### МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ - СОФИЯ инженерно-педагогически факултет - сливен

Катедра "Механика, машиностроене и топлотехника"

маг. инж. Илия Ангелов Зюмбилев

## КАРБОНИТРИРАНЕ В НИСКОТЕМПЕРАТУРНА ПЛАЗМА С НАВЪГЛЕРОДЯВАЩ ГАЗ КОРГОН И ПРОПАН – БУТАН

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен **,,Доктор**"

Сливен 2013

### МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ - СОФИЯ инженерно-педагогически факултет - сливен

### Катедра "Механика, машиностроене и топлотехника"

маг. инж. Илия Ангелов Зюмбилев

### КАРБОНИТРИРАНЕ В НИСКОТЕМПЕРАТУРНА ПЛАЗМА С НАВЪГЛЕРОДЯВАЩ ГАЗ КОРГОН И ПРОПАН–БУТАН

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен "Доктор"

Научна специалност: "Материалознание и технология на машиностроителните материали"

Научни ръководители: доц. д-р инж. Милко Йорданов доц. д-р инж. Ангел Зюмбилев

Рецензенти: проф. д-р инж. Пламен Данев доц. д-р инж. Николай Тончев

Сливен 2013 Дисертационната работа съдържа 144 страници със 76 фигури, 35 таблици, 159 литературни източници и 4 приложения в обем от 30 страници.

Дисертационният труд е насочен за защита в Инженерно-педагогически факултет -Сливен на ТУ-София на 25.10.2013 г. от 14.00 часа в зала 1104 след обсъждане на заседание в разширен състав на катедра "Механика, машиностроене и топлотехника" при ИПФ – Сливен на заседание на разширен състав на катедрения съвет, състоял се на 21.06.2013 г.

Дисертантът е редовен докторант в катедра "Механика, машиностроене и топлотехника" при ИПФ - Сливен към ТУ - София.

Изследванията по дисертационния труд са извършени основно в ИПФ-Сливен при ТУ-София, лабораторията "Йонно азотиране" при ТУ София-Филиал Пловдив, лаборатория "Microstructure et Mecanique des Materiaux" (ENSAM – Paris) Франция и Technische Universität Braunschweig - Institut für Oberflächentechnik в Германия. Някои от изследванията са осъществени в РУ "Ангел Кънчев" и ТУ-Варна.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в кабинет 1306 при ИПФ – Сливен.

Забележка: Означенията и номерацията на фигурите, таблиците, формулите и литературните източници в автореферата съвпадат с тези в дисертационния труд.

Автор: маг. инж. Илия Ангелов Зюмбилев Заглавие: Карбонитриране в нискотемпературна плазма с навъглеродяващ газ коргон и пропан-бутан Тираж: 50 бр. Издателство при ТУ-София

### ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

### АКТУАЛНОСТ И СЪВРЕМЕННО СЪСТОЯНИЕ НА ПРОБЛЕМА

Химико-термичните дифузионни процеси, използвани в индустрията са познати под наименованията навъглеродяване, карбонитриране, азотиране, хромиране и др. Те съществуват от много десетилетия и са се развили с времето като прецизно контролирани и надеждни процеси. В последните години някои нови разработки и подобрения в различни сфери спомогнаха за нарастване значението на дифузионните процеси.

Повишеният интерес към процесите на азотиране и карбонитриране в технологичен аспект продължава и днес, поради предимствата им пред редица други процеси на повърхностно уякчаване, изразяващи се в осигуряване свойствата на повърхността на обработваните материали с такива параметри на технологичния процес, чрез които се постига съчетание на високо качество при минимални производствени разходи.

Използването на тлеещ електрически разряд за повърхностно уякчаване на детайлите се явява перспективен метод за прилагане на процесите азотиране и карбонитриране в съвременното машиностроене. При процесите на йонно азотиране и йонно карбонитриране се използва постояннотокова плазма за насищане на метлите с азот и въглерод. Процесите се провеждат във вакуум под високо напрежение, като йоните във формираната плазма се ускоряват и бомбардират повърхността. Този процес на йонно бомбардиране с определена кинетична енергия, нагрява детайла и почиства повърхността, като под влиянието на тлеещия разряд се осигурява активен азот и въглерод за формиране на карбонитрирания слой. Обработката може да протича при температури до 350°C, благодарение на активирането на плазмата, която не съществува при класическото газово азотиране или карбонитриране. В работната камера няма нагревателни елементи, които се използват в клисическите пещи за химико-термично обработване (XTO). За подобряване процеса на нагряване на детайлите и на стабилността на плазмата се използват съоръжения за йонно азотиране с пулсиращ ток с честоти до 10 KHz.

От извършения литературен преглед по темата и неговият анализ, могат да бъдат направени следните основни изводи за съвременното състояние на карбонитрирането на метали в нискотемпературна плазма:

- йонното карбонитриране е намерило широко приложение в промишлеността, като са използвани допълнително редица въглеродосъдържащи газове като метан (CH<sub>4</sub>), пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), въглероден диоксид (CO<sub>2</sub>) и др.;
- в литературата отсъства информация за карбонитриране в плазмата на тлеещ разряд в насищаща среда от амоняк и газ коргон;
- няма пълни данни за сравнителни изследвания между процесите йонно азотиране и карбонитриране за редица железни сплави;
- не е изследвано разпределението на въглерода и азота в дълбочина на формираните слоеве при йонно карбонитриране с амоняк и газ коргон и амоняк и газ пропан- бутан;
- не изяснено напълно влиянието на двустепенното йонно карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан върху параметрите на карбонитрирания слой, както и разпределението на въглерода и азота в него;
- липсват категорични данни за вида и големината на формираните вътрешни напрежения в азотирани и карбонитрирани слоеве в нискотемпературна плазма;
- няма пълни данни за влиянието на процеса йонно карбонитриране върху якостта на опън, ударната жилавост и топлоустойчивостта на редица железни сплави;
- не е изследвана корозионната устойчивост на железни сплави, йонно карбонитрирани в среда от амоняк и газ коргон;
- няма данни за изследване на износоустойчивостта на йонно карбонитрирани материали в среда от амоняк и газ коргон.

#### 1. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Целта на настоящата дисертационна работа, формулирана на базата на направените изводи от литературния обзор, е да се изследва влиянието на карбонитрирането в нискотемпературна плазма в среда от амоняк и навъглеродяващите газове Коргон<sup>®</sup>18 и пропан-бутан марка "Б", върху параметрите на карбонитрирания слой (микротвърдост, дебелина на карбонитрирания слой и дебелина на свързаната зона) и някои експлоатационни характеристики, като корозионна устойчивост и износоустойчивост, както и определяне на въглерода и азота в Армко-желязо и някои легирани стомани.

Във връзка с поставената цел са формулирани следните основни задачи:

- 1. Изследване възможността при йонно карбонитриране да се използва газ Коргон<sup>®</sup>18 като индиректен носител на въглерод в процеса на едновременно насищане с азот и въглерод на Армко-желязо и на стоманите 25ХГСНМА, 4Х5МФС, Х12МФ и 420F;
- 2. Определяне на разпределението на въглерода и азота в дълбочина на формираните карбонитрирани слоеве;
- 3. Доизясняване влиянието на двустепенното карбонитриране в среда от амоняк и пропанбутан върху параметрите на карбонитрирания слой на стоманите 20 и 25ХГСНМА;
- 4. Определяне на вътрешните напрежения в азотираните и карбонитрираните слоеве;
- 5. Изследване влиянието на йонното карбонитриране върху якостта на опън, ударната жилавост и топлоустойчивостта на изследваните стомани;
- 6. Изясняване влиянието на йонното карбонитриране върху корозионната устойчивост на изследваните железни сплави;
- 7. Изследване влиянието на йонното карбонитриране върху износоустойчивостта на изследваните материали;
- 8. Разработване на препоръчителни технологични режими за йонно карбонитриране в две насищащи среди: едната от амоняк и пропан-бутан марка "Б" и другата от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18.

#### АПРОБАЦИЯ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Основни резултати от дисергтационната работа са представени пред:

1.Международен 4<sup>-th</sup> Simpozijum sa medunarodnim ucescem "KOD 2006", 30-31 May, Palic, Serbia-Montenegro.

2. Научно списание. Машиностроене и Машинознание, брой 1, 2006 и брой 3, 2011,

3. Journal "Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara", Tome IX, Fascicle 2, Romania, 2011

4. Известия на СУБ-Сливен, ISSN 1311-2864, т.21, 2012.

#### 2. МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА

**Предмет на изследване** в дисертационната работа е определяне влиянието на основните технологични параметри на йонно карбонитриране и особено на вида и налягането на въглеродосъдържащите газове Коргон<sup>®</sup>18 и пропан-бутан марка "Б" в работната камера в предварително определени и зададени граници, върху вида, структурата, фазовия състав и някои свойства на получените карбонитрирани слоеве.

Обектьт на изследване са формираните карбонитрирани слоеве върху железни и стоманени пробни тела и влиянието на основните параметри на йонно карбонитриране с въглеродосъдържащите газове Коргон<sup>®</sup>18 и пропан-бутан марка "Б" върху тях и техните свойства.

С цел открояване и акцентиране на особеностите на процеса йонно карбонитриране с посочените въглеродосъдържащи газове, в работата са проведени и експерименти на йонно азотиране и изследване на същите марки железни и стоманени пробни тела за извършване на сравнителен анализ на структурата и свойствата на карбонитрираните с азотираните слоеве.

#### 2.1.Материали за изследване, режими на термична обработка и карбонитриране в среда от амоняк и газ пропан-бутан

На изследване са подложени следните конструкционни стомани: въглеродна стомана 20 и легираната стомана 25ХГСНМА, всички със стандартен химичен състав, установен с уредба за автоматичен анализ "Спектротест". На стоманите е извършено предварително термично обработване в камерна пещ по режими, съгласно табл. 2.2.

,	1 1	1	1	
Стомани	Закаляване * t <sub>зак.</sub> , ° С	Охлаждаща среда	Отвръщане t <sub>отвр.,</sub> °С	Охлаждаща среда
20	900	Вода	600	Въздух
25ХГСНМА	880	Масло	600	Въздух

Таблица 2.2. Режими на предварителна термична обработка

\* времето на задържане при t<sub>зак</sub>, е съобразено с определящия размер на образците

От заготовките са изработени пробни образци с размери 15x15x10 mm и грапавост на повърхнините  $R_a = 0,63 \mu m$ . Пробните тела са йонно азотирани и йонно карбонитрирани в инсталация "Йон–20" по режими, посочени в табл. 2.3. При йонното карбонитриране е използвана насищаща среда от амоняк и пропан-бутан марка "Б", при непрекъснато подаване и поддържане налягането на газовете в работната камера.

№ на режима	Вид ХТО	τ <sub>1,</sub> h	P <sub>1,</sub> NH <sub>3,</sub> Pa	P <sub>2,</sub> NH <sub>3,</sub> Pa	τ <sub>2,</sub> h	P <sub>2,</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - C <sub>4</sub> H <sub>10,</sub> Pa	Р <sub>Общо,</sub> Ра	τ, h	U, V
1	азотиране	4	400	-	-	-	400	4	530
2	карбонитриране *	4	360	-	-	40	400	4	620
3	карбонитриране * *	2	400	360	2	40	400	4	620
4	азотиране	4	200	-	-	-	200	4	560
5	карбонитриране *	4	180	-	-	20	200	4	670
6	карбонитриране * *	2	200	180	2	20	200	4	670

Таблица 2.3. Режими на йонно азотиране и йонно карбонитриране

\* едностепенен режим на карбонитриране; \*\* двустепенен режим на карбонитриране

## 2.3. Материали за изследване, режими на термична обработка и карбонитриране в среда от амоняк и газ коргон

За изследване са използвани следните материали: Армко-желязо, високолегирана конструкционна стомана 25ХГСНМА и инструменталните стомани X33CrS16 (AISI 420F), 4Х5МФС и X12МФ, всички със стандартен химичен състав, установен с уредба за автоматичен анализ "Спектротест".

