РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „АНГЕЛ КЪНЧЕВ“

МАШИННО-ТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА „МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ“

маг. Мария Пламенова Николова

ОКСИКАРБОНИТРИРАНЕ НА ЖЕЛЯЗО-ВЪГЛЕРОДНИ СПЛАВИ ПРИ ПОНИЖЕНО НАЛЯГАНЕ

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „ДОКТОР“

Русе,
2012 г.

РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „АНГЕЛ КЪНЧЕВ“

МАШИННО-ТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА „МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ“

маг. Мария Пламенова Николова

ОКСИКАРБОНИТРИРАНЕ НА ЖЕЛЯЗО-ВЪГЛЕРОДНИ СПЛАВИ ПРИ ПОНИЖЕНО НАЛЯГАНЕ

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „ДОКТОР“

Научна специалност:
Материалознание и технология на машиностроителните материали

Научни консултанти: 1. Доц. д-р инж. Иван Димитров Дерменджиев
2. Проф. д-р инж. Пламен Симеонов Данев

Рецензенти: 1. Доц. д-р Диана Василева Цанева
2. Проф. д-р инж. Руси Добрев Русев

Русе,
2012 г.

Дисертационната работа съдържа 180 страници, от които 168 съдържат основния текст. Включва 102 фигури, 28 таблици, поместени в 6 глави, както и три приложения, представляващи 9 допълнителни таблици. След всяка глава са обобщени изводи и констатации, а в края на труда – приносите. Библиогрфията обхваща 290 източника, от които 70 на кирилица и 220 на латиница.

Дисертационният труд е насочен към защита в РУ „А.Кънчев“ на .2013 г. от 11.00 часа в зала 3.106 след обсъждане на заседание в разширен състав на катедра „Материалознание и технология на материалите“ към Машинно-технологичен факултет при РУ „А. Кънчев“, състояло се на 24. 10. 2012 г.

Докторантът работи като асистент в катедра МТМ на МТФ при РУ „А. Кънчев“. Дисертацията е разработена в катедра МТМ при РУ „А. Кънчев“ по време на докторантура на самостоятелна подготовка.

Изследванията по дисертационната работа са проведени в лабораториите на катедра МТМ при РУ „А. Кънчев“, ИПФ – Сливен при ТУ-София и IVS Frahkhöfer Institute – Dresden, DOC Dortmund, Германия, “Kalmar Industrial Laboratories”, Швеция, както и в производствените бази на фирма „Металика-МИСТ“ООД, гр. Русе и „Atlas Copco“ – България.

Материалите по защитата са на разположение за интересуващите се в отдел РАС на РУ „А. Кънчев“ в каб. 1.324А при г-жа В. Мирчева и доц. д-р О. Петров.

Автор: маг. Мария Пламенова Николова
Заглавие: Оксикарбонитриране на желязо-въглеродни сплави при понижено налягане
Тираж: 20 бр.

СЪДЪРЖАНИЕ

Обща харектеристика на дисертационния труд.....4
Актуалност на проблема.....4
Цел и задачи на дисертационния труд.....4
Използване на резултатите (Практическа приложимост).....4
Апробация.....5
Публикации 5
Структура и обем на дисертационния труд 5
Анотация.....5
Кратко съдържание на дисератционния труд 6
Глава I: Съвременно състояние на процеса карбонитриране. Цел и задачи на изследването.....6
Глава II. Теоретични и предварителни изследвания.....7
Глава III. Методика на експерименталното изследване и използвани материали за анализ.....9
Глава IV: Резултати и анализ на топогрфията, състава, структурата и дебелините на оксикарбонитридните зони 9
Глава V: Механични, адхезионни, трибологични и корозионно-защитни свойства на оксикарбонитридните зони.....18
Глава VI: Общи изводи и констатации, приноси и предложения за бъдещата работа…….....……..24
Основни научни и научно-приложни и приложни приноси.....27
А. Научни приноси.....28
Б. Научно-приложни приноси.....28
В. Приложни приноси.....29
Списък на научните публикации свързани с дисертационния труд.....30
Списък с използваните съкращения.....30
Annotation.....31

ОБЩА ХАРЕКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Днес една от основните задачи на машиностроенето е повишаването на дълготрайността и надежността на машинните детайли чрез използване на съвременните методи за модифициране повърхността на сравнително евтините метални конструкционни материали. Това е свързано с факта, че 80-95% от машините не достигат максималния си ресурс по отношение на износването на повърхностите на детайлите им. Затова е актуално търсенето на нови технологии за повърхностно уякчаване, отличаващи се главно с икономичност, висока ефективност и екологична безопасност. Именно такъв процес представлява ОКН в среда от NH_3 и CO_2 при периодично вакуумиране и въвеждане на нови порции газова смес във вакуумната камера. Процесът е иновативен, тъй като е променен един от основните параметри на процеса - налягането, оказващ съществено влияние върху структурата и съответно свойствата на получената уякчена повърхност. Множеството предимства на вакуумното ОКН го правят изключително привлекателен в настоящите икономически условия в България, особено що се отнася до дребносерийното производство в страната.

Цел и задачи на дисертационния труд

От направените изводи след литературния преглед биха могли да се формулират следната цел и задачите, стоящи пред настоящия дисертационен труд:

Целта на дисертационния труд е да се изследва връзката между състава, структурата и свойствата на наситените зони, получени върху железни и различни стоманени подложки при вакуумно ОКН.

За реализирането на целта е необходимо да бъдат изпълнени следните задачи:

1. Да се изясни в теоретичен аспект връзката между вид и начин на взаимодействие на газова фаза с подложката при конкретните параметрите на процеса върху очаквания състав, структура и предполагаемите свойства на свързаната и дифузионна зони при вакуумното циклично ОКН.

2. Да се направи теоретичен (физикохимичен) анализ на възможните процеси в газовата и твърдата фази при ОКН на желязо и сплавите му, въз основа на който да се изгради хипотеза за ролята на кислорода при образуване на наситените зони.

3. Да се уточни чрез предварителни изследвания, подходящ режим на насищане (газов състав - температура - налягане - време), който да се използва за ОКН на желязо и стоманени подложки, с цел получаване функционален повърхностен слой.

4. Да се изучат и анализират химичните, фазови и структурни особености на получените наситени зони върху подложките в различно структурно състояние.

5. Да се изследват основните свойства на оксикарбонитридните зони върху пробни тела от различните марки стомани и желязото. От тях да се избере най-подходящата за вакуумно ОКН на конкретно прототипно изделие, както и да се оцени резултатът след провеждане на процеса.

Използване на резултатите (Практическа приложимост)

Чрез промяна на мястото и вида на натекателите за N_2 и съответно за NH_3 и CO_2 във вакуумната камера, както и положението на отвора към вакуумиращата система в промишлената уредба за вакуумно ОКН в базата на фирма „Металика - МИСТ“ ООД, гр. Русе, е подобрена ефективността на процеса и неговата екологичност. В този си вид инсталацията се използва за провеждане на редица режими на насищане. Промишленото внедряване на технологичния процес на вакуумно ОКН, използвано за

повърхностно учкчаване на някои части на хидравличен чук за строителна машина във фирма „Atlas Copco" – България, доказва приложимостта на получените резултати.

Апробация

Работата е представена изцяло пред катедра МТМ на РУ "А. Кънчев". Някои резултатите от изследванията са докладвани и на следните научни форуми:

Международни конференции:

NAUN/IEEE.AM International Conferences, Puerto De La Cruz, Tenerife, Spain, Dec. 2011;

Национални конференции (и с международно участие):

НК „Машиностроение и машинознание", Варна 2010; НКМУ „Машинни науки", Сливен 2011; НКМУ „Металознание, нови материали, хидро- и аеродинамика", София 2012;

Списания

- Машиностроение и машинознание 13; год.VI, книга 1, 2011;
- Машиностроение и машинознание 15, год.VII, книга 1, 2012;

Публикации

Във връзка тематиката на дисертациония труд са направени 5 научни публикации, посочени в края на автореферата.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем на 220 страници и съдържа увод, шест глави, научни и научно-приложни и приложни приноси, 105 фигури и 29 таблици. Цитирани са 290 литературни източника. В три приложения са показани някои допълнителни разяснения и експериментални резултати във вид на таблици.

АНОТАЦИЯ

В дисертационния труд е направен преглед на състоянието и особеностите на процесите на карбонитриране и ОКН във връзка с настоящите условия на дребносерийно производство, въз основа на които е формулирана целта на работата. Основните задачи на изследването са свързани с изучаването на особеностите на вакуумния процес, избор на подходящ режим на насищане, чрез който да се разкрият състава, структурата и свойствата на формираните свързана и дифузионна зони. Акцент е направен върху каталитичния ефект на кислорода от газовата фаза при формирането на карбонитридната повърхност и влиянието му при окислението на повърхностната свързана зона по време на охлаждане. Във връзка с това е изказана вероятна хипотеза за участието на кислорода в процеса на насищане на базата на реакционно-дифузионната теория. Обърнато е внимание и на влиянието на големината на използваното налягане върху вида, последователността и структурата на формираните наситени зони.

Разгледани са особеностите в състава и строежа на зоните, получени по избрания режим на насищане на Армко желязо, а чрез използването на една въглеродна, две легирани конструкцианни и една инструментална стомани е разкрито влиянието на въглерода и някои елементи от подложката върху процеса. С помоща на микроструктурния, рентгеноструктурния и GDOES анализи са показани морфологичните, химичните и фазови особености на зоните. Посочени са предимствата на повърхностна структура, получена при отлагане образуването на свързаната зона във времето. Късното формиране на бялата зона се постига чрез промяна в големината на налягането в камерата по време на процеса. Обърнато е внимание на влиянието на Cr в подложката при легираните стомани, както и комбинацията му с Mo и Mo-Ni в подложките по време на насищането. Посочено е как влияе големината на налягането в

камерата и химичния състав на образеца върху вида и кинетиката на формиране на хром-нитридни фази в оксикарбонитрираните зони.

Чрез анализ на микротвърдостта, кохезията и адхезията, износоустойчивостта при абразивно и полусухо триене на ОКН повърхности, в работата е обяснено различното поведение на разгледаните образци във връзка със съставните и структурни особености на зоните. Засегнато е и електрохимичното поведение на повърхностите при използване на различни неутрални и една кисела среда за изследване.

В областта на вакуумното ОКН в дисертацията са получени редица нови и потвърждаващи научни факти за структурата, механичните, трибологични и корозионно-защитни свойства на наситените зони. Внимание е отделено на възможностите за прилагане на процеса на уякчаване на изделия от хидропробивната техника. Резултатите от дисертационния труд са приноси не само с научен, но и с приложен характер за местни машинопроизводители.

КРАТКО СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРАТЦИОННИЯ ТРУД

ГЛАВА I: Съвременно състояние на процеса карбонитриране. Цел и задачи на изследването

На базата на анализа на различни литературни източници са изложени данни за същността на процеса, технологични схеми за изпълнението му, предимства и недостатъците им, както и за взаимодействие на насищащите елементи от газовата фаза с желязото и стоманите, влияние на въглерода и легиращите елементи в подложките върху състава и структурата на уякчените зони, кинетика на образуване на карбонитридния слой и модели за неговото формиране и някои основни свойства на оксикарбонитридните зони след насищане. Резултатите от направеното литературно проучване са обобщени в следните изводи:

1. Предложената иновативна схема на ОКН при понижено налягане с циклично вакуумиране и натичане на газова фаза в муфела безспорно е рационална, екологична, както и е по-икономична по отношение на количеството на използваните газове. Факт е обаче, че параметрите на процеса в условие на понижено налягане (6–9.10^4 Pa) значително се променят, а обективна оценка на причините за тази промяна и еднозначно обоснована връзка между тях и състава, структурата и свойствата на ОКН зони липсва;

2. Към оксикарбонитрирането при понижено налягане би следвало да се подходи като към нова област, а именно първоначално да се разкрият особенностите на фазовия състав и структурата на наситената зона, получена върху Армко желязо. В последствие, при наличие на яснота и категорични доказателства за резултата от процеса, вакуумно да се оксикарбонитрират въглеродна и легирани стомани с цел да се оцени влиянието на компонентите от подложки;

3. Съществуват редица данни в литературата за каталитичния ефект на кислорода, добавен в газовата смес, както по отношение на началните етапи на насищането, така и при формирането на свързаната зона, както още и за влияние на оксидите на повърхността на свързаната зона по отношение на свойствата й. Нито едни от тях до момента не са подкрепени с теоретична хипотеза относно начина, по който участва кислорода в тези процеси;

4. При анализа на фазовите и структурни превръщания в процеса на оксикарбонитрирането винаги трябва да се отчитат фактори като: особености на изходната структура на материала и газовото съдържание в нея; комплексният състав

на газовата фаза; взаимодействие на атмосферата с метала при нагряване; промяната на скоростта на адсорбцията и фазовия състав на повърхността с времето. Отворен остава въпроса за влиянието на налягането върху времето на зараждане и нарастване на свързаната зона, както и възможността за отлагане във времето на формирането и или изобщо отсъствието й от повърхността;

5. При използване на активни газови среди при понижено налягане, концентрацията на насищащите елементи на повърхността силно се увеличава. При такова неравновесно взаимодействие на компонентите на газовата фаза със сплавта, протича неравновесно изменение на химичния и фазовия състав. Тогава и последователността на образуване на структурите се отклонява от условията на термодинамичното равновесие и под влияние на химичната кинетика, процесите протичат далеч от фазовото равновесие. Отклонението от равновесната структура на получения слой зависи от редица физико-химични и кинетични фактори на насищането;

6. В легираните железни сплави, освен $Fe_{\alpha}(C,N)$ и Fe_4N интензивно се образуват и нитриди на легиращите елементи. При формирането на нитридите, твърдият разтвор обеднява на азот и легиращи елементи. Разпределението на последните зависи от редица фактори като: увеличената концентрация на легиращи елементи, нарастването на термодинамичния потенциал на образуване на нитридите, отделянето на фини нитриди, скоростта на охлаждане и др. В условия на понижено налягане тези процеси вероятно променят своето протичане;

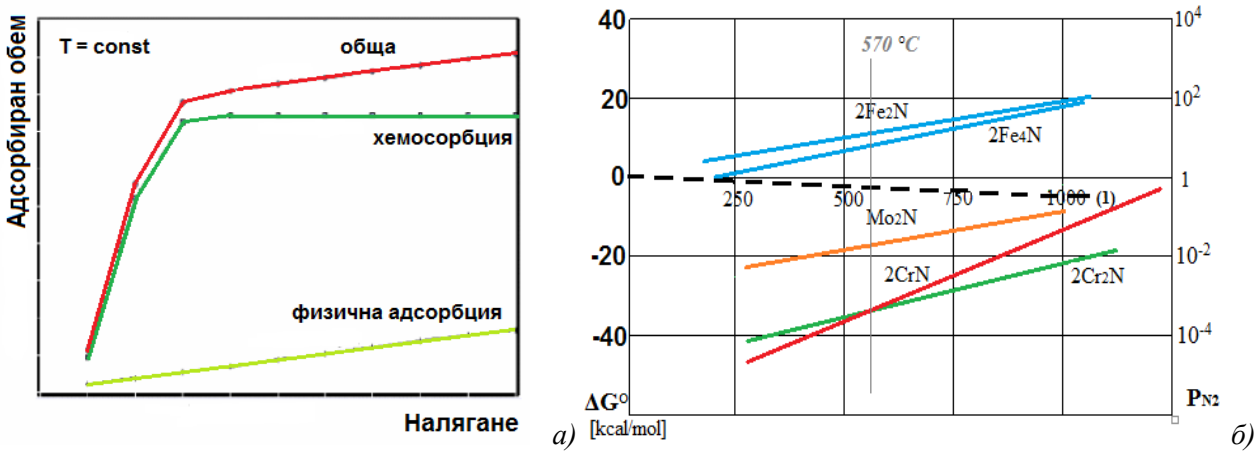
7. Предварителните наши изследвания показват, че вкуумното ОКН работи успешно, ако се предявяват изисквания за повишена твърдост и износоустойчивост, а същевременно не се обръща внимание на други свойства, които могат да бъдат постигнати чрез този процес.

