



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Θερμοδυναμική Ανάλυση και Κινητική Προσομοίωση
Αέριας Εναζώτωσης σε Χάλυβες

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΣΑΒΒΙΔΗ ΔΗΜΗΤΡΗ

Επιβλέπων : Γρηγόριος Χαΐδεμενόπουλος

Καθηγητής Φυσικής Μεταλλουργίας Π.Θ.

ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

Βόλος, Ιούλιος 2014



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 12866/1
Ημερ. Εισ.: 08-09-2014
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜ
2014
ΣΑΒ

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάται η θερμοδυναμική και κινητική προσομοίωση της διαδικασίας εναζώτωσης σε χάλυβες. Την ανάγκη για τη δημιουργία ενός μοντέλου πρόβλεψης της θερμοδυναμικής και κινητικής της διαδικασίας γεννά η χρήση εναζωτωμένων εργαλειοχαλύβων στη σύγχρονη βιομηχανία αλουμινίου. Χρήση των συγκεκριμένων χαλύβων γίνεται στην κατασκευή καλουπιών, τα οποία χρησιμοποιούνται στην εξώθηση των κραμάτων αλουμινίου.

Η προσομοίωση της διαδικασίας ξεκίνησε μελετώντας αρχικά τη θερμοδυναμική και στην συνέχεια της κινητική του προβλήματος. Πρώτα πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των διαγραμμάτων ισορροπίας αξιποιώντας το πρόγραμμα θερμοδυναμικής Thermo-Calc. Έτσι σε συγκεκριμένη θερμοκρασία πλησίον της θερμοκρασίας εναζώτωσης έγινε υπολογισμός διαγραμμάτων φάσεων για διάφορες συστάσεις κραματικών στοιχείων, τα οποία έδωσαν αποτελέσματα που αποτέλεσαν είσοδο για τον υπολογισμό των κινητικών δεδομένων. Η μελέτη της κινητικής στηρίχθηκε αρχικά στον υπολογισμό της αναλυτικής αριθμητικής λύσης σύμφωνα με τον 2^ο νόμο του Fick. Αφού αναφέρθηκαν οι διαστάσεις του προβλήματος καθώς και τα προβλήματα τα οποία αντιμετωπίζει η συγκεκριμένη προσέγγιση, στη συνέχεια έγινε χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Dictra. Με το Dictra έγινε μελέτη διάχυσης αρχικά στο επιφανειακό στρώμα, το λεγόμενο “Compound Layer” και στη συνέχεια στη ζώνη διάχυσης “Diffusion Layer” καταστρώνοντας αντίστοιχα μοντέλα. Τα αποτελέσματα προσομοίωσης στα δύο στρώματα καθώς και η αναλυτική λύση συγκρίθηκαν με αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας για όμοιες συστάσεις χάλυβα τα οποία αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία.

Παρατηρήθηκε αδυναμία υπολογισμού της διάχυσης αριθμητικά λόγω παραμέτρων τις οποίες δεν λαμβάνει υπόψιν η αναλυτική λύση. Επίσης αστοχία αστοχία προσομοίωσης της διαδικασίας πιστοποιήθηκε και στο Compound Layer λόγω του σχηματισμού νιτριδίου στα πρώτα μη, και της αδυναμίας του Dictra να υπολογίσει διάχυση σε ενδομεταλλική ένωση. Τέλος η μελέτη της διάχυσης στο Diffusion Layer έδωσε αποτελέσματα τα οποία προσεγγίζουν ικανοποιητικά την πραγματικότητα δίνοντας κίνητρο για περαιτέρω έρευνα.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	σελ.3
Κεφάλαιο 1 ^ο	σελ.4
1.1 Εισαγωγή.....	σελ.4
Κεφάλαιο 2 ^ο	σελ.5
2.1 Επιφανειακές Κατεργασίες.....	σελ.6
2.2 Εναζώτωση.....	σελ.7
2.3 Μηχανισμός Εναζώτωσης.....	σελ.8
2.4 Θερμοδυναμική Της Εναζώτωσης- Ο Μηχανισμός.....	σελ.10
2.5 Το Διάγραμμα Ισοροπίας Fe-N	σελ.11
2.6 Η Κινητική Του Σχηματισμού Της Επιφάνειας Εναζώτωσης	σελ.13
Κεφάλαιο 3 ^ο	σελ.15
3.1 Θερμοδυναμική Προσέγγιση Της Διαδικασίας.....	σελ.15
Κεφάλαιο 4 ^ο	σελ.22
4.1 Κινητική Ανάλυση.....	σελ.22
4.1.1. Αναλυτική Λύση	σελ.22
4.2 Dictra Simulation.....	σελ.25
4.2.1. Simulation Στο «Compound Layer».....	σελ.26
4.2.2. Simulation Στο «Diffusion Layer».....	σελ.29
4.3 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Με Αριθμητική Λύση.....	σελ.35
Κεφάλαιο 5 ^ο	σελ.35
5.1 Συμπεράσματα.....	σελ.37
5.2 Προτάσεις Για Περεταίρω Έρευνα.....	σελ.37
Βιβλιογραφία.....	σελ.38
Παράρτημα.....	σελ.39

Πρόλογος

Στο βιβλίο του Ίρβινγκ Στόουν «The agony and the ecstasy», ο Πάπας Ιούλιος επανειλημμένα ρωτάει τον Μιχαήλ Άγγελο: «πότε θα βάλεις ένα τέλος;» Και ο Μιχαήλ Άγγελος διαρκώς αποκρίνεται: «Όταν τελειώσω!». Έτσι και αυτή η διπλωματική τελείωσε σημαίνοντας πολλά περισσότερα από το πέρας μιας εργασίας. Σηματοδοτεί την ολοκλήρωση ενός κύκλου 6 ολόκληρων φοιτητικών χρόνων. Ένα «ταξίδι» με τόσες εμπειρίες τελείωσε δίνοντας τη θέση του σε ένα νέο κύκλο που ανοίγει και εύχομαι να είναι εξίσου δημιουργικός και ευχάριστος. Τόσο για την έναρξη αλλά και την πορεία αυτού του «ταξιδιού» ευχαριστώ πρώτα από όλους το Θεό που μου πρόσφερε υγεία όλα αυτά τα χρόνια. Στη συνέχεια έναν άνθρωπο που αποτέλεσε ένα από τα πιο σπουδαία πρότυπα τόσο με τον χαρακτήρα όσο και την πορεία που έχει διαγράψει όλα αυτά τα χρόνια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή μου Γρηγόριο Χαϊδεμενόπουλο ο οποίος ήταν ο πρώτος που μου γνώρισε το τμήμα των μηχανολόγων μηχανικών και εκείνος που σε μεγάλο βαθμό οφείλω την πορεία μου αυτά τα 6 χρόνια. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει και στο σύνολο των καθηγητών που αυτά τα 6 πλέον χρόνια μου προσέφεραν απλόχερα γνώσεις της επιστήμης του μηχανολόγου μηχανικού αλλά και αξίες. Νιώθω ιδιαίτερα ευγνώμων που στο συγκεκριμένο τμήμα δεν γνώρισα μόνο την ακαδημαϊκή πλευρά των καθηγητών, αλλά είχα τη δυνατότητα να μοιραστώ ανθρώπινες στιγμές και συναισθήματα χτίζοντας γερές διαπροσωπικές σχέσεις οι οποίες εύχομαι να κρατήσουν σε βάθος χρόνων. Τέλος κλείνοντας ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και ιδιαίτερα στον αδερφό μου που πάντα με στήριζε και ήταν δίπλα μου από την αρχή μέχρι το τέλος της φοιτητικής μου ζωής. Όλη αυτή η προσπάθεια δεν θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί αν δεν είχα τη βοήθεια των δικών μου ανθρώπων οι οποίοι αν και αρκετά χιλιόμετρα μακριά ήταν πάντα κοντά μου. Ένα ταξίδι ολοκληρώθηκε με σπουδαίες εμπειρίες και αναμνήσεις. Ας ξεκινήσει το επόμενο.

Κεφάλαιο1

1.1 Εισαγωγή

Στη σύγχρονη βιομηχανία αλουμινίου είναι ιδιαίτερα συνήθης η χρήση εναζωτωμένων χαλύβων στην κατασκευή των καλουπιών που χρησιμοποιούνται στην εξώθηση των κραμάτων αλουμινίου. Η διαδικασία γνωστή ως διέλαση είναι η διαδικασία κατά την οποία το τεμάχιο συμπιέζεται μέσω ενός εμβόλου μέσα σε μεταλλικό θάλαμο, στο άλλο άκρο του οποίου βρίσκεται κατάλληλα διαμορφωμένη μήτρα, και αναγκάζεται να εξέλθει από το άνοιγμα της μήτρας αποδίδοντας προϊόν με μικρότερη διατομή και μεγαλύτερο μήκος. Λόγω της τριβής που εμφανίζεται μεταξύ της μήτρας και της μπιγιέτας, αλλά και της αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας που δημιουργείται συχνά παρατηρείται παραμόρφωση της μήτρας και μείωση της διάρκειας ζωής της. Έτσι οι χάλυβες σχηματισμού των συγκεκριμένων καλουπιών απαιτούν υψηλή επιφανειακή σκληρότητα στις εφαρμογές τους, γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με τη επιφανειακή θερμική κατεργασία της εναζώτωσης. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ειδικά διαμορφωμένους φούρνους εναζώτωσης με σύσταση ατμόσφαιρας 50% NH₃ - 50% Endogas και σε θερμοκρασία κοντά στους 550°C.

Η εναζώτωση έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό δύο στρωμάτων στην επιφάνεια του χάλυβα. Αρχικά η δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος, γνωστό ως “Compound Layer” το οποίο παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση αζώτου προσφέρει στο χάλυβα αύξηση της σκληρότητας και αντοχή σε φθορά. Στην συνέχεια η δημιουργία ενός στρώματος διάχυσης ενδότερα, γνωστό ως “Diffusion Layer” οδηγεί στην ανάπτυξη παραμενουσών τάσεων συμβάλλοντας στην αντοχή σε κόπωση.

Για τη βιομηχανία αλουμινίου η δυνατότητα παραμετροποίησης της διαδικασίας και η δημιουργία ενός μοντέλου ικανό να προβλέπει το προφίλ αζώτου για συγκεκριμένη σύσταση χάλυβα, ατμόσφαιρα φούρνου, θερμοκρασία και χρόνο εναζώτωσης θα επέφερε σημαντική μείωση κόστους. Κόστος το οποίο προκύπτει από την σημερινή προσέγγιση του προβλήματος η οποία πραγματοποιείται με τη μέθοδο δοκιμής και μελέτης των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 2

Ανασκόπηση

Τα τελευταία χρόνια υπήρξε συνεχής προσπάθεια προσομοίωσης της διαδικασίας αέριας εναζώτωσης. Από το 1990 το μεγαλύτερο εύρος των εργασιών είχε αφιερωθεί στην προσομοίωση της διαδικασίας στον καθαρό σίδηρο λόγω της περιορισμένης ύπαρξης θερμοδυναμικών και κινητικών δεδομένων στην εναζώτωση σύνθετων κραμάτων. Τα τελευταία χρόνια η χρήση προγραμμάτων θερμοδυναμικής και κινητικής εξάπλωσαν την μελέτη της διαδικασίας σε ακόμη πιο σύνθετα κράματα. Συνηθίζεται η μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων και η συσχέτιση τους με τις συνθήκες πραγματοποίησης του πειράματος, ενώ σύγχρονος στόχος πολλών ερευνητών αποτελεί η κατάστρωση ενός μοντέλου το οποίο θα παράγει ικανοποιητική πρόβλεψη της διαδικασίας.

Παράδειγμα έρευνας αποτελεί η μελέτη του John Agren στην οποία εξετάζει σε θερμοκρασία 848k την εναζώτωση δοκιμίων σιδήρου και κραμάτων σιδήρου-άνθρακα για διαφορετικές ατμόσφαιρες εναζώτωσης. Ο ίδιος μελετά την επίδραση της συγκέντρωσης της ατμόσφαιρας σε αμμωνία, του χρόνου αλλά και των συστάσεων του χάλυβα πραγματοποιώντας πειραματικά τη διαδικασία [1].

Ο Mittemeijer σε δημοσίευση του μελετά την εναζώτωση χάλυβα με σύσταση V-Si δίνοντας έμφαση στην καθίζηση των διαφορετικών νιτριδίων κατά τη διεργασία [2].

Η πιο πρόσφατη δημοσίευση πραγματοποιήθηκε φέτος από τον Marcel A. J. Somers, καθηγητή φυσικής μεταλλουργίας ο οποίος πραγματοποιεί έρευνα γύρω από την επιφανειακή θερμική κατεργασία της εναζώτωσης στο πανεπιστήμιο της Δανίας. Ο ίδιος αναλύει την ανάπτυξη της μικροδομής των «Compound» και «Diffusion» layers, στρωμάτων που εμφανίζονται κατά την εναζώτωση χάλυβα [3].

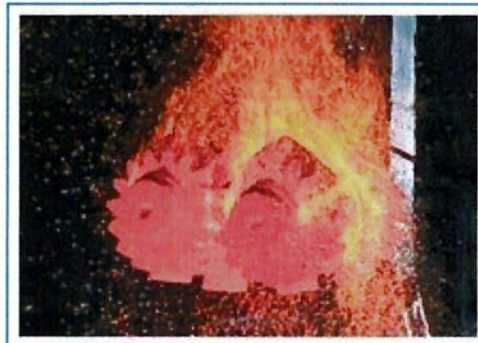
Παρόλη την εκτενή προσπάθεια στην προσομοίωση της διαδικασίας ακόμη δεν έχει επιτευχθεί μοντέλο που να προβλέπει αποτελέσματα τα οποία να επαληθεύονται με ακρίβεια μέσω πειραματικής διαδικασίας για όλο το εύρος των χαλύβων.

2.1 Επιφανειακές κατεργασίες

Ο όρος Επιφανειακή Κατεργασία (Surface Engineering) χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα ευρύ φάσμα διεργασιών τροποποίησης των εξωτερικών στρωμάτων ενός υλικού που στόχο έχει είτε την μικροδομική και μηχανική τους ενίσχυση, ή την μεταβολή της μικρο-γεωμετρίας τους. Οποιοδήποτε από τους δύο στόχους κι αν καλείται να ικανοποιήσει μια επιφανειακή κατεργασία, αυτή αποτελεί το τελευταίο στάδιο κατεργασίας ενός τελικού αντικειμένου πριν αυτό τεθεί σε λειτουργία. Περαιτέρω κατεργασία ενός αντικειμένου μετά την επιφανειακή του κατεργασία είναι επιτρεπτή μόνο για λόγους διόρθωσης ή συντήρησης του αντικειμένου. Σημαντική κατηγορία των επιφανειακών κατεργασιών αποτελούν οι επιφανειακές θερμικές κατεργασίες [4].

Οι επιφανειακές θερμικές κατεργασίες έχουν ως στόχο τη βελτίωση (σκλήρυνση) της επιφάνειας των χάλυβων, διατηρώντας την ολκιμότητα του εσωτερικού. Βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στις κατεργασίες εργαλείων και καλουπιών διαμόρφωσης, σε εξαρτήματα εδράνων και ολισθητήρων, σε οδοντωτούς τροχούς και σε εξαρτήματα αυτοκινήτων (π.χ. εκκεντροφόρος άξονας), όπου απαιτείται μεγάλη αντοχή σε φθορά και τριβή, ενώ ταυτόχρονα απαιτείται και υψηλή δυσθραυστότητα. Στην πραγματικότητα πρόκειται για θερμοχημικές επιφανειακές κατεργασίες που συνίστανται στον εμπλουτισμό επιφανειακού στρώματος χάλυβα σε κάποιο στοιχείο, συνήθως άνθρακα ή άζωτο. Ο εμπλουτισμός γίνεται με μηχανισμούς διάχυσης σε στερεή κατάσταση, οι οποίοι επιταχύνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο υπακούει στο δεύτερο νόμο του Fick, για διάχυση σε μη μόνιμη κατάσταση. Το προς κατεργασία αντικείμενο τοποθετείται στον αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας, όπου βρίσκεται σε άμεση επαφή με το φορέα του στοιχείου διάχυσης που εισάγεται υπό τη μορφή σκόνης (pack cementation), αερίου ή τηγμένου άλατος. Οι πιο συχνά εφαρμοζόμενες θερμοχημικές κατεργασίες σε βιομηχανική κλίμακα είναι:

- Ενανθράκωση (carburising) (εικ. 1)
- Εναζώτωση (nitriding)
- Ενανθρακο-αζώτωση (nitrocarburising)
- Βορίωση (boronising)



Εικ. 1 Ενανθράκωση μέρους κινητήρα.