От тях са изработени пробни образци с размери 15x15x10 mm. Образците от стомана 25XГСНМА са термично обработени в камерна пещ, а от инструменталните стомани - във вакуумна пещ "Degussa" по режими, съгласно табл. 2.5.

След термично обработване, пробните тела са шлифовани до грапавост на повърхнините  $R_a=0,63$  µm, след което са йонно азотирани и йонно карбонитрирани в инсталация "Йон–20" по предварително установени режими, посочени в табл. 2.6. При йонното карбонитриране е използвана насищаща среда от амоняк и газ Коргон<sup>®</sup>18 (82% Ar и 18% CO<sub>2</sub>) с гарантиран химичен състав на фирмата Linde AG – Германия, при непрекъснато подаване и поддържане налягането на газовете в работната камера.

Стомана	Закаляване * t <sub>зак</sub> , ° С	Охлаждаща среда	Отвръщане t <sub>отвр.,</sub> °С				
25ХГСНМА	900	Масло	600	-	-		
4Х5МФС	1020	аргон 6-barr	500	600	-		
Х12МФ	1100	аргон 6-barr	520	520	520		
420F	1030	аргон 6-barr			600		

Таблица 2.5. Режими на предварителна термична обработка

\* времето на задържане при  $t_{зак}$ , е съобразено с определящия размер на образците

	ת	~	~		
Tannua 26	Режими н	а ионно	капронит	пипане и ионно	азотипане
1 a 0.1111/a 2.0.	1 0000000000000000000000000000000000000	a nonno	Rapoonuni	pupune u uonno	asomapane

Режим		τ,	<b>P</b> <sub>1,</sub>	P <sub>2,</sub>	Р,	U,
	Вид ХТО		NH <sub>3</sub> ,	Коргон <sup>®</sup> 18	Общо,	
N⁰		h	Pa	Pa	Pa	V
1	азотиране	2	400	-	400	530
2	карбонитриране	2	360	40	400	470
3	карбонитриране	6	360	40	400	470
4	азотиране	6	400	-	400	530
5	карбонитриране	6	200	200	400	415
6	карбонитриране	2	200	200	400	415
7	карбонитриране	4	280	120	400	435
8	азотиране	4	400	-	400	530
9	карбонитриране	2	350	350	700	380
10	карбонитриране	6	350	350	700	380

#### 2.4. Металографски, рентгенографски изследвания и измерване на микротвърдост

За изследване на структурата, дебелината и морфологичните особености на азотираните и карбонитрирани слоеве е извършен металографски анализ с помощта на металографски микроскоп Axioskop. Микрошлифовете за изследване са шлифовани и полирани по класическа методика и са проявени с 3% разтвор на азотна киселина в етилов алкохол.

Дебелината на азотираните и карбонитрираните слоеве е определена по дълбочината, до която се постига микротвърдост, равна на тази на сърцевината плюс 50 единици. Измерването на микротвърдостта е извършено по метода на Викерс с микротвърдомер Leitz с натоварване 0,98N (100 g).

Рентгеноструктурният анализ на пробните тела е проведен в Сг-К<sub> $\alpha$ </sub> лъчение със средна дължина на вълната  $\lambda$ =2,291002 Å с помощта на рентгенов дифрактометър УРС-50ИМ в ТУ-Варна.

#### 2.5. Свойства на карбонитрираните стомани

След йонно карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан на стомана 25ХГСНМА са определени топлоустойчивостта, якостта на опън и ударната жилавост. Ударната жилавост е определена на махален чук ИО 5003 с максимална енергия 150 Ј върху стандартни образци с размери 10х10х55 mm и "V" - образен надрез. Изпитването на опън е извършено съгласно ISO 6892 върху стандартни цилиндрични образци с размери  $l_0 = 75$  mm и  $d_0 = 7,5$  mm на универсална изпитвателна машина "INSTRON-1343" при условия: скорост на траверсата 1mm/min, датчик - тензосъпротивителен, динамичен с чувствителност 2,5mv/mm, база 25mm и ход 2,5mm.

#### 2.6. Вътрешни напрежения в азотираните и карбонитрираните слоеве

Изследването на вътрешните напрежения в азотираните и карбонитрираните пробните тела е извършено в лаборатория "Materiaux" на института ENSAM в Париж, по "sin<sup>2</sup>Ψ" метода с рентгенов дифрактометър SET-X ENSAM със Cr-K<sub>α</sub> лъчение със средна дължина на вълната  $\lambda$ = 2,291002 Å. Чрез настройване на дифракционните ъгли е регулирана

дълбочината на проникване на хромовото лъчение под свързаната зона в областта на дифузионната зона на карбонитрирания или азотирания слой в равнината  $\alpha$ -Fe {211}. Чрез рентгеновия дифрактометър са измерени дифракционните ъгли в карбонитрираните и азотираните слоеве. Получените данни са въведени в програмата "MATHLAB" и посредством графично построяване на права в кординати " $2\theta$  - sin<sup>2</sup> $\Psi$ " е определена стойността на дифракционния ъгъл 20 при  $\sin^2 90^\circ$ . Остатъчните вътрешни напрежения  $\sigma_{\alpha}$  в азотираните и карбонитрираните слоеве са определени по зависимостта:

$$s_{j} = \frac{E}{2(1+m)} \cdot \cot q \left( 2q_{y=0} - 2q_{y=90} \right) \frac{p}{180}$$
(2.1)

където: Е – модул на еластичност на стоманата, µ – коефициент на Поасон, θ – дифракционен ъгъл. Грешката при определяне на напреженията зависи от относителната грешка  $\Delta\theta/\theta$  при определяне на ъгъл  $\theta$ , която е в границите на 2-3%. Разработени са алгоритъм (фиг. 2.7) и програма за пресмятане на остатъчните вътрешни напрежения в



азотирани и карбонитрирани слоеве.

Фиг. 2.7. Алгоритъм за пресмятане на остатъчните вътрешни напрежения азотирани и карбонитрирани слоеве.

#### 2.7. **GDOES** анализ на карбонитрирани слоеве

Разпределението на азота и въглерода далбочина по на азотираните И карбонитрираните слоеве е определено със стъпка 5 nm посредством GDOES анализатор GDA750 на фирмата Spectruma-Analytik GmbH.

#### 2.8. Корозионна устойчивост на карбонитрирани слоеве

Изследването корозионната на устойчивост на карбонитрираните материали е извършено по потенциодинамичния метод чрез използване на триелектродна схема и снемане на потенциодинамични поляризационни криви. Корозионното поведение

на

карбонитрираните образци е определено с помощта на потенциостат Radelkis-OH-405 в две различни корозионни среди: 1) в 3% воден разтвор на NaCl и 2) в 0.1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Като сравнителен е използван наситен каломелов електрод с потенциал спрямо водородния електрод +245 mV при стайна температура. От потенциодинамичните криви са определени потенциалът Екор. при който се преминава от катодна в анодна област на кривата и стойността на анодния ток i<sub>A</sub>.

#### 2.9. Износоустойчивост на слоевете

Създадена е методика и е изработен стенд за определяне степента на износване на азотирани и карбонитрирани слоеве. Методиката се основава на принципа на швейцарския уред CSEM-CALOTEST<sup>®</sup>, предназначен за определяне дебелината на тънки лакови, електролитни, PVD и CVD покрития чрез тяхното износване. При създадената методика, карбонитрираният или азотираният слой се подлага на абразивно износване от триеща се в него чрез плъзгане, въртяща се на място и обмазана с абразивна паста сфера, изработена от термообработена стомана 100Сгб (DIN17230), която е с покритие от TiN с дебелина 2 µm и твърдост HV=21GPa.

Степента на износване се определя по износения обем на слоя  $V^{^{\rm U3H}}$ . За целта се определя диаметъра d на получения в слоя отпечатък от износването, измерен с помощта на измерителен окуляр на металографски микроскоп при увеличение х 200. След това се пресмята износеният обем  $V^{^{\rm U3H}}$  на слоя по зависимостта

$$V^{u_{3H}} = p \left[ \left( R - \sqrt{(R^2 - r^2)} \right)^2 \right] \left[ R - \frac{R - \sqrt{(R^2 - r^2)}}{3} \right], mm^3$$
(2.9)

където:  $V^{^{изн}}$  - износеният обем на слоя, mm<sup>3</sup>, R - радиус на износващата сфера, mm, d - диаметър на отпечатъка от износване, mm.

Така, определянето на износването се свежда само до измерване диаметъра на отпечатъка от износване *d*.

#### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ

#### 3.1. Предварителна термична обработка

Необходимостта от предварителна термична обработка на материалите се налага главно с цел постигане на необходимите механични показатели и структура, която обезпечава благоприятно протичане на дифузията на азота и въглерода в дълбочина.

Твърдостта на пробните тела след предварителната термична обработка е посочена в табл. 3.1. От изследваните пробни тела твърдостта на стомана X12MФ след предварителната термична обработка е най-висока. Това се дължи на по-високото съдържание на въглерод и легиращи елементи в стоманата, като най-силно влияние оказва високото съдържание на хром (12,18%). След закаляване се фиксират остатъчен аустенит и мартензит, легиран с хром, молибден и ванадий. При трикратното отвръщане на стомана X12MФ се отделят дисперсни специални карбидни частици, които се образуват след разтваряне на по-грубите карбидни частици при температура 520 °C. Те се отделят по дислокациите и допълнително уякчават стоманата.

	Твъ	одост, HRC							
Стомана	<b>D</b> awa <b>zan</b> awa	От	Отвръщане						
	закаляване	Ι	II	III					
20	40	180 *							
25ХГСНМА	47	35							
Х12МФ	63	57	60	61					
4Х5МФС	54	51	47						
420F	52	35							
Забележка: * - твърдостта е измерена по Бринел;									
- твърдос	тта на Армко-желязот	o e 80 HB.							

Таблица 3.1. Резултати от предварителна термична обработка на образците

#### 3.2. Йонно карбонитриране на стомани в среда от амоняк и пропан-бутан •стомани 20 и 25ХГСНМА

Чрез измерената микротвърдост на йонно азотираните и карбонитрираните образци в дълбочина са определени максималната твърдост  $HV_{0,1}$  и общата дебелина на азотирания и карбонитрирания слой  $\delta_{o\delta}$ . На фиг.П-4.3. е посочена една от получените криви на изменение на микротвърдостта - в случая по дълбочина на карбонитрирания слой на стомана 25ХГСНМА. С помощта на металографски микроскоп е определена дебелината на свързаната зона  $\delta_{c3}$ . Получените резултати са представени в табл.3.2.

След сравняване на карбонитрираните стомани 25ХГСНМА и 20 по едностепенните режими: режим 2 [t=550°C, NH<sub>3</sub>+ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), P<sub>NH3 = 360 Pa + (C3H8 - C4H10) = 40 Pa</sub> = 400Pa,  $\tau = 4h$ ] с режим 5 [t = 550°C, NH<sub>3</sub>+ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), P<sub>NH3 = 180 Pa + C3H8-C4H10 = 20 Pa = 200Pa,  $\tau = 4h$ ] се установява, че при режима на йонно карбонитриране с общо налягане на двата газа 400 Pa, получените зони са с по-голяма микротвърдост и по-голяма дебелина на карбонитрирания слой. Това се обяснява със съчетанието на по-малкия коефициент на разпрашване на процеса</sub>

(което се дължи на по-ниското напрежение на разряда) с по-високото общо налягане на използваните газове в камерата - табл. 2.3.