ГЛАВА II. Теоретични и предварителни изследвания

В тази глава са резгледани технологични варианти на провеждане на ОКН при понижено налягане с техните предимства и недостатъци. Посочени са особеностите на процесите в газовата фаза и взаимодействие на атомите и молекулите в нея, кинетика и механизъм на насищане, както и някои фактори, влияещи върху тях. Обоснована е невъзможността за контрол на насищането при вакуумното ОКН на повърхността при използването на азотния потенциал като основен показател за степента на насищане на материала. Посочена е връзката между кислородния, азотния и въглероден потенциали. Изказана е хипотеза за участието на кислорода при формирането на свързаната зона, базираща се на реакционно-дифузионната теория. Вероятно е кислородът в нитридите при наличие на силен акцептор - желязото, да се внедрява като донор на електрони. При наличие на неустойчивата конфигурация на кислорода, в решетката на нитридите и стабилната конфигурация на азота, нелокализираните валентни електрони на кислорода вероятно осъществяват обмен. Нелокализираните електрони отблъскват стабилните нитридни конфигурации една от друга, което води до формиране на „островни атоми“. Кислородни електрони деформират кристалната решетка и отслабват междуатомните връзки. При това азотните атоми участват активно в стабилизирането на образуваните в присъствието на кислорода неустойчиви електронни конфигурации и тяхното локализиране. Настъпилата деформация в кристалната решетка и намалената сила на междуатомно взаимодействие в присъствието на кислородни форми в нитридните фази, позволява дифузионните пътища за азотните и въглеродни атоми, формиращи с желязото фази на внедряване, да нараснат и така да се намали статистическият дял на нелокализираните електрони и да се увеличи скоростта на нарастване на зоната.

Реакциите се осъществяват на повърхността, поради ниското парциално налягане на кислорода. Предложени са уравнения, описващи движението на кислорода в нитридните фази, чиито параметри би следвало да бъдат експериментално определени, тъй като до момента не съществуват такива данни в литературата.

Тъй като нитридите имат по-ниска стойност на свободна енергия на образуване от съответните им оксиди, първите при охлаждане в кислород-съдържаща среда бързо се разрушават и образуват по-стабилните оксиди. При наличие на дифузирал кислород в свързаната зона, в условия на бавно охлаждане, свързването на железните катиони в оксидна форма ще доведе до железен недостиг откъм нитридната страна на оксидо-нитридната повърхност, както и до освобождаване на азот от нитридните фази, чиято концентрация ще е по-висока в областите пред формираните оксиди, отколкото на границата оксид/нитрид.



Фиг. 2.1. *Адсобционни изотерми, представящи хода на химичната, физична и обща адсорбция в зависимост от налягането (а) и зависимост на изобарния-изотермичен потенциал на образуването на някои нитриди от темпертаурата и пониженото налягане, показно с линия (1), (б).*

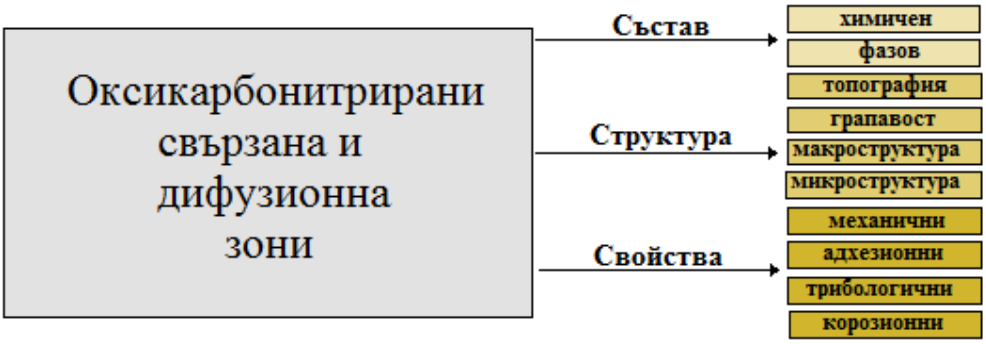
В тази глава е разгледано и влиянието на основните параметри на процеса вакуумно ОКН като е показано, че при повишената скорост на движение на газовете в камерата се понижава степента на дисоциация на NH_3. Относно количеството на CO_2 в амонячната атмосфера, то то не следва да превишава 10 об.%, а 7-часов режим при температура 570°C осигурява достатъчна дълбочина на уякчените зони. Разгледано е допълнително влиянието на структурното състояние и вида на подложката върху състава и особеностите на наситения слой.

По отношение на налягането, тъй като при намаляване на общото такова се увеличава % H_2 в газовата смес (според закона на Хенри), но парциалното му налягане при 5.10^4 Pa е около 2/3 от това при 1.10^5 Pa, скоростта на нарастване на свързаната зона при налягане под атмосферното ще е ниска. Освен върху термодинамиката на реакциите в газовата фаза, промяната на налягането повлиява и адсорбционните процеси на повърхността. Ускореното насищане по време на цикличното изпомпване на газова фаза и натичане на нова, се дължи именно на периодичното освобождаване на металната повърхност от продуктите на реакциите при намаляването на налягането (*фиг. 2.1. а*). Освободените каталитичните места за реакциите силно нарастват и новата порция газова фаза, пропусната в камерата, ще бъде по-ефективно използвана за насищане. Като се има предвид високата стойност на парциално налягане на азота при дисоциация на железните нитриди *(фиг. 2.1. б)*, става ясна невъзможността за тяхното образуване при налягане под атмосферното. Пониженото налягане обаче няма да възпрепятства формирането на нитриди на легиращите елементи, стига условията и

концетрациите им в подложката да позволяват това, т.е. уякчаването на наситената зона, в следствие от присъствието на специални нитриди, ще е налице и дори ще бъде облекчено, поради факта, че пониженото общо налягането не позволява образуването на железни такива. За настоящия експеримент с продължителността на всеки цикъл 15 min и общо време на процеса - 7 часа, бе избрано прагово налягане 7.10^4 Pa, тъй като е по-щадящо по отношение на работата на помпения агрегат, камерата, улеснява поддържането на постоянна температура, по ефективно се използва газовата фаза и е съобразено с вида на избраните подложки. Тъй като свързана зона се образува активно при повишаване на налягането до атмосферно, то за нейното формиране са отделени последните 2 часа от процеса.

ГЛАВА III. Методика на експерименталното изследване и използвани материали за анализ

В тази глава са разгледани структурата на общата методика, посочени са предмета и обектите на изследване (*фиг. 3.1.).*



Фиг. 3.1. *Обект на експерименталното изследване.*

Показана е промишлената уредба за провеждане на ОКН в общ вид и са обяснени конструктивните й особености, както е и показан режимът на ОКН, извършван по периодичната схема на натичане на газовете в камерата. При изследването са използвани следните материали: електролитно и Армко желязо и стомани 45, 40Х, 40ХМ и 5ХНМ като Армко желязото е наситено в състояние на доставка, а стоманите са предватително подобрени. Посочени и изполвани са класически, модерни и адаптирани методи и средства за изследване на състава, структурата и свойствата на наситените зони, а именно: измерване на грапавост на повърхността, дебелина на свързаната и дифузионната зони, изследвана е микроструктурата на наситения слой, определен е рентгеноструктурно фазовият състав, направен е послоен спектрален химичен анализ, измерена е твърдост на зоните по различни класически методи и с помощта на Нанотестер, определена е адхезия и кохезия на слоевете чрез Scratch test и Роквел С тест, установена е износоустойчивостта на зоните в условия на абразивно (Calotest) и при полусухо триене, както и са проведени електрохимични изследвания за изясняване на корозионно устойчивото поведение на повърхността и са оценени размерните изменения на цилиндрични детайли след насищане.

ГЛАВА IV: Резултати и анализ на топогрфията, състава, структурата и дебелините на оксикарбонитридните зони

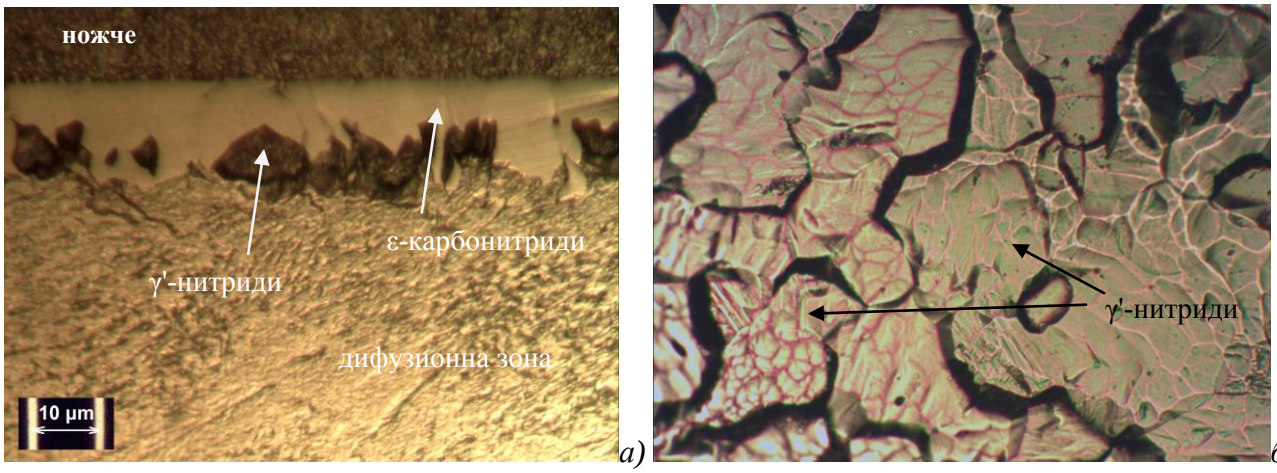
От цвета на повърхността на пробите може да бъде установено, че след ОКН присъства тънък тъмен оксиден филм, за който впоследствие се установява, че е от магнетитен тип. При всички стомани, преминали предварително подобряване,

топографски структурата изглежда значително по-дисперсна, а линията на профила на повърхността при тях варира в по-широки граници в сравнение с тези показатели при Армко желязото. Изменението на грапавостта на образците след насищане, в сравнение с тази преди процеса, е минимално (*табл 4.1.*).

Табл. 4.1. *Стойности на грапавостта при ОКН проби (базова дължина 0,25 mm).*

Образец	***Армко Fe***	***45***	***40Х***	***40ХМ***	***5ХНМ***
R_a, *[μm]*	0,11	0,07	0,06	0,08	0,10
R_z, *[μm]*	0,60	0,42	0,38	0,40	0,65