2.2 Εναζώτωση

Η εναζώτωση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες θερμικές επιφανειακές κατεργασίες. Πρόκειται για εμποτισμό της επιφανειακής στιβάδας χαλύβων με άτομα αζώτου. Άζωτο μεταφέρεται από μία ατμόσφαιρα πλούσια σε αμμωνία, σε έναν χάλυβα σε θερμοκρασία κάτω από την ευτηκτοειδή (500-590°C) [5]. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών η κρυσταλλική δομή του χάλυβα αποτελείται μόνο από φερρίτη. Έτσι αν και η εναζώτωση παρουσιάζει ομοιότητες με την διαδικασία της ενανθράκωσης, διαφέρει στο γεγονός ότι ο μηχανισμός της διάχυσης πραγματοποιείται στον φερρίτη και όχι στον ωστενίτη. Επειδή η εναζώτωση είναι μια κατεργασία που λαμβάνει χώρο σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία με μικρή θερμική φόρτιση, δεν ευνοεί το σχηματισμό σκληρών φάσεων, π.χ. μαρτενσίτη ελαχιστοποιώντας έτσι την παραμόρφωση των θερμικά κατεργασμένων κομματιών [6]. Το βάθος εμποτισμού δεν ξεπερνά το 1 mm και η επιφανειακή σκληρότητα ανέρχεται στους 1350 HV και διατηρείται αμείωτη μέχρι τη θερμοκρασία 500°C. Εφαρμόζεται σ' όλα τα είδη χαλύβων και χυτοσιδήρων χωρίς κανένα περιορισμό. Η παρουσία Al, Cr και V, ως κραματικών στοιχείων του χάλυβα, συντελεί σε επιπρόσθετη σκλήρυνση της επιφανειακής ζώνης, λόγω σχηματισμού σκληρών νιτριδίων τους. Η υψηλή σκληρότητα του εναζωτωμένου στρώματος οφείλεται σε (α) στην λεπτομερή και πυκνή διασπορά νιτριδίων μεγέθους 5-15nm, (β) υψηλή πυκνότητα γραμμοαταξιών και (γ) ισχυροποίηση στερεού διαλύματος λόγω της υψηλής συγκεντρώσεως αζώτου σε θέσεις παρεμβολής στο φερριτικό πλέγμα. Η υψηλή σκληρότητα προσδίδει στο εναζωτωμένο στρώμα εξαιρετική αντίσταση στη φθορά. Παράλληλα ο σχηματισμός των νιτριδίων επιφέρει ανάπτυξη θλιπτικών παραμενουσών τάσεων, που οδηγούν στην αύξηση της αντοχής σε κόπωση. Η εναζώτωση αποτελεί τελική κατεργασία και επομένως η απαιτούμενη θερμική κατεργασία (βαφή και επαναφορά) για την διαμόρφωση των μηχανικών ιδιοτήτων του μηχανολογικού στοιχείου πρέπει να πραγματοποιηθεί πριν από αυτή. Βασικές εφαρμογές της εναζωτώσεως είναι οι στροφαλοφόροι και εκκεντροφόροι άξονες καθώς και χιτώνια κυλίνδρων, έδρες βαλβίδων των μηχανών εσωτερικής καύσεως, εργαλειοχάλυβες κατεργασιών διαμορφώσεως (π.χ. μήτρες διελάσεως αλουμινίου), οδοντωτοί τροχοί κ.λ.π.

Οι μηχανισμοί της εναζώτωσης γενικά είναι γνωστοί, αλλά οι συγκεκριμένες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε διαφορετικούς χάλυβες με διαφορετικές παραμέτρους δεν είναι εύκολο να προβλεφθούν. Το άζωτο έχει χαμηλή διαλυτότητα στον σίδηρο.

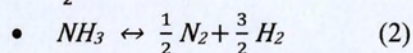
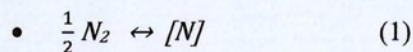
Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του αζώτου στο φερρίτη, ε, αλλά και πιθανόν γ νιτρίδια [Fe₂₋₃(C,N) και Fe₄N, αντίστοιχα) σχηματίζονται ως ίζημα κατά την διαδικασία της εναζώτωσης. Ένα σύνθετο στρώμα (compound layer) και μία υποκείμενη ζώνη διάχυσης σχηματίζονται στην επιφάνεια του χάλυβα μετά την εναζώτωση. Το σύνθετο, επιφανειακό στρώμα αποτελείται από νιτρίδια, και έχει την ικανότητα να βελτιώνει θεαματικά την αντοχή σε φθορά και διάβρωση. [6] Αντιστοίχως η σκληρυμένη ζώνη διάχυσης συμβάλλει στην αντοχή σε κόπωση.

Προσπάθειες να προσομοιώσουν τη διαδικασία εναζώτωσης πραγματοποιούνται τα τελευταία είκοσι χρόνια. Αρκετή προσπάθεια έχει αφιερωθεί στην προσομοίωση της εναζώτωσης καθαρού σιδήρου. [3,5]. Καλά αποτελέσματα έχουν παραχθεί μέχρι σήμερα με τη χρήση διαφόρων μοντέλων. Παρόλα αυτά στην βιομηχανία δεν συναντάται η χρήση καθαρού σιδήρου, γεγονός που καθιστά την εφαρμογή των σχετικών μοντέλων μη πρακτική. Η προσομοίωση σε χάλυβες αποτελεί μια πιο περίπλοκη διαδικασία

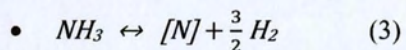
διότι τα καλώς ορισμένα ϵ και γ' υποστρώματα στον εναζωτωμένο καθαρό σίδηρο, αντικαθιστούνται στον χάλυβα από μία μίξη των δύο φάσεων [7].

2.3 Μηχανισμός της Εναζώτωσης

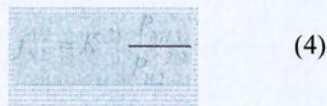
Η «αέρια» εναζώτωση πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα με μίγμα αμμωνίας υδρογόνου. Οι επόμενες δύο (υποθετικές) αντιδράσεις μπορεί να πραγματοποιηθούν κατά τη διάρκεια εναζώτωσης επιφάνειας (σιδήρου/χάλυβα) σε ατμόσφαιρα αερίου μίγματος αμμωνίας/υδρογόνου.



Το άθροισμα των παραπάνω αντιδράσεων δίνει την ακόλουθη γενική αντίδραση,



Όπου το N αντιπροσωπεύει το άζωτο που διαλύεται στις οκταεδρικές θέσεις του φερριτή ή στα νιτρίδια σιδήρου. Υποθέτοντας τοπική ισορροπία μεταξύ της αέριας ατμόσφαιρας και του στερεού σιδήρου στην επιφάνεια του τεμαχίου προς εναζώτωση (εξίσωση 3), το «δυναμικό» της διάχυσης fN_2 , του υποθετικού μοριακού αερίου αζώτου (N_2) σε ισορροπία με το στερεό υπόστρωμα, όπως φαίνεται στις εξισώσεις (1) και (2) μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση (2) ως



στην οποία P_{NH_3} και P_{H_2} συμβολίζουν τις μερικές πιέσεις την αμμωνίας και του αζώτου αντίστοιχα στο αέριο μίγμα, όπως σχετίζονται από τη συνολική αντίδραση (3). Η $K^{(2)}$ είναι η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση (2). Στις συνήθεις θερμοκρασίες εναζώτωσης (500- 590°C) οι εικονικές πιέσεις αερίου αζώτου μπορούν να επιτύχουν τιμές αρκετών χιλιάδων ατμόσφαιρων. Έτσι είναι αδύνατο να επιτευχθεί σημαντική εναζώτωση (παραγωγή δηλαδή στερεού διαλύματος σιδήρου-αζώτου ή νιτρίδιων σιδήρου) με τη χρησιμοποίηση αερίου αζώτου σε ατμοσφαιρική πίεση. Θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του μίγματος αμμωνίας/αζώτου και του στερεού υποστρώματος σιδήρου (στην επιφάνεια) σύμφωνα με την αντίδραση (3) προϋποθέτει ότι τα χημικά δυναμικά του αζώτου σε ατμόσφαιρα και επιφάνεια τεμαχίου είναι ίσα. Προκειμένου να επιτευχθεί τέτοια ισορροπία {αντίδραση (3)} η θερμική διάσπαση της

αμμωνίας εντός του αερίου μίγματος {αντίδραση (2) } και ο ανασυνδυασμός των ατόμων αζώτου στην επιφάνεια του τεμαχίου από το μοριακό αέριο άζωτο {αντίδραση (1) } θα πρέπει να είναι αμελητέα. Αργή θερμική αποσύνθεση της αμμωνίας εντός της αέριας φάσης, διατηρώντας επαρκώς υψηλούς ρυθμούς ροής αερίου εξασφαλίζει τη δημιουργία τοπικής ισορροπίας σε αέριο και επιφάνεια κατά την εναζώτωση. Πάντα για συγκεκριμένο χημικό δυναμικό αζώτου, το οποίο δίνεται από τη σύσταση αμμωνίας/αζώτου στο μίγμα του φούρνου.

Υιοθετώντας την ίδια κατάσταση αναφοράς για το άζωτο τόσο στην αέρια και στερεά κατάσταση, η δραστηκότητα του, a_N στην διεπιφάνεια δίνεται από την (5)

$$a_N = \frac{f_N^{(s)}}{P_N^{1/2}} \quad (5)$$

στην οποία ο παρανομαστής αντιπροσωπεύει την πίεση του μοριακού αερίου αζώτου στην κατάσταση αναφοράς, η οποία συνήθως είναι η ατμοσφαιρική πίεση.

Κατόπιν αντικαθιστώντας την εξίσωση (4) στην (5) ακολουθεί η εξίσωση (6)

$$a_N = \frac{K^{(2)} P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}} = \frac{K^{(2)}}{P_{N_2}^{1/2}} r_N \quad (6)$$

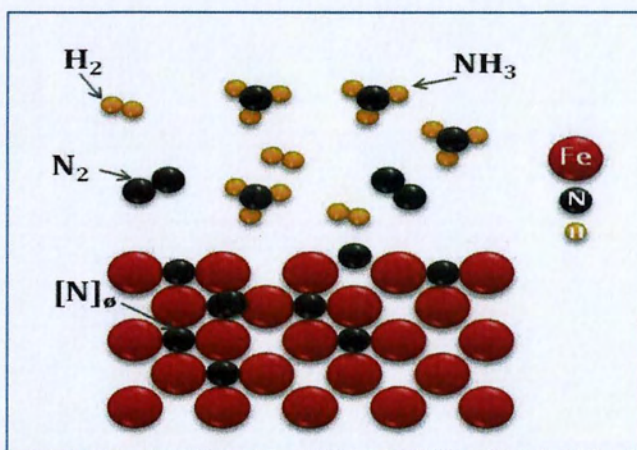
στην οποία $r_N (= \frac{PNH_3}{(PH_2)^{3/2}})$ ονομάζεται «δυναμικό εναζώτωσης» (nitriding potential) με διαστάσεις (πίεσης)^{-1/2}. Έτσι σε μια θερμοκρασία η δραστηκότητα του αζώτου (nitrogen activity) εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό εναζώτωσης.

Η αριθμητική τιμή της δραστηκότητας του αζώτου μπορεί να ταυτιστεί έτσι με την τετραγωνική ρίζα της πίεσης (σε ατμόσφαιρες) του υποθετικού αερίου εναζώτωσης, το οποίο σε μια ίδια θερμοκρασία θα επέφερε την ίδια διαλυτότητα αζώτου στο πλέγμα του σιδήρου.

Μπορεί να φανεί ότι σε σταθερή θερμοκρασία, η δραστηκότητα του αζώτου και συνεπώς το ποσοστό αζώτου στην επιφάνεια καθορίζονται από το δυναμικό εναζώτωσης, r_N

2.4 Θερμοδυναμική Της Εναζώτωσης- Ο Μηχανισμός

Η εναζώτωση με την παροχή αερίου αποτελεί μία φερριτική θερμοχημική επιφανειακή κατεργασία. Αυτό συνεπάγεται πως ο μηχανισμός διάχυσης βασίζεται στην διάλυση αζώτου στο σίδηρο και στο σχηματισμό νιτριδίων. Η ατμόσφαιρα του φούρνου αποτελείται σε σημαντικό ποσοστό από αμμωνία σε αέρια μορφή η οποία διασπάται επί της επιφάνειας του χάλυβα με την προαναφερθήσα αντίδραση (σχ.3). Το ατομικό άζωτο που απελευθερώνεται διαχέεται στην επιφάνεια του χάλυβα. Η σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρουσιάζεται στην εικ. 14.



Εικ.2 Σχηματική απεικόνιση της διάχυσης του αζώτου στο σίδηρο.

Το ποσοστό του διαλυμένου αζώτου στο πλέγμα του σιδήρου καθορίζει τη φάση των νιτριδίων που θα σχηματιστούν. Παρατηρώντας το διάγραμμα ισορροπίας του αζώτου με το σίδηρο παρατηρείται πως η διαλυτότητα του αζώτου στο σίδητο είναι άμεσα εξαρτημένη από τη θερμοκρασία.(εικ.3).

Ακόμη η διαδικασία αποτελεί μια ετερογενή αντίδραση μεταξύ της αέριας αμμωνίας και της επιφάνειας του χάλυβα σε στην οποία εμπλέκονται περισσότερες χημικές αντιδράσεις.

- Η αμμωνία μεταφέρεται στην επιφάνεια του μετάλλου με μοριακή διάχυση
- Τα μόρια απορροφούνται στις κατάλληλες θέσεις της επιφάνειας και διασπώνται σε ατομικό άζωτο και υδρογόνο.
- Άζωτο διαχέεται στην επιφάνεια σχηματίζοντας ενδιάμεσα νιτρίδια σιδήρου Fe_xN
- Το υδρογόνο σχηματίζει μόριο H_2 ή αντιδρά με το οξυγόνο σχηματίζοντας H_2O και τα δύο εκ των οποίων αποβάλλονται μέσα στην ατμόσφαιρα του φούρνου

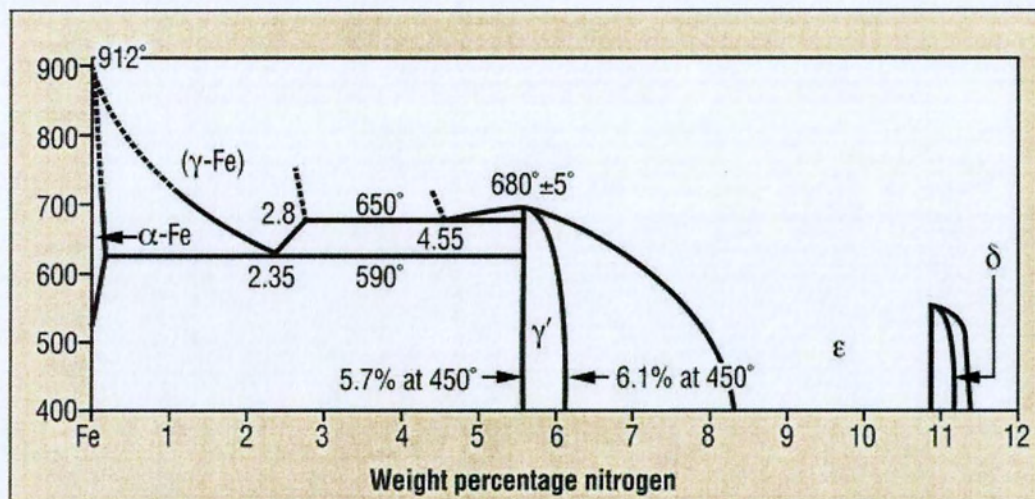
Τα αποτελέσματα είναι ο σχηματισμός ενός στρώματος στην επιφάνεια που αποτελείται από νιτρίδια του σιδήρου (Compound Layer) καθώς και ενός στρώματος διάχυσης (Diffusion Layer) σε μεγαλύτερο βάθος από το επιφανειακό στρώμα, το οποίο αποτελείται από διάλυση αζώτου στον α -Fe. Το επιφανειακό στρώμα είναι υπεύθυνο για την εξαιρετική αντοχή σε φθορά εκτριβής και διάβρωση. Αντίστοιχα η ζώνη διάχυσης όπως αναφέρθηκε συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της επιφανειακής σκληρότητας. Στο επιφανειακό στρώμα, η περιεκτικότητα του αζώτου μπορεί να αγγίξει τιμές της τάξης του 20% σε ατομικό ποσοστό. Στη ζώνη διάχυσης το ατομικό ποσοστό του αζώτου δεν ξεπερνά το 8%. Η περιοχή στο σύνορο των δύο αυτών στρωμάτων χαρακτηρίζεται από διαλυμένο ατομικό άζωτο καθώς επίσης και καθίζηση νιτρίδιων, κυρίως στα σύνορα των κόκκων. Αναλυτική περιγραφή των μηχανισμών διάχυσης και του σχηματισμού των δύο στρωμάτων γίνεται παρακάτω.