Режим		<b>25ХГСНМ</b>	IA		20				
от табл.2.3	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>с.з.</sub> * μm	δ <sub>οб.</sub> ** μm	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>c.3.</sub> * μm	δ <sub>οნ.</sub> ** μm			
1	1072	9.7	250	695	6.6	270			
2	985	4.5	180	594	4.3	210			
3	946	8.7	200	644	4.8	220			
4	1006	6.8	230	584	6.1	250			
5	841	4.2	120	470	4.2	140			
6	841	7.8	180	677	4.5	210			

Таблица 3.2. Резултати от йонното азотиране и йонното карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан на стомани 25ХГСНМА и 20

\* с.з. – свързана зона; \*\* об. – обща дебелина

Сравняването на уякчените зони на стоманите, карбонитрирани по двустепененните режими: режим 3 (t = 550°C, NH<sub>3</sub>, P<sub>NH3</sub> = 400 Pa,  $\tau$  = 2h; NH<sub>3</sub>+ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), P<sub>NH3</sub> = 360 Pa, P<sub>C3H8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 40 Pa,  $\tau$  =2h) с режим 6 (t = 550°C, NH<sub>3</sub>, P<sub>NH3</sub>=200 Pa,  $\tau$  = 2h; NH<sub>3</sub>+ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), P<sub>NH3</sub> = 180 Pa, P<sub>C3H8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 20 Pa,  $\tau$  = 2h) показва, че карбонитрираните при общо налягане на газовете в камерата 200Pa слоеве са с по-малка дебелина и при двете стомани, което се дължи на по-ниското налягане на газовете в камерата, при което насищащите компоненти намаляват.



Фиг.П-4.3. Изменение на микротвърдостта HV<sub>0,1</sub> по дълбочина на карбонитрирания слой на стомана 25XГСНМА при двустепенен режим 3 от табл. 2.3

При съпоставка на двустепенния режим 1 на карбонитриране (3 и 6 от табл. 2.3): (NH<sub>3</sub>,  $\tau$ = 2h и NH<sub>3</sub>+(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>),  $\tau$  = 2h) с едностепенния режим 2 (2 и 5 от табл.2.3): (NH<sub>3</sub>+(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>),  $\tau$  = 4h) е видно, че получените при двустепененния режим карбонитрирани слоеве имат по-голяма

свързана зона и по-голяма обща дебелина от едностепенния (табл.3.2). Това се дължи на първоначалното насищане на стоманите само с азот в продължение на 2 часа. За вторите режими, получените карбонитрирани слоеве са с по-малка дебелина, тъй като става едновременно насищане на повърхността с азот и въглерод през цялото време на процеса (4h).

Получаването на определено количество цементит на повърхността на пробното тяло от своя страна се явява дифузионна бариера, която възпрепятствува дифузията на азота в дълбочина. Дебелина на свързаната зона при обработването само с азот е винаги по-голяма от тази при едновременно насищане с азот и въглерод при едно и също налягане на газовете. Това вероятно се дължи на съдържанието на пропан–бутан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) в газовата среда, което повишава напрежението на разряда с над 10% (U=670V-табл. 2.3). Вследствие на това нараства коефициентът на разпрашване, с което се увеличава количеството на избитите азотни и въглеродни атоми от повърхността на стоманите. При по-високия коефициент на разпрашване дължината на свободния пробег на разпрашените атоми е по-голяма и възможността за обратна дифузия на въглерода и азотът е по-малка. Получава се карбонитриран слой с по-малка концентрация на азот, но с по-висока на въглерод. Дебелината на свързаната зона, получена при процеса на йонно азотиране е винаги по-голяма от тази, която е формирана при едновременното насищане на двете стомани с азот и въглерод при едно и също налягане на газовете във вакуумната камера [2, 14].

При обработването на стомана 25ХГСНМА и стомана 20 с допълнително вкаран въглеродосъдържащ газ пропан-бутан в амонячната среда при различно процентно съотношение, се получават слоеве с по-малка дебелина, повърхностна твърдост и дебелина на свързаната зона, от процеса азотиране. Това се дължи на повишеното съдържание на въглерод на повърхността, който се доставя индиректно от пропан-бутана. Явно наличието на въглерод на повърхността в карбонитрирания слой и въглерода от стоманата затормозяват дифузията на азот във вътрешността на материала [14].

От получените резултати и проведения металографски анализ може да се отбележи, че след обработване при една и съща температура ( $550^{\circ}$ C) и продължителност (4h), но при различно съдържание на насищаща газова среда (NH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) в работната камера, полученият азотираният слой е с по-висока микротвърдост, по-голяма общата дебелина и дебелинана свързаната зона, отколкото слоят, формиран след йонно карбонитриране

# 3.3. Йонно карбонитриране на материали в среда от амоняк и коргон стомана 25ХГСНМА и Армко – желязо

Получените резултати за стомана 25ХГСНМА и Армко – желязото са дадени в табл. 3.3. При един и същи режим на насищане, стомана 25ХГСНМА притежава по-висока микротвърдост и по-малка обща дебелина на азотирания и на карбонитрирания слой, отколкото Армко-желязото. Причина за това е големиото количество и вида на легиращите елементи в стоманата, които от една страна затрудняват дифузията на азот и въглерод в дълбочина, а от друга образуват сложно легирани дисперсни нитриди и карбонитриди, повишаващи твърдостта. При процеса карбонитриране на стомана 25ХГСНМА в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 се получават уякчени слоеве с по-малка дебелина, повърхностна твърдост и дебелина на свързаната зона от процеса азотиране, поради причини, посочени в предходната точка.

Режим	25	<b>БХГСНМА</b>			Армко	о-желязо	
от табл.2.6	HV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οб.</sub> , μm	δ <sub>с.з.</sub> , μm	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οб.</sub> , μm	δ <sub>с.з.</sub> , μm	U, V
1	850	170	6	380	220	6.8	530
2	940	160	5	430	210	6	470
3	860	290	8	420	340	7.5	470
4	980	300	11	420	350	10	530
5	920	240	8	440	330	7	415
6	890	150	5	370	210	6	415
7	930	210	9	480	280	7	435
8	1072	250	9.7	415	290	6	530
9	740	140	4	540	210	4	380
10	750	230	5	560	320	8	380

Таблица 3.3. Резултати от йонното карбонитриране и азотиране на стомана 25ХГСНМА и Армко – желязо

При карбонитриране на Армко-желязото в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 не се наблюдава същата зависимост, както при карбонитрирането на високолегираната стомана

25ХГСНМА. Карбонитрираните слоеве в Армко-желязото за почти всички режими на насищане (с изключение на режим 6, табл.3.3) са с по-висока повърхностна микротвърдост, отколкото азотираните слоеве, което се дължи на формираните карбонитридни фази  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C) и  $\gamma$ `-Fe<sub>4</sub>(N,C) в свързаната зона.

Съществуването на голяма концентрационна разлика между бедното на въглерод Армко-желязо (0,02%С) и доставените от плазмата въглерод и азот на повърхността му от една страна, както и стимулиращото действие на азота от друга страна, ускоряват дифузията на въглерода в дълбочина, вследствие на което карбонитрираният слой нараства, като в дифузионната зона се наблюдава повишено количество едри карбонитридни отделяния, означени със стрелки на фиг.4.7.



Фиг.4.7. Микроструктура на стомана 25ХГСНМА (а) и Армко - Fe (б, в) след карбонитриране при: t = 550°C, P<sub>NH3</sub> = 360Pa<sub>i</sub> P<sub>коргон</sub> = 40Pa; a, в) - τ = 6h, б) - τ = 2h a) бяла зона и множество дребни карбонитридни отделяния в дифузионната зона в карбонитрираната стомана 25ХГСНМА; б) и в) едри карбонитридни отделяния в дифузионната зона на карбонитрирано Армко-желязо.

След йонно карбонитриране на Армко-желязо с Коргон<sup>®</sup>18 при същите режими на обработване се получава слой с най-висока микротвърдост (540-560 HV<sub>0.1</sub>) и с най-малка дебелина на свързаната зона (4 $\mu$ m) от всички режими на азотиране и карбонитриране. В дифузионата зона на карбонитрирания слой се наблюдават най-малко количество отделяния и с най-малки размери от всички режими на обработване - фиг. 4.9.



Фиг.4.9. Тънки крбонитридни отделяния в дифузионната зона на йонно карбонитрирано Армко-желязо при: t = 550 °C,  $P_{NH3} = 280 Pa_{, PKODZOH} = 120 Pa$ ,  $\tau = 4h$ .

След провеждане на процеса йонно карбонитриране с амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 в изследваните материали се получават предимно слоеве с малка дебелина на свързаната зона.

За Армко - желязото, тя е в границите от 5 до 7 µm. При азотиране на Армко-желязото се формира слой с най-голяма свързана зона (10 µm, режим 4, табл. 3.3), като това не се установява за другите режими на азотиране. Увеличаването на продължителността на процеса и понижаването на налягането на коргона, води до нарастване на дебелината на свързаната зона.

При карбонитриране на стомана 25ХГСНМА с амоняк и Коргон18<sup>®</sup> тази зависимост се запазва. След азотиране на стомана 25ХГСНМА също се получава слой с по-голяма свързана зона (6-11µm), отколкото при процеса карбонитриране (4-8µm). Намаленото количество въглерод или липсата му в насищащата газова среда, спомага за нарастване на дебелината на свързаната зона и на целия формиран слой.

#### • стомани Х12МФ и 4Х5МФС

Получените резултати за уякчените зони на стомани X12MФ и 4X5MФС са дадени в табл.3.4. От таблицата се вижда, че след йонно карбонитриране настомана X12MФ при температура 550°С, налягане на използваните газове в камерата 400Ра ( $P_{NH3}=200Pa$ ,  $P_{Kopron}=200Pa$ ) и време на насищане 2h се получава карбонитриран слой с обща дебелина 55µm и дебелина на свързаната зона 4,5 µm с максимална микротвърдост  $1205HV_{0,1}$ . С увеличаване на времето на насищане от 2h на 6h, общата дебелина на карбонитрирания слой нараства на 100µm, а свързаната зона достига дебелина 7µm (фиг. 4.15) с максимлна микротвърдост  $1200HV_{0,1}$ .

Режим		4Х5МФС			Х12МФ					
от табл. 2.6	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οб.</sub> , μm	δ <sub>с.з.</sub> , μm	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οб.</sub> , μm	δ <sub>c.3.</sub> , μm	U V			
1	1180	75	4,5	1220	65	3,5	530			
4	1200	145	5	1250	110	5,5	530			
5	1170	130	4,5	1200	100	7	415			
6	1150	65	1	1205	55	4,5	415			
7	1300	120	6	1300	90	6	435			
8	1280	110	5,5	1280	85	4	530			

Таблица 3.4. Резултати от йонно карбонитриране и йонно азотиране на стомани 4Х5МФС и Х12МФ

При йонно азотиране на стомана 4X5M $\Phi$ C с увеличаване времето на насищане от 2 h на 6 h общата дебелина на азотирания слой нараства на 145µm, а свързаната зона достига дебелина 5µm с повърхностна микротвърдост 1200HV<sub>0,1</sub>. При този режим на азотиране се наблюдават отделяния в дифузионната зона на по-голяма дълбочина в слоя.