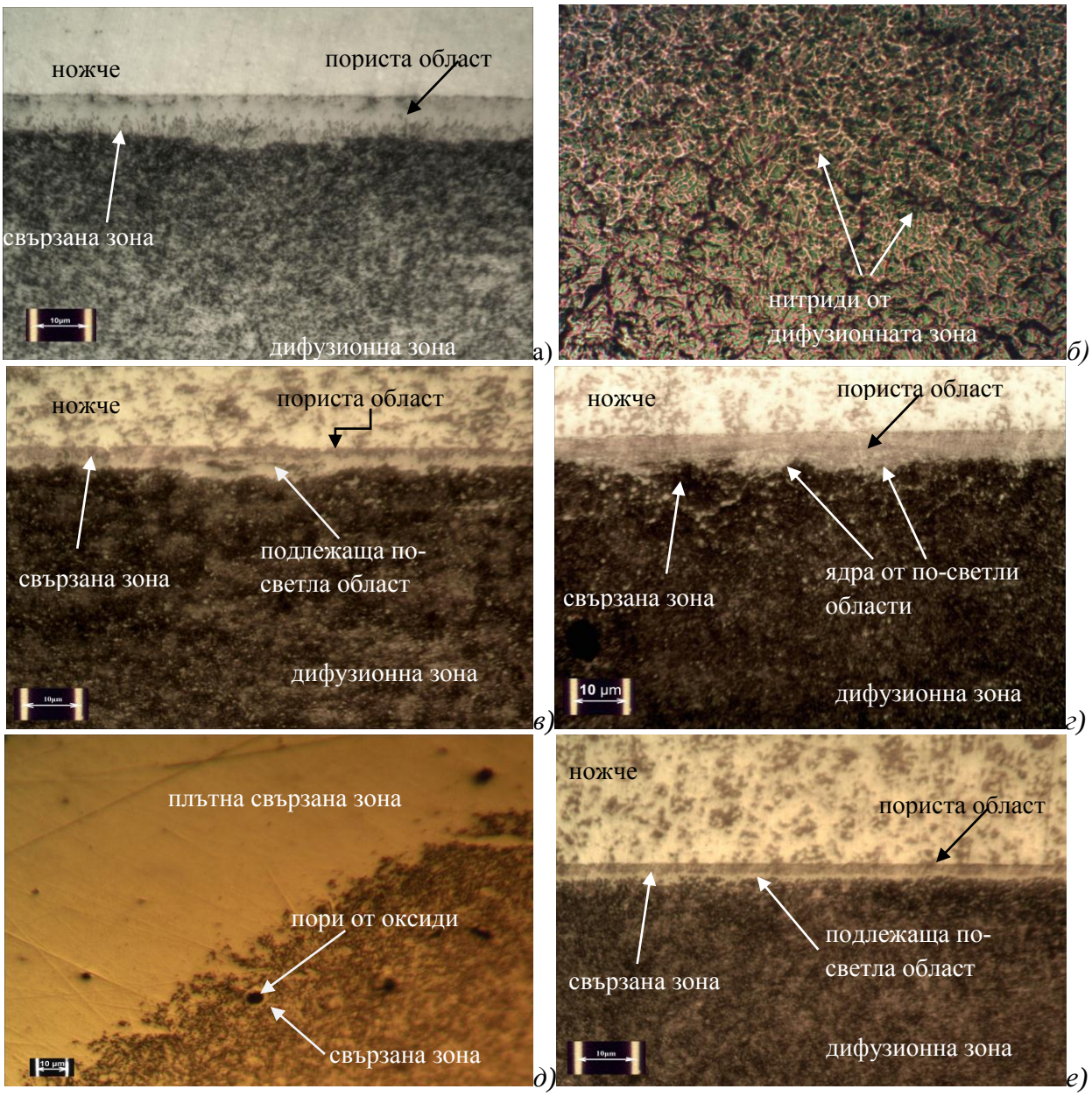
От микроструктурата (*фиг. 4.1. а*) на желязото се вижда, че за разлика от ε-фазата, която граничи както с ферита, така и с Fe_4N, γ'-нитридът се локализира само на границата с α, като над него задължително присъства ε-карбонитрид. Неравномерността в дебелината на свързаната зона и в разпределението на γ'-фазните зърната потвърждава по-бързата погранична дифузия в сравнение с обемната. ОКН Армко желязо има изключително ниска степен на повърхностна пористост. Тъй като хексагоналната ε-фаза е еластична, то възникването на пори на повърхността не би могло да бъде обяснено с обемните и растежни измения или фазовите превръщания при охлаждане, а по-скоро с ранното формиране и пресищането на фазите от свързаната зона с азот и въглерод при конвенционалните методи на насищане. Що се отнася до микроструктурата на нитридните фази в дифузионната зона може да се каже, че нитридните игли почти не променят дебелината си в дълбочина *(фиг. 4.1. б)*, а се удължават по посока на дифузионния фронт и омрежват. Към края на дифузионната зона, където количеството на азотните атоми не е достатъчно за формиране на Fe_4N фазата, превръщането на азотистия ферит е основно в α''-$Fe_{16}N_2$.



а) *б)*

Фиг. 4.1. *Свързана зона и подлежаща дифузионна зона на: а) Армко желязо, проявен с реактив на Marble; б) особености на нитридните игли в дифузионната зона на Армко желязото (йонно ецване на дълбочина 18 μm в кратера на отпечатъка от проведения GDOES анализ).*

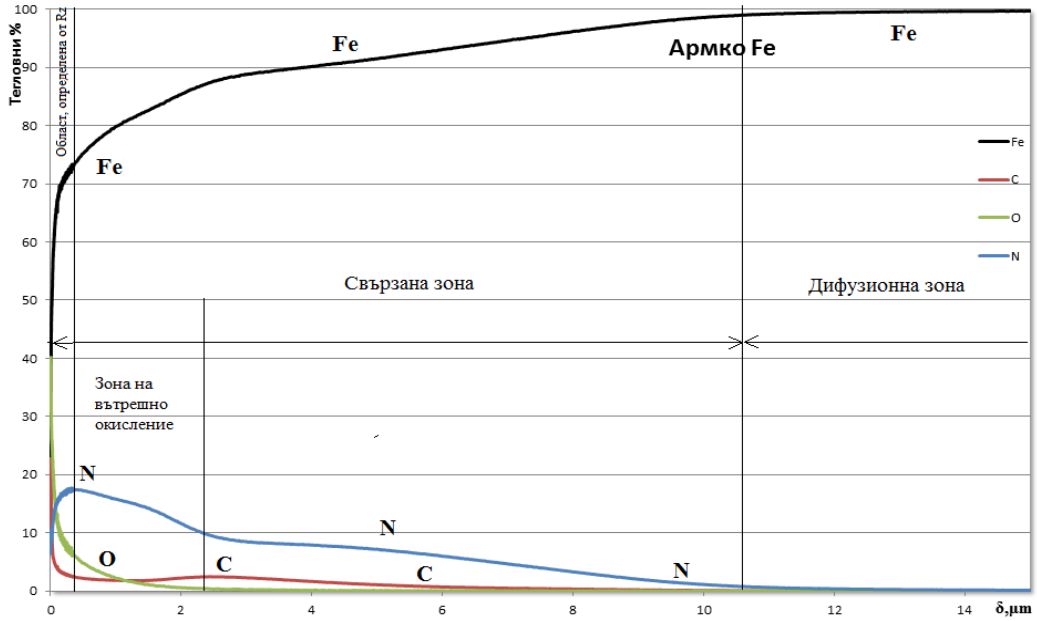
При стомана 45 освен по-голямата дисперсност и развита гранична повърхност на структурата, впечатление прави и силно изразената повърхностна пористост (*фиг. 4.2. а*). При нея ще е необходимо по-малко количество азот и въглерод за формиране на ε-карбонитрид, лесно прекристализиращ от цементита, което ускорява във времето образуването на свързаната зона и е причината за „престаряването“ и образуването на добре видими пори. Както при въглеродната, така и при легираните стомани (*фиг. 4.2. в, г, д, е*), количеството на γ'-фазата е минимално, а структурата е дисперсна, което обяснява преобладяващата погранична дифузия. За последната свидетелства неравномерността на граничната повърхност между свързаната и дифузионна зони.



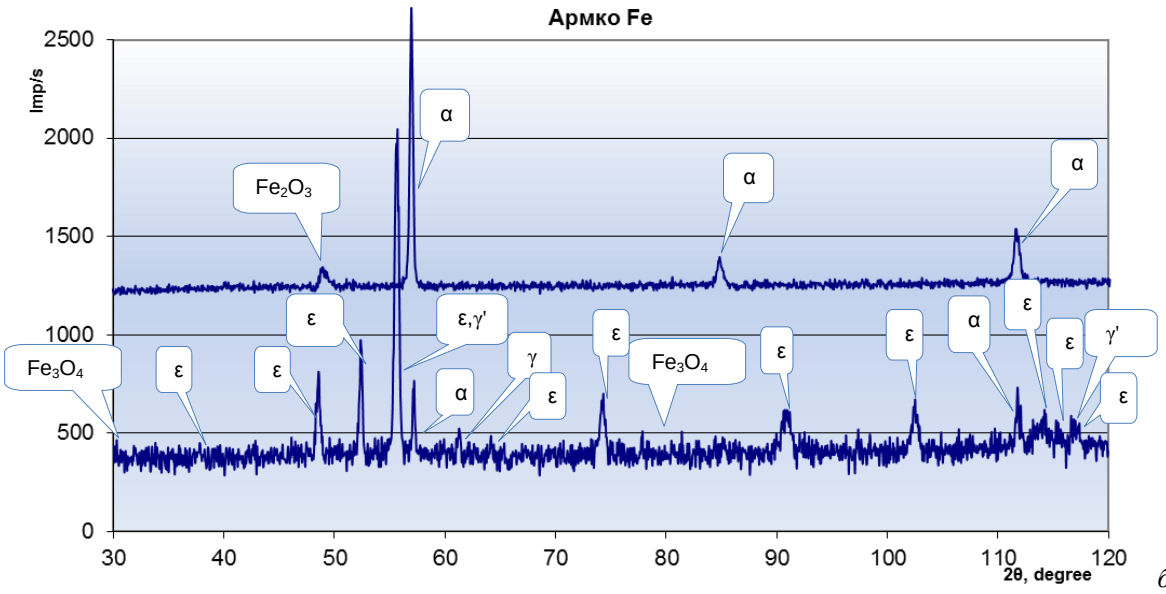
***Фиг. 4.2**. Микроструктурни особености на: а) свързаната и част от дифузионната зона при стомана 45 след проявяване с нитал; б) нитридните фази в дифузионната зона на стомана 45 (йонно ецване на 25 µm дълбочина); в) свързаната и част от дифузионната зона при стомана 40Х, след проявяване с нитал и реактив на Оберхофер; г) свързаната и част от дифузионната зона при стомана 40ХМ, след проявяване с нитал и реактив на Оберхофер; д) свързаната и част от дифузионната зона в отпечатъка от калотеста на 40ХМ (нитал и реактив на Мураками); е) свързаната и част от дифузионната зона при стомана 5ХНМ, след проявяване с нитал и реактив на Оберхофер;*

Mo още по-силно от Cr увеличава междуатомните връзки в железните сплави, а концентрацията на ваканциите е няколко пъти по-малка от тази в Армко желязото. Това е причината при легираните стомани да е налице значително намаляване на дебелината на свързаната зона. Наблюдава се и по-слабо изразена повърхностна пористост, в сравнение със стомана 45. Това от една страна може да се дължи на по-слабото пресищане с азот на повърхността и по-късното формиране на свързаната зона, поради наличието на силни нитридообразуватели в подложката. От друга страна, по-големите пори, които се наблюдават и топографски на повърхността, присъстват и в близост до границата свързана/дифузионна зона (*фиг. 4.2. д*), което доказва предположението, че това са оксиди, присъстващи на повърхността още преди насищането. Поради плътната си кристална решетка, те затрудняват обемната дифузия на елементите в дълбочина,

което е причината около тях да се наблюдава повишена азотна и въглеродна концентация. Когато външните условията позволят, около тези оксиди се формира и свързана зона.



а)[1]



б)

Фиг. 4.3. *Химичен и фазов състав на оксикарбонитрирано Армко желязо: а) разпределение на елементите в дълбочина на наситената зона; б) рентгенограми от повърхността на образеца, направени преди и след насищането.*

Особено важно е тук да се подчертае присъствието на „светла област“ на границата свързана/дифузионна зони и при трите марки легирани стомани. След проявяване с Оберхофер се вижда, че между повърхностната нитридна област и по-тъмно оцветената дифузионна зона, се намира значително по-светъл, неравномерен по дебелина подслой (*фиг. 4.2. в, г, е*). Най-отчетливо е неговото присъствие при стомана

[1]*За граница между свързаната и дифузионна зони е възприета стойност 1 тегл. % N, след която концентрация на елемента плавно намалява в дълбочина, а за край на зоната на вътрешно окисление е определена концентрация на кислорода 0,5 тегл.% за всички образци, след която съдържанието на O е незначително.*

40Х и 5ХНМ, където той представлява интегрална част от свързаната зона, докато при 40ХМ формира по-скоро светли ядра в свързаната и дифузионната зони. Присъствието на този подслой може да се асоциира с наличие на сложни нитриди и карбиди от цементитен тип около границата свързана/дифузионна зона.

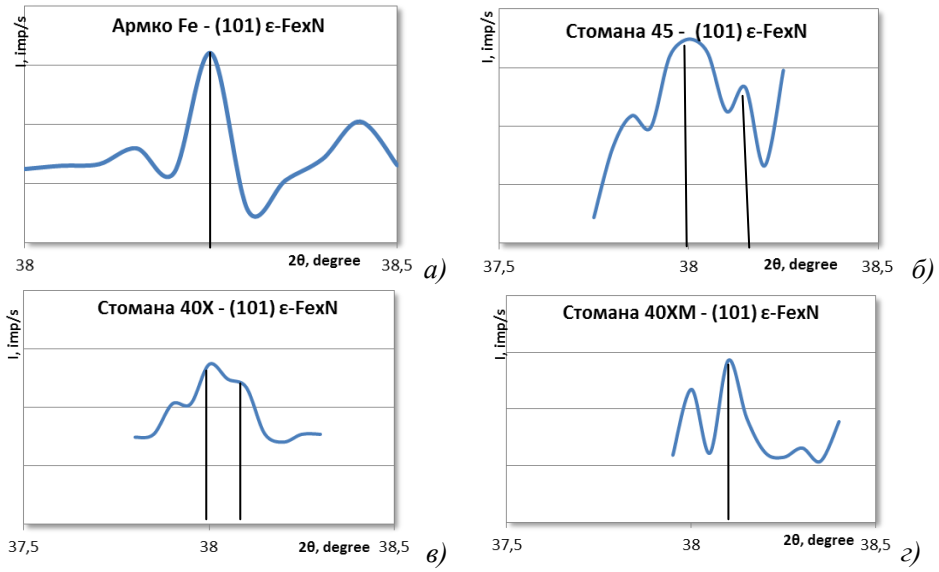
В свързаната зона елементите Fe, N и O следват ход на типично разпределение на метал и металоиди при насищане на първия с тях (*фиг. 4.3. а*). Липсата на концентрационни стъпала в разпределението на елементите между фазите от свързаната зона се обяснява с повърхностната грапавост преди насищането, неперпендикулярното проникване на атомите в дълбочина на субстрата и различията в дебелината на свързаната зона в различните участъци, което бе отбелязано горе, при направения микроструктурен анализ. Поради градиентно намаляващото съотношение на фазите ε/γ' в свързаната зона, натрупването на въглерода предимно в ε-фазата не е така силно осезаемо. В дълбочина на свързаната зона, където преобладава γ'-Fe_4N, въглеродната концентрация постепенно намалява. На практика, добавения CO_2 в газовата фаза дестабилизира γ'-нитрида за сметка на дялово увеличение на ε-фазата. Това ясно се вижда от рентгенограмата на Армко желязото (*фиг. 4.3. б*), в която преобладават ε-фазните пикове, но прозират и тези на γ'-нитрида, макар и с доста по-слаб интензитет. От рентгенограмата се регистрира наличието на нискотемпературни оксиди на повърхността на Армко желязото преди насищането от типа Fe_2O_3 (ромбоедрична кристална решетка), които нормално се формират на повърхността на метала в атмосферни условия. Този тип оксиди изграждат тънък слой на повърхността (20-50 nm) и лесно се редуцират при температура ~ 300°C.

