Journal of Surface Science and Engineering*, pp. pp.307 - 319.
- [62] Cojocaru, M.O., Druga, L.N., Pencea, I., Branzei, M. and Ciuca, S. (2018) *Nitrocarburizing Process, in Particular Sulphonitrocarburizing Process*, Romanian Patent Application RO 132662 AO
- [63] Poleak, N. (1995). *Tehnologia uprocinenia - vol II (Hardening Technology)*. Moskva: Mašinostroenie.
- [64] Cojocaru, M., Druga, L., Branzei, M., Tudose, F., & R, T. (2018). Non-Toxic Environment for Ferritic Nitrocarburising Process. *REV. CHIM*, 69, 2416-2419.