Фиг.4.15. Микроструктура на стомана X12MФ след карбонитриране при : a)-  $t = 550^{\circ}$ С,  $P_{NH3} = 200Pa$ ,  $P_{Kopzon} = 200Pa$ ,  $\tau = 2h$ ;  $\delta$ )-  $t = 550^{\circ}$ С,  $P_{NH3} = 200Pa$ ,  $P_{Kopzon} = 200Pa$ ,  $\tau = 6h$ g)-  $t = 550^{\circ}$ С,  $P_{NH3} = 280Pa$ ,  $P_{Kopzon} = 120Pa$ ,  $\tau = 4$ 

След азотиране на пробните тела от стомана 4X5МФС при температура 550°С, налягане на амоняка в камерата 400 Ра и времетраене 2h се получава азотиран слой с обща дебелина 75µm, дебелина на свързаната зона 4,5µm, и максимална повърхностна микротвърдост 1180 HV<sub>0,1</sub>. Азотираният слой се характеризира с равномерна свързана зона, като в дифузионната зона не се наблюдават карбонитридни отделяния - фиг.4.18*a*. При време на йонно азотиране бh свързаната нитридна зона е неравномерна, като в дифузионната зона добре се открояват карбонитридни отделяния (означени със стрелки) - фиг.4.18*b*.

При един и същ режим на обработване, стомана X12MФ притежава по-висока микротвърдост и по-малка обща дебелина на азотирания и карбонитрирания слой, отколкото стомана 4X5MФС. По-висока микротвърдост на стомана X12MФ се дължи на наличните легирани фази  $\varepsilon$  и  $\gamma$ , и на нитрида CrN в слоя, а по-малката дебелина на слоя - на повисокото съдържание на въглерод. Съществена разлика между микротвърдостта на формирания азотиран и карбонитриран слой за тези легирани инструментални стомани не се установява.





а) б) Фиг.4.18. Микроструктура на стомана 4X5МФС след азотиране при: а) t = 550°С, P<sub>NH3</sub> = 400Pa, τ = 2h; б) t = 550°С, P<sub>NH3</sub> = 400Pa, τ = 6h

### • стомана 420F (Ramax S)

Получените резултати за азотираната и карбонитрираната стомана 420F (Ramax S) са дадени в табл. 3.5. След карбонитриране на стомана 420F по пети режим от табл. 3,5 с повисоко налягане на газ коргон ( $P_{коргон}$ = 200Pa) се получава слой с обща дебелина 55µm, максимална повърхностна микротвърдост 1050HV<sub>0.1</sub> и дебелина на свързаната зона 1 µm. Свързаната зона е тънка, неравномерна и разпокъсана - фиг.4.14*a*. С увеличаване времето на насищане от 2 на 6h, при същото съдържание на насищащата среда, се повишават микротвърдостта на слоя (1110HV<sub>0.1</sub>), неговата обща дебелина (85 µm) и дебелината на свързаната зона (2,5µm), която е равномерна и добре се откроява - фиг.4.14*6*.

Режим от табл.	Вид ХТО	τ	<b>P</b> <sub>1</sub> <b>NH</b> <sub>3</sub> ,	Р <sub>2</sub> коргон,	Р общо,	HV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οб</sub> μm	δ <sub>c.3.</sub> μm
2.6	,,	h	Pa	Pa	Pa		•	•
1	азотиране	2	400	-	400	1120	60	-
2	карбонитриране	2	360	40	400	1100	50	1,5
3	карбонитриране	6	360	40	400	1200	80	2
4	азотиране	6	400	-	400	1250	95	-
5	карбонитриране	2	200	200	400	1050	55	1
6	карбонитриране	6	200	200	400	1110	85	2,5
7	карбонитриране	4	280	120	400	1130	60	1,5
8	азотиране	4	400	-	400	1170	75	-

Таблица 3.5. Резултати от йонното азотиране и йонното карбонитриране на стомана 420F

Може да се отбележи, че с увеличаване на налягането на коргона на 200Ра и намаляване на налягането на амоняка на 200Ра в насищаща газова среда, се получават карбонитрирани слоеве с по-малка обща повърхностна микротвърдост и с приблизително една и съща обща дебелина и дебелина на свързаната зона. Това се дължи на повишената активност на процеса разпрашване, тъй като количеството на аргона в газовата среда е поголямо. Освен по-голямото съдържание на аргон, насищащата среда е по-богата на  $CO_2$ , който се явява индиректен носител на въглеродни атоми. Въглеродните атоми затормозяват дифузията на азот в дълбочина и дестабилизират  $\gamma$ -фазата, като създават условие за формиране на  $\epsilon$ -фазата.

След карбонитриране на стомана 420F по режим 7 от табл. 5 в газова среда от  $NH_3$  и коргон при налягане 400Pa се получава слой с дебелина 60µm с максимална микротвърдост 1130HV<sub>0.1</sub> и дебелина на свързана зона 1,5µm.





Фиг.4.14. Микроструктура на стомана 420F след карбонитриране при t = 550: а) тънка и разпокъсана свързана зона на повърхността при режим  $P_{NH3} = 360Pa$ ,  $P_{коргон} = 40Pa$ ,  $\tau = 2h$ ; б) плътна свързана зона на повърхността при режим  $P_{NH3} = 200Pa$ ,  $P_{коргон} = 200Pa$ ,  $\tau = 6h$ . (стрелките показват едри отделяния на FeS)

Необходимо е да се отбележи е, че след йонно карбонитриране на неръждаемата стомана 420F в газова смес от коргон с амоняк при различно процентно съотношение, се формират карбонитрирани слоеве с по-ниска повърхностна микротвърдост и по-малка обща дебелина от азотираните слоеве. Получават се слоеве с тънка и неплътна свързана зона, като дебелината може да достигне до 2,5  $\mu$ m. Това се дължи на повишеното съдържание на въглерод на повърхността, който се доставя индиректно от CO<sub>2</sub> в коргона предизвиква формиране на хромов карбид от типа Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, сложни карбонитриди от типа  $\varepsilon$ -(FeMe)<sub>2-3</sub>(N,C),  $\gamma$ `-(FeMe)<sub>4</sub>(N,C) и хромови карбонитриди от типа Cr<sub>2</sub>N<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>. Характерните за тази стомана отделяния на FeS, показани на фиг.4.14 също допринасят за намаляване на плътността и твърдостта на слоя.

#### 3.4. Вътрешни напрежения в азотирани и карбонитрирани слоеве

След определяне на ъгъл 20 при  $\Psi$ =90° за азотираните и карбонитрираните пробни тела (фиг. 3.1 и фиг 3.3), са изчислени остатъчните напрежения, които са дадени в табл. 3.11 и табл. 3.12.

Табл. 3.11 показва, че след азотиране на Армко-желязото (образец 88) при:  $t_{a3or.} = 550^{\circ}$ С,  $P_{NH3} = 400$ Pa,  $\tau = 2h$  се получава азотиран слой с обща дебелина  $\delta_{ob} = 220\mu$ m, дебелина на свързаната зона  $\delta_{c3} = 6.8\mu$ m и максимална микротвърдост 380HV<sub>0.1</sub>. В така формирания азотиран слой слой се създават натискови остатъчни напрежения. От трите метода за определяне на дифракционните ъгли, най-висока стойност на остатъчните напрежения ( $\sigma_{\phi}^{s} = -743$ MPa) се получават при метода на максималния интензитет. С увеличаване на времето на азотиране на образец 335 от 2 на 4h се повишават общата дебелина на азотирания слой  $\delta_{ob}$  = 290µm, дебелината на свързана зона  $\delta_{c_3} = 6\mu m$  и микротвърдостта на 415HV<sub>0.1</sub>. Вътрешните напрежения, създадени след йонното азотиране в повърхностния слой, се понижават на  $\sigma_{\phi}^{s}$  = - 667MPa. Това вероятно се дължи на по-голямата дебелина на свързаната зона, в която концентрацията на азота е по-висока и възможността за образуване на микропори е по-голяма.



Фиг.3.1. Графика за определяне ъгъл $2\theta^s$  при  $\Psi = 90^0$  на азотиран образец 888.



Фиг.3.3. Графика за определяне ъгъл  $2\theta$  при  $\Psi = 90^{0}$  на карбонитриран образец 388.

След йонно азотиране на пробно тяло 443 от стомана 25ХГСНМА (табл.3.11) при  $t_{a3or.}$  = 550°С,  $P_{NH3}$  = 400Ра,  $\tau$  = 2h се получава азотиран слой с обща дебелина  $\delta_{o6}$  =170µm, дебелина на свързана зона  $\delta_{c3}$  = 6µm с максимална микротвърдост 860HV<sub>0.1</sub>. В така формираната дифузионна зона на азотирания слой, се създават остатъчни натискови напрежения  $\sigma_{\phi}^{s}$  = - 523MPa. С удължаване времето на азотиране на стомана 25ХГСНМА от 2 на 6h (образец 888, табл.3.6) се образува азотиран слой с по-големи обща дебелина  $\delta_{o6}$  = 300µm, свързана зона  $\delta_{c3}$ =10 µm и максимална микротвърдост 980HV<sub>0.1</sub>. Създадените вътрешни натискови напрежения в азотираната повърхност се понижават на  $\sigma_{\phi}^{s}$  = -127

МРа. Обяснението може да се търси в по-дебелата свързана зона (δс.з. = 10 μm) в която, концентрацията на азот е по-голяма, което води до образуване на по-голямо количество микропори в нитридната зона, които се явяват дефекти в тази зона.

Материал (Образец)	τ h	P <sub>1NH3</sub> Pa	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οδ</sub> μm	δ <sub>c.3</sub> μm	σ <sub>φ</sub> <sup>c</sup> MPa	σ <sub>φ</sub> <sup>s</sup> MPa	σ <sub>φ</sub> <sup>b</sup> MPa
Армко-желязо (88)	2	400	380	220	6,8	-652	-743	-575
Армко-желязо (335)	4	400	415	290	6	-658	-667	-548
25XFCHMA (888)	6	400	980	300	10	-150	-127	-78
25ХГСНМА (443)	2	400	860	170	6	-542	-523	-436

Таблица 3.11. Резултати за остатъчни напрежения в азотираните слоеве на Армко-желязо и стомана 25ХГСНМА

Може да се отбележи, че след йонното азотиране на Армко-желязото слабото увеличаване на общата дебелина на азотирания слой ( $\delta_{of.}=220-290\mu m$ ) и дебелината на свързаната зона ( $\delta_{c3.}=6,8-6\mu m$ ), не влияе съществено върху стойността на формираните остатъчни натискови напрежения ( $\sigma_{\phi}^{s}$  = от - 667 до - 743MPa) в азотираната повърхност.

При стомана 25ХГСНМА азотирането съществено увеличава общата дебелина на азотирания слой ( $\delta_{ob.} = 170 - 300 \mu m$ ) и дебелината на свързаната зона ( $\delta_{c3.} = 6 - 10 \mu m$ ), което води до чувствително намаляване на остатъчните натискови напрежения на повърхността ( $\sigma_{0}^{s} =$ от - 523 до - 127МРа).