Факт е, че кислород присъства в зоната на дълбочина над 2 μm, но пориста, вътрешно окислена област, почти не се открива микроструктурно. Следователно фазовото превръщане при охлаждане карбонитрид - оксид, нито освободеният N_2, не предизвикват активната поява на пори. Вероятно е обаче, тези промени да се компенсират чрез еластични и пластични деформации, настъпващи в ε-Fe_{2-3}(N,C). Тъй като пресищането на ε-карбонитрида с N не е високо (около 17 тегл.%), това позволява той да поеме допълнително освободения азот от превръщането, без елемента да се натрупа по границите, където да предизвика образуването на пори.

Дифракционните максимуми на ферита при всички образци показват известно изместване към по-малките ъгли, но най-силно изразено е то при Армко желязото и стомана 45, което потвърждава и най-силното пресищане на ферита с N в тези подложки. Разцепване на линията (101) на пика на ε-фазата се наблюдава при стомана 45 и 40Х (*фиг. 4.4. б, в*) като при въглеродната стомана този ефект е много по-силно изразен. Разцепването на пика е в посока към по-голям Брегови ъгъл, което означава, че отделящият се ε-карбонитрид съдържа по-малко количество N и C. При бавно охлаждане от процесната температура, преситената ε-карбонитридна фаза е твърде вероятно да отдели γ'-$Fe_4(N,C)_{1-x}$ (или α"-$Fe_{16}N_4$) фази, тъй като разтворимостта на елементите намалява с понижаване на температурата, особено в пограничната ε/γ' област на свързаната зона, където N-те и C-ни равновесни атомни концентрации са най-малки. Най-силно изместване към по-големите Брегови ъгли, но без разцепване на пика на ε-фазата се наблюдава при Армко желязото (*фиг. 4.14. б*), което означава, че в неговата решетка се съдържа по-ниско количество от насищащи елементи.

Най-високи напрежения за азотистия ферит са отчетени в стоманите 40ХМ и 5ХНМ, което може да е свързано не само с количеството на N в него, но и от наличието на полукохерентно свързани или некохерентни дисперсни специални нитриди/карбонитриди и от по-голямото уякчаване на ферита под действие на

присъстващите легиращи елементи там. Най-силни са микродеформациите в γ'-решетката при въглеродната стомана, което съответства и на по-силно повишения параметър на решетката. Тъй като една част от γ'-нитридите вероятно са отделени от ε-фазата, то присъствието на включен въглерод в решетката им е вероятно и като се има предвид малката му разтворимост в Fe_4N, това може да обясни отчетената висока стойност на микродеформациите.



Фиг. 4.4. *Участък от рентгенограмите на стоманите при линия (101) ε-Fe_{2-3}(N,C): а) Армко Fe; б) стомана 45; в) стомана 40Х; г) стомана 40ХМ;*

Табл. 4.2. *Изчисление на остатъчната микродеформация на решетките*[2].

Остатъчна деформация Δd/do	***Армко Fe***	***Стомана 45***	***Стомана 40Х***	***Стомана 40ХМ***	***Стомана 5ХНМ***
α-Fe	$0{,}6.10^{-3}$	$0{,}7.10^{-3}$	$0{,}8.\ 10^{-3}$	$0{,}94.\ 10^{-3}$	$0{,}9.\ 10^{-3}$
γ'- Fe_4N	$3{,}3.\ 10^{-3}$	$3{,}8.\ 10^{-3}$	$2{,}8.\ 10^{-3}$	$2{,}1.\ 10^{-3}$	$0{,}1.\ 10^{-3}$
ε-Fe_{2-3}(N,C)	$5{,}45.\ 10^{-3}$	$6.\ 10^{-3}$	$1.\ 10^{-3}$	$2{,}9.\ 10^{-3}$	$1{,}6.\ 10^{-3}$
$(Fe,Cr)_2N_{x-1}$	-	-	$0{,}75.\ 10^{-3}$	$1{,}1.\ 10^{-3}$	-
Cr_2N	-	-	$2{,}8.\ 10^{-3}$	$0{,}47.\ 10^{-3}$	$0{,}6.\ 10^{-3}$
CrN			-	-	$1{,}2.\ 10^{-3}$

По отношение на ε-Fe_{2-3}(N,C) деформациите са максимални отново при силно преситената повърхност на стомана 45 и Армко желязото, докато присъствието на легиращи елементи в стоманата намаляват напреженията във фазата чрез понижаване на концентрацията на насищащите елементи в нея. Високите стойностти на остатъчните елестични деформации в ε-карбонитрида при Армко желязото се дължи на липсата на пори на повърхността, които в известна степен да ги компенсират, а при стомана 45 - на пресищането на фазата с N. При легираните стомани трябва да се има предвид и малката дебелина на свързаната зона. За целия пролъчен обем от рентгеновите лъчи, свързната зона представлява минимална част, поради което промяната в количестото на N и C в дълбочина на зоната ще е незабележимо за този метод. Следователно и изменението в параметъра на решетките на фазите от свързаната зона ще е минимално. Изчислените микродеформации за хромовите нитриди имат най-високи стойности при стомана 40Х, а по-малки са те при марките 40ХМ и 5ХНМ.

[2]*Δd – усреднено разстояние между плоскостите (hkl) в целия пролъчен обем;* d_o *–междуплоскосно разстояние в идеален кристал.*

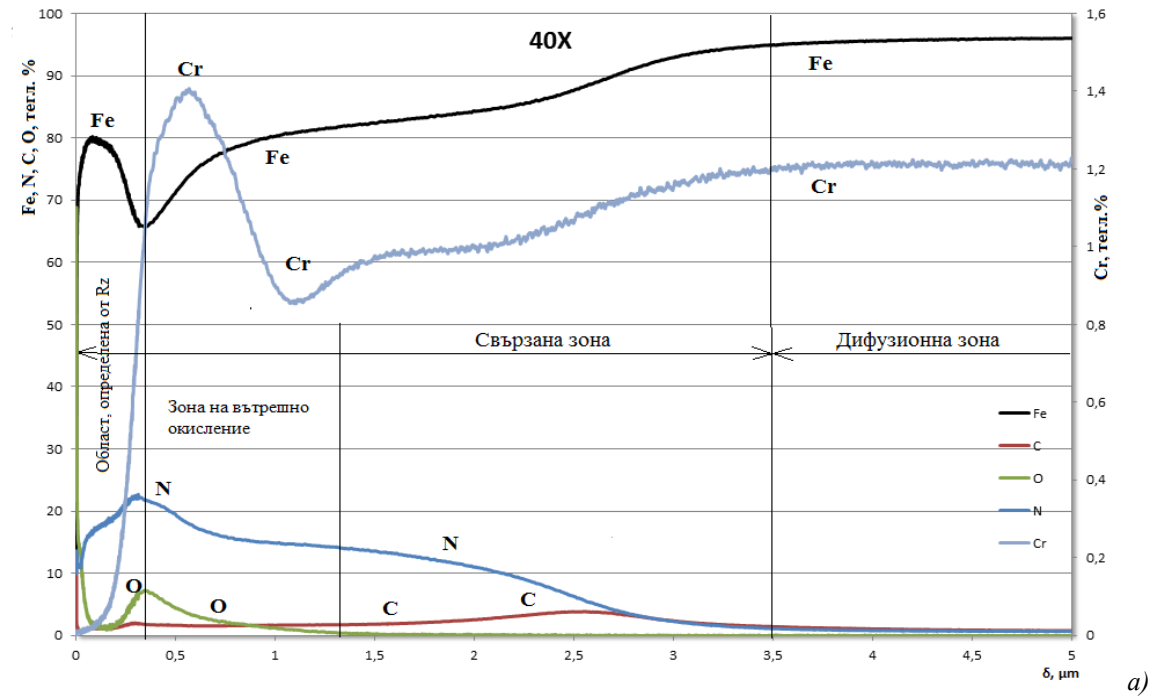
От направения микроструктурен, XRD и послойния химичен анализ може да се отбележи, че присъствието на Fe_3C при стомана 45 оказва благоприятно влияние за по-бързото зараждане на ε-карбонитрида в свързаната зона, а в по-късните етапи от насищането, композиционно-дълбочинния профил на зоната зависи от дефектността на структурата и развитието на граничната повърхност между фазите. В тази проба въглеродното натрупване не надвишава 1,42 тегл.%, което е по-малко от това при желязото. По положение то се намира по-близо до границата свързана/дифузионна зона, в сравнение с това при Армко желязото. Рентгеноструктурно определения фазов състав не се различава съществено от този на желязото. Следователно, логично обяснение за по-голямата дебелината на свързаната зона е ускореното нарастване, поради протичането на реакция (4.1), в която участие взема цементита от субстрата:

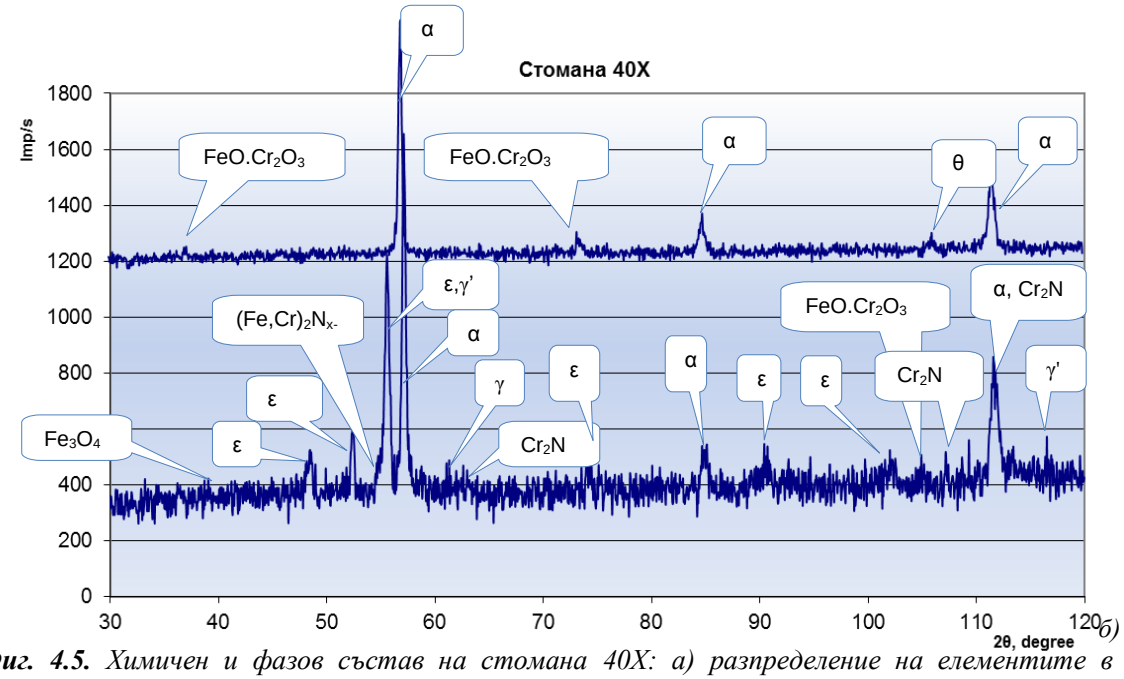
$$Fe_3C + NH_3 + CO_2 \leftrightarrow Fe_3N + 2CO + 3/2H_2 \qquad (4.1)$$

Ето защо зараждането на ε-фазата протича по-рано в сравнение с това при Армко желязото и времето на задържане при атмосферно налягане се оказва достатъчно $Fe_{2-3}(C,N)$ да се пресити с N (> 23,4 тегл.%) и той да рекомбинира и така да формира пори на повърхността. С развитие на пористостта се наблюдава локално намаляване на N концентрация, която вероятно се компенсира или с ускорено поемане на N от дисоциация на NH_3, или с обогатяване с C или O в зависимост от външните условия. Вероятно, по време на цикличното вакуумиране, недостигът на N и ниското налягане са също причина за нестабилност на нитридите, особено на ε-фазата. Така площта на дифузионите канали при тази стомана е най-голяма, което кореспондира и с голямата дебелината на свързаната зона.

За разлика от нормалното разпределение на елементите на повърхността на Армко желязото, при въглеродната и легираните стомани се наблюдава увеличено съдържание на желязо на повърхността, намалено азотно и повишено кислородно в областта, определена от повърхностната грапавост (*фиг. 4.5. а*) Тази зона е формирана по време на охлаждането, когато при дисоциацията си нитридите отделят N_2, освобождаващ се в средата, а кислородът, присъстващ в техническия азот, в който протича охлаждането след 400°C, окислява желязото от повърхността. Освободените атоми желязо се окисляват до Fe_3O_4, присъстващ на повърхността. Тези оксиди покриват чистите, каталитично-активни канали, които са напълно достъпни за кислорода при охлаждането. В дълбочина, обаче, азотната концентрация нараства до максималната си стойност в зоната, следвана от повишение в концентрациите на C и O. Това е „областта на вътрешно окисление“, където минимумът на желязото съответства на максимума в концентрацията на кислорода. Доказателство за присъствието на последния в зоната преди формирането на по-стабилните оксиди е, че максимумите на N и този на C в близост до края на областта, определена от R_z, предхождат този на O и минимума на Fe. Това означава, че при превръщането на карбонитридите в по-стабилните оксиди при охлаждане, освободеният азот в пористата зона рекомбинира в молекула, а в дълбочина - участва в изграждането на плътната свързана зона.

Температурата на отделянето на специалните нитриди зависи и от присъствието на други елементи в сплавта. Повишаването концентрацията на свободни ваканции на границата на нитридите с феритната матрица създава контролиран дифузионен поток на азота в твърдия разтвор, който осигурява образуването на нови микрообеми, обогатени с N. Имайки предвид, че дифузията на N в твърдия разтвор е реакционна и отделянето на дисперсни Cr_xN намалява свободната енергия на системата, би следвало скоростта на дифузия при достигане на някакво критично ниво, силно да намалее.