Αξίζει να αναφερθεί πως η συνολική αντίδραση είναι αργή με αποτέλεσμα η διαδικασία να απαιτεί μεγάλη παραμονή στο φούρνο των προς εναζώτωση τεμαχίων, η οποία συχνά μπορεί να αγγίξει και τις 20 ώρες. Η απόδοση της διαδικασίας εξαρτάται από το υλικό. Κάθε βήμα εξέλιξης της κατεργασίας μπορεί να παρεμποδιστεί από τυχόν επιφανειακή μόλυνση που προυπάρχει από προηγούμενες κατεργασίες. Από την άλλη πλευρά έχει αναφερθεί πως διαδικασία προ-οξειδωσης του κλιβάνου σε θερμοκρασίες μέχρι $300^\circ C$ βελτιώνει τη διαδικασία με το σχηματισμό στρωμάτων οξειδίου.

2.5 Το Διάγραμμα Ισορροπίας Fe-N

Η στερεά διαλυτότητα του σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου είναι σχεδόν μηδενική. Σαν αποτέλεσμα η διάλυση ποσοστού αζώτου στο πλέγμα του σιδήρου προϋποθέτει αύξηση της θερμοκρασίας. Σε μια θερμοκρασία της τάξης των $450^\circ C$ όπως φαίνεται στο διάγραμμα το κράμα σιδήρου είναι ικανό να απορροφήσει από 5.7% έως 6.1% άζωτο, ποσοστά σχηματισμού γ -φάσης (Fe_4N). (εικ.3) Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το εύρος διαλυτότητας της γ -φάσης μειώνεται με όριο τους $680^\circ C$. Μεγαλύτερο ποσοστό αζώτου ενισχύει το σχηματισμό ϵ -φάσης, νιτρίδιο ($Fe_{2-3}N$). Η ϵ -φάση κρυσταλλώνεται σε πυκνό εξαγωνικό πλέγμα, με κρυσταλλική δομή.

Όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα σε άζωτο , τόσο μεγαλύτερο το δυναμικό σχηματισμού της ε-φάσης η οποία ευνοείται για ποσοστά από 8%-11%N.(εικ.3)



Εικ. 3 Διάγραμμα ισορροπίας Fe-N.[8]

Παρατηρώντας το διάγραμμα ισορροπίας εξάγεται το πρώτο κρίσιμο συμπέρασμα, πως ο έλεγχος της διάχυσης του αζώτου είναι κρίσιμος για την επιτυχία της διεργασίας. Είναι εξίσου σημαντικό πολλές λειτουργικές παράμετροι της διαδικασίας να τηρούνται και να ελέγχονται. Οι περισσότερες από αυτές δύναται να ελεγχθούν με απλά όργανα και μεθόδους. Παραδείγματα των παραμέτρων της διαδικασίας αποτελούν :

- Θερμοκρασία του κλιβάνου
- Χρόνος Διαδικασίας
- Η ροή του αερίου στο φούρνο
- Η δραστηκότητα του αερίου
- Η συντήρηση του φούρνου

Οι παραπάνω παράγοντες και ο έλεγχος τους βοηθούν στη μείωση της στρέβλωσης της διαδικασίας. Ένα άλλο όφελος της διαδικασίας εναζώτωσης είναι ότι ενεργεί ως μια επιπλέον διαδικασία «σταθεροποίησης» παρέχοντας μια πρόσθετη επαναφορά στον κατεργασμένο χάλυβα. Ο έλεγχος των παραμέτρων είναι απαραίτητος για τη διασφάλιση του σχηματισμού της επιθυμητής μεταλλουργικής τελικής μικροδομής. Χωρίς τον έλεγχο , η επαναληψιμότητα των μεταλλουργικών απαιτήσεων δεν είναι ικανή να εγγυηθεί.

Επιπλέον παράγοντες και όχι παράμετροι, που χρήζει έλεγχος τους για την εξασφάλιση αποδεκτών αποτελεσμάτων αποτελούν :

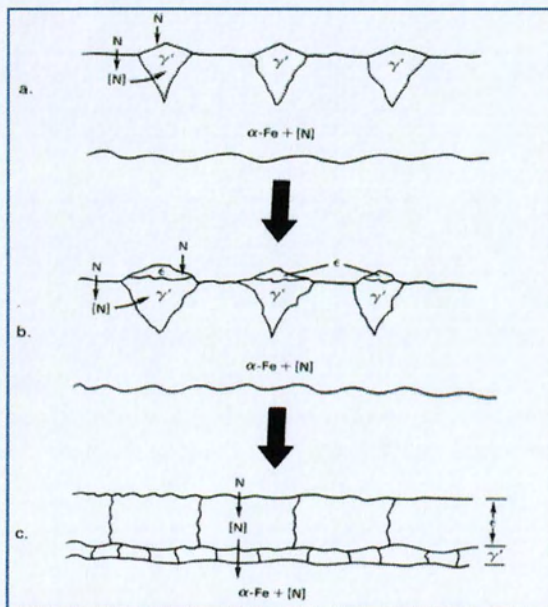
- Η συνολική επιφάνεια εναζώτωσης
- Η πίεση της διαδικασίας εντός του σφραγισμένου φούρνου
- Το σύστημα ανακύκλωσης των αερίων μέσα στο θάλαμο

- Η τυχόν κατεργασία προθέρμανσης , συμπεριλαμβανομένης και της ανακούφισης των τάσεων ή βαφής του χάλυβα
- Η ακεραιότητα και η επιφανειακή καθαρότητα της επιφάνειας του χάλυβα

Από τα κραματικά στοιχεία , το αργίλιο , το χρώμιο , το βανάδιο, το βολφράμιο και το μολυβδαίνιο είναι ευεργετικά στην εναζώτωση επειδή είναι ισχυρά νιτριδιογόνα στοιχεία σχηματίζοντας σταθερά νιτρίδια σε θερμοκρασίες εναζώτωσης. Το αλουμίνιο ξεχωριστά προάγει σημαντικά το σχηματισμό νιτρίδιων και χρησιμοποιείται σε ποσότητες μεταξύ 0.85% -1.5% κατά βάρος στην εναζώτωση χάλυβων. Χάλυβες με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο σχηματίζουν ζώνη εναζώτωσης με πολύ υψηλή σκληρότητα και εξαιρετική αντοχή σε φθορά. Όλοι οι εργοσκληρωμένοι χάλυβες πρέπει να επαναφέρονται πριν την εναζώτωση. Η επαναφορά πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 540°C-750°C , συνήθως 30°C υψηλότερα από τη μέγιστη θερμοκρασία που θα χρησιμοποιηθεί κατά την εναζώτωση. Επαναφέροντας πάνω από τη θερμοκρασία εναζώτωσης παρέχεται μια δομή πυρήνα η οποία θα παρουσιάσει σταθερότητα κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας της εναζώτωσης [5].

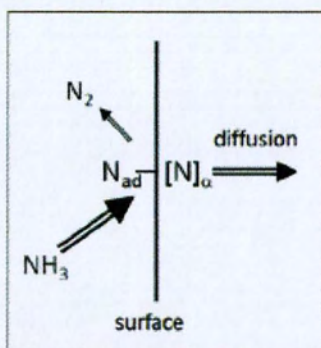
2.6 Η Κινητική Του Σχηματισμού Της Επιφάνειας Εναζώτωσης

Η ανάπτυξη του επιφανειακού στρώματος προχωρά σύμφωνα με τα στάδια που απεικονίζονται στο εικόνα 4. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, θερμοδυναμικά η πρώτη φάση που αναπτύσσεται στην επιφάνεια είναι η γ -φάση (Fe_4N) [3]. Η κινούσα δύναμη για την πυρήνωση της αναπτύσσεται από τη στιγμή που ξεπερνάται η μέγιστη διαλυτότητα του αζώτου στο σίδηρο στην παρακείμενη στην επιφάνεια περιοχή. (εικ.4)



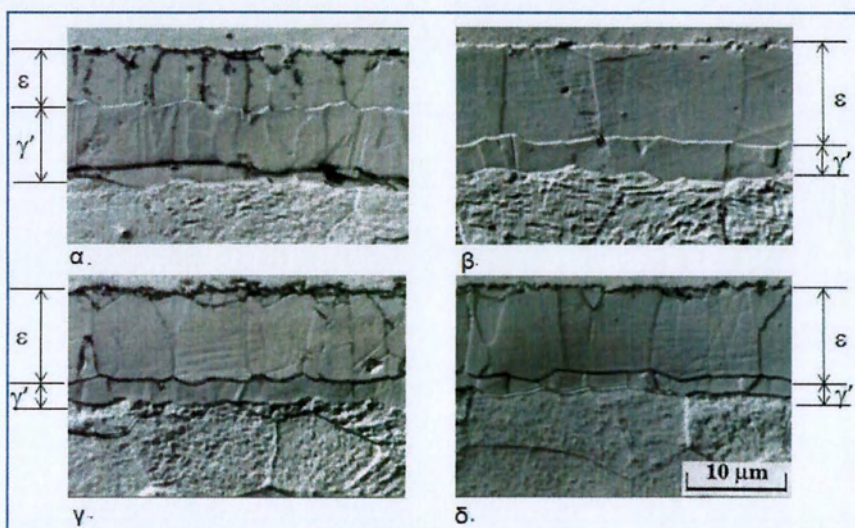
Εικ. 4 Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης του επιφανειακού στρώματος.[3]

Ο χρόνος επώασης για την πυρήνωση του γ-νιτριδίου εξαρτάται από την πραγματική περιεκτικότητα αζώτου στην επιφάνεια, η οποία είναι το καθαρό αποτέλεσμα ενός ανταγωνισμού ανάμεσα στις ροές του αζώτου που φτάνουν στην επιφάνεια και σε αυτές που φεύγουν από αυτήν. (εικ.5)



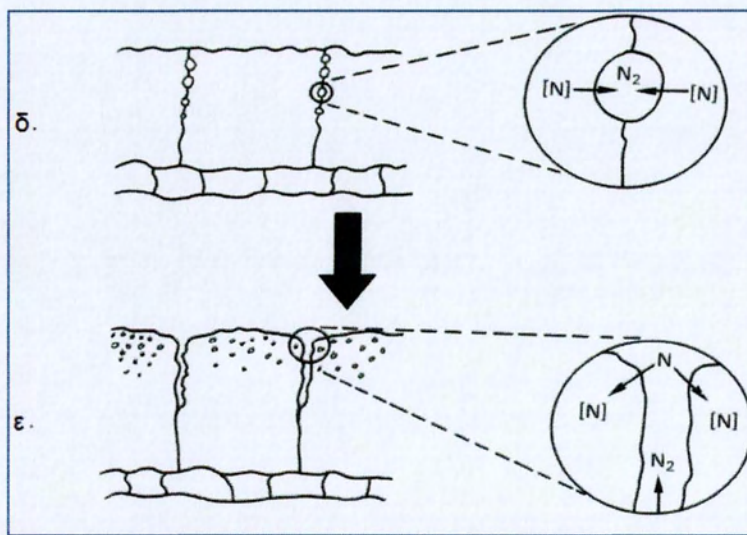
Εικ. 5 Αναπαράσταση των ροών αζώτου.

Η ροή των ατόμων αζώτου που καταφθάνουν στην επιφάνεια καθορίζεται από το βαθμό διάσπασης της αμμωνίας (αντίδραση 7). Ύστερα από τη δημιουργία των πυρήνων του γ-νιτριδίου η ε-φάση μπορεί με τη σειρά της να σχηματίσει πυρήνες από πάνω (σχ.4β.). Συνένωση των πυρήνων των δύο φάσεων χωροθετεί ένα δι-φασικό στρώμα αποτελούμενο από ε-γ φάσεις, το οποίο αναπτύσσεται υπό την επίδραση της διάχυσης του αζώτου (εικ.4c). Η αναλογία του πάχους των ε και γ-στρωμάτων εξαρτάται από τις παραμέτρους, θερμοκρασία και δυναμικό εναζώτωσης. Γενικά η παραπάνω αναλογία θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του χρόνου, υπό την προϋπόθεση ότι η ταυτόχρονη ανάπτυξη των ε και γ' στρωμάτων καθορίζονται αυστηρά από τον έλεγχο της διάχυσης. Η επίδραση του δυναμικού εναζώτωσης απεικονίζεται στα τμήματα της εικόνας 6.



Εικ. 6 Πειραματικά αποτελέσματα για διαφορετικά δυναμικά και χρόνους εναζώτωσης α) $Kn=2, t=10h$ β) $Kn=4, t=6h$ γ) $Kn=6, t=3h$ δ) $Kn=8, t=3h$ [3]

Σαν συνέπεια της μεταστάθειας των νιτριδίων του σιδήρου σε πίεση 1 bar σε σχέση με το σίδηρο και το άζωτο, πορώδες σχηματίζεται στο επιφανειακό στρώμα ύστερα από παρατεταμένη εναζώτωση. Η ανάπτυξη του N_2 παρατηρείται αρχικά σε ενεργειακά ευνοϊκές θέσεις σχηματισμού πυρήνων στην περιοχή με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο π.χ. κοντά στην επιφάνεια στα όρια των κόκκων, όπου εμφανίζεται η υψηλότερη κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη N_2 (Εικ. 7δ). Για παρατεταμένη εναζώτωση (ή κατά τη διάρκεια της γήρανσης) οι πόροι συνενώνονται σχηματίζοντας κανάλια, τα οποία επιτρέπουν στο αέριο μίγμα να φθάσει το εσωτερικό του πορώδους στρώματος του νιτριδίου (εικ. 7ε).



Εικ. 7 δ) Σχηματική αναπαράσταση των πόρων ε) ένωση πόρων και δημιουργία καναλιών.[3]

Κεφάλαιο 3ο

3.1 Θερμοδυναμική Προσέγγιση Της Διαδικασίας

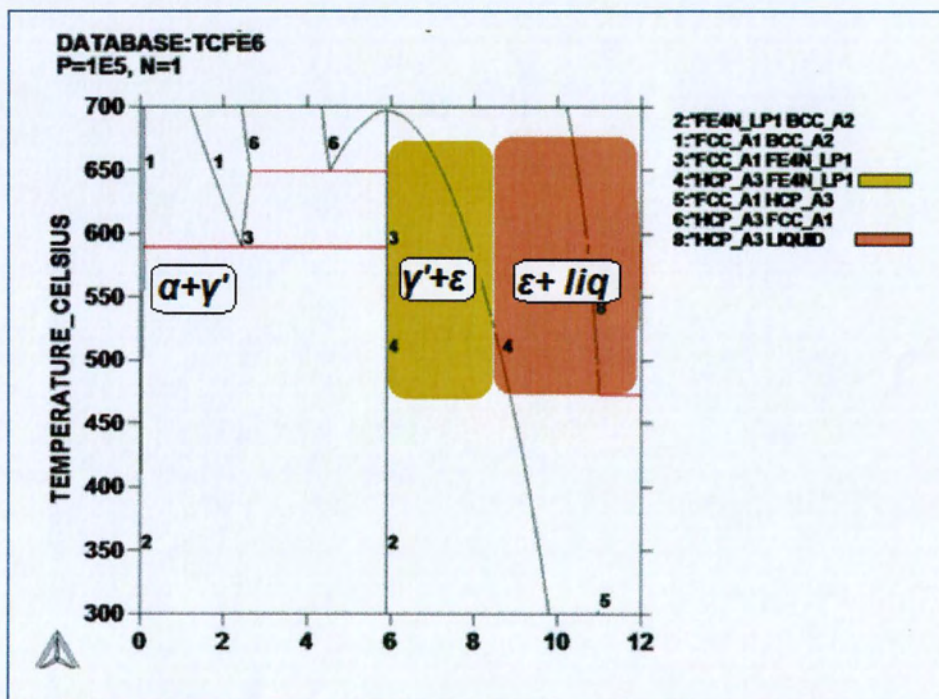
Η προσέγγιση της προσομοίωσης της διαδικασίας εναζώτωσης ξεκινά με τον υπολογισμό θερμοδυναμικών δεδομένων κάνοντας χρήση του προγράμματος Thermo-Calc [9,12].

Το Thermo-Calc είναι ένα γενικό και ευέλικτο λογισμικό, το οποίο κατά τα τελευταία 30 χρόνια έχει αποκτήσει παγκόσμια φήμη ως το καλύτερο λογισμικό για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών δεδομένων και διαγραμμάτων φάσεων, για συστήματα αποτελούμενα από περισσότερα από ένα στοιχεία.