Материал (Образец)	τ h	Р <sub>1</sub> Амоняк, Ра	Р <sub>2</sub> Коргон, Ра	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>οб.</sub> , μm	δ <sub>с.з.</sub> , μm	σ <sub>φ</sub> <sup>s</sup> , MPa	σ <sub>φ</sub> <sup>c</sup> , MPa	σ <sub>φ</sub> <sup>b</sup> , MPa
Армко-желязо (33)	4	280	120	480	280	6,5	-136	-28	-14
25ХГСНМА (8)	4	280	120	930	210	6,3	-584	-621	-521
25ХГСНМА (90)	2	200	200	890	150	4,5	-1070	-713	-655
25ХГСНМА (444)	2	350	350	740	140	4	-90	-63	-41
Армко-желязо (9)	6	350	350	560	320	8	63	14,5	58
Армко-желязо (388)	2	350	350	540	210	4	31	26	72

Таблица 3.12. Резултати от получените остатъчни напрежения в карбонитрираните слоеве на Армко-желязо и стомана 25ХГСНМА

Табл. 3.12 показва, че след йонно карбонитриране на Армко-желязото (образец 33) при: t = 550°C, P<sub>NH3</sub> = 280Pa, P<sub>коргон</sub>= 120Pa,  $\tau$  = 4h се получава карбонитриран слой с обща дебелина  $\delta_{o5}$ =280µm, дебелина на свързаната зона  $\delta_{c3}$ =6,5µm и максимална микротвърдост 480HV<sub>0.1</sub>. В така формирания слой се създават вътрешни остатъчни натискови напрежения с различна стойност. От трите метода за определяне на дифракционните ъгли при sin<sup>2</sup>90<sup>0</sup>, найвисока стойност на остатъчните напрежения ( $\sigma_{\phi}^{s}$  = - 136MPa) се получават при метода на максималния интензитет.

При йонното карбонитриране на Армко-желязото при t = 550°C,  $P_{NH3} = 280Pa$ ,  $P_{коргон} = 120Pa$  и  $\tau = 4h$  в дифузионата зона на карбонитрирания слой се наблюдава по-голямо количество карбонитридни отделяния от останалите режими на карбонитриране. Наличието на тези отделяния в слоя, води до нарушаване на кохерентната им връзка с ферита, вследствие на което се намалява изкривяването на решетката на ферита и в този образец се формират малки остатъчни натискови напрежения.

Остатъчните натискови напрежения, създадени след йонното карбонитриране в повърхностния слой на Армко-желязото са много по-ниски от тези на стомана 25ХГСНМА. При карбонитриране на Армко-желязото, възможността за образуване на карбонитридни отделяния в дифузионната зона е по-малка, тъй както не съдържа карбидо- или нитридообразуващи легиращи елементи, както стомана 25ХГСНМА. Карбонитрирането на Армко-желязото формира дифузионен слой с по-малък специфичен обем, отколкото при легираната стомана. Това се обяснява с по-голямото сумарно количество азот и въглерод, което се съдържа в дълбочина на карбонитрирания слой за стомана 25ХГСНМА и с наличието на легирани карбонитридни отделяния в слоя на стоманата.

След йонно карбонитриране на стомана 25ХГСНМА (образец 90, табл.3.12) при: t = 550°C,  $P_{NH3} = 200Pa$ ,  $P_{\kappa oproh} = 200Pa$ ,  $\tau = 2h$  се получава карбонитриран слой с обща дебелина  $\delta_{o5} = 150 \mu m$ , дебелина на свързана зона  $\delta_{c3} = 4,5 \mu m$  и максимална микротвърдост 890HV<sub>0.1</sub>. В така формираната свързаната зона в карбонитрирания слой, се създават остатъчни вътрешни натискови напрежения с най-висока стойност  $\sigma_{\phi}^{s} = -1070$  MPa. С удължаване времето на карбонитриране на стомана 25ХГСНМА от 2 на 4h, намаляване налягането на коргона от 200 на 120 Ра и увеличаване налягането на амоняка от 200 на 280 Ра се образува карбонитриран слой с по-голяма обща дебелина  $\delta_{o5} = 210 \mu m$ , свързана зона  $\delta_{c3} = 6,3 \mu m$  и максимална микротвърдост 930HV0.1. Създадените натискови напрежения в карбонитрирана повърхност се понижават на  $\sigma_{\phi}^{c} = -621$  MPa (образец 8, табл.3.12).

От направените изследвания може да се отбележи, че избраните режими на йонно карбонитриране формират на повърхността на материалите карбонитрирани слоеве с поголям специфичен обем, отколкото основния материал. В зависимост от концентрацията на азот и въглерод в карбонитрирания слой и съдържанието на легиращи елементи в материалите, специфичния обем на повърхността се изменя. Това от своя страна води до създаване на остатъчни натискови напрежения с различна стойност.

При йонно карбонитриране на образец 444, изработен от стомана 25ХГСНМА, при  $t_{\text{карб.}}$ =550°С,  $P_1$ =350Ра,  $P_2$ =350Ра,  $\tau$  =2h (табл.3.7), се получава карбонитриран слой с обща дебелина  $\delta_{c6}$ = 140µm, свързана зона с дебелина  $\delta_{c3}$ = 4µm с максимална микротвърдост 740HV<sub>0.1</sub> и най-малки остатъчни напрежения. В дифузионата зона на карбонитрирания слой се наблюдават по-голямо количество карбонитридни отделяния от останалите режими на карбонитриране.

При йонното карбонитриране на стомана 25ХГСНМА, увеличаването на налягането на амоняка ( $P_{MH3} =$  от 200 до 350 Pa) в насищащата среда, формира карбонитриран слой с приблизително еднаква обща дебелина ( $\delta_{o6.} = 140-150\mu$ m) и дебелина на свързаната зона ( $\delta_{c3.} = 4-4,5\mu$ m), но с понижена микротвърдост (890 ÷ 740 HV0,1). Това води до чувствително намаляване на остатъчните натисковинапрежения в карбонитрираната повърхност ( $\sigma_{\phi}$ = от - 1070 до -90 MPa).

От табл. 3.12 може да се отбележи, че при по-високото налягане (700Ра) на насищащите газове във вакуумната камера, след карбонитриране на Армко-желязото, се

формират остатъчни опънови напрежения на повърхността. С повишаване на налягането на газовата среда от 400 на 700Ра ( $P_{NH3} = 350$ Ра и  $P_{коргон} = 350$ Ра - табл. 3.12), се получават карбонитрирани слоеве с по-висока микротвърдост (540-560HV<sub>0.1</sub>). Общата дебелина на карбонитрирания слой е в диапазона 210-320 µm, а дебелината на свързаната зона 4-8µm.

Поради отсъствие на легиращи елементи в Армко-желязото не се образуват легирани карбонитриди. При изменение концентрацията на азот в твърдия разтвор на α-желязото, (която може да достигне до 0.1% при евтектоидна температура) не се наблюдава съществено изменение на параметрите на ОЦК-решетката, поради което разликата в специфичните обеми на дифузионната зона и основния метал е малка. Това води до ниски стойности на формираните остатъчни напрежения в карбонитрирания слой на Армко-желязото.

Повишено съдържание на азот и въглерод в свързаната зона, може да предизвика и промяна на вида на формираните остатъчни напрежения в дифузионната зона. При образуването на твърдия разтвор на α-желязото, изменението на специфичния му обем е с два порядъка по-малък, отколкото при карбонитридите.

Високото налягане на двата насищащи газа (Р<sub>общ</sub>= 700Ра) не активизира процеса разпрашване поради ниското напрежение на разряда на плазмата. При тези условия, на повърхността на материалите се доставя по-голямо количество въглерод и азот, вследствие на което се повишава тяхната концентрация в карбонитрирания слой. Получава се голям концентрационен градиент на двата насищащи елемента между свързаната зона и дифузионната зона. Тази разлика вероятно води до формирането на малки опънови остатъчни напрежения в дифузионната зона, които са констатирани.

#### 3.5. GDOES анализ на карбонитрирани слоеве

#### 3.5.1. Йонно карбонитрирани стомани в среда от амоняк и пропан-бутан

Когато в работната камера освен амоняк се вкара допълнително газ пропан-бутан (режим 2, табл. 2.3) за стомана 25ХГСНМА се получава карбонитриран слой с по-ниска повърхностна микротвърдост (985HV<sub>0.1</sub>), по-малка обща дебелина на слоя (180  $\mu$ m) и свързана зона (4,5 $\mu$ m), от азотирания слой. В сравнение с азотирания слой на повърхността на карбонитрирания слой се получава по-малка концентрация на азот (4,4 мас.%), като съдържанието на въглерод е повишено близо 5 пъти (4,8 мас.%) – фиг.4.44.



Фиг.4.44 Разпределение на въглерода (C) и азота (N) в дълбочина след карбонитриране на стомана 25XГСНМА при  $t = 550 \ ^{o}C$  и t = 4 h: a)  $P_{INH3} = 360 Pa$ ,  $P_{2C3H8 - C4H10} = 40 Pa$ ; б)  $P_{INH3} = 180 Pa$ ,  $P_{2C3H8 - C4H10} = 20 Pa$ 

При двустепенно карбонитриране на стомана 25ХГСНМА по режим 6 от табл. 2.3 се получава слой с обща дебелина 180µm, максимална микротвърдост 841HV<sub>0.1</sub> и дебелина на свързана зона 7,8µm. Разпределението на дифундиралият азот и въглерод в дълбочина на

карбонитрирания слой при двустепенното карбонитриране съществено се различава от едностепенното - фиг. 4.45. От графиката на фиг. 4.456 се наблюдава повишаване на концентрацията на въглерод в свързаната зона, която достига на повърхността до 2,8 мас.% и плавно намалява в дълбочина. На повърхността на карбонитрираната зона концентрацията на азот е най-висока (8,7 мас. %), като слабо се понижава (7 мас. %) при дълбочина 1,8 µm. От 3,2 µm до 9,5µm в дълбочина на слоя, азотът в карбонитрираната зона почти не се променя, (остава 7,5 мас.%) и след това плавно намалява. Това се дължи на предварителното насищане с азот и формиране на нитридна зона, която след това принудително се обогатява с въглерод и се превръща в карбонитридна. При този процес, въглеродните атоми заместват част от атомите на азота във вече създадените нитриди и изтласкват тези атоми по-навътре в зоната.



Фиг.4.45. Разпределение на въглерода (С) и азота (N) в дълбочина след карбонитриране на стомана 25ХГСНМА при  $t = 550\ ^{0}$ С и  $t = 4\ h$ : а) първа степен  $P_{1NH3} = 200Pa, t = 2h$ , втора степен  $P_{1NH3} = 180\ Pa$ ,  $P_{2C3H8-C4H10} = 20\ Pa$ , t = 2h; б) първа степен  $P_{1NH3} = 400Pa, t = 2h$ , втора степен  $P_{1NH3} = 360\ Pa$ ,  $P_{2C3H8-C4H10} = 40\ Pa$ , t = 2h

При разглеждане на следните режими на карбонитриране, първият (3 и 6 от табл.2.3): (амоняк,  $\tau = 2h$  и амоняк и пропан-бутан,  $\tau = 2h$ ) и вторият (2 и 5 от табл.2.3): (амоняк и пропан-бутан,  $\tau = 4h$ ) се установява, че при първият, получените карбонитридни слоеве са с по-голяма свързана зона и по-голяма обща дебелина от втория. За вторите режими, получените карбонитридни слоеве са с по-малка дебелина, тъй като става едновременно обогатяване на повърхността с азот и въглерод през цялото време на обработване (4h). При двустепенните режими на ХТО (първа степен азотиране, втора – карбонитриране), концентрацията на азота е по-висока, а на въглерод по-малка в дълбочина на свързаната зона в сравнение с едностепените режими на карбонитриране. В литературата е установено, че при количество въглерод в газовата смес по-голямо от 3,0%, дифузията на азот в слоя напълно се блокира, а съставът на свързаната зона отговаря на чист Fe<sub>3</sub>C. В едностепенния режим на карбонитриране още в началото на процеса се използва навъглеродяващ газ, което води до получаване на определено количество цементит на повърхността на стоманите. Това се дължи на повишената концентрация на въглерод на повърхността, който се доставя индиректно от пропан-бутана. Явно наличието на въглерод с концентрация по-висока от 3 мас.% в карбонитридната зона води до образуването на цементит, който възпрепятства дифузията на азота в дълбочина на карбонитрирания слой, вследствие на което се получават слоеве с по-малка дебелина..