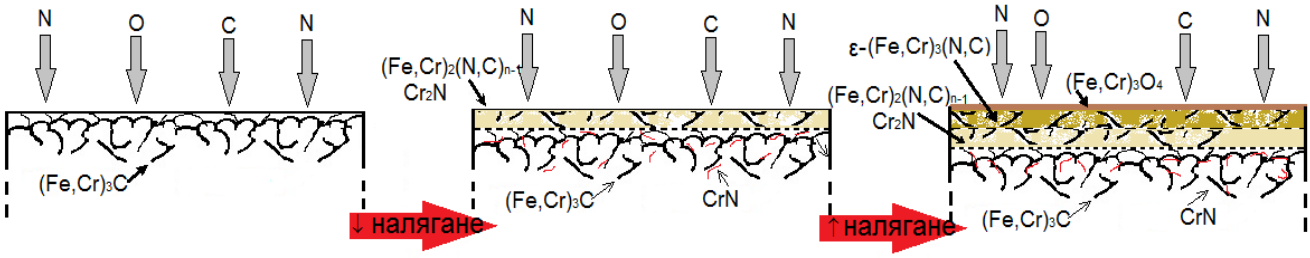




Фиг. 4.5. *Химичен и фазов състав на стомана 40Х: а) разпределение на елементите в дълбочина на наситената зона; б) рентгенограми от повърхността на образеца, направени преди и след насищането.*

При ниско налягане във вакумната камера за разлика от възпрепятстваното образуване на железните нитриди, формирането на Cr-нитриди не е повлияно. Концентрационният максимум при разпределението на Cr в свързаната и част от дифузионната зона, вероятно поради реакционно взаимодействие, вследствие от дифузията на N, е доказателство за възходящата му дифузия под влияние на високия азотен и кислороден потенциал на средата. В условията на понижено налягане хромовите атоми ще участват в образуването на междинна фаза от типа: $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$ с хексагонална решетка, през която продължава дифузия на Cr и N и която се явява прекурсор на ε-карбонитрида, докато при конвенционалното карбонитриране ε-фазата се явява прекурсор на комплексния карбонитрид. Рентгеноструктурно са установени освен пикове на $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$, но още и на фазата Cr_2N с хексагонална плътно опакована решетка. За разлика от Fe-нитриди, последната е термодинамично стабилна в

условия на понижено налягане. Изоморфността на решетка на Cr_2N с тази на ε-фазата, както и голямата стабилност на фазата при по-ниско налягане улеснява процеса на отделянето на този специален нитрид.



Фиг. 4.6. *Схема на формиране на свързаната и дифузионната зона при нисколегирани с Cr стомани.*

Присъствието на Cr_2N, а не на CrN, определен от равновесната диаграма според наличните концентрации на елементите, е свързано вероятно и с факта, че за разлика от конвенционалния процес на насищане, образуването на свързаната зона е забавено във времето, което позволява по-активен дифузионнен процес на Cr. Прекурсор при образуването на $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$ и Cr_2N се явява легираният цементит $(Fe,Cr)_3C$ в близост до повърхността, чиято фазова прекристализация под действие на дифузиращия N е улеснена. При заместване на въглеродните атоми с N, първите се натрупват по границите на нарастващите нитридни фази. Това е причината за въглеродното натрупване между свързаната и дифузионна зона. Увеличаването на налягането в камерата повишава термодинамичната устойчивост и на железните нитриди, но тъй като на повърхността присъстват компексни $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$ с хексагонална решетка, водещ процес ще е нарастването на ε-карбонитрид, за сметка на по-малкото присъствие на γ'-нитрид. Тогава скоростоопределяща ще е дифузията на Fe и Cr атоми през и от решетките на комплексен $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$ и Cr_2N, както и прекристализацията на фазите, водеща до образуване на ε-$(Fe,Cr)_{2-3}(N,C)$. Така формираната зона от специални нитриди и карбонитриди от една страна ще предопределя вида на нарастващата свързана зона, а от друга - ще възпрепятства нарастването на дифузионната зона, тъй като при тази подложка образуването на прекурсорни фази от свързаната зона предшества по време формирането им при Армко желязото и стомана 45, при които Cr в подложката липсва. По време на охлаждането, хромът участва във формирането на $(Fe,Cr)_3O_4$ в зоната на вътрешно окисление, докато охлаждането след 400°C в азотна среда формира на повърхността магнетит с минимално количество на съдържащ се Cr в него.

В близост до повърхността, свързаната зона при стомана 40ХМ не е силно преситена с N (< 25 тегл.%), поради повишеното присъствие на нитридообразуващи елементи в стоманата. Мо вероятно повишавайки междуатомната сила на свързване, забавя дифузията и коалесценцията на отделящите се Cr-нитриди, които запазват своята дисперсност. Може да се отбележи, че за разлика от стомана 40Х, където от хром-съдържащите фази преобладава Cr_2N, в тази проба количеството на $(Fe,Cr)_2N$ е повече, а въглеродното съдържание под повърхността - още по-силно увеличено. Като профил на разпределението на елементите от повърхността в дълбочина, GDOES анализа на инструменталната стомана много наподобява този при предходната - 40ХМ. Високото Ni съдържание кореспондира с максимума на кислородното съдържание при ОКН стомана 5ХНМ. Повишената Ni подвижност доказва наличието на високо количество ваканции в близост до повърхността, вследствие на отделянето на хромовите нитриди в

зоните. Струпването на легиращи елементи до повърхността на свързаната зона оказва влияние върху свойствата на най-слабо преситения с N ε-карбонитрид при тази проба.

Средните стойности за дълбочините на свързаните зони, получени на базата на различни методи на измерване са показани в *табл. 4.3.*

Табл. 4.3. *Дебелина на свързаната зона при ОКН проби, определена по различно методи*

Дебелина на свързаната зона: δ, [μm]	***Армко Fe***	***Стомана 45***	***Стомана 40Х***	***Стомана 40ХМ***	***Стомана 5ХНМ***
Микроструктурно	*12*	*15*	*3,5*	*3*	*3*
Чрез калотест	*13,8*	*14,94*	*3,5*	*2,92*	*2,96*
Чрез GDOES анализа	*10,5*	*16*	*3,5*	*2,5*	*3*
δ_{cp}	***12,1***	***15,3***	***3,5***	***2,8***	***2,99***

Минималните различията в стойностите, получени за дебелините на свързаните зони за всеки един образец могат да се дължат на няколко причини: 1) преобладаващата погранична дифузия и неравномерния характер на фазовото разпределение в зоните; 2) на изследване са подложени различни пробни тела, които вероятно са били разположени и на различни места в камерата, което може да окаже влияние върху дебелините на получените зони; 3) докато при микроструктурния анализ наблюденията се правят за по-голяма област от зоната, то при калотеста и GDOES анализа се получава информация само от определена малка част (наколко mm) от повърхността; 4) получените близки стойността са в границите на точността на използваните методи, както за стоманите, така и за желязото.

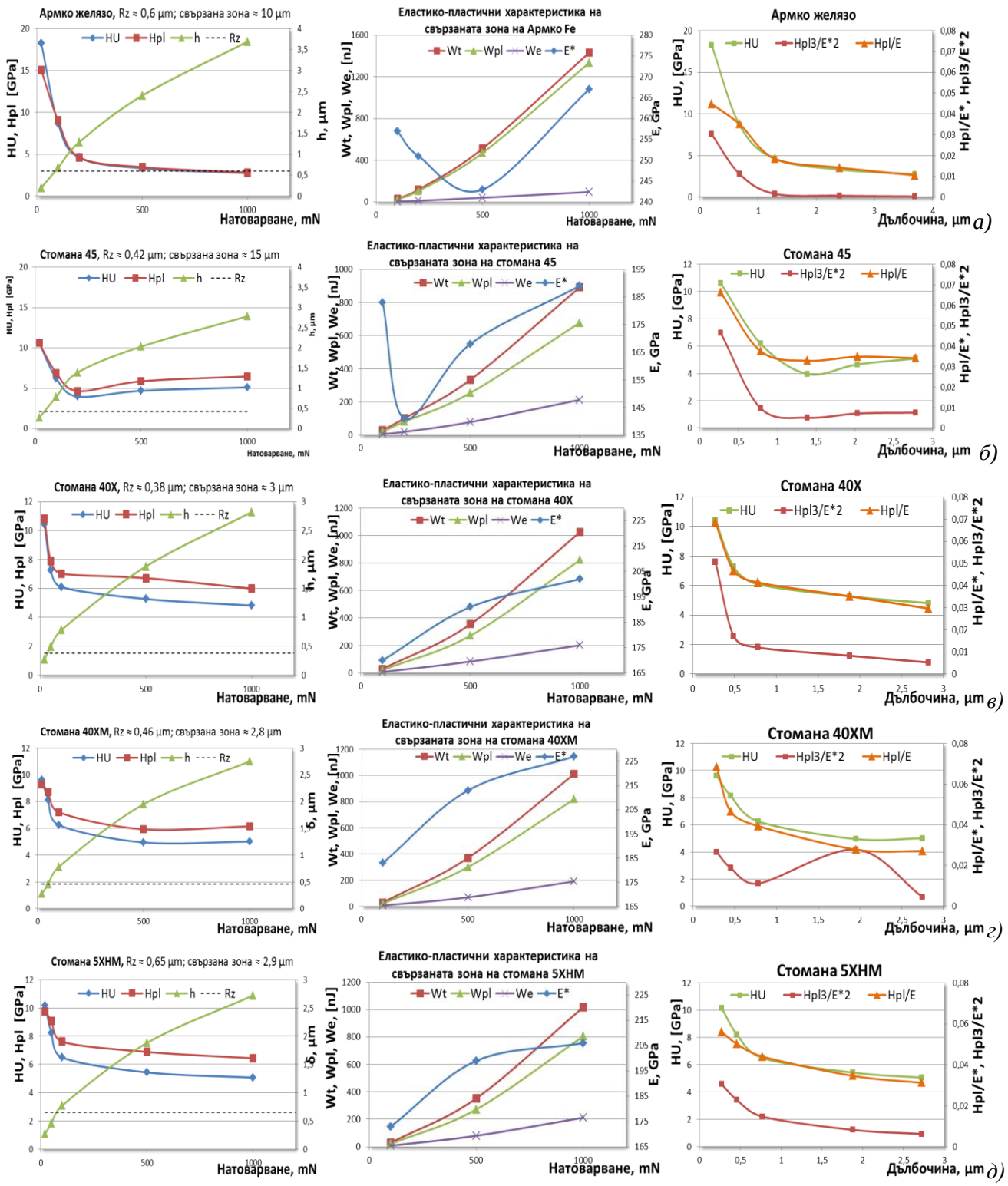
ГЛАВА V: Механични, адхезионни, трибологични и корозионно-защитни свойства на оксикарбонитридните зони

Освен конвенционалните статични и динамични методи за определяне твърдостта на материалите, отчитащи само пластичната деформация, настъпила при измерването, в дисертацията е използвано и нанотестерно изпитване, което позволява да се определи не само микротвърдост, но и други интегрални повърхностни характеристики, произлизащи от кривата P-h. В *табл. 5.1.* са посочени стойностите на твърдостта и приведения модул на еластичност, получени от изследването, направено с Нанотестера след като са съобразени основни изисквания за точност при измерването. Предсавени са и някои съотношения на H_{pl} и E*.

Поради високите напрежения в повърхностно разположената ε-фаза на Армко желязото, стойностите на HU там (> 18 GPa) значително надвишават тези, при въглеродната стомана (> 10 GPa), при която те са релаксирани чрез образуване на пори в зоната. Тенденцията в изменението на твърдостта на стоманите е, че с увеличаване на степентта на легираност с Cr, Cr-Mo и Ni-Cr-Mo, твърдостта на свързаната зона след вакуумно ОКН нараства.

Табл. 5.1. *Механични характеристики на свързаната зона според данните, получени от нанотестерното изследване.*

Образец	***δ на зоната***	***P [mN]***	***HU [GPa]***	H_{pl} ***[GPa]***	***E* [GPa]***	H_{pl}/E^*	H_{pl}^3/E^{*2}
Армко Fe	*12,1*	*200*	*4,606*	*4,637*	*251*	*0,0185*	*0,0016*
Стомана 45	*15,3*	*200*	*3,956*	*4,634*	*141*	*0,0329*	*0,005*
Стомана 40Х	*3,5*	*50*	*7,253*	*7,876*	*169*	*0,0466*	*0,017*
Стомана 40ХМ	*2,8*	*50*	*8,124*	*8,726*	*188*	*0,0464*	*0,0188*
Стомана 5ХНМ	*3*	*50*	*8,219*	*9,08*	*181*	*0,05*	*0,0229*



Фиг. 5.1. *Сравнение на твърдостта (HU и H_{pl}) и дълбочината на проникване на индентора (h) при различни натоварвания; еластично-пластично поведение; устойчивостта спрямо пластична деформация -H_{pl}^3/E^{*2} и износоустойчивостта - H_{pl}/E^* в дълбочина на свързаните зони на пробните тела: а) Армко желязо; б) стомана 45; в) стомана 40Х; г) стомана 40ХМ; д) стомана 5ХНМ.*

За разлика от сходното поведение в разпределението на енергиите за пластична и еластична деформация (*фиг. 5.1. в, г, д*), по отношение на E* при легираните стомани тенденцията в дълбочина на бялата зона е еднотипна, но стойностите са различни, особено при 40ХМ. При всички ОКН образци намаляването на отношението H_{pl}/E^* в дълбочина на зоната е свързано с увеличаване на адхезивната износоусойчивост при триене, докато по-високата му стойност на повърхността ще е свързана с по-добро

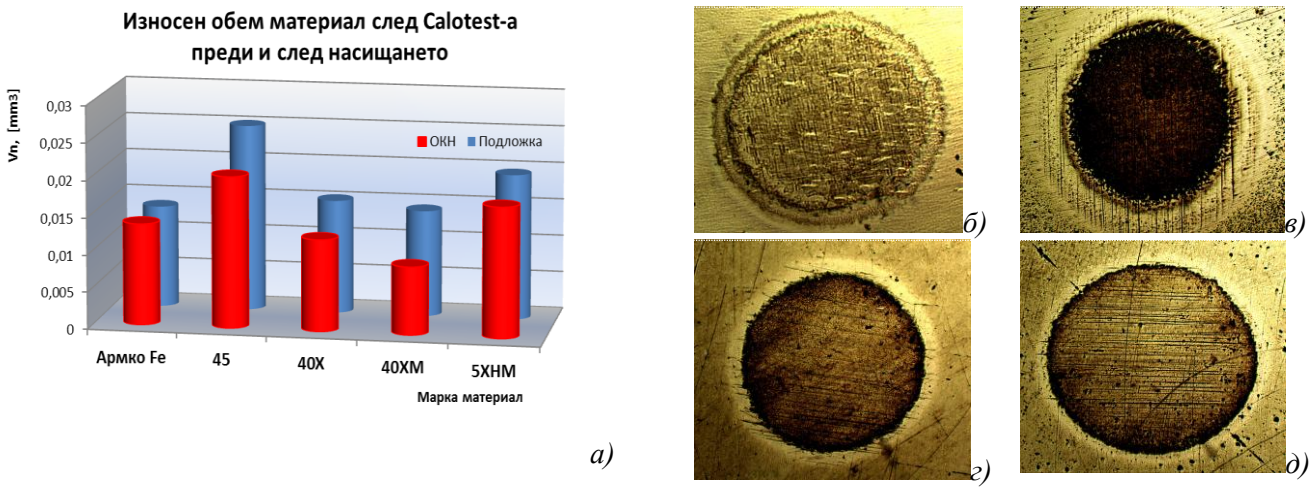
еластично съпротивление при плъзгане. Ходът на H_{pl}^3/E^{*2} отношението, характеризиращо по-висока устойчивостта срещу пластична деформация при контактно натоварване при по-висока стойност, при всички стомани и желязото, с изключение на 40ХМ, е намаляващ в дълбочина на свързаната зона.