Αποτελεί ένα εξαιρετικά ισχυρό υπολογιστικό πρόγραμμα θερμοδυναμικών δεδομένων το οποίο μπορεί να υπολογίσει τόσο σταθερή όσο και μετασταθή ισορροπία ετερογενών φάσεων, ποσοστά φάσεων αλλά και συστάσεις τους, θερμοχημικά δεδομένα όπως ενθαλπίες και θερμοχωρητικότητες. Υπολογίζει θερμοκρασίες μετασχηματισμών (liquidus, solidus). Θερμοδυναμικές ιδιότητες χημικών αντιδράσεων, διαγράμματα φάσεων καθώς και πλήθος άλλων πληροφοριών. Όλοι οι υπολογισμοί βασίζονται σε θερμοδυναμικά δεδομένα τα οποία τροφοδοτούνται από βάσεις δεδομένων. Υπάρχει μια ευρεία επιλογή βάσεων δεδομένων υψηλής ποιότητας κάθε μια από τις οποίες περιλαμβάνει διαφορετική ομάδα υλικών. Είναι ένα χρήσιμο εργαλείο της επιστήμης των υλικών, ικανό να παρέχει τεράστιο ποσό πληροφοριών για την εικόνα του κράματος με το οποίο ασχολείται ο χρήστης. Παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη, ακόμα και αν δεν υπάρχει λεπτομερής βιβλιογραφία για συγκεκριμένο κράμα με το οποίο δουλεύει, αλλάζοντας ορισμένες μεταβλητές να τροποποιεί και να προβλέπει τη τελική μικροδομή. Σπουδαίο όφελος για το χρήστη αποτελεί η μείωση του χρόνου και του κόστους που απαιτούνται για πειραματική προσέγγιση.

Βήμα 1^ο Υπολογισμός Του Διαγράμματος Ισορροπίας

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του διαγράμματος ισορροπίας για το διμερές σύστημα Fe-N. Χρησιμοποιώντας την βάση δεδομένων TCFE6 και δίνοντας στο πρόγραμμα την εντολή να απορρίψει όλες τις φάσεις και να διατηρήσει μόνο τις αναμενόμενες φάσεις (Fcc , Hcp , Bcc , Fe4N , Liquid) το αποτέλεσμα που προέκυψε είναι το γνωστό διάγραμμα ισορροπίας. Η πίεση παραμένει σταθερή σε μία ατμόσφαιρα. Στον οριζόντιο άξονα λαμβάνει χώρα η μεταβλητή του ποσοστού του αζώτου (κατά βάρος), ενώ στον κάθετο άξονα η μεταβλητή της θερμοκρασίας σε βαθμούς °C (εικ.8).



Εικ.8 Διάγραμμα Φάσεων Fe-N.

Παρατηρώντας τις φάσεις που σχηματίζονται, γύρω από τη θερμοκρασία εναζώτωσης, στους 575°C φαίνεται πως για ποσοστό αζώτου από 5.7%-8% σχηματίζεται κυρίως η Fe₄N φάση η οποία συναντάται στην ζώνη διάχυσης (diffusion layer) με τα ποσοστά αζώτου που αναφέρθηκαν. Αύξηση της σύστασης κατά βάρος του αζώτου οδηγεί στο σχηματισμό πυκνης εξαγωνικής δομής (Hcp), η οποία είναι η αναμενόμενη φάση που σχηματίζεται στο ψηλότερο στρώμα (compound layer).

Αναλυτικότερα πραγματοποιήθηκε ισορροπία σε θερμοκρασία 580°C, πίεση 1 ατμόσφαιρα και σύσταση αζώτου 6% κατά βάρος με το σίδηρο να καλύπτει το υπόλοιπο ποσοστό. Πράγματι στις δεδωμένες συνθήκες το ποσοστό της γ'-φάσης, Fe₄N κυριαρχεί σε ποσοστό 95% με την ε-φάση να καλύπτει ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 5% (Εικ.9).

```

output from POLY-3, equilibrium = 1, label A0 , database: TCFe6
Conditions:
T=853.15, w(N)=6E-2, N=1, P=1E5
DEGREES OF FREEDOM 0
Temperature 853.15 K ( 580.00 C), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass in grams 4.73591E+01
Total Gibbs energy -3.76767E+04, Enthalpy 1.37590E+04, Volume 7.11416E-06
Component      Moles      W-Fraction Activity Potential Ref.stat
FE              7.9713E-01 9.4000E-01 4.8955E-03 -3.7734E+04 SER
N              2.0287E-01 6.0000E-02 5.0930E-03 -3.7453E+04 SER
FE4N_LP1      Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 9.5026E-01, Mass 4.5117E+01, volume fraction 9.5071E-01 Mass fractions:
FE 9.40997E-01 N 5.90029E-02
HCP_A3      Status ENTERED Driving force 0.0000E+00
Moles 4.9742E-02, Mass 2.2418E+00, volume fraction 4.9293E-02 Mass fractions:
FE 9.19933E-01 N 8.00666E-02

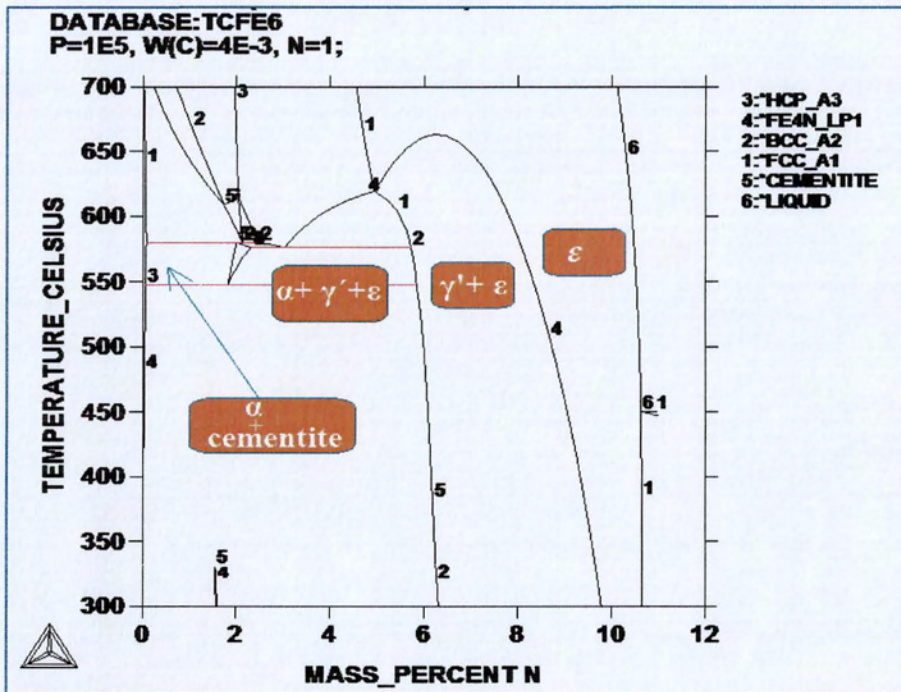
```

Εικ.9 Θερμοδυναμικά δεδομένα ισορροπίας .

Βήμα 2^ο Προσθήκη C=0.4% κατά βάρος

Στη συνέχεια προστέθηκε το πρώτο κραματικό στοιχείο, ο άνθρακας με σύσταση 0.4%, ποσοστό σύνηθες στη σύσταση εργαλειοχαλύβων. Ο άνθρακας αποτελεί ένα σημαντικότατο στοιχείο στον χάλυβα συμβάλλοντας σημαντικά στην ισχυροποίησή τους. Με την προσθήκη του πετυγχάνεται αύξηση της σκληρότητας και αντοχής τους.

Έτσι γπραγματοποιήθηκε ξανά υπολογισμός του διαγράμματος φάσεων.(εικ.10). Στις αναμενόμενες φάσεις σχηματισμού προστέθηκε ο σεμεντίτης τον σχηματισμό του οποίου προκαλεί η εισαγωγή του άνθρακα.



Εικ.10 Διάγραμμα φάσεων σε κράμα με 0.4% C κατά βάρος.

Η εισαγωγή του άνθρακα μετακινεί ελαφρά την καμπύλη της γ' -φάσης προς τα δεξιά, γεγονός που συνεπάγεται μείωση του ποσοστού της γ' -φάσης για συγκεκριμένη σύσταση αζώτου. Πράγματι παίρνοντας ξανά ισορροπία για άζωτο 6% κατά βάρος και με μόνη αλλαγή την προσθήκη 0.4% C κατά βάρος, τα ποσοστά των φάσεων για την ίδια θερμοκρασία, 580°C, μεταβάλλονται. Το γ -νιτρίδιο συμμετέχει με ποσοστό 62% ενώ το ϵ -νιτρίδιο αυξάνεται σε ποσοστό 38% (εικ.11).

```

Output from POLY-3, equilibrium = 1, label A0 , database: TCFE6

Conditions:
T=853.15, w(N)=6E-2, P=1E5, w(C)=4E-3, N=1
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 853.15 K ( 580.00 C), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass in grams 4.67800E+01
Total Gibbs energy -3.85105E+04, Enthalpy 1.55901E+04, volume 7.03531E-06

Component      Moles      W-Fraction  Activity  Potential  Ref.stat
C                1.5579E-02  4.0000E-03  2.4711E-01 -1.0147E+04 SER
FE               7.8404E-01  9.3600E-01  7.8174E-03 -3.5214E+04 SER
N                2.0039E-01  6.0000E-02  6.1978E-04 -5.3613E+04 SER

FE4N_LP1        Status ENTERED   Driving force 0.0000E+00
Moles 6.2183E-01, Mass 2.9521E+01, Volume fraction 6.2947E-01 Mass fractions:
FE 9.41074E-01 N 5.84322E-02 C 4.93519E-04

HCP_A3          Status ENTERED   Driving force 0.0000E+00
Moles 3.7817E-01, Mass 1.7259E+01, Volume fraction 3.7053E-01 Mass fractions:
FE 9.27320E-01 N 6.26817E-02 C 9.99787E-03

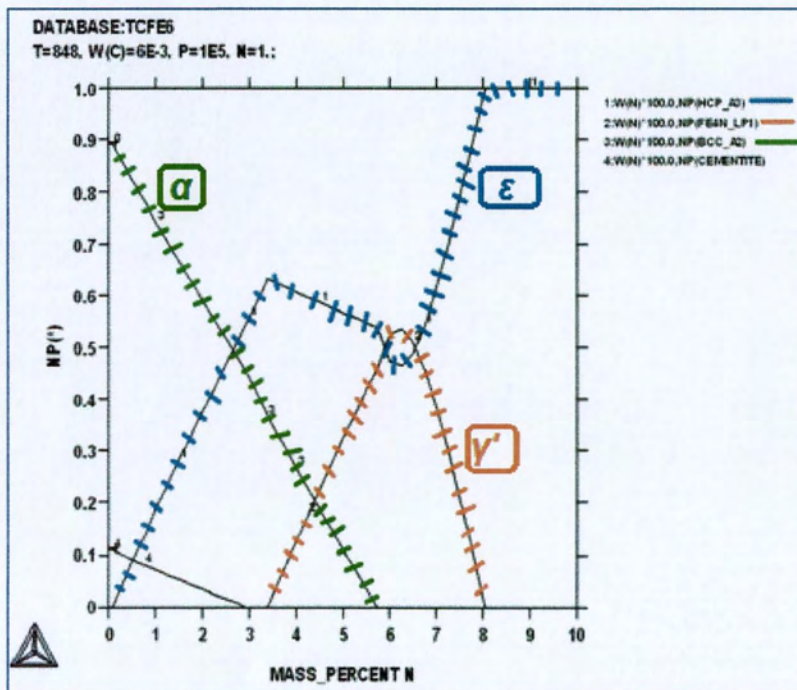
```

Εικ.11 Θερμοδυναμικά δεδομένα για το κράμα με σύσταση $w(n)=6\%$ και $w(c)=0.4\%$ κατά βάρος.

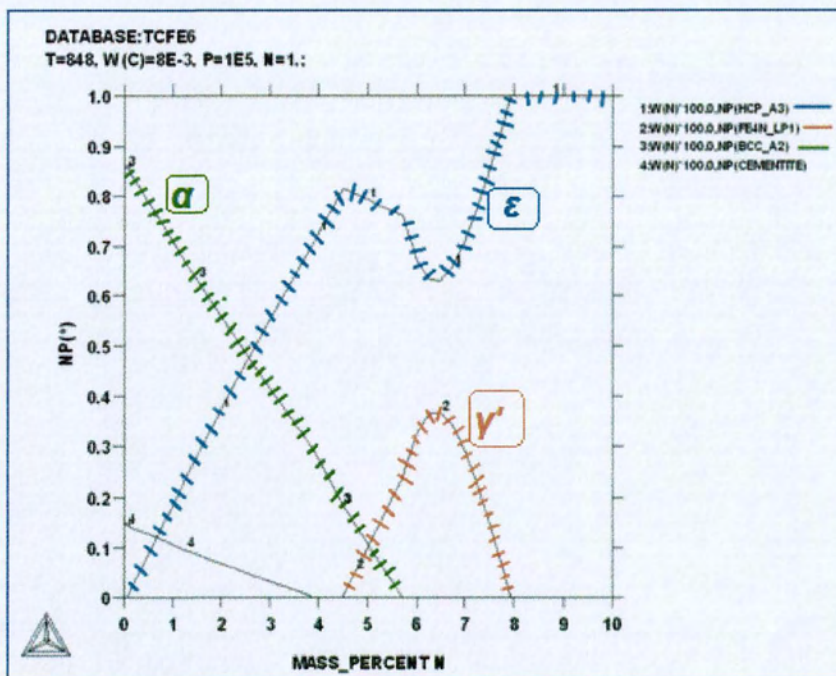


Βήμα 3^ο Διάγραμμα ποσοστού φάσεων για $C=0.6\%$ και $C=0.8\%$

Αφού φάνηκε πως η προσθήκη άνθρακα μεταβάλλει τα ποσοστά των σχηματιζόμενων φάσεων για σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους κρίθηκε σκόπιμος ο υπολογισμός διαγράμματος του συνολικού ποσοστού των φάσεων, αυτή τη φορά για $C=0.6\%$ και σύγκριση με $C=0.8\%$. (εικ.12-13)



Εικ.12 Διάγραμμα ποσοστού των φάσεων για $w(c)=0.6\%$.



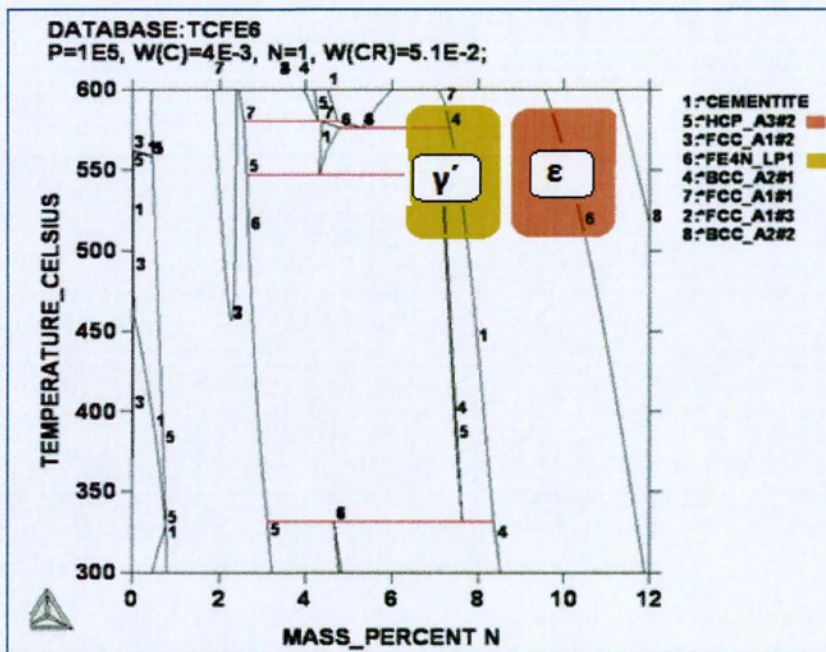
Εικ.13 Διάγραμμα ποσοστού των φάσεων για $w(c)=0.8\%$.

Παρατηρείται αρχικά, πως η προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού άνθρακα ενισχύει το ποσοστό του σεμεντίτη για μικρά ποσοστά αζώτου. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού ο άνθρακας προάγει το σχηματισμό σεμεντίτη, ο οποίος αποτελεί καρβίδιο. Επιπλέον άνθρακας φαίνεται να μειώνει το ποσοστό της γ' -φάσης και να αυξάνει αυτό της ϵ -φάσης. Έτσι για ποσοστό αζώτου κοντά στο 6.5%, ποσοστό το οποίο χαρακτηρίζει τη ζώνη διάχυσης (diffusion layer) φαίνεται να χάνεται η ισορροπία των δύο φάσεων με την γ' να υποχωρεί στο 35% και την ϵ -φάση να αυξάνεται στο 65% της συνολικής σύστασης.

