

ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – ВАРНА

Машинно-Технологичен Факултет

КАТЕДРА „МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ”

инж. Ярослав Борисов Аргиров

**Фазови превръщания и дифузионно уякчаване в
карбонитрираните слоеве**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за получаване на образователна и научна степен
„ДОКТОР”

Научна специалност: “Материалознание и технология на
машиностроителните материали”

Научен ръководител: проф. д-тн инж. Руси Добрев Русев

Рецензенти: 1.....

2.....

ВАРНА 2014

Дисертационният труд съдържа 195 страници, включително 165 фигури, 22 таблици, 11 математически зависимости, оформен в увод, 8 части (обзорна с изводи, цели и задачи на дисертацията; разработка на методики за провеждане на научните изследвания, експериментално изследване на процесите при фазовите превръщания и дифузионно уякчаване в карбонитрираните слоеве, технологично приложение и внедряване на получените резултати, общи изводи, заключения и основни приноси), списък с публикациите на автора по темата на дисертационния труд, списък на използваната литература.

Изследванията по дисертационната работа са извършвани в лабораториите на катедра „Материалознание и технология на материалите“ в ТУ-Варна.

Дисертационният труд е разгледан, одобрен и насочен за защита пред научно жури на заседание на катедра „Материалознание и технология на материалите“ състояло се на2014г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на.....г. от....ч. вв открито заседание на жури, сформирано със заповед на Ректора № / г.

Материалите по защитата (дисертацията, рецензиите и становищата) са на разположение на интересувашите се във ФД „Докторанти“, стая 318 НУК на ТУ-Варна.

Автор: Ярослав Борисов Аргиров

Заглавие: Фазови превръщания и дифузионно уякчаване в карбонитрираните слоеве

I. Обща характеристика на дисертацията

Актуалност на проблема.

Процесът карбонитриране и по специално „КАРБОНИТ” намира широко приложение в практиката. Това се дължи на неговите предимства по отношение на повърхностно уякчаващите технологии. Едни от основните предимства на метода са:

-неговата ниска себестойност (ползвана енергия, газови консумативи и време на процеса, метода е безгенераторен);

-технологични предимства (минимални изменения на геометричните параметри и деформации, висока твърдост и ниска крехкост на повърхностния слой, липса на окиси които се отделят от повърхностния слой (FeO), не се налага окончателна механична обработка).

С активната си работа, колективите към лабораторията по ГКН са постигнали успехи за изясняване на значителна част от белите полета на безгенераторния метод на карбонитриране, както в научно така и технологично отношение. До настоящия момент има няколко защитени дисертации на базата на резултатите получени от работата на колектива.

От литературните източници разгледани в глава 1, се вижда, че постоянно се разработват нови технологии, като има стремеж към моделиране и автоматизиране на азото навъглеродяващите процеси. Това може да се постигне, както с прецизно определяне параметрите на насищащата атмосфера в печното пространство, така също и на граничната повърхност на изделието. Тези процеси са неразривно свързани със структурата и фазовия състав на изградените зони, които определят и свойствата на повърхностния слой. В литературата слабо са засегнати процесите свързани с допълнителна термична обработка (ТО) на карбонитрирани изделия, с цел подобряване на механичните им свойства. В технологично отношение слабо са разгледани и възможностите за нагряване и охлаждане в различни среди след допълнителна ТО. Липсват сведения за карбонитриране и допълнително термично уякчаване на тънкостенни материали. Не са открити и сведения за технологични възможности за заваряване тънкостенни карбонитрирани детайли. Именно на тези въпроси е отделено внимание в дисертацията.

Цел и задачи на дисертацията

ЦЕЛ:

Чрез провеждането на теоретични и експериментални изследвания на кинетиката и механизмите на фазовите превръщания при дифузионното формиране и стареене на карбонитридни слоеве за въглеродни листови стомани с дебелина съизмерима с дебелината на слоевете, да се предложат и разработят съответните технологии за максималното им уякчаване, корозионна защита и заваряемост.

ЗАДАЧИ:

1. Разработване на специални методи за структурен анализ на тънки дифузионни слоеве и за компютърна обработка на експериментални графики.