При стомана 40ХМ единствено се наблюдава флуктуиращото поведение на H_{pl}^3/E^{*2}-отношението. То показва увеличена устойчивост на пластична деформация в близост до повърхността (свързано с присъствието на оксиди там) и на разстояние около 2 μm в дълбочина на свързаната зона. След това то намалява по посока към дифузионната зона. Увеличението на H_{pl}^3/E^{*2} съотношението на границите на двете зони по положение отговаря на подлежащата мултифазна област от ε-, комплексни нитриди и цементитен тип карбиди в свързаната зона при ОКН стомана 40ХМ.

Тук е необходимо да се отбележи, че разгледаните съотношения представят предполагаемо износоустойчиво поведение на свързаната зона, установено в условия на статично натоварване.

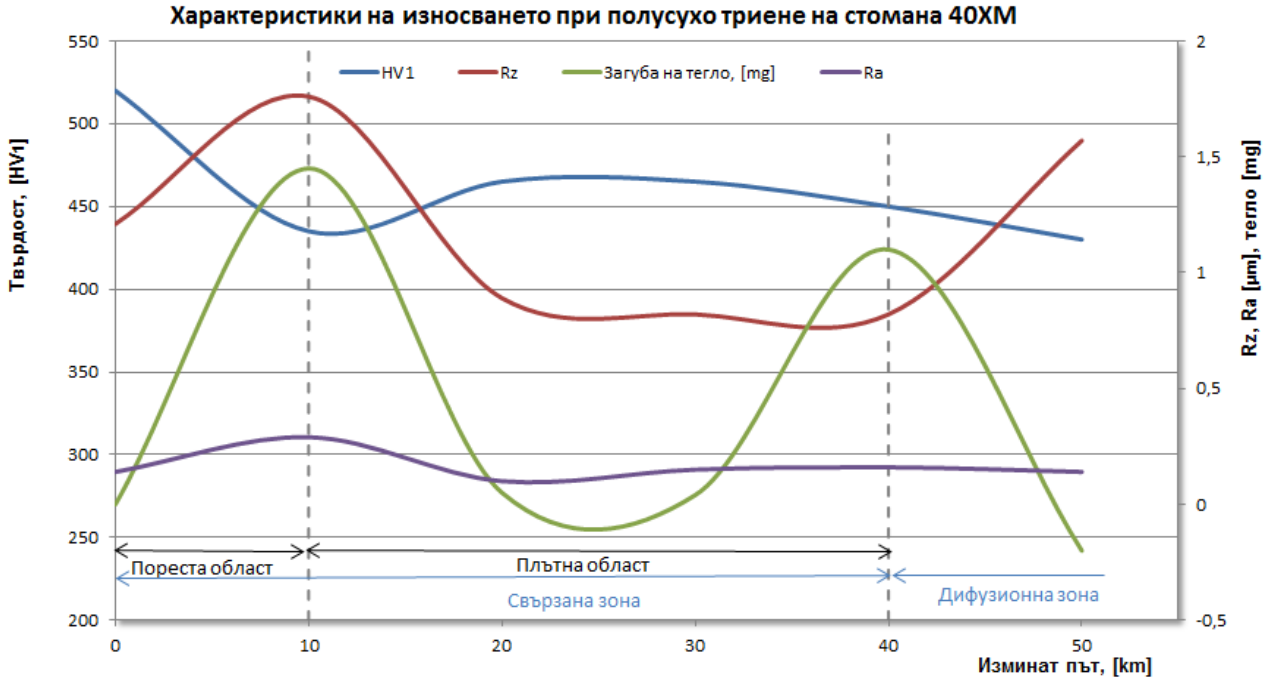
Адхезионното качество според Rockwell C теста на пробните тела отговаря на HF1, само на стомана 5ХНМ - на HF2 по DIN CEN/TS 1071-8 стандарта. От направения тест може да се обобщи, че резултатът, освен от дебелината на свързаната зона, фазовия й състав и разпределението на твърдостта между двете зони, се повлиява още от разпределението на напреженията в свързаната зона и тези на границата с дифузионната. Получените резултати от Rockwell-C impact теста са потвърдени от тези на Scratch теста при различен начин на въздействие върху уякчените зони. Градиентът на намаляване на концентрацията на N не позволява да се наблюдава рязка граница между различните области, както и да се определят граничните сили (на кохезия и адхезия), т.е. не могат да се оценят количествено. Освен това, фронтът на дифузия между двете зони е неравномерен (както се установи от микроструктурите), което допълнително подобрява адхезията между зоните, така че за загуба на адхезия не може да се говори. Така че тестът е проведен по-скоро за оценка на кохезията в свързаната зона и за качествена оценка на поведението на наситените образци в конкретните условия. За поведението на оксикарбонитрираните системи като цяло след провеждане на “кратковременния трибологичен тест” може да се отбележи, че не се установява загуба на кохезия между зоните или признаци на крехко разрушаване, тъй като липсват откъртвания по страничните повърхности на следата.

Най-малка е скоростта на абразивното износване (Калотест) *(фиг. 5.2.)* на провърхността при ОКН стомана 40ХМ, следвана от 40Х, а най висока е при стомана 45 и 5ХНМ. Съпоставяйки скоростите на износване на ОКН повърхности спрямо необработените такива, то водещо място отново заема ОКН стомана 40ХМ, следвана от ОКН-те образци от 40Х и 45. От получените графични зависимости за обема износен материал може да се обобщи, че от първостепенно значение за абразивната износоустойчивост на наситената повърхност са плътността, жилавостта и твърдостта на свързаните зони. По-слабо влияние върху скоростта на износване оказва на дебелина на тези зони. Вероятно за по-доброто износоустойчиво поведение на стомана 40ХМ след ОКН спомага и по-хомогенното разпределение на карбонитридните и карбидни фази между свързаната и дифузионна зони. Не трябва да се пренебрегва и влиянието на повърхностната грапавост, която след ОКН е слабо повишена, което също влошава износоустойчивото поведение, както и, че при наличие на по-мек субстрат (като е при необработените проби), абразивните диамантени частци се внедряват и материалът се уячкчава, а скоростта на износване намалява.



Фиг. 5.2. *Резултати от проведения калотест: а) хистограми на обема износен материал след 10-минутен Calotest; б) Микроструктура на отпечатъка и зоната около него, получени след проведен Calotest на ОКН проби, наблюдавана след полиране и прояване с нитал: б) Армко желязо; в) стомана 45; г) стомана 40Х; д)стомана 40ХМ;*

Тестът на полусухото триене комбинира постоянно нормално и знакопрпоменливо тангенциално натоварване в работна (маслена) среда. Получените резултати от промяната на твърдостта, грапавостта и загубата на маса в зависимост от изминатото разстояние са посочени на *фиг. 5.3*. Повърхностната грапавост е важен параметър не само за доброто плъзгане и сцепление на материала, но и за смазването при полусухо триене, както и за минималното прегряване при насрещните движения на детайлите.

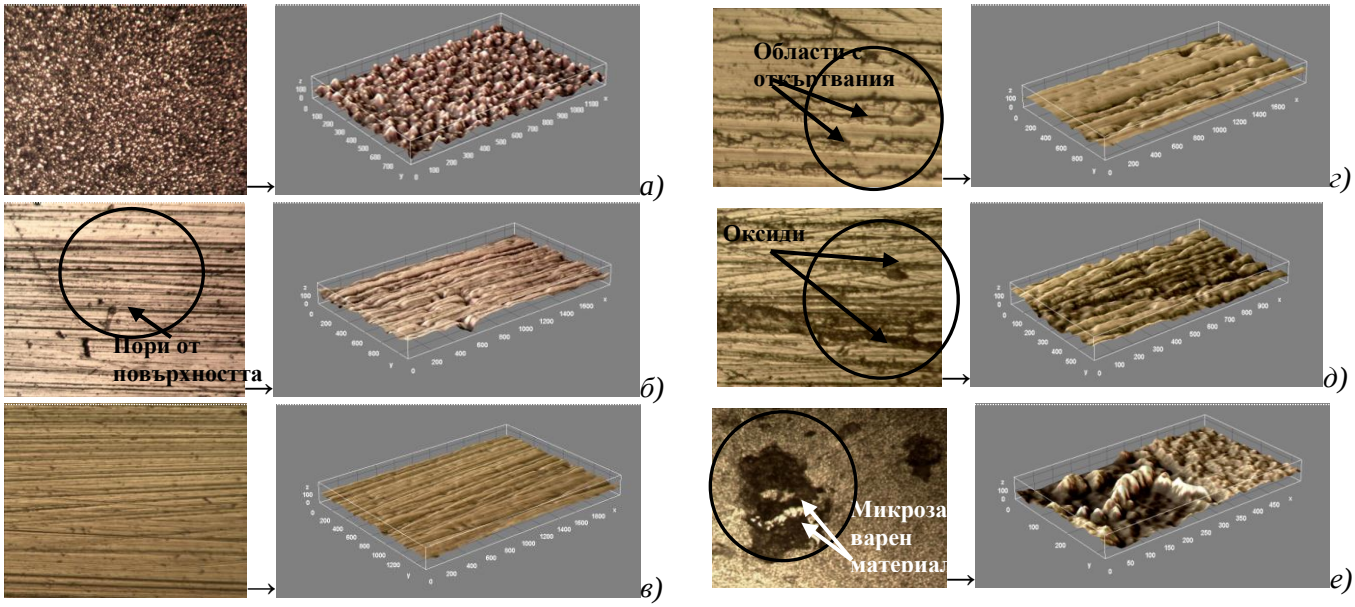


Фиг. 5.3. *Изменение на твърдостта (HV_1), средно аритметичната грапавост - R_a, [μm], максималните значения на грапавостта – R_z, [μm] и загубата на тегло [mg] като функция от изминатото разстоянието при полусухо триене.*

Повърхността след насищане (*фиг. 5.4. а*) изглежда сива до черна и неравна, тъй като е окислена и пориста. За разлика от незначителните промени, настъпващи в стойностите R_a, R_z отначало се повишава, което е свързано с откриването на закритите части от порестостта (*фиг. 5.4. б*) и сработването на повърхностите. Показаната на *фиг.*

5.4. б, в картина е типична за практически неувредена повърхност, в която са видими успоредните следи от триенето. След 10 км път на триене масата съществено намалява, тъй като се износва повърхностната зона, която е пориста и съдържа крехки оксиди. Твърдостта също намалява, поради „изтъняването" на свързаната зона, но след това (между 20 до около 40 км) тя се повишава, поради нарастващите напрежения в зоната. Стотиците цикли предизвикват уякчаване чрез пластична деформация и повишаване на повърхностна плътност. При това, грапавостта и тегловните загуби в тази област са минимални. Тогава след пористата област, свързаната зона показва най-добри показатели на износоустойчиво поведение в конкретните тестови условия.

Видът на получените следи от износване, показани на *фиг. 5.4. г,* подсказват наличието на микрометрични откършени частици (малки части от откъртен материал), които остават в контактната област и действат като абразиви. Това е причината за последващата увеличената повърхностна грапавост. Въпреки това, наблюдаваното износване на свързаната зона може да се опише като „меко", поради малките тегловни загуби и ниската грапавост. Високата атомна плътност в ε-фазата и ковалентно-металната връзката, увеличеният параметър на решетката и малките ъгли в нея намаляват задирането към контра тялото. Получените при този тест резултати отговарят на предсказаното поведение от характеристиките, изведени от микротвърдостта. Разрушаването на свързаната зона продължава с раздробяване и на околностите на откъртените области, свързано с повишени тегловни загуби. Наблюдават се и окислени части (*фиг. 5.4. д)*, основно локализирани по границите между силно износената и по-слабо засегнатите области. Оксидите екранират повърхността от действието на смазката. Следователно при това износване протичат два конкуриращи се процеса: окисление и загуба на материал. Окислението поддържа или заместването на N атоми с O-ни, или възходящата дифузия на метални йони, взаимодействащи с въздуха.