Βήμα 4^ο Προσθήκη Δεύτερου Κραματικού Στοιχείου το Cr

Το χρώμιο αποτελεί στοιχείο που συναντάμε στους εργαλειοχάλυβες λόγω της αύξησης που προκαλεί στη σκληρότητα του κράματος η προσθήκη του. Ακόμα συμβάλλει στην αύξηση των αντιτριβικών ιδιοτήτων και ενισχύει την αντοχή σε διάβρωση. Η προσθήκη του επηρεάζει το διάγραμμα ισορροπίας το οποίο γίνεται πιο σύνθετο. Για την απλοποίηση του κρατήθηκαν οι πιο ισχυρές φάσεις και αποφεύχθηκε η προσθήκη καρβιδίων του χρωμίου λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε χρώμιο. Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί αν αλλάζει ο σχηματισμός των φάσεων για τα συγκεκριμένα ποσοστά αζώτου της ζώνης

διάχυσης και του επιφανειακού στρώματος κατά την εναζώτωση σε ένα εύρος θερμοκρασιών 550°C-580°C (εικ.14).



Εικ.14 Περιοχή διαγράμματος ισορροπίας για κράμα με $w(c)=0.4\%$, $w(cr)=5.1\%$ συναρτήση του ποσοστού αζώτου , κατά βάρος.

Πράγματι αν και η προσθήκη του χρωμίου φαίνεται να διαμορφώνει πιο σύνθετο διάγραμμα φάσεων παρατηρείται πως σε θερμοκρασία εναζώτωσης 570°C για μικρά ποσοστά κάτω του 4% έχουμε μίξη των φάσεων φερρίτη , γ' και ϵ -φαση.Για μεγαλύτερα ποσοστά αζώτου ενισχύεται ο σχηματισμός του γ' νιτριδίου ενώ για ποσοστά μεγαλύτερα του 8% N πρυτανεύει ξανά η παρουσία του ϵ -νιτριδίου.

Χρησιμότητα των διαγραμμάτων ισορροπίας

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που προέκυψαν με τη χρήση του Thermo-Calc αποτέλεσαν εφελτήριο πληροφοριών για τη χρήση του επόμενου υπολογιστικού προγράμματος, το Dictra.Λαμβάνοντας ως δεδομένα τις σχηματιζόμενες φάσεις που προέκυψαν από το Thermo-Calc στα εύρη θερμοκρασιών εναζώτωσης , για συγκεκριμένες συστάσεις χάλυβα γίνεται στη συνέχεια αξιοποίηση τους για τη μελέτη της κινητικής της διαδικασίας.

Κεφάλαιο 4^ο

4.1 Κινητική Ανάλυση

Όπως έχει αναφερθεί η εναζώτωση αποτελεί μια επιφανειακή θερμική κατεργασία που στηρίζεται στον εμπλουτισμό επιφάνειας με άζωτο. Ο βασικός μηχανισμός που στηρίζεται η διαδικασία δεν είναι άλλος από τον μηχανισμό της διάχυσης. Η διάχυση είναι ένας από τους πιο σημαντικούς μηχανισμούς που ελέγχουν την κινητική μιας μεταλλουργικής διεργασίας και κατά συνέπεια και την εναζώτωση. Η πραγματοποίηση της διαδικασίας προϋποθέτει την μετακίνηση ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το άζωτο αποτελεί στοιχείο παρεμβολής με αποτέλεσμα η εναζώτωση να πραγματοποιείται με τη λεγόμενη διάχυση παρεμβολής. Έτσι η διάχυση του αζώτου πραγματοποιείται με διαδοχικά άλματα από τη μία θέση παρεμβολής στην άλλη. Στόχος αποτελεί ο υπολογισμός της μεταβολής της συγκέντρωσης των ατόμων αζώτου σε οποιοδήποτε σημείο με το χρόνο.

4.1.1 Αναλυτική Λύση

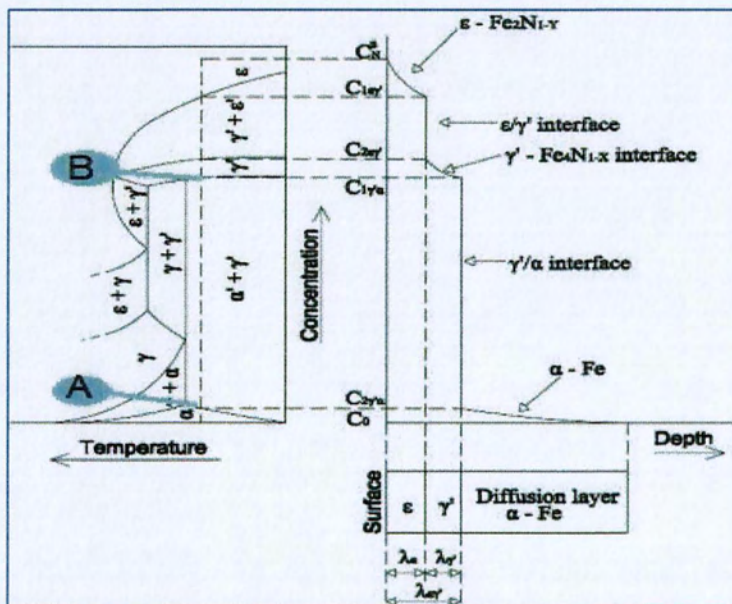
Για την πρόβλεψη της μεταβολής της συγκέντρωσης με τον χρόνο, στην κατάσταση διάχυσης ενός στοιχείου σε συγκεκριμένο μήκος επιφάνειας $N_a(x,t)$, χρήσιμο εργαλείο αποτελεί ο δεύτερος νόμος του Fick. (Σχέση 7) [10].

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D(C) \frac{dC}{dx} \right] \quad (7)$$

Στην παραπάνω εξίσωση $C(x,t)$ αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του αζώτου στο πλέγμα του φερρίτη σε συνάρτηση με τον χρόνο και ο όρος $D(C)$ τον εξαρτημένο από τη συγκέντρωση συντελεστή διάχυσης της εξίσωσης. Για την επίλυση αριθμητικά θα πρεπε αρχικά να γίνουν ορισμένες υποθέσεις.

- 1) $D(C)$, ο συντελεστής διάχυσης να είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του αζώτου γεγονός που δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.
- 2) Η κατεύθυνση της διάχυσης να είναι κάθετη στην επιφάνεια.
- 3) Η θερμοκρασία να παραμένει σταθερή καθόλη τη διαδικασία.

Η εναζώτωση όμοια με την εναθράκωση αποτελεί μεταλλουργική διαδικασία που θα μπορούσε να επιλυθεί θεωρώντας τη διάχυση πρόβλημα της κατηγορίας διαχύσεως με κινούμενο σύνορο. Σε αυτή την περίπτωση οι κυρίαρχες φάσεις που θα μας ενδιέφεραν είναι η ϵ , γ' και α και για την διάχυση τους θα μελετούσαν η κίνηση των διεπιφανειών. [10] Η αρχική περιεκτικότητα σε άζωτο θα θεωρούνταν $C_0=0$ σε κάθε σύνορο. Η κινούσα δύναμη για την διάχυση του αζώτου θα ήταν η διαφορά του χημικού δυναμικού ανάμεσα στη σύσταση της ατμόσφαιρας του φούρνου και στην επιφάνεια του συνόρου. Έστω ότι το χημικό δυναμικό του φούρνου αντιστοιχούσε στο σημείο B του σχ.15. Με την προσθήκη αζώτου η σύσταση θα κινούνταν από το σημείο A στο σημείο B του διαγράμματος. Στη συγκεκριμένη διεπιφάνεια



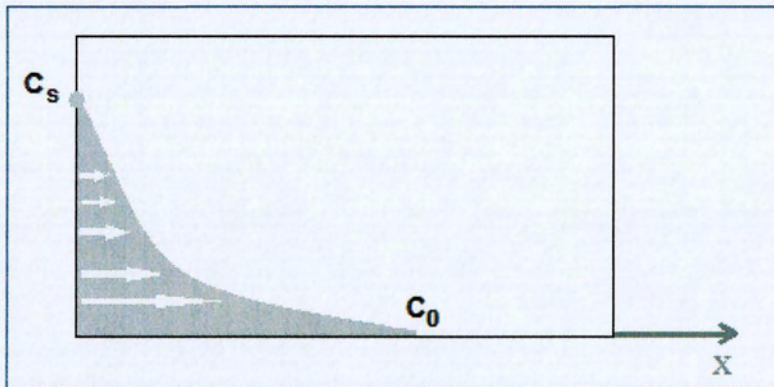
Εικ.15 Σχηματική συσχέτιση διαγράμματος ισορροπίας με επιφάνεια εναζώτωσης.

η οποία αποτελείται από α - γ' φάσεις η σύσταση θα αυξανόταν απότομα από $C_{2\gamma/a}$ σε $C_{1\gamma/a}$ όπως φαίνεται στο σχήμα. Έτσι αν λ_a η απόσταση μετατοπίσεως της διεπιφάνειας σε συνάρτηση με τον χρόνο για τον υπολογισμό της διάχυσης θα μας ενδιέφερε η θέση της διεπιφάνειας.

Η λύση της εξίσωσης του Fick θα γεννούσε την παρακάτω λύση η οποία θα αντιπροσώπευε τη διάχυση κάθε μία φάσης (α , γ' , ϵ). (Σχέση 8)

$$C(x,t) = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8)$$

Μοντέλο Αριθμητικής Λύσης



Εικ.16 Σχηματική αναπαράσταση της αριθμητικής λύσης.

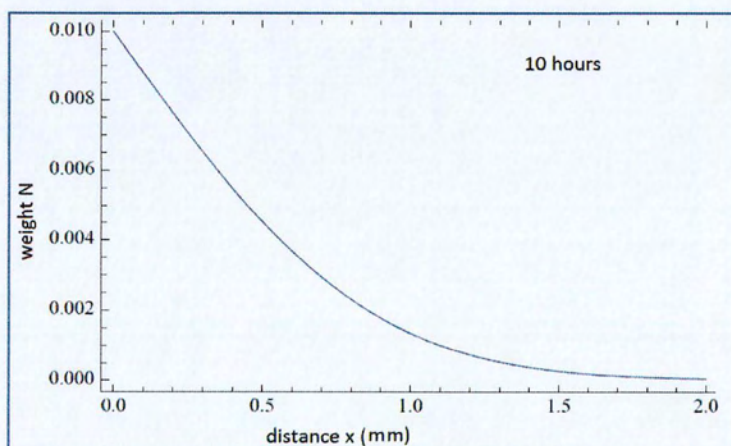
Θεωρώντας ημιάπειρο μέσο με σύσταση C_s στην επιφάνεια και C_0 τη σύσταση του μέσου σε τελικό βάθος μακριά από την επιφάνεια η εξίσωση (8) είναι δυνατόν να επιλυθεί (εικ.16) [11].

- Για $x=0$ προκύπτει $C(0,t) = C_s = A$
- Για $x \rightarrow \infty \rightarrow C_0 = C_s + B \rightarrow B = C_0 - C_s$

Και η (8) γίνεται
$$C(x,t) = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (9)$$

και
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right) \quad (10)$$

Με $C_s=1\%$, $C_0=1.0.9E-5$, $D_0=0.3\text{mm}^2/\text{s}$, $T=823\text{K}$, $\Delta H_D^*=76.1\text{KJ/mol}$ [11], προκύπτει το αριθμητικό αποτέλεσμα για το προφίλ αζώτου. (εικ.17)



Εικ. 17 Προφίλ αζώτου σύμφωνα με την αριθμητική λύση.

Το πρώτο σημείο που η αριθμητική λύση αντιβαίνει σημαντικά στην πραγματικότητα είναι ότι η σταθερά D δεν εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση του αζώτου αλλά και τα διαφορικά της συγκέντρωσης των υπολοίπων στοιχείων. Παρόλα αυτά η αριθμητική επίλυση δεν μπορεί να προβλέψει την πραγματικότητα λόγω του ότι το άζωτο εισχωρώντας στην επιφάνεια του χάλυβα δεν σχηματίζει ακαριαία φάσεις οι οποίες ύστερα διαχέονται ακέραιες. Στην πραγματικότητα λαμβάνει μέρος και ένας δεύτερος μηχανισμός διάχυσης του αζώτου μέσα στις ίδιες τις φάσεις γ' και ϵ , τον οποίο η αριθμητική λύση ακόμα και με τις παραπάνω υποθέσεις δεν θα προέβλεπε.

Σαν αποτέλεσμα κρίθηκε σκόπιμο η να πραγματοποιηθεί χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Dictra το οποίο λαμβάνει υπόψιν τέτοιου είδους μηχανισμούς διάχυσης. Στην ουσία το Dictra προβλέπει τη διάχυση του στοιχείου k ανάμεσα σε n άλλα στοιχεία επιλύοντας την εξίσωση 9 .

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \frac{C_j - C_k}{z} \quad (9)$$

Εξίσωση η οποία περιλαμβάνει την πιθανότητα η διαφορά της συγκέντρωσης ενός στοιχείου να προκαλέσει διάχυση ενός άλλου. [11]

4.2 Dictra Simulation

“Diffusion-controlled transformations”, μηχανισμοί ελεγχόμενης διάχυσης, το Dictra όπως δηλώνει η σημασία των αρχικών του αποτελεί εργαλείο των μηχανικών για προσομοίωση διάχυσης σε συστήματα με περισσότερα του ενός στοιχεία. Οι προσομοιώσεις βασίζονται σε δεδομένα τόσο θερμοδυναμικά όσο και διάχυσης τα οποία προκύπτουν από την ανάλυση και τη διεξαγωγή πειραμάτων. Αυτό επιτρέπει τη μελέτη πολλών διαφορετικών περιπτώσεων, από τη στιγμή που υπάρχουν τα ανάλογα δεδομένα. Έτσι προκειμένου να καταστεί δυνατή η προσομοίωση πρακτικών εφαρμογών με ρεαλιστικές συνθήκες έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση κατά την ανάπτυξη του προγράμματος στην σύνδεση των θεμελιωδών μοντέλων με τα αυστηρά καθορισμένα δεδομένα θερμοδυναμικής και κινητικής. Σαν αποτέλεσμα το Dictra αποτελεί ένα γενικό υπολογιστικό πρόγραμμα στο οποίο η πρόσβαση στα θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα του προβλήματος καθορίζει αν αυτό μπορεί να προσομοιωθεί ή όχι [9,12].

Προκειμένου να εκτελεσθεί προσομοίωση είναι απαραίτητα τόσο τα θερμοδυναμικά όσο και τα κινητικά δεδομένα. Η θερμοδυναμική βάση δεδομένων είναι η ίδια που χρησιμοποιείται στο Thermo-Calc, ενώ η κινητική βάση είναι μια επιπλέον βάση που περιέχει πληροφορίες σχετικά με την ατομική κινητικότητα των μεμονωμένων στοιχείων σε αντίστοιχες φάσεις. Οι κινητικές βάσεις δεδομένων δημιουργήθηκαν σύμφωνα με μια αυστηρή διαδικασία αξιολόγησης, όμοιας με εκείνη που χρησιμοποιείται για τις βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων.

Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται σε μονοδιάστατη γεωμετρία με αποτέλεσμα διαφορετικές γεωμετρίες, π.χ επίπεδες, κυλινδρικές ή σφαιρικές να αναπαριστώνται σε προβλήματα μίας διάστασης. Αυτό είναι επαρκές για μοντελοποίηση πολλών περιπτώσεων

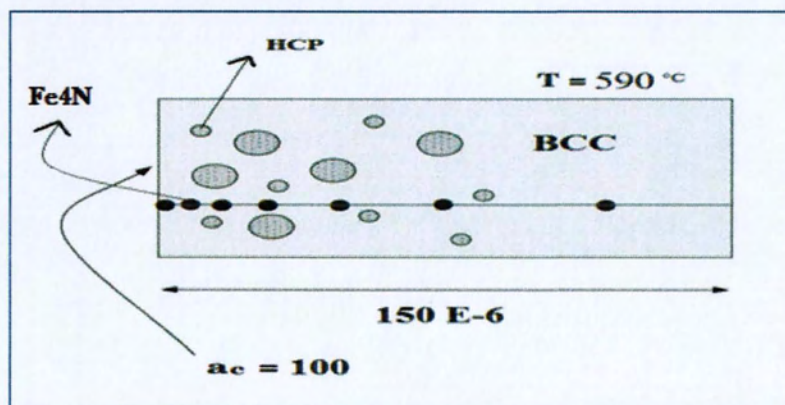
ενδιαφέροντος. Μια κυλινδρική γεωμετρία για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση της διάχυσης διαμέσου ενός τοιχώματος σωλήνα καθώς και τη διάλυση ενός ιζήματος σε σχήμα ράβδου.