#### 3.5.2. Йонно карбонитрирани материали в среда от амоняк и газ коргон

Когато в работната камера освен амоняк се вкара допълнително газ Коргон<sup>®</sup>18 (табл.2.6, режим 3), в стомана 25ХГСНМА се получава карбонитриран слой с по-ниска повърхностна микротвърдост (860HV<sub>0.1</sub>), по-малка обща дебелина на слоя (290µm) и дебелина на свързаната зона (8µm), от азотирания слой. Разпределението на азота и въглерода в дълбочина на карбонитрирания слой е дадено на фиг. 4.49.



Фиг. 4.49. Разпределение на въглерода (C) и азота (N) в дълбочина след карбонитриране на стомана 25XTCHMA при  $t = 550^{0}$ C: a) P<sub>NH3</sub> = 360 Pa, P<sub>коргон</sub> = 40 Pa, t = 6 h; б) P<sub>NH3</sub> = 200 Pa, P<sub>коргон</sub> = 200 Pa, t = 2h

Фигурата показва, че в карбонитрирания слой, на границата между основния материал и свързаната зона, концентрацията на въглерода е повишена (0,48 мас. %), а на 2,6  $\mu$ m под повърхността се наблюдава слабо понижаване на въглерода (0,36 мас.%). Може да се отбележи, че след йонно карбонитриране, кривата на съдържание на азот в слоя е равномерна, докато кривата на съдържание на въглерода във формираната карбонитридна зона е по равномерно, отколкото в нитридната зона на азотирания слой. Това се обяснява с едновременното насищане на повърхността с азот и въглерод при карбонитрирането, където в  $\epsilon$ -фазата и  $\gamma$ -фазата на свързаната зона, част от азотните атоми са заместени от въглеродните.

С удължаване времето на карбонитриране от 2 на 6h (табл.2.6, режим 5) се повишава микротвърдостта и дебелината на свързаната зона. От фиг.4.50a се вижда съществено повишаване на концентрацията на въглерод в свързаната зона, която достига на повърхността до 0,81 мас.% и в края на карбонитридната зона се понижава до около 0,5 мас.%. Разпределението на азота в карбонитридната зона спада плавно. На границата дифузионна зона - свързана зона концентрацията на азот е 5,5 мас. %, а на повърхността карбонитридната зона съдържа 10,3 мас.% азот. При по-продължителното карбонитриране от 2 на 6h имаме по-дълго време на насищане на стоманата с въглерод. В следствие на това се образуват цементитни частици в карбонитридната зона, което довежда до неравномерно разпределение на азота и въглерода в нея.



Фиг.4.50. Разпределение на въглерода (C) и азота (N) в дълбочина след карбонитриране на стомана 25XTCHMA при  $t = 550^{0}$ C: a)  $P_{NH3} = 200$  Pa,  $P_{коргон} = 200$  Pa, t = 6 h; б)  $P_{NH3} = 280$  Pa,  $P_{корган} = 120$  Pa, t = 4 h.

След карбонитриране на стомана 25ХГСНМА по режим 7 от табл. 2.6 се получава слой с дебелина 210 µm, максимална микротвърдост 930HV<sub>0,1</sub> и дебелина на свързаната зона 9µm. Разпределението на въглерода и азота в дълбочина на свързаната зона се изменя плавно

и почти не се променя до дълбочина 7,5 µm - фиг. 4.50 б. От фигурата не се отчита съществено повишаване на концентрацията на въглерод в началото на свързаната зона, която достига до 0,52 мас.%, като в нейния край е около 0,48 мас.%. Разпределението на азота в карбонитридната зона се изменя плавно, а концентрацията му в края на свързаната зона достига до 7,4 мас. %. При този режим на карбонитриране се получава най-висока концентрацията на азота в свързаната зона и най плавно изменение на съдържанието на азота и въглерода във формирания слой, от всички останали режими на йонно карбонитриране на стомана 25ХГСНМА.

От разгледаните режими на йонно карбонитриране на Армко-желязото, найравномерно разпределение на азота и въглерода в дълбочина на слоя се получава при режим 7 от табл. 2.6.

Трябва да се отбележи активната роля на аргона при доставяне на въглерод и азот на повърхността на обработвания материал. Вследствие на по-голямата си атомна маса, аргонът в плазмата има силно разпрашващо действие. При високия коефициент на разпрашване, дължината на свободния пробег на разпрашените атоми е по-голяма и възможността за обратна дифузия на въглерода и азотът е по-малка. С изменение на налягането и количеството на аргона в средата за насищане, може да се регулира обратната дифузия на азота и въглерода, като по този начин могат да се получат слоеве с различни параметри и свойства. Неговото количество при режима на фиг. 4.50 б има основно значение за характера на концентрационните криви на азота и въглерода в свързаната зона.

#### 3.6. Изследване на корозионната устойчивост

На карбонитрираните слоеве и на сърцевината на изследваните материали са снети хронограми (фиг. 4.62) и потенциодинамични криви (ПДК) - фиг. 4.63. На ПДК лявата част е катодната крива, а дясната анодната крива, като границата между тях (min) определя потенциала на корозия  $E_{\text{кор}}$ . Анодната крива характеризира динамиката на разтваряне на карбонитрирания слой. Резултатите от изследванията за корозионната устойчивост в 3% воден разтвор на NaCl на Армко-желязото и на стоманите 20, 25ХГСНМА, X12МФ, 4X5МФС и 420 F са дадени в табл. 4.11.

Образец	E <sub>cr.</sub> , mV	E <sub>κοp.</sub> , mV	i <sub>A</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	δ <sub>c.3.</sub> μm	δ <sub>οб.</sub> μm
Армко желязо - сърцевина	-434	-499	0,004 ÷9.5	-	-
Армко желязо – карбонитриирана повърхност, режим 9, табл.3.3	-300	-100	0,004÷0,082	4	210
4Х5МФС - сърцевина	-401	-485	0,004÷10	-	-
4X5МФС - карбонитриирана повърхност, режим 5, табл.3.4	-232	-386	0,004÷0,05	4,5	130
Х12МФ - сърцевина	-415	-397	0,01÷68	-	-
Х12МФ - карбонитриирана повърхност, режим 5, табл.3.4	-345	-423	0,01÷9	7	100
420 F (Ramax S) - сърцевина	-345	-342	0,01÷79		-
420 F (Ramax S) - карбонитриирана повърхност, режим 5, табл.3.5	-175	-149	0,08÷10	2,5	85
25ХГСНМА - сърцевина	-408	-403	0.04÷85	-	-
25ХГСНМА - карбонитриирана повърхност, режим 5, табл.3.3 (коргон)	-364	-423	0.005÷0,2	8	240
25ХГСНМА - карбонитр. Повърхност, режим 2, табл.3.2 (пропан- бутан)	-152	11	0.45÷6,3	4,5	180
20 - сърцевина	-425	-472	0.045÷84	-	-
20- карбонитриирана повърхност, режим 2, табл.3.2 (пропан-бутан)	-313	-381	0.005÷9,8	2,3	210

Таблица 4.11. Резултати от изследване на корозионна устойчивост в 3% воден разтвор на NaCl

Йонното карбонитриране на стомана 25ХГСНМА в насищаща среда от амоняк и коргон и среда от амоняк и пропан-бутан води до повишаване на корозионната й устойчивост (фиг.4.62 и фиг.4.63). Карбонитрирането на стомана 25ХГСНМА в среда от амоняк и коргон предизвиква повишаване на термодинамичната стабилност, което се изразява в изместване на свободния и стационарните потенциали на наситената повърхност в положителна посока - табл. 4.4. Така стационарният потенциал Ест на сърцевината на стомана 25ХГСНМА е -408 mV, докато за карбонитрираната повърхност, тази стойност е с повече от 40 mV отместена в положителна посока (-364 mV – фиг.4.62). Потенциалът на корозия на сърцевината на пробата е -403 mV. Анодната част на потенциодинамичната крива на сърцевината показва само област на активно анодно разтваряне, в която плътността на тока се изменя от 0,05mA/cm<sup>2</sup> до 90mA/cm<sup>2</sup>. Карбонитрирането не води до съществено изместване на потенциала на корозия Екор., така че измерената стойност е -423 mV. В анодната част на ПДК на карбонитрираната повърхност, плътността на тока i<sub>A</sub> е почти постоянна и се изменя от 0,05 mA/cm<sup>2</sup> до 0,2mA/cm<sup>2</sup> до 703mV. Пасивното състояние се характеризира с малка плътност на анодния ток 0,21 mA/cm<sup>2</sup> и широка област на пасивно състояние от - 205 mV до 703 mV. След 703mV се наблюдава по активно анодно разтваряне, като плътността на тока  $i_A$  достига до 48,2 mA/cm<sup>2</sup> при  $E_{\text{кор}}$ =1200 mV.

След карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан се наблюдава различна картина на потенциодинамичните криви – фиг. 4.63. Катодният процес е затруднен спрямо този на свързаната зона (катодната крива е по-полегата). Наблюдава се много малка пасивна област. Анодният ток при сърцевината е по голям с няколко порядъка от пасивния ток за карбонитрираната повърхност в среда от амоняк и коргон.

Може да се отбележи, че по-високата плътност на тока  $i_A$  в анодната част на ПДК на карбонитрираната повърхност води до активно анодно разтваряне, което показва намаляване на корозионната устойчивост на карбонитрираната повърхност. Проведеният рентгеноструктурен анализ показва, че при насищане на повърхността с пропан – бутан, освен фазите є,  $\gamma$ ` и  $\alpha$  се регистрира и наличие на легиран цементит. Това довежда до нарастване на хетерогенността на карбонитридната зона, което води до ускоряване на корозията на повърхностния слой.



Фиг.4.62. Хронограми на стомана 25ХГСНМА за сърцевината (1) и след карбонитриране при: (2) - t = 550 °C,  $P_{NH3} = 200Pa$ ,  $P_{\kappa opron} = 200Pa$ ,  $\tau = 6h$ ; (3) - t = 550 °C,  $P_{NH3} = 360$  Pa,  $P_{nponan-бутан} = 40Pa$ ,  $\tau = 4h$ .



Фиг.4.63. Потенциодинамични криви на стомана 25ХГСНМА за сърцевината (1) и след карбонитриране при: (2)- t = 550 °C,  $P_{NH3} = 200Pa$ ,  $P_{коргон} = 200Pa$ ,  $\tau = 6h$ ; (3)- t = 550 °C,  $P_{NH3} = 360$  Pa,  $P_{пропан-бутан} = 40Pa$ ,  $\tau = 4h$ .

Необходимо е да се подчертае, че както при тестването в 3% разтвор на NaCl, така и в разтвор 0.1.MNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, йонното карбонитриране в среда от амоняк и коргон показва по-добра корозоустойчивост на слоевете, отколкото в среда от амоняк и пропан-бутан. Това се дължи на по-хомогената и плътна свързана зона, формирана в среда от амоняк и коргон. Повишаването на корозионната устойчивост на карбонитрираните слоеве се дължи на формираната на повърхността  $\varepsilon$  - фаза, която е с по-висок електроден потенциал (от - 0.1 до - 0.13mV) от другите фази  $\gamma$ ,  $\alpha + \gamma$  и  $\alpha$  - фиг. 3.6.



Фиг. 3.6. Рентгенограма на карбонитрирана стомана 25ХГСНМА при:  $t = 550 \,{}^{\circ}$ С,  $P_{NH3} = 280 Pa$ ,  $P_{\kappa opcon} = 120 Pa$ ,  $\tau = 4h$ .