Фиг. 5.4. *Истинска (ляво) и моделна (дясно) топография на износващите се повърхности: а) преди теста; б) след 10 км пробег; в, г) след 20 км пробег; д, е) след 50 км пробег.*

Върху изтритите повърхности се откриват и микрозаварени частици *(фиг. 5.4. е).* Това е и причината за макар и минималното тегловно увеличение след 50 км пробег. Лошото износоустойчиво поведение на дифузионната зона не е изненадващо, като се има предвид разликата в еластико-пластичните свойства на двете зони. Реализираните

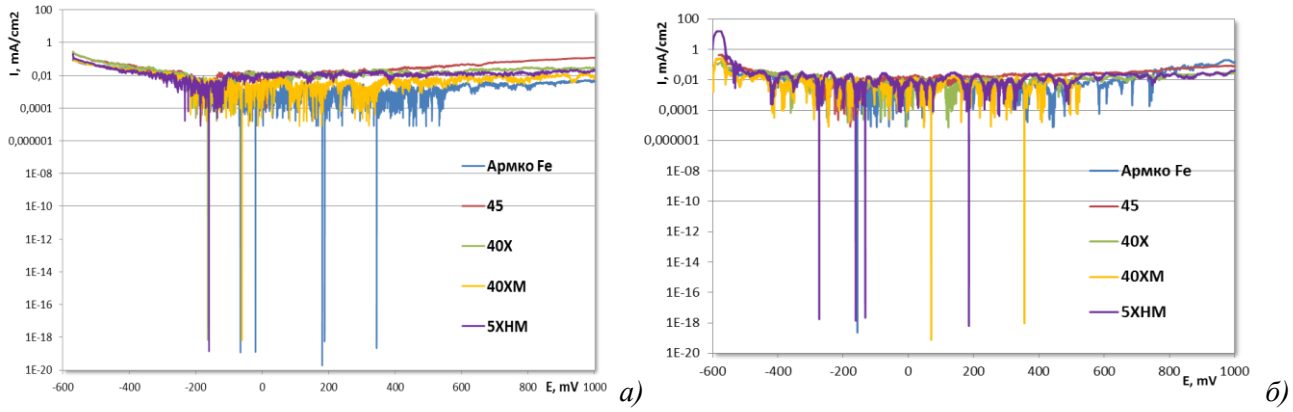
напрежения от несъответсвието на кристалните решетки на фазите в тези зони определя и материалния трансфер между повърхностите.

Относно електро-химичното поведение в слабо агресивните среди (0,1M Na_2SO_4 и 3% NaCl) за разлика от подложките, при ОКН образците се наблюдава промяна на потенциала в посока към положителните стойности, което е свързано с дифузионни ограничения на анодния процес, поради наличието на плътна свързана зона и липсата на дълбоки пори в нея. Това е характерно и често се наблюдава при покрития с голяма дебелина. При всички потенциали на поляризация, стойностите на анодния ток има два и повече порядъка по-ниски стойности на тока на корозия в сравнение със съответните подложки. Това означава, че ОКН повърхности показват скорост на разтваряне в порядъци по-малка от тази на подложките, поради забавена катодна и анодна реакция. Добрата защитна способност на свързаната зона след вакуумно ОКН можем да свържем и с термодинамичната уравновесеност на системите, получена при бавното охлаждане, както и с хомогенно-оксидираната повърхност по време на вакуумното ОКН, тъй като липсват участъците, които не са покрити с оксиди, а те играят роля на аноди и ускоряват електрохимичната реакция.

По аналогия с високолегираните стомани, за устойчивостта срещу питингова корозия се използва PREN еквивалент (PREN - Pitting resisting equivalent number) като:

$$PREN = \%Cr + 3{,}3.\%Mo + K.\%N \qquad (5.4)$$

Стойността на коефициента *K* зависи от вида на изпозвания материал. Колкото по-високо е значението на PREN, толкова по-висока е устойчивостта на корозия. За дуплексни стомани стойността на PREN е 40 (като K = 20). Като се има предвид тежестта на последния член в уравнение 5.4, може да се заключи че увеличеното количество на N на повърхността не само говори за пивишена устойчивост срещу питингова корозия, но и косвено свидетелства за намалена чувствителност към корозия под напрежения и процепна корозия.

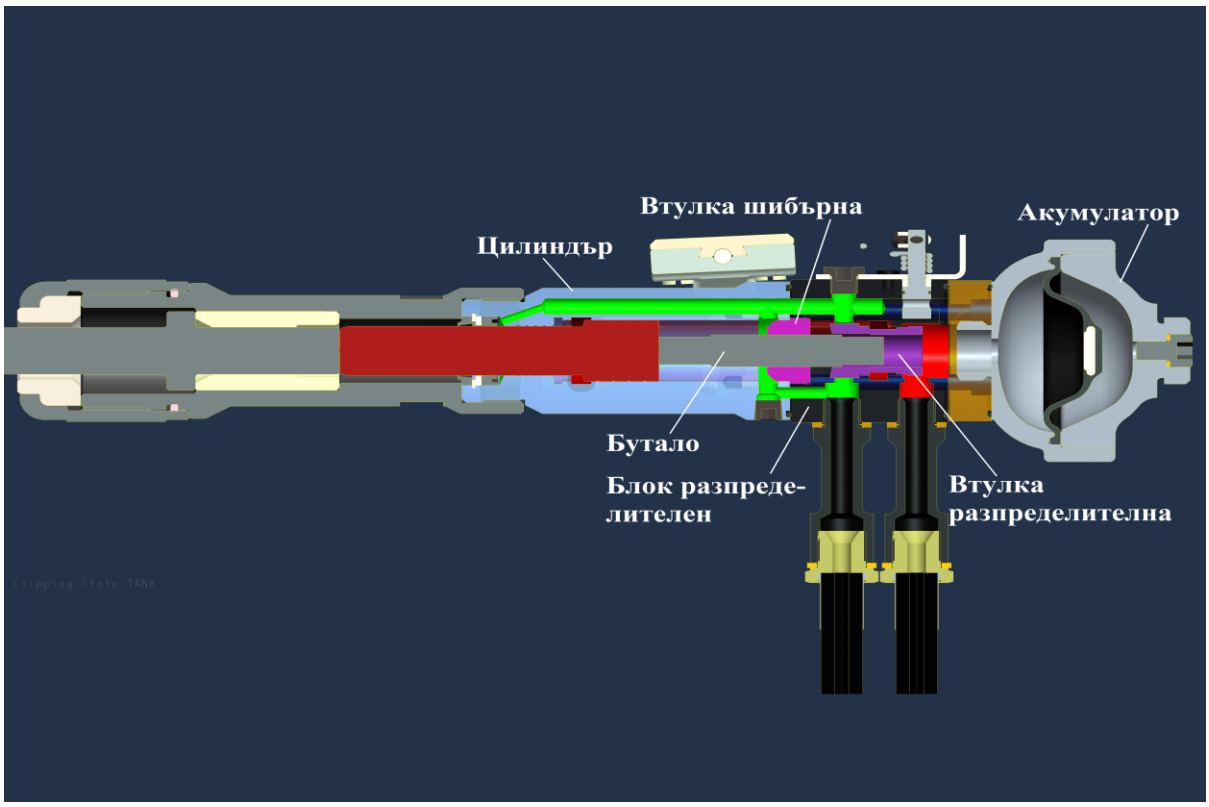


Фиг. 5.5. *Съпоставяне на потенциодинамичните криви на анодна поляризация на пробните тела след насищане в: а) 0,1M Na_2SO_4; б) 3% NaCl.*

Защитната способност на свързаната зона на образците в кисела среда е значително по-слаба, тъй като отделените амониеви катиони по реакцията:

$$N + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NH_4^+ \qquad (5.2)$$

ще са крайно недостатъчни за повишаване на pH-стойността, а акивното протичане на тази реакция (поради високата концентрация на водородни катиони), ще предизвика активно разтваряване на повърхностната зона. Това е причината ОКН образци да не могат да се пасивират. Контактното петно на пробите с електролита е силно корозирало като са налице белези от протекла питингова корозия.



Фиг. 5.6. *Надлъжно сечение и мястото на елементите на хидравличния чук, от които ОКН детайли са: цилиндър, втулка шибърна, втулка разпределителна и разпределителен блок.*

Проведеният тест за дълготрайност на работата на прототипното изделие *(фиг. 5.6.)* - хидравличен чук в Шведската промишлена лаборатория „Kalmar“ завърши с положителен резултат. След подробен макро- и миноструктурен анализ на работилите повърхности на най-натоварения възел от изделието (разпределителната втулка), поражения не се установиха.

ГЛАВА VI: Общи изводи и констатации, приноси и предложения за бъдещата работа

От направените теоретични и експериментални изследвания в дисертационния труд, могат да се формулират следните по-важни констатации и изводи:

1. От предложените две схеми на вакуумно ОКН - периодична и непрекъсната, първата е предпочитана в условията на единично и дребносерийно производство. Затова тя е избрана като предмет на теоретичния анализ и е използвана в експерименталното изследване.

2. Обяснени са причините за получаваните недостоверни резултати отнасно вид, твърдост, микроструктура и дебелина на наситените зони при използването на азотен потенциал като основен показател за насищащата способност на среда от NH_3 и CO_2. Показано е, че между парциалното кислородно налягане и азотния и въглероден потенциал на атмосферата съществува пряка връзка, която лесно може да се остойности и използва при ОКН.

3. Изказана е хипотезата за участието на кислорода в свързаната зона, базираща се на реакционно-дифузионна теория, с която се разкрива и доказва каталитичния ефект на последния при нарастване на свързаната зона в атмосфера с повишен кислороден потенциал. Разгледана е кинетиката на взаимодействие с нитридите и механизма на

възникването на оксидите при охлаждане, както и причините за възникването на пори на повърхността.

4. Намерени и използвани са факти и доказателства за по-високата ефективност (по-висока степен на дисоциация) на използване на газовата атмосфера в условия на слабо динамичен вакуум. Анализирано е по-пълното използване на газовата фаза при цикличното й изпомпване и натичането на нова в камерата.

5. Разгледано е влиянието на пониженото налягане върху термодинамиката на процесите в газовата фаза, адсорбцията и кинетиката на образуване на нитридните фази. Обосновани са различията във формирането на железни и специални нитриди при понижено и атмосферно налягане.

6. Описано е влиянието на повишаването на налягането във вакуумната камера до атмосферно в последните часове от насищането върху скоростта на нарастване на свързаната зона във връзка с промяната на термодинамичната устойчивост на желязните нитриди.

7. След предварително механично полиране на ОКН повърхност, количеството на тънкия (нанометров) оксиден слой от Fe_3O_4 намалява. Установено е, че повърхностната грапавост след насищане незначително се променя спрямо необработената такава, което е предимство пред други конвенционални методи на карбонитриране.

8. Пограничната дифузия е водеща при формирането на фазите от свързаната зона, което има отношение към адхезия на нитридната зона към дифузионната. Нитридни игли в дифузионната зона на образците не променят чувствително размера си в дълбочина на дифузионната зона, а се удължават по посока на дифузионния фронт и се омрежват.

9. При ОКН във вакуум Армко желязо, дифузията на кислород надхвърля дълбочина 2 μm, докато тази на въглерода протича основно в свързаната зона и областта непосредствено под нея. Въглеродно натрупване до повърхността на дифузионната зона при вакуумното ОКН на стоманите е причината за преобладаващия дял на ε-фазата в свързаната зона.

10. Установено е, че при вакуумно ОКН на средновъглеродната стомана е необходимо по-малко време, количество N и C от газовата фаза за формиране на ε-карбонитрид, поради ускореното образуване на последния.

11. Формирането на пори при ОКН стомана 45 по време на вакуумния процес би могло да се обясни с ранното образуване на нитридните фази от свързаната зона и не е свързана с обемните изменения и фазовите превръщания при охлаждане.

12. Разликата в артитектурата на междинния по-светъл слой от специални нитриди, карбонитриди и сложни карбиди от цементитен вид, разположени на границата между двете зони при ОКН легирани стомани, има отношение към свойствата на повърхността.

13. При легираните стомани е налице значително намаляване на средната дебелина на свързаната зона спрямо установената при желязото и стомана 45, получени при един и същ режим на насищане. Наблюдава се и по-слабо изразена повърхностна пористост, в сравнение с наблюдаваната при в стомана 45.

14. Най-силно е пресищането с N (и C) на ферита при Армко желязото, а най–слабо - при стоманите 40ХМ и 5ХНМ, при което се отделят фини нитриди от α-матрицата. При 45 и 40Х от ε-фазата се наблюдава отделяне на друг ε-карбонитрид, който съдържа по-малко количество N и C - вероятно γ'-$Fe_4(N,C)_{1-x}$ или α''-$Fe_{16}N_4$ фазен.

15. Доказано е присъствието на кислород на повърхността на свързаната зона преди формирането на по-стабилните метални оксиди при охлаждане посредством разпределението на химичните елементи в зоната.

16. Ниското налягане във вакумната камера не повлиява формирането на Cr-нитриди, което променя последователността на възникване и фазовия състав на свързаната зона при легираните стомани.

17. Установено е, че при стомана 40ХМ освен $(Fe,Cr)_2N$ и Cr_2N хексагонални фази, присъстват и карбиди от цементитен тип под повърхността на свързаната зона;

18. Открито и доказано е, че кислородът, разтворен в зоната на вътрешно окисление, благоприятно задържа Cr в близост до повърхността и увеличава концентрацията му там, като по време на охлаждането хромът участва във формирането на металния оксид $(Fe,Cr)_3O_4$.

19. Показано е, че липсата на пори при Армко желязото след вакуумно ОКН и присъствието на оксиди на повърхността водят до съществено повишаване на напреженията и увеличаване на твърдостта спрямо цитирани и приети стойности за азотирано или карбонитрирано желязо.

20. Установено е, че на близки разстояния от повърхността, съответстващи на зоните на вътрешно окисление при желязото и стоманите, приведеният модул на еластичност, силно намалява стойността си. Твърдостта на нитридния слой и стойността на E* не кореспондират пряко с остатъчните макронапрежения в свързаната зона.

21. Получени са потвърдителни данни, че с увеличаване на степентта на легираност с Cr, Cr и Mo и Ni, Cr и Mo, твърдостта на свързаната зона след вакуумно ОКН нараства, а дебелината на нитридната зона намалява.

22. При стомана 40ХМ нарастването на стойността на параметъра E* под повърхността е свързано с присъствието на по-еластичните $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$ и Cr_2N хексагонални фази, които не формират равномерен слой, с еластичния отговор на субстрата и с pile-up ефекта в контактната област около индентора при наличие на по-твърд подлежащ слой.

23. Доказано е, че при почти всички стоманени подложки влиянието на свързаната зона върху свойствата се ограничава до 0,5-0,7 μm от повърхността, а на по-големи дълбочини свойствата се регламентират едновременно от двете зони.

24. С нанотестерното изследване е показано, че в дълбочина на свързаната зоната се увеличава адхезивната устойчивост при триене, докато повърхността се характеризира с по-добро еластично съпротивление при плъзгане. При всички стомани и желязото, с изключение на 40ХМ, устойчивост на пластична деформация намалява в дълбочина на свързаната зона. При 40ХМ освен до повърхността, устойчивостта на пластична деформация е увеличена и на границата между двете зони.