Παραδείγματα περιπτώσεων που έχουν μελετηθεί χρησιμοποιώντας Dictra περιλαμβάνουν ο μικροδιαφορισμός κατά τη διάρκεια στερεοποίησης, η ομογενοποίηση των κραμάτων, η ανάπτυξη και διάλυση καρβιδίων, νιτριδίων αλλά και διαμεταλλικών φάσεων, ενδοδιάχυση π.χ. σε συστήματα επίστρωσης. Ακόμη είναι ικανό να υπολογίσει μετασχηματισμούς ωστενίτη σε φερρίτη στους χάλυβες καθώς επίσης και διαδικασίες όμοιες με το πρόβλημα της παρούσας εργασίας όπως η ενανθράκωση και η ενανθρακοαζώτωση. Το πρόγραμμα περιλαμβάνει πολλά διαφορετικά μοντέλα. Κάθε μοντέλο έχει τις δικές του εφαρμογές και διαφορετικά παραδείγματα από πρόσφατες προσομοιώσεις.[9]

5.2.1 Simulation στο “Compound layer”

Έχοντας προηγηθεί η λήψη των θερμοδυναμικών δεδομένων από το Thermo-Calc στη συνέχεια έγινε προσπάθεια μελέτης των κινητικής της διαδικασίας. Είναι γνωστές από τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα οι αναμενόμενες φάσεις σχηματισμού που θα προκύψουν για τη σύσταση του χάλυβα (Fcc, Hcp, Fe₄N). Έτσι το Dictra είναι ικανό για συγκεκριμένες συνθήκες εναζώτωσης (χρόνος, activity N) να προβλέψει τα διαφορετικά πάχη εναζώτωσης.

Αρχικά μελετήθηκε η διάχυση σε θερμοκρασία εναζώτωσης 590° C. Η δομή του χάλυβα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι φερριτική. Ο χάλυβας θεωρείται πως τοποθετείται σε φούρνο εναζώτωσης με ατμόσφαιρα αποτελούμενη από αέρια αμμωνία. Οι συνθήκες ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα κατά την οποία χάλυβας με όμοια σύσταση τοποθετείται σε φούρνο εναζώτωσης με σύσταση 50% σε αέρια αμμωνία. Ακολουθήθηκε το μοντέλο της ενανθράκωσης του παραδείγματος D1 του Dictra. Όμοια με το παραδειγμα στην περίπτωση της εναζώτωσης ο χάλυβας αντιπροσωπεύεται με μια δομή Bcc πεπερασμένου μήκους, ίση με 150 μm με το άζωτο να διαχέεται από την επιφάνεια σχηματίζοντας γ' και ε- φάσεις οι οποίες διανέμονται στο πλέγμα του φερρίτη με τη μορφή διάσπαρτων Fe₄N και Hcp φάσεων αντίστοιχα. (εικ.18)



Εικ.18 Σχηματική Αναπαράσταση του μοντέλου.

Υπολογισμός του Ac του αζώτου

Όπως έχει αναφερθεί στην αρχή της παρούσας εργασίας, η κλασική αντίδραση εναζώτωσης που οδηγεί στη μεταφορά αζώτου από την αέρια αμμωνία στην επιφάνεια του χάλυβα είναι η (εξ.10)

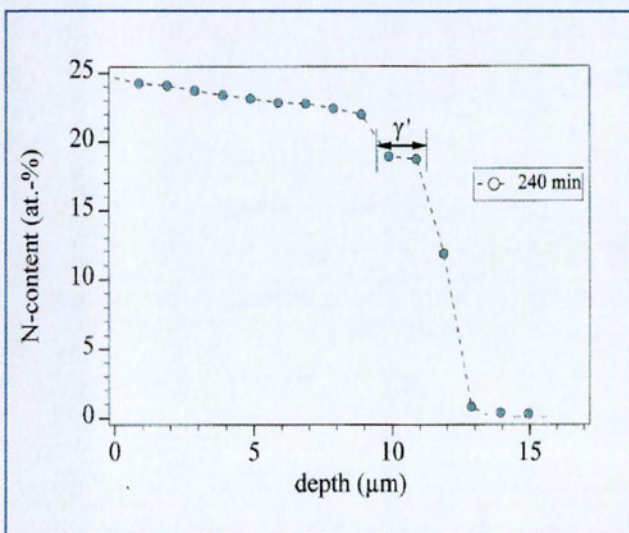


Το «activity» του αζώτου a_N που λαμβάνεται από την παραπάνω αντίδραση υπολογίζεται από την σχέση 11.

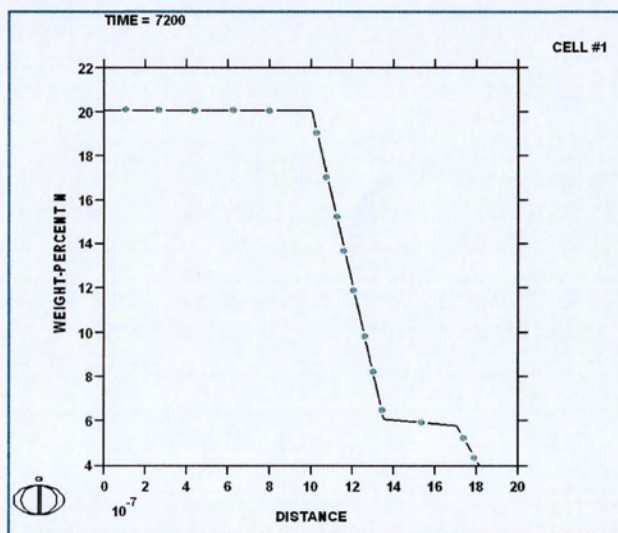
$$a_N = \frac{(K_p P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})^{1/2}} \quad (11)$$

,όπου K_p είναι η σταθερά ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης. Στην παρούσα εργασία το activity του αζώτου θα θεωρηθεί ίσο με αυτό του καθαρού αερίου αζώτου σε πίεση μίας ατμόσφαιρας. Η μεταφορά του αζώτου από την παραπάνω αντίδραση είναι ιδιαίτερα αργή. Η κινητική της αντίδρασης έχει μελετηθεί από τον dr. Grabke ο οποίος απέδειξε πως ο ρυθμός που καθορίζει την διαδικασία είναι αυτός της αφυδρογόνωσης του μορίου της αμμωνίας στην επιφάνεια του σιδήρου. Σύμφωνα με τον ίδιο από τη στιγμή που το άτομο απελευθερώνεται από το υδρογόνο διαχέεται ταχέως στην επιφάνεια του χάλυβα [10].

Το πρόγραμμα δέχτηκε ως χρόνο τα 7200 sec (2hr), θερμοκρασία 848 K, activity αζώτου 1500 και σύσταση χάλυβα με μηδενικά σχεδόν ποσοστά άνθρακα. Σκοπός ήταν η μελέτη της διάχυσης του αζώτου σε σχεδόν καθαρό σίδηρο και η σύγκρισή τους με τα αποτελέσματα της όμοιας σε συνθήκες πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποίησε ο Du Agren στη δημοσίευσή του [1]. Ο Agren πραγματοποίησε εναζώτωση δοκιμίων καθαρού σιδήρου σε φούρνο σε θερμοκρασία 848K και activity αζώτου πολύ κοντά στην τιμή του 1500 που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση με το Dictra. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες. (εικ.19-20).

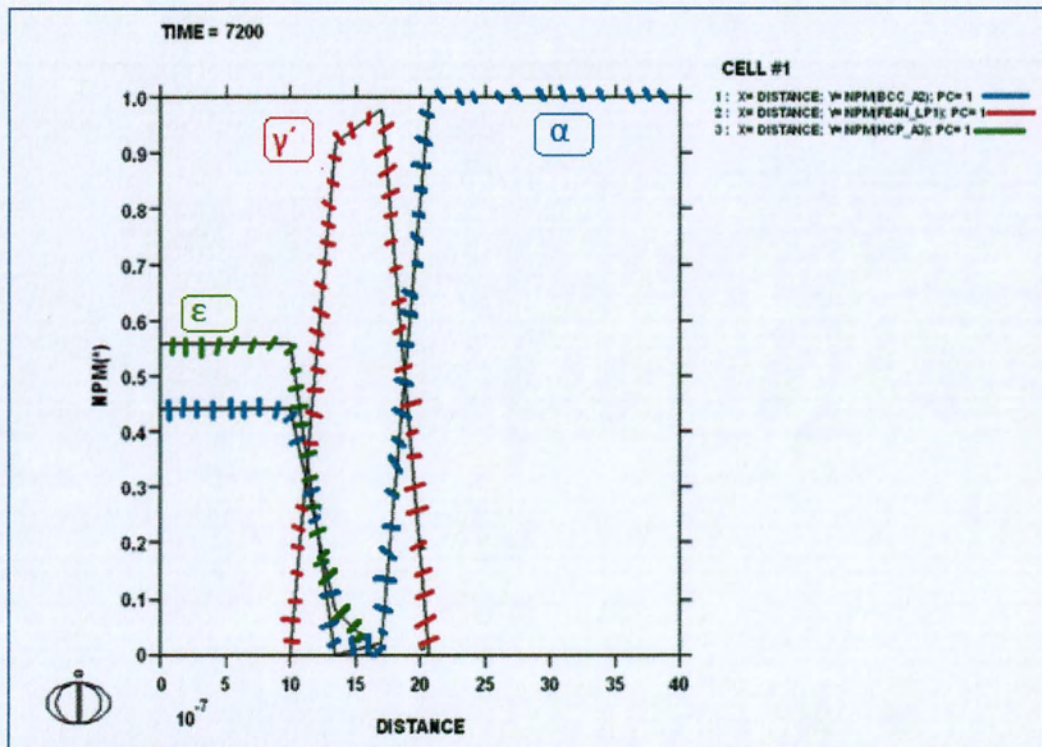


Εικ.19 Προφίλ αζώτου σε συνάρτηση με το βάθος, αποτέλεσμα πειραματικής διαδικασίας [1].



Εικ.20 Προφίλ αζώτου σε συνάρτηση με το βάθος, αποτέλεσμα υπολογισμού με το Dictra.

Αν και παρατηρείται κάποια ομοιότητα στην συμπεριφορά της καμπύλης ωστόσο τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το Dictra εμφανίζουν τη διάχυση του αζώτου να σταματάει από τα πρώτα μόλις μμ. Η τόσο σύντομη διακοπή της διάχυσης του αζώτου προλημάτισε, γι αυτό κρίθηκε σκόπιμος ο υπολογισμός ενός νέου διαγράμματος με τα ποσοστά των φάσεων για τα συγκεκριμένα δεδομένα προσομοίωσης. (εικ.21)

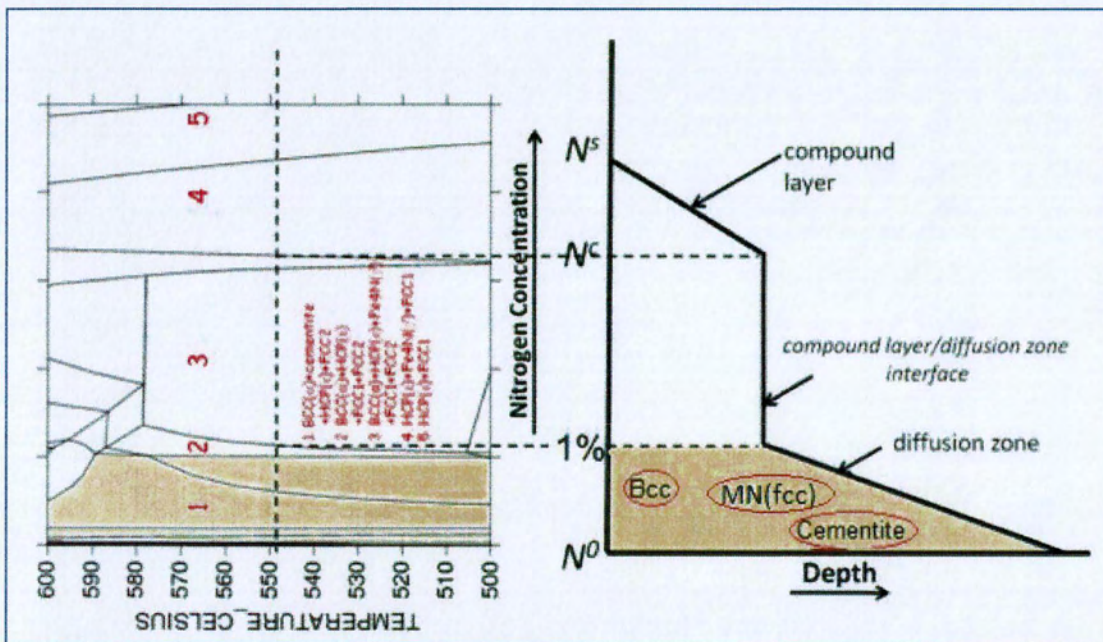


Εικ.21 Διάγραμμα ποσοστού των φάσεων.

Παρατηρώντας το διάγραμμα διάχυσης του αζώτου, φαίνεται το άζωτο να σταματά τη διάχυση του κοντά στα 1.4 μμ. Παρατηρώντας στη συνέχεια το διάγραμμα με τα ποσοστά των φάσεων φαίνεται ότι στο ίδιο βάθος το ποσοστό του γ' νιτριδίου (Fe_4N) αγγίζει τοπικά το 99%. Συμπεραίνεται λοιπόν πως το πρόγραμμα, καθώς το άζωτο σχηματίζει την ενδομεταλλική ένωση της γ'-φάσης μπλοκάρει τη διάχυση μη μπορώντας να πραγματοποιήσει τη διάχυση του αζώτου μέσα από την ίδια φάση. Το γεγονός είναι κατανοητό, αφού μία από τις αδυναμίες του Dictra είναι πως δεν πραγματοποιεί διάχυση μέσα από ενδομεταλλική ένωση. Το πρόγραμμα διαχειρίζεται φαινόμενα διάχυσης μέσα σε στερεό διάλυμα.[9]

5.2.2 Simulation στο Diffusion Layer

Γνωρίζοντας πως το Dictra αδυνατεί να προσομοιώσει διάχυση στο Compound Layer πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη της διαδικασίας διάχυσης στη ενδότερη ζώνη, το Diffusion Layer (ζώνη διάχυσης). Στόχος αποτέλεσε η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά αποτελέσματα εναζώτωσης του χάλυβα που περιέχονται στο paper του Somers [3]. Ο ίδιος μελετώντας την ανάπτυξη του diffusion layer πραγματοποίησε εναζώτωση για το κράμα Fe-Cr-C (3%wt. Cr, 0.35%wt. C) σε θερμοκρασία 550° C για 10 και 100 ώρες αντίστοιχα, μελετώντας την εισχώρηση αζώτου στη ζώνη διάχυσης.

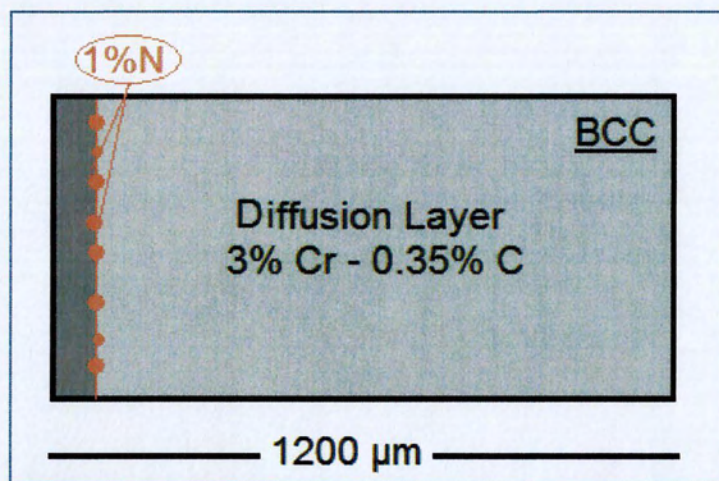


Εικ.22 Σχηματική απεικόνιση των στρωμάτων εναζώτωσης συναρτήσει του διαγράμματος ισορροπίας.