#### 3.7. Износоустойчивост

Получените резултати от изпитването на термично обработените железни сплави на износване, са дадени в табл. 4.13. От нея може да се отбележи, че най-висока износоустойчивост се наблюдава при високолегираните инструментални стомани X12MФ и 4X5MФС, като малко по-ниска е тя при стомана 420F, което се дължи на по-ниската твърдост на стоманата. С най-ниска износоустойчивост са Армко-желязото и стомана 20, а

стомана 25ХГСНМА заема междинно място между тях и високо легираните инструментални стомани. В зависимост от химичния състав на материалите и режимите на термична обработка, износоустойчивостта на пробните тела се изменя в различни граници. Може да се отбележи положителното влияние на сплавяващите елементи V, Mo, Cr, и Mn върху износоустойчивостта на изследваните сплави.

Материал	Твърдост	r,	V <sub>изн.,</sub> 3
		mm	mm
20	180HB	0,412	0,0015172
25ХГСНМА	35HRC	0,354	0,0008443
Х12МФ	57 HRC	0,308	0,0004741
4Х5МФС	51 HRC	0,310	0,0004883
420F	35 HRC	0,328	0,0006021
Армко-желязо	80HB	0,428	0,0017410

Таблица 4.13. Резултати от износването на термично обработените железни сплави

След йонно карбонитриране на Армко-желязото при следния режим: температура 550°С, продължителност на обработване 2h, налягане на амоняка  $P_1$ = 350Pa, налягане на коргона  $P_2$  = 350Pa се получава по-малка дълбочина на износване h= 4,2µm и износен обем на слоя  $V_{\rm изн}$  = 0.000813mm<sup>3</sup> (образец 388 - табл. 4.14). Полученият карбонитриран слой е с микротвърдост 540HV<sub>0,1</sub> и дебелина на свързаната зона е 4µm. При изпитването на Армкожелязото, сферата е проникнала на дълбочина 4,2µm в карбонитридната зона, което е приблизително равно на нейната дебелина.

От всички режими на йонно карбонитриране на Армко-желязото, при режим 9 (от табл. 4.14) се постига най-голямо повишаване на износоустойчивостта, въпреки, че при режими 2 и 7 (от същата таблица) карбонитрирането с коргон дава по-дебели свързана и дифузионна зони. Високата износоустойчивост на Армко-желязото при йонно карбонитриране по режим 9 може да се обясни с високата твърдост и плътност на свързаната зона и високото за Армко-желязото количество въглерод, разтворено в  $\varepsilon$ -карбонитрида, който е с хексогонална решетка и притежава по-малък коефициент на триене от останалите фази. Причина за високото количество въглерод в свързаната зона при този режим на карбонитриране е съчетанието от високо налягане на коргона  $P_2 = 350Pa$  с високо общо налягане  $P_{\rm общо} = 700Pa$  на газовата смес в работната камера по време на процеса на карбонитриране, което води до повишаване степента на навъглеродяване на Армко-желязото.

№ на образ.	№ на режим табл.2.6 (табл.2.3)	Материал	Обработване	Р <sub>1</sub> , Ра амоняк	Р <sub>2</sub> , Ра пропан- бутан	Р <sub>2</sub> , Ра коргон	Р, Ра общо	t <sub>общо,</sub> h	НV <sub>0,1</sub> макс.	δ <sub>c3</sub> μm	δ <sub>οб</sub> . μm	r, mm	h, μm	V <sub>изн.</sub> , mm <sup>3</sup>
1	8	25ХГСНМА	азотиране	400	-		400	4	1072	9,7	250	0,315	3,3	0,0005153
0	2	Армко- желязо	карбонитриране коргон	360	-	40	400	2	430	6,0	220	0,400	5,3	0,0013401
5	(2)	20	карбонитриране пропан- бутан	360	40	-	400	4	594	4,3	210	0,375	4,7	0,0010351
8	7	25ХГСНМА	карбонитриране коргон	280	-	120	400	4	930	6,0	210	0,293	3,0	0.0003857
10	2	Х12МФ	карбонитриране коргон	200	-	200	400	2	1205	4,5	55	0,275	2,5	0,0002993
11	(1)	20	азотиране	400	-	-	400	4	695	6,6	270	0,360	4,3	0,0008792
13	(5)	25ХГСНМА	карбонитриране пропан - бутан	180	20	-	200	4	841	4,2	120	0,305	3,1	0,0004529
25	(2)	25ХГСНМА	карбонитриране пропан- бутан	360	40	-	400	4	985	4,5	180	0,315	3,4	0,0005488
26	2	420F	карбонитриране коргон	200	-	200	400	6	1100	2,0	85	0,291	2,9	0,0003753
33	7	Армко- желязо	карбонитриране коргон	280	-	120	400	4	480	7,0	280	0,410	5,3	0,0013401
88	1	Армко- желязо	азотиране	400	-	-	400	2	380	6,8	260	0,390	5,1	0,001211
90	6	25ХГСНМА	карбонитриране коргон	200	-	200	400	2	890	5,0	150	0,295	4,0	0,0003964
113	(5)	20	карбонитриране пропан-бутан	180	20	_	200	4	470	4,2	140	0,380	4,8	0,0010915
259	2	4Х5МФС	карбонитриране коргон	280	-	120	400	4	1300	6	120	0,285	2,7	0,0003453
388	9	Армко- желязо	карбонитриране коргон	350	-	350	700	2	540	4	210	0,355	4,2	0,0008313
444	9	25ХГСНМА	карбонитриране коргон	350	-	350	700	2	740	5	140	0,320	3,3	0,0005153

Таблица 4.14. Резултати от изпитването на износване на карбонитрираните и азотираните железни сплави

#### 4. ИЗВОДИ И ПРИНОСИ

От получените резултати и извършения анализ могат да бъдат направени следните основни изводи и констатации за влиянието на йонното карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан, и амоняк и коргон върху количествените и качествени характеристики на формираните слоеве, създадените вътрешни напрежения в тях, разпределението на въглерода и азота в дълбочина на получените слоеве, корозоустойчивостта и износоустойчивостта на карбонитрираните материали.

#### 4.1. ИЗВОДИ И КОНСТАТАЦИИ

1. Газовата смес от Коргон<sup>®</sup>18 и амоняк може успешно да се използва като насищаща среда за процеса йонно карбонитриране.

2. При йонно карбонитриране на Армко-желязото и на стоманите 25ХГСНМА и 20 в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 и в среда от амоняк и пропан-бутан марка "Б" се формират слоеве с малка дебелина на свързаната зона, която е по-малка от получената при процеса йонно азотиране. Увеличаването на продължителността на процеса и понижаването на налягането на коргона водят до нарастване дебелината на свързаната зона. Карбонитрираните с пропан-бутан слоеве са с по-ниска максимална микротвърдост от азотираните, а карбонитрираните с коргон – с по-висока.

3. След йонно карбонитриране на стомана 420F в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 при едни и същи температура (550°C), налягане (400Pa) и продължителност на насищане (2, 4, 6 h) се получават слоеве с по-малка обща дебелина и микротвърдост, отколкото при йонното азотиране, но с наличие на тънка свързана зона, която не се наблюдава при азотирането. Понижаването на микротвърдостта на карбонитрираната стомана 420F, може да се обясни с образуването на є - карбонитрид, при който се наблюдават по-малки еластични изкривявания, тъй като отношението на праметрите на решетката с/а на  $\varepsilon$  - карбонитрида са по-малки от тези на  $\varepsilon$ -нитрида.

4. При йонно азотиране и йонно карбонитриране на стоманите X12M $\Phi$  и 4X5M $\Phi$ C с газ Коргон<sup>®</sup>18, се получават слоеве с приблизително еднаква максимална микротвърдост (1280-1300HV<sub>0,1</sub>), докато дебелината на азотирания слой е по-голяма от тази на карбонитрирания. В дифузионната зона на азотирания слой се наблюдават по-голямо количество нитридни отделяния, отколкото при карбонитрирания слой.

5. При йонно корбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан в стоманите 20 и 25ХГСНМА се получават слоеве с високо съдържание на въглерод в свързаната зона, като за стомана 20 е в границите 3.8 % - 6.8 % тегловни, а за стомана 25ХГСНМА в диапазона 2.6 % - 4.9 % тегловни, което е причина в тези слоеве освен фазите  $\varepsilon$ ,  $\gamma'$  и  $\alpha$ -Fe да се открива и цементит. След йонно карбонитриране на стоманите 20 и 25ХГСНМА в среда от амоняк и коргон се получават слоеве с ниска концентрация на въглерод в свързаната зона, и във фазовия състав на тази зона не се регистрира цементит.

6. Процесите йонно карбонитриране и йонно азотиране на стомана 25ХГСНМА водят до понижаване на ударната й жилавост с 15%, като относителното удължение на карбонитрираната стомана намалява до 45%, докато при азотираната то намалява до 5%, което се дължи на формираните твърди и крехки карбонитридни (респ. нитридни) слоеве на повърхността. Топлоустойчивостта на карбонитрираната стомана 25ХГСНМА е повисока, отколкото на азотираната.

7. Двустепенните режими на насищане, състоящи се от йонно азотиране с последващо йонно карбонитриране, в сравнение с едностепенните, които се състоят само от йонно карбонитриране, водят до формиране на слоеве с по-голяма обща дебелина и дебелина на свързаната (бяла) зона, но с по-ниска повърхностна микротвърдост, като концентрацията на въглерод в свързаната зона е под 3,0 % тегловни, а повишеното съдържание на азот е изтласкано в дълбочина на слоя.

8. Предложеният алгоритъм и създадената компютърна програма позволяват да се пресметнат остатъчните напрежения в слоеве, формирани след йонно карбонитриране и йонно азотиране. Определянето на остатъчните напрежения се извършва по  $\sin^2 \psi$  метода, чрез използване на рентгенова дифракция, прилагане на регресионен анализ и метода на най-малките квадрати. Установена е разлика в стойностите на вътрешните напрежения, получени чрез трите метода за определяне на дифракционните ъгли: метод на максималния интензитет -  $\sigma_{\phi}^{s}$ , метод на хордата -  $\sigma_{\phi}^{c}$  и метод на центъра на тежестта -  $\sigma_{\phi}^{b}$ .

9. Процесите йонно карбонитриране и йонно азотиране създават натискови вътрешни напрежения във формираните слоеве на Армко-желязото и изследваните стомани. С увеличаване дебелината на свързаната зона в азотираните слоеве, остатъчните натискови напрежения в образците намаляват. Йонното карбонитриране на стомана 25ХГСНМА при: t = 550°C, P<sub>NH3</sub> = 200Pa, P<sub>коргон</sub>= 200Pa,  $\tau$  = 2h формира поголеми остатъчни натискови напрежения в повърхностния слой, отколкото йонното азотиране. В зависимост от режима на карбонитриране, концентрацията на азот и въглерод в карбонитрирания слой, наличието на карбонитридни отделяния в дифузионната зона, както и специфичният обем на слоя се изменят. Това дава възможност при йонно карбонитриране да се създават остатъчни натискови или остатъчни опънови напрежения в слоя.

10. При процеса йонното карбонитриране, с увеличаване на налягането на амоняка и коргона във вакуумната камера, остатъчните натискови напрежения в карбонитрирания слой намаляват.

11. Използването на газ Коргон<sup>®</sup>18 като навъглеродяващ газ при йонното карбонитриране води до намаляване напрежението на тлеещия разряд, а другият навъглеродяващ газ – пропан-бутан марка "Б" предизвиква повишаване на напрежението на разряда.

12. Процесът йонно карбонитриране води до повишаване на корозионната устойчивост на Армко-желязото и на стоманите  $25X\Gamma$ CHMA,  $X12M\Phi$ ,  $4X5M\Phi$ C и 20 в корозионни среди от 3%NaCl и от 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, като в най-висока степен се повишава корозионната устойчивост на Армко-желязото. Йонното карбонитриране в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 формира слоеве с по-висока корозионната устойчивост, отколкото йонно карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан марка "Б". По-високата степен на легиране на стоманите с хром води до по-слабо повишаване на корозионната им устойчивост след карбонитриране.