25. При стоманите, общата дълбочина на дифузионната зона варира между 300-400 μm, докато при Армко желязото тя надхвърля 650 μm. Най-висока твърдост в близост до границата на зоните се установява при 5ХНМ и 40ХМ, следвани от 40Х и 45.

26. ОКН във вакуум желязо-въглеродни сплави не показват загуба на кохезия или признаци на крехко разрушаване, типично за карбонитрирани стомани по други методи и редица вакуумни покрития. По-съществени микропукнатини и откъртвания след Роквел С теста се наблюдават само при 5ХНМ.

27. Най-малка скорост на износване на провърхността при абразивно триене е получена за ОКН стомана 40ХМ, следвана от 40Х, а най-висока е при стомана 45 и 5ХНМ. От първостепенно значение за абразивната износоустойчивост на наситената повърхност

са плътността, жилавостта, твърдостта и архитектурата на свързаните зони, докато по-слабо влияят дебелината и повърхностната грапавост.

28. Резултатите от направените изследвания посочват износоустойчивото поведение на ОКН стомана 40ХМ като най-добро.

29. При полусухо триене на ОКН стомана 40ХМ, след първите 10 км, грапавостта нараства, а тегловните загуби са най-големи. В продължение на около 30 км грапавостта и тегловните загуби, както и разякчаването в свързаната зона са минимални. Този факт кореспондира с много добро износоустойчиво поведение. Твърдият карбонитриден слой може да предпази повърхността от високи деформации и дълбоко износване.

30. С увеличаване на изминатия път, се наблюдава микропитингово износване от настъпилата повърхностна умора в условия на влошено смазване и оксидативно износване. Установено е и присъствието на микрозаварени частици, увеличаващи фрикционния коефициент и теглото на пробите след 50 км изминат път.

31. Хомогенно оксидираната повърхност по време на вакуумния процес и достигната термодинамичната уравновесеност, получена при бавното охлаждане, осигуряват много добра защита от корозия на ОКН образци в слабо агресивни среди. При ниското pH на средата, повърхността не се пасивира и се разтваря в електролита, вследствие от протекла питингова корозия.

32. Вакуумното ОКН променя минимално външните и вътрешни размери на цилиндрични детайли от стомана 40ХМ. Най-големите изменения в диаметрите варират между 0,022 до 0,025 mm.

33. Проведеният тест за дълготрайност на детайли от прототипно изделие – хидравличен чук, изработени от стомана 40ХМ, преминали ОКН във вакуум, чийто елементи са подложени на 110-часова активна работа в индустриални условия, бе успешен. Това показва функционалната годност на уякчаването по тази технология на изделия от хидропробивната техника.

ОСНОВНИ НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

В настоящия дисертационен труд са намерени, систематизирани, разгледани и обобщени някои дискусионни научни и технологични въпроси относно: участието на кислорода при насищане на желязо и някои широко използвани марки стомани в среда от NH_3 и CO_2; доказано е благоприятното влияние на пониженото налягане в процеса на ОКН и състава и структурата на свързаната и дифузионната зони; натрупани са нови експериментални данни и факти относно състава, строежа и свойствата на наситените по този метод повърхности; разгледани са възможностите за тяхното използване в различни работни условия. В процеса на решаване на теоретичните и експериментални задачи са получени и доказани:

- теоретични анализи, от които са направени изводи с научно значение относно теорията на процесите на карбонитриране и ОКН;
- изказана е хипотеза за каталитичното влияние на кислорода в процеса на нарастване на свързаната зона;
- получени са нови факти, относно състава, структуртурата и свойствата на вакуумно ОКН зони, формирани по периодична технологична схема на насищане;
- получени са потвърдителни факти с научно и приложно значение за особености в състава и някои свойства, общи с тези, получени по конвенционални методи на ХТО;
- обобщени са изводи и препоръки с важно приложно значение за вакуумния процес на ОКН, които са в сила за средновъглеродни и нисколегирани стомани.

А. Научни приноси:

- Изказана е хипотезата за участието на кислорода в свързаната зона, базираща се на реакционно-дифузионна теория, с която се доказва каталитичния ефект на последния при нарастване на свързаната зона в атмосфера с повишен кислороден потенциал. Обяснена е кинетиката на взаимодействие с нитридите и механизма на възникването на оксидите при охлаждане при понижено и друго налягане, както и причините за възникването на пори на повърхността в свързаната зона.
- Обоснован е кинетичен модел относно механизма и последователността на формиране на Cr-нитридните фази в условия на понижено и на атмосферно налягане при ОКН на нисколегираните с Cr стомани.
- Доказано е, че в присъствие на цементит в субстрата и при липса на нитродообразуващи легиращи елементи, се ускорява образуването на ε-Fe_{2-3}(N,C) фазата, което е причината за „престаряването“ й във времето при повишаване на налягането в камерата до атмосферно, тъй като тя се пресища с N и отделя на друг нитрид, съдържащ по-малко количество N и C. Тези факти, заедно с по-развитата гранична повърхност, получена след подобряване, водят до активното образуване на повърхностни пори от рекомбинацията на азота, докато фазовото превръщане на кислород-съдържащите карбонитриди в оксиди при охлаждане не е отговорно за наблюдаваната пористост.

Б. Научно-приложни приноси:

- Доказани и теоретично обосновани са използваните технологични параметри и тяхното влияние върху вакуумния процес на ОКН, проведен по периодична схема на натичане на газовете в камерата и граничните условия на насищане с цел получаване на твърди, износо- и корозионноустойчиви зони.
- Към съществуваща база данни за газово ОКН са добавени резултати за състава, структурата и свойствата, получени при вакуумния процес на насищане на Армко желязо и някои марки конструкционни и инструментална стомани.
- Експериментално са получени за пръв път нови факти относно вида и особеностите в състава, структурата и свойствата на ОКН зони, изразяващи се в:

- доказана е ниската степен на повърхностната грапавост при всички вакуумно ОКН образци;
- обосновани са причините за формиране на силно развита повърхностна пористост при вакуумно ОКН стомана 45;
- доказано е присъствието на кислород на повърхността на свързаната зона преди формирането на термодинамично по-стабилните метални оксиди по време на охлаждане;
- разгледана е промяната във фазовия състав на свързаната зона при легираните стомани по отношение на последователност на формиране и състав, различнен от този, определен от равновесната тройна диаграма на състоянието Fe-Cr-N. В условията на понижено налягане хромовите атоми участват в образуването на междинна фаза от типа: $(Fe,Cr)_2(N,C)_{n-1}$, а след това и на фазата Cr_2N, докато CrN вероятно присъства само в дифузионната зона;
- показано е присъствието на металографски по-светло изглеждащата област от с комплексни нитриди, карбонитриди и карбиди цементитен тип в близост до границата свързана/дифузионна зони при ОКН стомани 40Х и 5ХНМ, формираща подлежащ слой, докато при 40ХМ тези фази се разполагат под формата на ядра, което оказва влияние върху свойствата на стоманите;

- установено е, че в зоните на вътрешно окисление при желязото и стоманите, приведеният модул на елестичност (E*) силно намалява стойността си. Показано е, че големината на E* не кореспондират пряко с остатъчните макронапрежения в свързаната зона;
- доказано е, че стойности от теста за износоустойчиво поведение при полусухо триене отговарят на предсказаното поведение от механичните характеристики на ОКН стомана 40ХМ, изведени косвено от микротвърдостта;
- получени са резултати, показващи много добра защитна способност на свързаната зона на изследваните вакуумно ОКН образци в неутрални среди;

- Създадена е методика и е приспособена съществуваща уредба за изследване на износоустойчивостта на ОКН образци в условия на полусухо триене.
- Експериментално е извършен сравнителен анализ на основните съставни и структурни особености и повърхностни качества (твърдост, адхезия, износо- и корозионна устойчивост) на вакуумно ОКН пробни тела като са получени следните потвърдителни факти:

- установено е присъствието на тънък магнетитен оксиден слой на повърхността на свързаната зона, формирана при охлаждане;
- показано е наличие на повишено кислородно и въглеродно съдържание в порестата област на свързаните зони на образците;
- потвърдено е, че увеличената степен на легираност с Cr, Cr-Mo, Cr-Mo-Ni, повишава твърдостта на свързаната зона след ОКН и намалява дебелината й;
- доказано е, че наличието на Mo, освен Cr подобрява износоустойчивото поведение на ОКН легирани стомани, а допълнителното присъствие на Ni слабо го влошава;
- електро-химичното поведение на ОКН проби при ниското pH на средата показва, че повърхността не може да се пасивира и се разтваря в електролита, в следствие от протекла питингова корозия;

- Доказано е, че вакуумното ОКН, проведено при ефективния цилкичен режим на натичане на газовете в камерата освен за повишаване на твърдостта и износоустойчивостта на повърхностите, може да се използва и за повишаване на защитата от корозия.

В. Приложни приноси:

- В промишлената уредба за вакуумно ОКН в базата на фирма „Металика-МИСТ“ ООД, гр. Русе целесъобразно е променено мястото и вида на натекателите за N_2 и съответно за NH_3 и CO_2 във вакуумната камера, както и положението на отвора към вакуумиращата система, които промени имат отношение към равномерността и хомогенността на газовата фаза в камерата, ефективността на процеса и неговата екологичност.
- Оценени са измененията, настъпващи в размерите след вакуумно ОКН на цилиндрични детайли от стомана 40ХМ с различни диаметри, което е от изключителна важност при изработването на детайли, предназначени да преминат такава обработка.
- Внедрено е успешно използването на цикличния процес на вакуумно ОКН за функционално уякчаване на изделия от хидропробивната техника на фирма „Atlas-Copco” – България и още много машиностроителни фирми.

СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Данев П. С., **М. П. Николова**; Вакуумно оксикарбонитриране на сплави на желязна основа легирани с карбидо- и нитридообразуващи елементи – Част 2, Машиностроение и машинознание 13; год.VI, кн.1, ISSN 1312-8612, 2011, стр.32-35;
2. **Николова М**., Влияние на структурата и вида на подложката при вакуумно оксикарбонитриране върху формирането и морфологията на нитридните фази, Машиностроение и машинознание 15, год.VII, кн. 1, 2012; ISSN 1312-8612, стр. 33–39;
3. **Nikolova M.,** P. Danev, I. Dermendjiev, Chemical and Phase Composition of Vacuum Oxy-nitrocarburized Pure Iron, Carbon and Low Alloyed Steels, Recent Researchies in Engineering and Automatic Control - ECME'11, Spain, Tenerife, Puerto De La Cruz, 2011, pp. 186-191, ISBN 978-1-61804-057-2.
4. **Мария Николова,** Пламен Данев, Иван Дерменджиев**,** Състав и структура на вакуумно окси-карбонитрирана стомана 42CrMo4 – Част 1, Сборник с доклади на втора НКМУ „Металознание, нови материали, хидро- и аеродинамика‘ 2012“, ISSN 1313-8308;
5. **Мария Николова,** Пламен Данев, Иван Дерменджиев, Механични и трибологични свойства на вакуумно окси-карбонитрирана стомана 42CrMo4 – Част 2, Сборник с доклади на втора НКМУ „Металознание, нови материали, хидро- и аеродинамика‘ 2012“, ISSN 1313-8308;

СПИСЪК С ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

ОКН- оксикарбонитриране;
ХТО - химико-термично обработване;
тегл.% - тегловни проценти;
об.% - обемни проценти;
XRD - рентгеноструктурен анализ;

Забележка: В дисертацията са представени резултати от работа по проект: Договор № BG051PO001-3.3.04/28, „Подкрепа за развитие на научните кадри в областта на инженерните научни изследвания и иновациите” с финансовата подкрепа на Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси” 2007-2013, съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз“;

Бих искала да изкажа благодарности на семейството си, което безрезервно ме подкрепи в научното начинание, на доц. Дерменджиев, който повярва, че мога да се справя, на всички мои колеги от катедрата – за помощта и вдъхновението, които ме стимулираха за работа и на д-р Д. Тонев, д-р С. Топалски, доц. М. Йорданов, инж. С. Недев за оказаното съдействие при взаимната ни работа.

ANNOTATION

In this dissertation, a close survey on the characteristics and current problems of the up-to-date gaseous nitrocarburizing and oxynitrocarburizing processes are discussed. The small-scale manufacture difficulties in the present economical situation are taken into accont in order to formulate the aim of this study. The dessertation main purposes are: to investigate the vacuum oxynitrocarburizing characteristics during the cycle process; to design a proper saturation regime in order to obtain functional surface layers; to reveal the compositional and structural characteristics and the main prorerties of the compound and the diffusion layers. The author lays particular stress on the catalytic effect of the gas-phase oxygen in carbonitride surface phases' formation and the surface oxidation during the process cooling state. In this connection a probable hypothesis (based on a reaction-diffusion theory) for the oxygen participation in the saturation process is suggested. Attention is paid to the vacuum magnitude influence on the characteristics and phases' sequence appearance in the compound and diffusion layers.

After choosing a proper regime, the composition and structure of Armco iron oxynitrocarburized layers' are investigated. The influence of carbon and some alloying elements during oxynitrocarburizing is determined by means of using a carbon and low-alloyed steels. The morphological, chemical and phase layers' characteristics are ascertained by microstructural, X-ray and GDOES analysis. The study specifys the ONC surface structure priority over the conventional process one. The latter is due to the change in the vacuum chamber pressure values during the ONC process. The dissertation takes notice of the kinetic of Cr nitrides formation at low pressure conditions as well as the influence of the substrate special features on the structure and composition of the ONC layers when there are also Mo and Ni in the steel besides Cr.

By means of microhardness and adhesion testing as well as adhesive and abrasive wear-resistance examinations, the different mechanical properties of the ONC samples' layers are discussed. The received results are interpreted as a consequence of the structural and compositional substrate layers' differences. The corrosion resistance of the ONC samples in two salts solutions and in an acid one is also considered.

In this dissertation, a series of new and confirming scientific data about the vacuum ONC process characteristics, the structure and composition of the compound and diffusion layers, their mechanical, tribological and corrosion-resistant properties are introduced. The vaccum process is put into practice by using a pick hammer (handle breaker) prototype. The dissertation results have not only scientific but practical contribution to the local engineering industry.