Κατάστροφηση του προβλήματος

Δουλένοντας πάλι σύμφωνα με το μοντέλο του παραδείγματος D1 η ζώνη διάχυσης παρομοιάζεται με φερριτική δομή μήκους 1200 μm. Ο χάλυβας που θα μελετηθεί ακολουθεί τη σύσταση της πειραματικής διαδικασίας με 3%Cr και 0.35% C, κατά βάρος αντίστοιχα. Η αλλαγή έγκειται στο γεγονός ότι θεωρείται δεδομένο πως το άζωτο έχει εισχωρήσει στη διεπιφάνεια μεταξύ compound και diffusion layer και ακριβώς στην έναρξη της νέας περιοχής συναντάται με σύσταση ίση με 1%. Η περαιτέρω διάχυση του οδηγεί στον σχηματισμό νιτριδίων τα οποία μελετήθηκαν σαν σφαιροειδείς διάσπαρτες φάσεις μες στο πλέγμα του φερρίτη με δομές Fcc και σεμεντίτη(εικ.22). Παρατηρείται επομένως αλλαγή στις συνοριακές

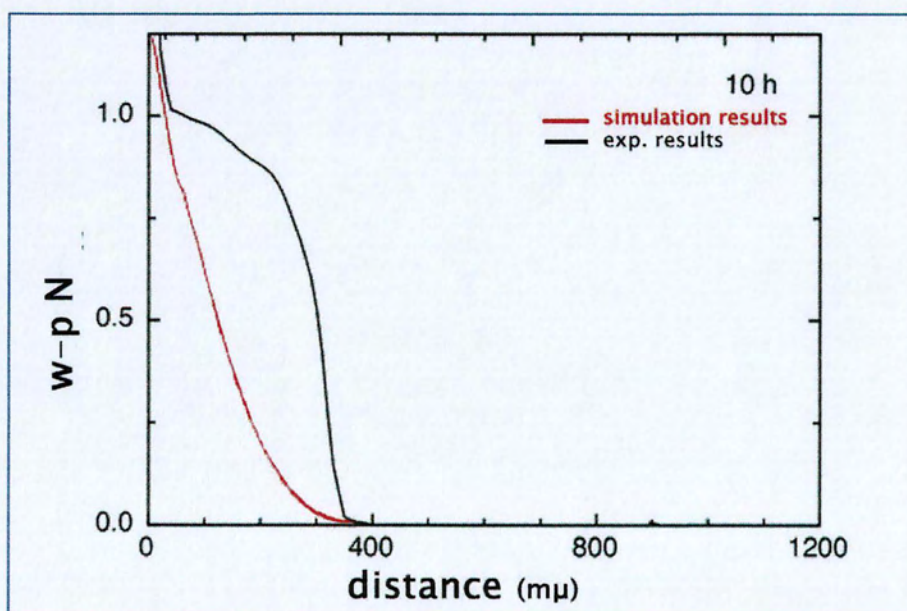
συνθήκες κατάστρωσης του μοντέλου με κύρια διαφορά πως στη νέα προσπάθεια δεν έχουμε μικτές συνοριακές συνθήκες εξαρτώμενες από το a_c του αζώτου, αλλά σταθερή μεταβλητή της κατά βάρος σύστασης του, ίση με 1%. Η σχηματική αναπαράσταση του νέου μοντέλου ακολουθεί στην εικόνα 23.



Εικ.23 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου διάχυσης στο diffusion layer.

Αποτελέσματα για 10 ώρες

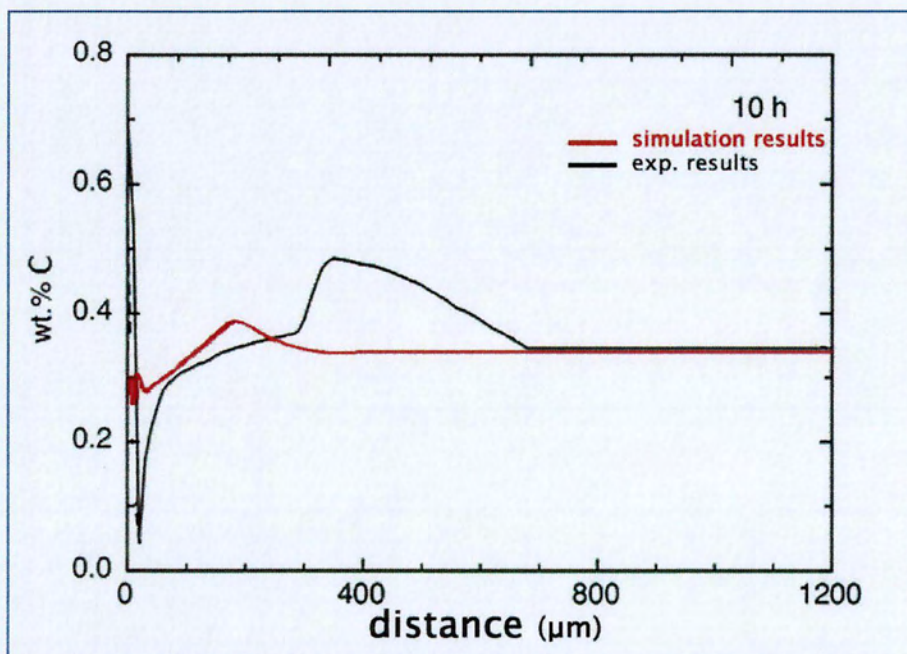
Αρχικά υπολογίστηκε το προφίλ του αζώτου για διάχυση στους 550°C για διάρκεια προσομοίωσης 10 ωρών.(εικ.24).Συμπάργχει στο ίδιο διάγραμμα, συγκρινόμενο με τα πειραματικά αποτελέσματα.(εικ.25)



Εικ.24 Προφίλ αζώτου για 10 ώρες, αποτέλεσμα υπολογισμού(κόκκινη καμπύλη). Προφίλ αζώτου για 10 ώρες, αποτέλεσμα πειράματος (μύνη καμπύλη)[3].

Το αποτέλεσμα του μοντέλου φαίνεται να προσεγγίζει αρκετά την πραγματικότητα αφού το άζωτο και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται να εισχωρεί μέχρι τα 400 μm. Ενώ η τελική τιμή εισχώρισης συμπίπτει με την πραγματικότητα η συμπεριφορά της καμπύλης είναι εκείνη που πλησιάζει λιγότερο την πραγματικότητα, αλλά το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην εξίσωση διάχυσης του μοντέλου.

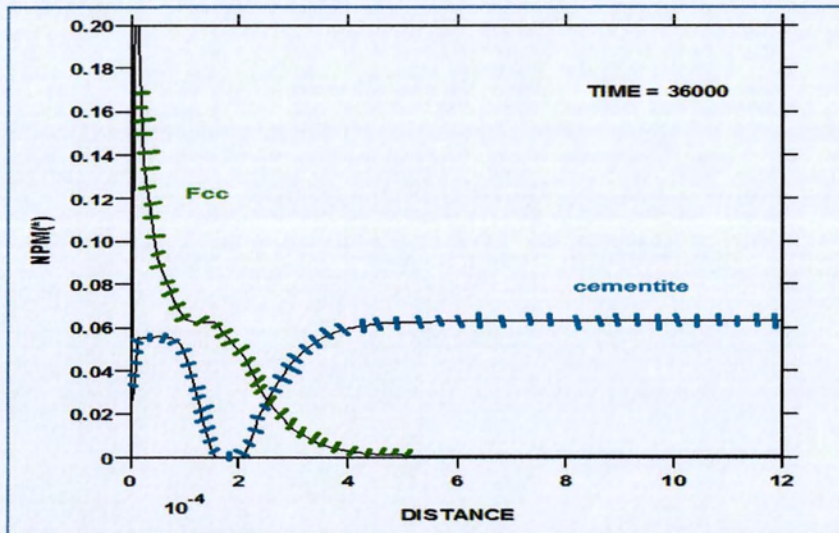
Ο συγγραφέας στην πειραματική διαδικασία καταγράφει και το ποσοστό του άνθρακα σε συνάρτηση με το βάθος για τον ίδιο χρόνο εναζώτωσης , γι αυτό κρίθηκε σκόπιμος ο υπολογισμός του προφίλ του άνθρακα και σύγκριση του με την πραγματικότητα.(εικ.25).



Εικ.25 Προφίλ άνθρακα στις 10 ώρες, αποτέλεσμα υπολογισμού (κόκκινη καμπύλη). Προφίλ άνθρακα στις 10 ώρες ,αποτέλεσμα πειράματος (μάρνη καμπύλη)[3].

Παρατηρείται πως και το προφίλ του άνθρακα προσεγγίζει την συμπεριφορά της πραγματικότητας με πτωτικές τάσεις στα πρώτα μm, απότομη κορύφωση της καμπύλης στη συνέχεια και σταθεροποίηση της για μεγαλύτερο βάθος.

Στην κατανόηση του προφίλ του άνθρακα συμβάλλει ο υπολογισμός του ποσοστού των φάσεων. (εικ.29)



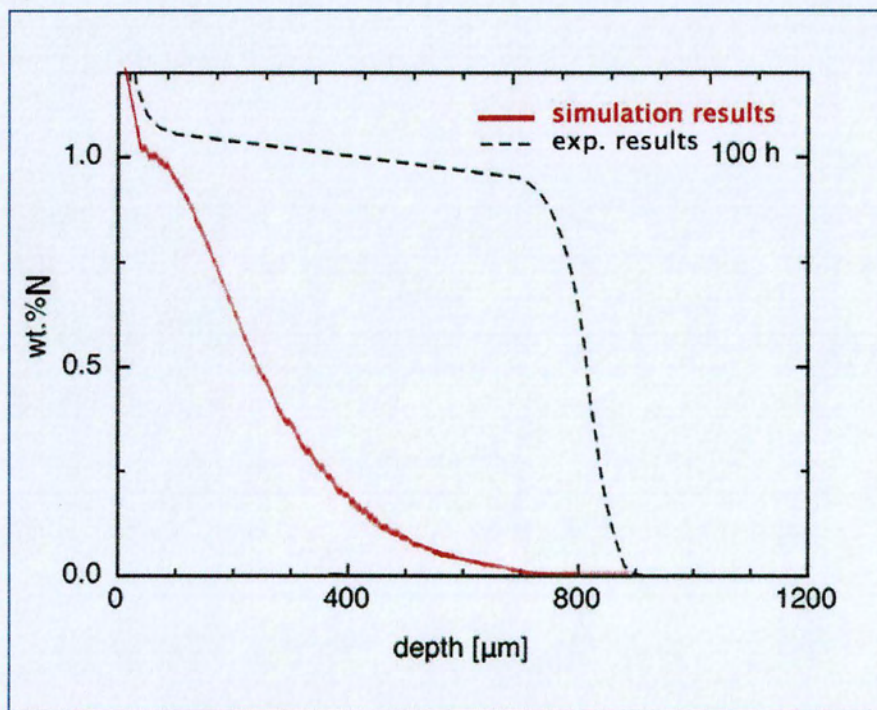
Εικ.26 Διάγραμμα ποσοστού φάσεων.

Ο άνθρακας συγκεντρώνεται στη φάση του σεμεντίτη (Fe_3C). Όμως κατά την εισχώρηση του αζώτου στα πρώτα μμ ενισχύεται ο σχηματισμός νιτριδίων με αποτέλεσμα την πτώση του ποσοστού του σεμεντίτη και τη μείωση επομένως του ποσοστού άνθρακα. Ο λόγος έγκειται στο γεγονός ότι καθώς εισχωρεί το άζωτο (N) αποδεσμεύει το σίδηρο (Fe) από το καρβίδιο του σεμεντίτη (Fe_3C) προς σχηματισμό νιτριδίων (Fe_xN). Έτσι στα πρώτα 200 μμ όπως φαίνεται από το διάγραμμα φάσεων (εικ.26) ενισχύεται ο σχηματισμός των νιτριδίων και υποβαθμίζεται το ποσοστό του σεμεντίτη. Ο εναπομείνων άνθρακας σαν αποτέλεσμα του διαχωρισμού του σιδήρου από τον σεμεντίτη συγκεντρώνεται ενδότερα δημιουργώντας σχετική συσσώρευση η οποία φαίνεται με την κορύφωση του ποσοστού του C στα 200 μμ (εικ.25). Η σταδιακή μείωση της εισχώρισης αζώτου οδηγεί στην μείωση του ποσοστού των φάσεων των νιτριδίων και σταδιακή σταθεροποίηση του ποσοστού του σεμεντίτη με αντίστοιχο αντίκτυπο στη συμπεριφορά του άνθρακα για μεγαλύτερο βάθος.

Αποτελέσματα για 100 ώρες

Προφίλ Αζώτου

Έχοντας πειραματικά αποτελέσματα για την διάχυση αζώτου και άνθρακα και για 100 ώρες πραγματοποιήθηκε αντίστοιχος υπολογισμός με το DICTRA. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε ένα διπλό διάγραμμα (εικ.27).

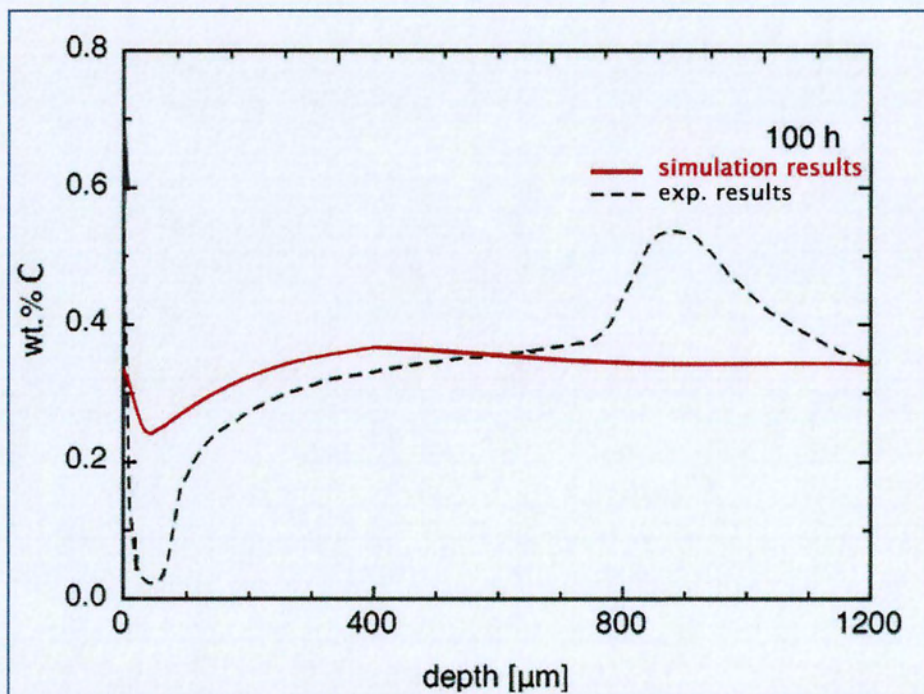


Εικ.27 Προφίλ αζώτου στις 100 ώρες , αποτέλεσμα υπολογισμού (κόκκινη καμπύλη). Προφίλ αζώτου στις 100 ώρες, αποτέλεσμα πειράματος (μάυρη καμπύλη) [3].

Παρατηρείται πως σε επίπεδο τιμών η πειραματική και η προσεγγιστική διαδικασία συμπίπτουν. Σε διάρκεια 100 ωρών το πρόγραμμα προβλέπει το βάθος εισχώρισης του αζώτου με ακρίβεια σε κάτι περισσότερο από 800 μm γεγονός που ανταποκρίνεται και στην πραγματικότητα. Ξανά όμως αν και οι τελικές τιμές συμπίπτουν, η ενδιάμεση συμπεριφορά της καμπύλης φαίνεται να διαφοροποιείται σε μερικό βαθμό από την πραγματικότητα γεγονός που χρήζει αντικείμενο βαθύτερης μελέτης, η οποία δεν περιλαμβάνεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Προφίλ Άνθρακα

Τέλος υπολογίστηκε το προφίλ του άνθρακα σε συνάρτηση με το βάθος εναζώτωσης με σκοπό την σύγκριση με την πειραματική διαδικασία (εικ.28).