2. Изследване на кинетиката и механизма на зараждане на карбонитридните фази върху феритна повърхност.

3. Изследване на фазовите превръщания в карбонитридната и дифузионната зони при повторно нагряване и стареене на карбонитрирани стомани.

4. Изследване на процесите на окисляване на карбонитридният слой при различни окислителни среди и сравнителен анализ на корозионната устойчивост на окисидираните и карбонитрираните стомани.

5. Експериментиране и анализ на възможността за електросъпротивително заваряване на тънкостенни пластини след ГКН.

6. Експериментален и теоретичен анализ на уякчаването на тънкостенни пластини след ГКН и последващо стареене. Механизъм на разрушаване в условията на опън.

7. Разработване на технологии за комбинирана (ГКН с последващо стареене и оксидация) уякчаваща обработка на листовата стомана и внедряването ѝ на конкретни изделия.

Обект и място на изследване

Обектът на изследване в настоящата работа е метода „КАРБОНИТ“ на химико-термична обработка приложен за тънкостенни листови стомани и изделия от тях, структурата и свойствата на изградените дифузионни слоеве и фазовите превръщания в тях в условията на повторно нагряване, стареене и оксидация..

Изследванията са проведени в лабораториите по ГКН, механични изпитвания, металография и рентгенов анализ към Технически Университет – Варна.

Научна новост на изследването

В теоретичен аспект с изпълнението на дисертацията следва да се разкрият нови факти и предложат съответните механизми и модели в областта на фазовите превръщания за системата Fe-C-N при равновесни и неравновесни условия и по-конкретно:

-Кинетика и механизъм на зараждане на нитридите и карбонитридите на феритна и перлитна повърхност;

-Механизъм на реакционно формиране и дифузионно нарастване на карбонитридите слоеве;

-Механизъм на отделяне на нитриди от азотист ферит в условията на повторно нагряване и стареене;

-Принос в теорията на дифузионното уякчаване на ферита в азотосъдържащите железни сплави, чрез получаване на нови и потвърдителни факти;

-Механизма на зараждане и развитие на магистрални пукнатини в КНЗ.

В приложен и технологичен аспект изпълнението на дисертацията е насочено към разработване на конкретни режими и технологии, които допълнително да оптимизират основния карбонитриращ процес, както и за реализирането на нови възможности на карбонитрираните изделия, като: постигане на високи еластични свойства на изделия от тънки листови феритни стомани и възможност за заваряването им.

Реализация на резултатите.

Основните резултати от дисертацията в теоретичен план разширяват знанията за нитриращите и карбонитриращите процеси най-вече по фазовите превръщания, стареенето и оксидацията на карбонитридите слоеве, механизмите на разрушаването им, а в практичен план – в реализация на технология за уякчаване на тънки нелегирани стомани.

Апробация на резултатите.

Основните резултати от изследванията са докладвани и публикувани в следните научни форуми и издания:

-Сборник научни доклади на национален конгрес по металознание и термична обработка., Варна, 1991.

- Известия на съюза на учените – Варна 2’2008, 1’2009, 51-58с., ISSN 1310-5833.

- Известия на съюза на учените – Варна 2’2006, 1’2007, 18-25с., ISSN 1310-5833.

- XVIII НТК с международно участие, ЕКОВАРНА 2012, ISBN 954-20-00030.

- Научни известия на Съюза на учените – Варна., 2012г., ISBN 1310-5833.

- Научни известия на НТСМ., XXIII Национална конференция „Дни на безразрушителния контрол”, 2008, бр.2 (105),135-141с., ISSN 1310-3946

Публикации по дисертацията.

Основните етапи от разработването на дисертационния труд са отразени в 6 публикации, списък на които е приложен в края на автореферата.