13. Предварителна термична обработка на стомана 420F, състояща се в закаляване от 1030 °C и отвръщане при 600 °C в аргон, понижава корозионната устойчивост на стоманата. Високото съдържание на хром и наличието на сяра в тази стомана обуславят фазов състав на карбонитридната зона от  $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ , CrN, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и FeS. Това понижава корозионната устойчивост на карбонитридната слой, който въпреки това, е с по-добра корозоустойчивост от сърцевината на термообработената стомана.

14. Предложена е методика и е изработен стенд за определяне износоустойчивостта на карбонитрирани и азотирани слоеве, формирани в тлеещ разряд, основаващи се на метода на износване чрез плъзгане, който се използва при швейцарския уред CSEM-CALOTEST<sup>®</sup>.

15. Използването на двете насищащи среди (амоняк и газ Коргон<sup>®</sup>18 и амоняк и газ пропан-бутан марка "Б") при йонно карбонитриране, води до повишаване износоустойчивостта на Армко-желязото и на стоманите X12MФ, 4X5MФС, 420F и 20 спрямо некарбонитрираните, като след йонно карбонитриране в среда от амоняк и коргон най-висока износоустойчивост притежава стомана X12MФ, а най-малка Армко-

желязото. След йонно карбонитриране на стомана 20 в среда от амоняк и пропан-бутан, износоустойчивостта на формирания слой е по-ниска, отколкото след йонно азотиране.

16. Установени са и се препоръчват следните технологични режими за йонно карбонитриране с използване на навъглеродяващите газове Коргон<sup>®</sup>18 и пропан-бутан марка "Б", даващи оптимално съчетание от твърдост, износоустойчивост и корозионна устойчивост на изследваните железни сплави:

Материал	τ <sub>1</sub> ,	P <sub>1</sub> , NH <sub>3</sub> ,	P <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ,	τ <sub>2</sub> ,	P <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -	Р <sub>3</sub> , Коргон <sup>®</sup> 18,	т Общо,	Р Общо,
	h	Pa	Pa	h	Pa	Pa	h	Pa
20	2	400	360	2	40	-	4	400
25ХГСНМА	2	400	360	2	40	-	4	400
Армко - желязо	4	200-280	-	-	-	200-120	4	400
Х12МФ	4	200-280	-	-	-	200-120	4	400
4Х5МФС	4	200-280	-	-	-	200-120	4	400
420F	4	200-280	-	-	-	200-120	4	400
25ХГСНМА	4	200-280	-		-	200-120	4	400

#### 4.2. ПРИНОСИ

#### а/ научни приноси

1. Създадени са алгоритъм и компютърна програма за определяне на остатъчни напрежения в слоеве, получени чрез йонно карбонитриране и йонно азотиране.

2. Доказано е, че за изследваните железни сплави концентрацията на въглерод в свързаната зона, формирана в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 е по-ниска от тази в свързаната зона на карбонитрирания слой, получен в среда от амоняк и пропан-бутан марка "Б" при използваните налягания на двата насищащи газа.

#### б/ научно-приложни приноси

1. Доказано е, че газовата смес от Коргон<sup>®</sup>18 и амоняк може да се използва, като насищаща среда при процеса йонно карбонитриране.

2. Установено е, че при едни и същи температура и време на насищане, формираните слоеве след йонно карбонитриране на стоманите 420F и 25ХГСНМА в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 са с по-малка дебелина и микротвърдост, отколкото след йонно азотиране.

3. Установено е, че при едни и същи температура и време на насищане, формираните слоеве след йонно карбонитриране на стоманите 20 и 25ХГСНМА в среда от амоняк и пропан-бутан марка "Б" са с по-малка дебелина и микротвърдост, отколкото след йонно азотиране.

4. След йонно азотиране и йонно карбонитриране на стомани X12MФ и 4X5MФС, повърхностната микротвърдост на азотираните и карбонитрираните слоеве е приблизително еднаква, докато дебелината на формирания азотиран слой е по-голяма от тази на карбонитрирания. Дифузионната зона на азотирания слой на стомана X12MФ съдържа повече нитридни (респ. карбонитридни) отделяния, отколкото в карбонитрираните слоеве на стоманите 420F, 4X5MФС и 25XГСНМА.

5. Доказано е, че формираните след йонно азотиране остатъчни натискови напрежения на повърхността на изследваните материали, се понижават с увеличаване на дебелината на свързаната зона в азотираните слоеве. При процеса йонно карбонитриране, увеличаването на налягането на амоняка и коргона във вакуумната камера води до намаляване стойността на остатъчните натискови напрежения.

6. Установено е, че след йонно карбонитриране се повишава корозионната устойчивост на карбонитрирания слой в среда от 3% NaCl и среда от 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Карбонитрирането подобрява в най-голяма степен корозионната устойчивост на Армкожелязото. По-високата степен на легиране с хром на стоманите води до по-слабо подобрение на корозионната устойчивост след йонно карбонитриране. Високото съдържание на хром и наличието на сяра в неръждаемата стомана 420F, обуславят разнороден фазов състав на получената свързана зона:  $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ , CrN, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и FeS, което понижава корозионната устойчивост на слоя.

7. Доказано е, че при йонно карбонитриране в среда от амоняк и Коргон<sup>®</sup>18 се получават уякчени слоеве с по-добра корозионна устойчивост, отколкото при йонно карбонитриране в среда от амоняк и пропан-бутан марка "Б".

8. Доказано е, че след йонно карбонитриране в среда от амоняк и газ пропанбутан марка "Б" и амоняк и газ Коргон<sup>®</sup>18 се повишава износоустойчивостта на Армкожелязото и на стоманите 20, X12MФ, 4X5MФС, 420F.

9. Предложена е методика и е изработен стенд за определяне износоустойчивостта на карбонитрирани и азотирани слоеве, формирани в тлеещ разряд. Те се основават на метода на износване чрез плъзгане, който се използва при швейцарския уред CSEM-CALOTEST<sup>®</sup>.

#### в/ приложни приноси

1. Установени са и се препоръчват конкретни технологични режими за йонно карбонитриране на Армко-желязо и на стоманите 20, 25ХГСНМА, Х12МФ, 4Х5МФС и 420F.

2. Основните резултати от изследването се използват в учебния процес на ИПФ-Сливен и Филиал-Пловдив към ТУ-София, както и в практическата дейност на лабораторията по Йонно азотиране във Филиал-Пловдив към ТУ-София, свързана с внедряването на технологията за йонно карбонитриране в производствената практика.

3. Установено е, че използването на газ Коргон<sup>®</sup>18 като навъглеродяващ газ при йонното карбонитриране води до намаляване на напрежението на тлеещия разряд, а навъглеродяващия газ пропан-бутан марка "Б" предизвиква повишаване на напрежението на разряда.

4. Използвани са достъпни газови смеси, чрез които се улеснява работата с уредбите за йонно карбонитриране, гарантира се качество на карбонитрираните повърхности и се облекчава контролът на химико-термичните операции.

#### СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

**1. Зюмбилев И**. Относно карбонитрирането на материали в нискотемпературна плазма. Машиностроене и Машинознание, брой 3, 2011, с. 55-60.

**2. Зјумбилев** И., А.Зјумбилев, К.Пармачки. Joncko карбонитрирање на челика 25ХГСНМА. Zbornik Radova the 4<sup>-th</sup> Simpozijum sa medunarodnim ucescem "KOD" 2006, 30-31 May, Palic, Serbia- Montenegro, pp 353- 357.

**3.** Зюмбилев А, **И.** Зюмбилев, В. Иванов. Йонно карбонитриране на Армко-желязо. Машиностроене и Машинознание, брой 1, 2006, с. 60-64.

**4.** Илиева М, М. Йорданов, **И. Зюмбилев**. Електрохимично поведение на стомани след йонно карбонитриране с газ коргон, Машиностроене и Машинознание, брой 3, 2012 с.18-22.

**5.** Zumbilev A., H. Panayotov, **Iliya Zumbilev.** Methodology for roentgenographic determination of residual stresses in surface layers. Journal "Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara", Tome IX, Fascicle 2, Romania, 2011, pp.27-32.

**6.** Йорданов М., **И. Зюмбилев,** П. Петров, Структура и свойства на йонно карбонитрирани стомани – методическа разработка на лабораторно упражнение. – Известия на СУБ–Сливен, ISSN 1311-2864, т.21, 2012, с. 116-120.

#### ANNOTATION

This dissertation work studies the influence of the process of carbonitriding in low temperature plasma in a medium of ammonia and carburizing gases such as Corgon<sup>®</sup>18 (82% Ar  $\mu$  18% CO<sub>2</sub>) and propane-butane on the parameters of the carbonitrided layer (microhardness, thickness of the carbonitrided layer and combined zone thickness) and on certain exploitation characteristics as corrosion resistance and wear resistance, as well as on defining the internal stresses and the distribution of carbon and nitrogen in Armco-iron and certain alloyed steels.

For clarification of the morphological peculiarities of nitrided and carbonitrided layers metallographic and X-ray analysis is carried out. The internal stresses of first order in the ion nitrided and ion carbonitrided layers are studied, as well as the corrosion resistance and the wear resistance of the carbonitrided layers. The distribution of nitrogen and carbon in the nitrided and carbonitrided diffusion layers is defined by means of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES).

The parameters of the modes of treatment in low temperature plasma are characterized by: temperature of ion nitriding and ion carbonitriding  $550^{\circ}$ C, total pressure of the gases in the vacuum chamber 400Pa at different content of both gases in the vacuum chamber (NH<sub>3</sub> and Corgon<sup>®</sup>18) for one and the same time of saturation 4 h.

On the basis of the obtained results from ion carbonitriding and ion nitriding of the materials under investigation it can be noted that: when treating the steels C20, 25ChGSNMA, X165CrMoV12, X38CrMoV5-1 and X33CrS16 (AISI 420F) by the gas propane-butane in ammonia medium layers with smaller thickness, surface hardness and combined zone thickness are obtained than in the process of nitriding. This is due to the increased content of carbon on the surface, which is delivered indirectly by the propane-butane. Obviously the availability of carbon on the surface of the carbonitrided layer together with the carbon from the steel hold up the diffusion of nitrogen in depth the material; on the basis of the GDOES analysis of the formed layers it is established that: under all modes of ion carbonitriding in a medium of ammonia and corgon layers with lower concentration of carbon in the combined zone are obtained, than in ion carbonitriding in a medium of ammonia and propane-butane. While at the two-step modes of treatment (nitriding with subsequent carbonitriding) unlike the one-step modes (only carbonitriding) a combined zone with lower concentration of carbon and higher content of nitrogen in depth is formed. This can be explained by the active role of argon (82% Ar is contained in the gas Corgon<sup>®</sup>18) in delivering carbon and nitrogen to the surface of the treated material; the increase in the pressure of ammonia and corgon in the vacuum chamber leads to decreasing the value of the residual compressive stresses; depending on the concentration of nitrogen and carbon in the combined zone and the availability of carbonitride depositions in the diffusion zone the specific volume of the surface changes, what leads to creation of residual compressive or strain stresses; after ion carbonitriding the corrosion resistance and the wear resistance of the formed layers increases; on the basis of all obtained results from the conducted study it is proved that the gas mixture of corgon and ammonia can be used as a saturation medium in the process of ion carbonitriding.

The results from the dissertation except for being scientific contribution also find practical application in machine building for increasing the exploitation durability of the materials.