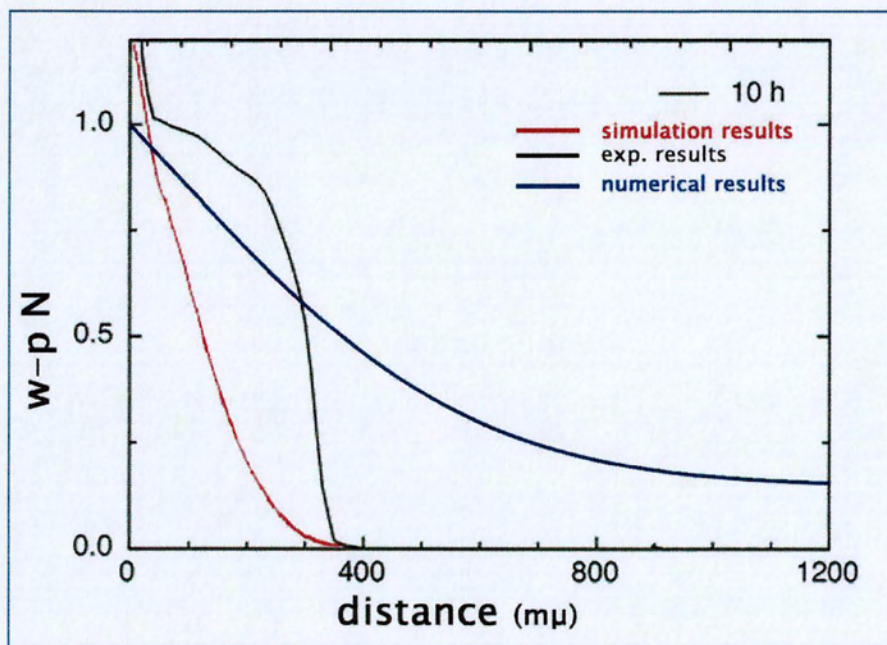
Εικ.28 Προφίλ άνθρακα στις 100 ώρες , αποτέλεσμα υπολογισμού (κόκκινη καμπύλη). Προφίλ άνθρακα στις 100 ώρες , αποτέλεσμα πειράματος (διακεκομμένη καμπύλη) [3].

Όπως και στα υπόλοιπα διαγράμματα το μοντέλο πετυχαίνει ακριβή προσέγγιση τόσο στην γενική εικόνα του προφίλ συγκέντρωσης όσο σε αρχικές και τελικές τιμές του ποσοστού του άνθρακα. Έτσι φαίνεται να προβλέπει πως στην επιφάνεια ο άνθρακας συγκεντρώνεται με σύσταση κοντά στο 0.3% κατά βάρος. Στη συνέχεια η είσοδος του αζώτου στο πλέγμα, όπως εξηγήθηκε παραπάνω, «σπρώχνει» τον άνθρακα βαθύτερα δημιουργώντας κορύφωση στην συγκέντρωσή του, σταθεροποιώντας τέλος το ποσοστό του σε μεγαλύτερο βάθος. Πάλι όμως η προσομοίωση αδυνατεί να προσεγγίσει με την ίδια ακρίβεια τις αριθμητικές τιμές της καμπύλης. Το σημαντικότερο παρόλα αυτά είναι η επιτυχία του προγράμματος να προβλέψει με σχετική ακρίβεια συστάσεις των δύο στοιχείων για συγκεκριμένα βάθη, συστάσεις που επαληθεύονται από την πειραματική διαδικασία του Sommers [3].

4.3 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Με Αριθμητική Λύση

Στο παρόν σημείο της εργασίας παρουσιάζεται σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, της πειραματικής διαδικασίας και της αναλυτικής λύσης παραθέτοντας τα σε κοινό τριπλό διάγραμμα. Έτσι για 10 και 100 ώρες αντίστοιχα βλέπουμε την απόκλιση που παρουσιάζει η διάχυση του αζώτου σύμφωνα με την αναλυτική λύση που συζητήθηκε παραπάνω, συγκρινόμενη με τα αποτελέσματα τόσο της προσομοίωσης όσο και της πειραματικής διαδικασίας (εικ.29-30).

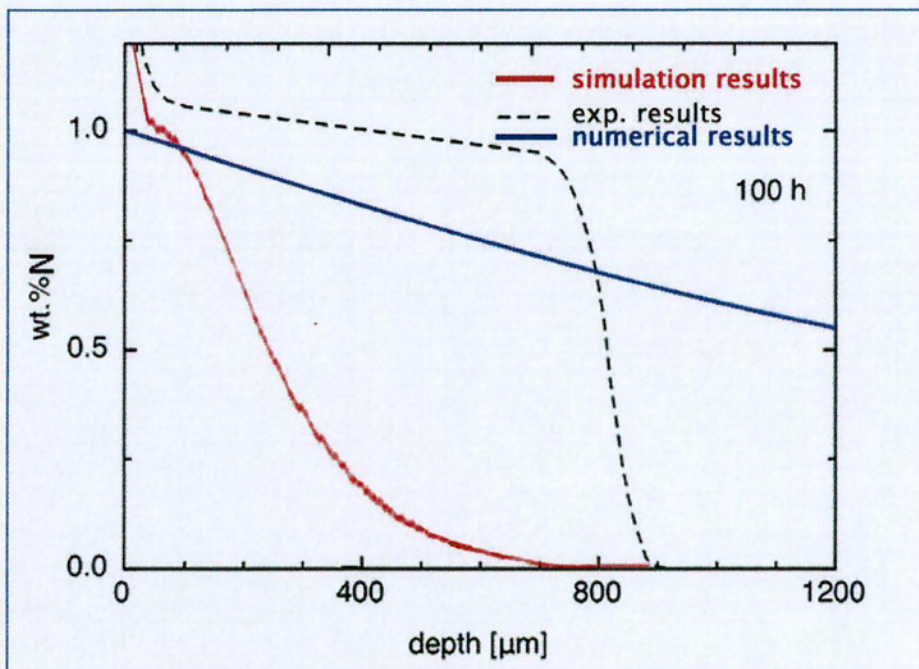
10hr



Εικ. 29 Τριπλή αναπαράσταση αποτελεσμάτων. Με μπλε απεικονίζεται η αναλυτική λύση, με κόκκινο η λύση του Dicitra και με μαύρο το αποτέλεσμα της πειραματικής διαδικασίας [3].

Στο παρόν διάγραμμα φαίνεται η σημαντική απόκλιση που παρουσιάζει η αναλυτική λύση με τα άλλα δύο αποτελέσματα. Αίτιο αποτελούν οι παράμετροι που αναφέρθηκαν παραπάνω τις οποίες η αναλυτική λύση αδυνατεί να λάβει υπόψιν της σε σύγκριση με το μοντέλο του Dicitra.

100 h



Εικ. 30 Τριπλή αναπαράσταση αποτελεσμάτων για 100 ώρες. Με μπλε απεικονίζεται η αναλυτική λύση, με κόκκινο η λύση του Dictra και με μύαυρο το αποτέλεσμα της πειραματικής διαδικασίας [12]

Όμοια για 100 ώρες η αναλυτική λύση διαφέρει σημαντικά τόσο από την προσομοίωση όσο και από την πραγματικότητα. Το σημαντικό είναι ότι σε σχέση με την αριθμητική λύση, το αποτέλεσμα της προσομοίωσης πλησιάζει σημαντικά αυτό της πραγματικότητας αφήνοντας περιθώρια βελτίωσης για ακόμη καλύτερη πρόβλεψη της διαδικασίας.

Κεφάλαιο 5^ο

5.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική μελετά την διαδικασία εναζώτωσης και προσπαθεί να καταστρώσει ικανή της προσομοίωση της διαδικασίας με στόχο την πρόβλεψη των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Αξιοποιώντας τις πληροφορίες που προκύπτουν από τη θερμοδυναμική ισορροπία είναι δυνατό να γίνει πρόβλεψη των φάσεων σχηματισμού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία εναζώτωσης για ειδική σύσταση χάλυβα. Τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα αποτελούν είσοδο για την εξαγωγή των κινητικών πληροφοριών. Το ποσοστό του αζώτου είναι ο καθοριστικός παράγοντας για τον σχηματισμό νιτριδίων αλλά και το συνολικό ποσοστό που αυτά καλύπτουν. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παραπάνω προσπάθεια είναι τα εξής.

- Η αριθμητική λύση αδυνατεί να προβλέψει ορθά αποτελέσματα λόγω των παραμέτρων που αγνοεί κατά τον υπολογισμό.
- Προσομοίωση της διαδικασίας στο Compound Layer δεν προσεγγίζει ικανοποιητικά την πραγματικότητα λόγω της αδυναμίας του Dictra να πραγματοποιήσει διάχυση αζώτου σε ενδομεταλλική ένωση.
- Προσομοίωση της διαδικασίας στο Diffusion Layer επιφέρει ικανοποιητική σύγκλιση με την πραγματικότητα τόσο στο προφίλ αζώτου, όσο και στο προφίλ του άνθρακα.

5.2 Προτάσεις Για Περαιτέρω Έρευνα

Σαν πρώτο βήμα μελέτης της διαδικασίας και προσπάθειας προσομοίωσης της με την πραγματικότητα φαίνεται το μοντέλο D1 του Dictra «diffusion in dispersed systems», με τις φάσεις νιτριδίων και καρβιδίων να αντιπροσωπεύονται με διάσπαρτες σφαιρικές φάσεις, να αποδίδει ικανοποιητικά.

Πρόταση για περαιτέρω ενασχόληση με σκοπό τη βελτίωση της προσομοίωσης της διαδικασίας εναζώτωσης αποτελεί

- Η μελέτη των παραμέτρων (σύστασεις, θερμοκρασία) και το βαθμό που επηρεάζουν το αποτέλεσμα.
- Μελέτη της εξίσωσης λαβύρινθου του Dictra πιθανόν να οδηγήσει σε καλύτερη προσέγγιση της πραγματικότητας.
- Ακόμη καθώς στην βιομηχανία γίνεται χρήση χάλυβων με πιο σύνθετη σύσταση είναι χρήσιμη η μελέτη της διαδικασίας σε πιο πολύπλοκα συστήματα προσθέτοντας περισσότερα κραματικά στοιχεία.

Βιβλιογραφία

- 1: Marcel A. J., Somers John Agren , *Microstructural and compositional evolution of compound layers during gaseous nitrocarburizing*, *Meta.l and Mat. Transactions*, 13 (2000) 195-211
- 2: B. Schwarz, S.R. Meka, R.E. Schacherl, E. Bischoff, E.J. Mittemeijer , *Nitriding of iron-based ternary Fe–V–Si alloy: The precipitation process of separate nitrides*, *Acta Materialia*, 76 (2014) 394-403
- 3: Marcel A. J., Somers, *Development of Compound Layer and Diffusion Zone during Nitriding and Nitrocarburizing of Iron and Steels* , *Comprehensive Materials Processing* ,12 (2014) 413-425
- 4: *Θερμικές Κατεργασίες , Σημειώσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου*
- 5: S. S. Akhtar A. F. M. Arif, Bekir Sami Yilbas ,*Evaluation of gas nitriding process with in-process variation of nitriding potential for AISI H13 tool steel*, *Int. Journal of Adv. Man. Tech.* 47(2010) 687-698
- 6: S. Lampman, *Introduction to Surface Hardening of Steels*, *ASM International*,4 (1990) 259-267
- 7: M. Yang, D. Belsito, R. D. Sisson Jr., B. Yao, Y. H. Sohn ,*Intelligent Heat Treating: Simulation of the Ferritic Nitriding Process – Database Development*, *Mat. Sc. & Tech.* 12 (2010) 957-968
- 8: H.A Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger, *The Fe-N (Iron-Nitrogen) System*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987) 355-377
- 9: Annika Borgenstam, Lars Höglund, John Ågren, Anders Engström , *DICTRA, A tool for simulation of diffusional transformations in alloys*, *Journal of Phase Equilibria*, 21 (2000) 269-280
- 10: H. Jurgen Grabke. *Supersaturation of Iron with Nitrogen, Hydrogen or Carbon and the consequences* , *Materiali In Technologije* , 38 (2004) 211-220
- 11: Γρηγόριος Ν. Χαϊδεμενόπουλος, *Φυσική Μεταλλουργία, Εκδόσεις Τζιόλα* , 2007, *Θεσσαλονίκη* ,Κεφ.5, 237-247

Sites

- 12: <http://www.thermocalc.com/products-services/software/dictra>

Παράρτημα

Στο παρόν σημείο περιέχονται οι βασικοί κώδικες των προγραμμάτων Thermo-Calc και Dictra.

Thermo-Calc

```
GO DA
DEF-SYS
FE N C
L-SYS
CONSTITUENT
REJ PH
*
REST PH
LIQUID FCC BCC HCP FE4N_ CEMENT
GET
GO P-3
S-C
T=853.15 , w(N)=0.11 , P=1E5 , N=1 , w(C)=0.004
L-C
S-C N=1 , P=1E5
L-C
C-E
L-E
FILE
VWCS
ADD

MAP
S-A-V 1 W(N)
0
0.12
.003
S-A-V 2 T
400
1200
16.75
MAP
POST
S-D-A X W-P N
S-D-A Y T-C
S-S X N 0-12]
S-S Y N 540 600
S-LAB B
PLOT
FILE
ADD_LABEL      2.110864E+00      5.211213E+02      ,,,,,,,,,,,,,; !

SET-INTER
EXIT
```

```
DEF-SYS
GO DA
DEF-SYS
FE N C
REJ-PH *
REST-PH
FCC BCC CEM FE4N_ HCP LIQ
GET
GO P-3
S-C T=848 , w(N)=0.1 , w(C)=0.00006 , P=1E5 , N=1
L-C
C-E
L-E
SCREEN
VWCS
L-E
FILE
VWCS
S-A-V 1 w(N)
0
0.1
.0025
STEP
NORMAL
POST
S-D-A X W-P N
S-D-A Y NP(*)
*
PLOT
SCREEN
S-LAB D
PLOT
SCREEN
SET-INTER
EXIT
```

Dictra

Diffusion in Compound Layer

GO DA	
DEF-SP	LOWER
FE N	MIXED
DEF-SP	ZERO_FLUX
FE N C	ACTIVITY
REJ PH * ALL	0
REST PH BCC HCP FE4N_ GAS	3000
GET	
APP MOB2	
DEF-SP FE N C	N
REJ PH * ALL	ENTER-LAB
REST PH BCC HCP FE4N_	FERRITE
REST PH FE4N	VOLFR**2
GET	
GO D-M	SET-SIM-TIME
SET-COND GLOB T 0 848; * N	7200
SET-REF-STATE	YES
N	720
GAS	1E-5
*	1E-5
101325	SET-SIMULATION-CONDITION
ENTER-REGION FERRITE	0
ENTER-F-GRID FERRITE 100E-6	1
ENTER-GRID FERRITE 100E-6	2
GEO 100 1.02	NO
ENTER-PHASE ACT FERRITE MATRIX BCC	ACTIVITIES
ENTER-COMPOSITION	YES
FERRITE	99
BCC_A2	.5
W-P	2
C	NO
LINEAR	YES
1E-6	SAVE
1E-06	SET-INTER
N	SIM
LINEAR	
1E-6	
1E-06	
ENTER-PHASE	
ACTIVE	
FERRITE	
SPH	
HCP	
ENTER-PHASE	
ACTIVE	
FERRITE	
SPH	
FE4N_	
ENTER-COMPOSITION	
FERRITE	
HCP	
Y	
SET-COND	
BOUNDARY	

Diffusion in Diffusion Layer

```
go da
def-sys fe c n cr
rej-ph *
rest-ph bcc cem fcc
get
app
mobfe2
def-sys fe n c cr
rej-ph *
rest-ph bcc fcc cem
get
go d-m
set-cond glob t 0 823; * N
enter-region ferrite
enter-grid
FERRITE
1200e-6
LINEAR
200
enter-phase
ACTIVE
FERRITE
MATRIX
bcc_a2
enter-compo
FERRITE
BCC_A2
FE
w-f
C
LINEAR
0.35e-2
0.35e-2
CR
LINEAR
3e-2
3e-2
1.9e-5
N
LINEAR
1.9e-5
1.9e-5
enter-ph
ACTIVE
FERRITE
spher
cementite
enter-ph
ACTIVE
ACTIVE
FERRITE
spher
fcc
?
1
enter-compo
FERRITE
cementite
Y
enter-compo
FERRITE
fcc
1
Y
set-cond
boundary
LOWER
state-variable-value
N=1
w(n)=1e-2
w(c)=3.35e-6
w(cr)=3e-6
enter-lab
ferrite
volfr**2;
set-sim-time
36000
YES
3600
1E-07
1E-07
save
set-inter
exit
```



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ

ΠΡΩΤΟΒΟΥΛΗ

Α/Α	ΟΝΟΜΑ	ΑΔΤΑ	ΑΔΤΑ	ΑΔΤΑ
1	ΑΝΤΩΝΙΟΣ	1234567890	0987654321	1122334455
2	ΜΑΡΙΑ	2345678901	1098765432	2233445566
3	ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ	3456789012	2109876543	3344556677
4	ΕΛΕΝΗ	4567890123	3210987654	4455667788
5	ΧΡΗΣΤΟΣ	5678901234	4321098765	5566778899
6	ΣΟΦΙΑ	6789012345	5432109876	6677889900
7	ΓΕΩΡΓΙΟΣ	7890123456	6543210987	7788990011
8	ΑΝΝΑ	8901234567	7654321098	8899001122
9	ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ	9012345678	8765432109	9900112233
10	ΜΑΡΙΑ	0123456789	9876543210	0011223344



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000121514