II. Кратко изложение на основните резултати от дисертацията.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Извършено е литературно проучване на теоретичните и технологичните аспекти на комплексните карбонитриращи и оксикарбонитриращи дифузионни процеси и технологии, като са ползвани 158 литературни източника. Литературният обзор анализира световния опит по проблема „Комплексно дифузионно насищане с N и C на ниско въглеродни стомани в равновесно и неравновесно структурно състояние“, имащ пряко отношение към проблематиката на дисертация. Изложението на обзора е построено в логическа последователност и връзка в анализа на следните въпроси:

1. Класификация на методите и технологиите за комплексно насищане с N и C - включени са и методите и технологичните възможности за оксидация и сулфидиране;
2. Развитие на системата *Fe-N-C* и най-вече на фазовите равновесия и превръщания в нея;
3. Кинетични особености на реакционното изграждане на нитридните и карбонитридните слоеве на феритна и ферито-перлитна подложка;
4. Фазови превръщания в нитридния и карбонитридния слой при повторно нагряване и старене.

В заключение на обзора са изведени и формулирани дискуссионните и все още нерешени въпроси в контекста на темата, поставените цели и задачи на дисертацията, като по съществените от тях са:

- Не са напълно изяснени процесите на зараждане и развитие на карбонитридната фаза в първите минути на насищане с азот и въглерод на феритна и феритно-перлитна повърхност;
- Не са прецизно определени технологичните параметри на стареене на ДЗ при различни температури на ГКН за тънки материали с дебелина съизмерима с дебелината на слоя;
- Липсват в литературата данни за механизма на зараждане и развитие на пукнатина в карбонитридната зона при тънкостенни плоски материали, както и за заваряемостта.

ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЦЕЛТА И ОСНОВНИТЕ ЗАДАЧИ

Целта и основните задачи по дисертацията са представени в точка I. (Обща характеристика на дисертацията).

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НА МЕТОДИКИ ЗА ПРОВЕЖДАНЕ НА НАУЧНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ

В тази глава са разгледани само методиките, които са адаптирани към провеждане на изследвания за тънки пластини с изградени карбонитридни слоеве при НТГКН и СТГКН. Обърнато е внимание за провеждане на изследване на карбонитрирани зони при пластини, заварени електросъпротивително.

- 3.1. Особенности на металографски изследвания на карбонитридни, свързана и дифузионни зони..
 - 3.2. Методика за линеен количествен анализ..
 - 3.3. Макроскопична фрактография.
 - 3.4. Определяне на макро- и микротвърдост по Викерс.
 - 3.5. Определяне на характеристики при изпитване на опън.
 - 3.6. Методика за фазов качествен анализ.
 - 3.7. Корозионни изпитвания на повърхностни карбонитридни слоеве
 - 3.8. Методика за определяне електрохимичната корозия на повърхностни слоеве.
- Специфичните методики по провеждане на експеримента са разгледани в началото на самите глави.

ГЛАВА 4. КИНЕТИЧНИ ОСОБЕНОСТИ ПРИ ЗАРАЖДАНЕ И НАРАСТВАНЕ НА КАРБОНИТРИДНИТЕ ФАЗИ ВЪРХУ ФЕРИТНА И ПЕРЛИТНА ПОВЪРХНОСТ

4.1. Методология за провеждане на експеримента и получаване на резултати

На базата на поставените по-горе задачи е създадена методика за провеждане на експеримента. Тя включва подготовка на образци, изработване на приспособление за безокислително охлаждане и обработка на резултатите.

Използваните железни материали са:

- 0,8кп; 45; У8; У12; материалите се подлагат на предварителна термообработка, като целта е получаване на равновесни едрозърнести структури.

4.1.1 Газово карбонитриране и технологични режими на процеса.

Експериментът е правен в пещ за газово карбонитриране, шахтов тип. За фиксиране фазовия състав на изследваните проби, съответстващ на температурата на насищане, е необходимо да се проведе охлаждане със скорост, която да не позволява вторични отделяния. Охлаждането е безокислително и е проведено чрез предварително подготвено приспособление, хермитично захванато към люка на шахтовата пещ.

Подбрани са два температурни интервала:

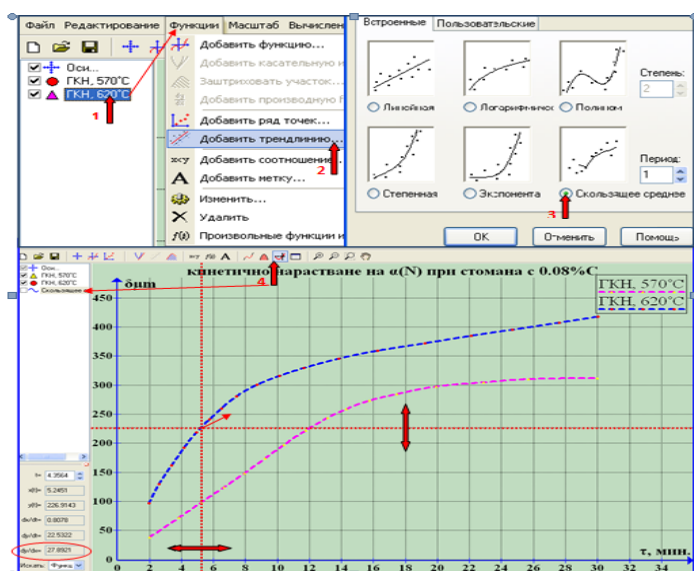
- $T=570^{\circ}\text{C}$, среда $\text{NH}_3/\text{CO}_2 \rightarrow 1000\ell/100\ell=10/1$, време на насищане, $\tau=2\text{min}, 5\text{min}, 10\text{min}, 15\text{min}, 30\text{min}, 60\text{min}$;

- $T=620^{\circ}\text{C}$, среда $\text{NH}_3/\text{CO}_2 \rightarrow 1000\ell/100\ell=10/1$, време на насищане, $\tau=2\text{min}, 5\text{min}, 10\text{min}, 15\text{min}, 30\text{min}, 60\text{min}$.

4.1.2. Методика за структурен и фазов анализ на зоните формирани след ГКН на изследваните железни материали

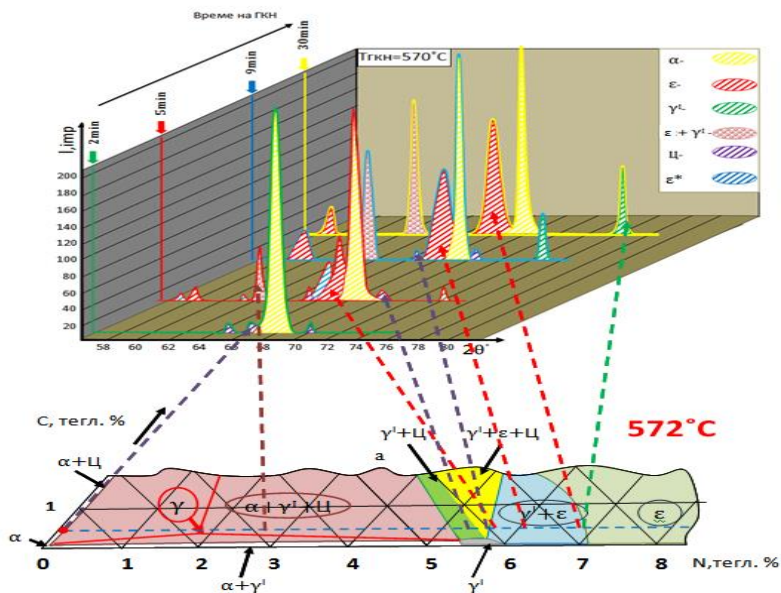
Предварително се наблюдава структурата под микроскоп с оптично увеличение 100 пъти. Подбира и маркира се характерна зона от структурата, на която оптично ще се отчита формирането и нарастване на новоизградената карбонитридна фаза. Зоната включва няколко феритни кристала с едрина $\sim 10\div 50\mu\text{m}$. Подбраната зона се очертава с маркер (резец). Очертаният диаметър е около $80\mu\text{m}$

4.1.3 Методика при използване на програмен продукт "Graph 4.4.2". за определяне дебелината на дифузионната зона в процес на насищане и скоростта на комплексната дифузия на азота и въглерода.



Фиг.4.1 Изменение дълбочината на дифузионната зона на стомана след температура на ГКН, 570°C и 620°C и метод за определяне комплексната скорост на дифузия

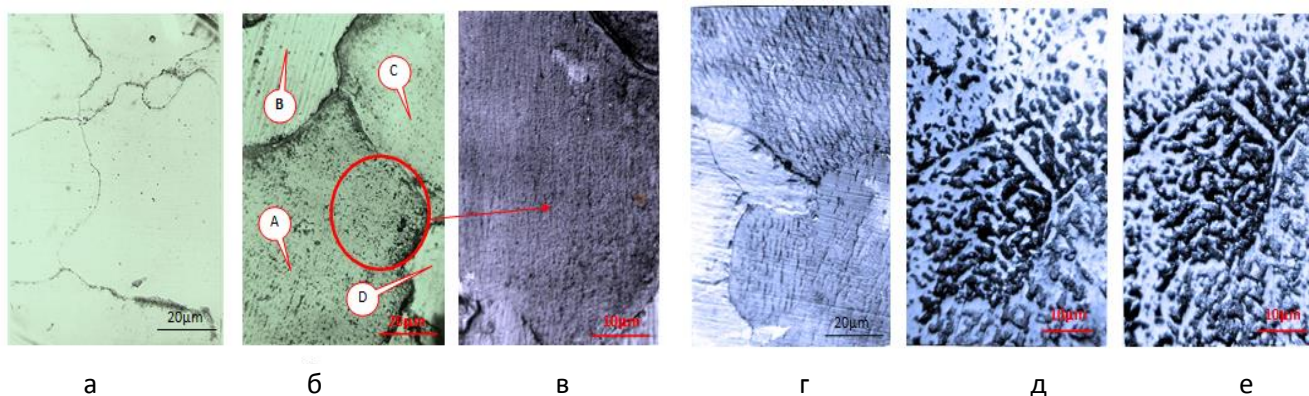
Една от класическите методики за определяне дебелината на дифузионната зона е подготовка на шлиф за микроструктура в напречно направление на изградения слой. Използването на свойството на дифузионната зона да се уякчава при протичащата атомна дифузия от азот и въглерод в процес на карбонитриране е възможно чрез определяне на микротвърдостта. Нанасянето на отпечатъци върху феритната повърхност продължава докато размера на отпечатъците достигне постоянна стойност. Получените резултати се представят в двукоординатна ситема HV0.04 - $\delta, \mu\text{m}$. От графиката за микротвърдост се определя уякчената зона след ГКН на изследваните проби. По проведените експерименти за различно време на насищане и определените от тях дифузионни зони се построява графична зависимост за времето на насищане и дълбочината на дифузионните зони.



Фиг.4.2. Фазов състав на феритната структура след газово карбонитриране при $T=570^{\circ}\text{C}$:

а-експериментално получен рентгено-качествен фазов анализ на стомана 08кп след ГКН при 570°C ; б-сектор от тройна диаграма Fe-N-C при 572°C

цементитна фаза, декорира отделни феритни зърна. Те са различни и зависят от количеството на химичното съединение изградено на феритната повърхност. Най-силно е декориран кристал А, а най-слабо В. Новополучените кристали в карбонитридната зона имат стълбчат характер. Наблюдавайки същите кристали, фронтално след деветата минута върху формираната карбонитридната повърхнина се забелязва заоблен релеф *фиг.4.3-д, е*. В напречно направление получените структури показват, че видимо нарастване на карбонитридния слой се наблюдава след деветата минута. При изследвания режим на насищане в трикомпонентна система Fe-N-C се формира една многофазна карбонитридната зона от смес с повече от една фаза за разлика от двуконпонентна система Fe-N, където първоначално се формира γ^I нитрид като отделна зона, а след това се формира и ϵ нитрид като хомогенна зона.



Фиг.4.3. Микроструктура на феритна фронтална повърхнина след газово карбонитриране при $T=570^{\circ}\text{C}$: *а-изходна структура, $x400$; б-след 2 min. време на насищане, $x400$; в-очертаната зона, $x1000$; г- след 5 min. време на насищане, $x400$; д- след 9 min. време на насищане, $x800$; е- след 30 min. време на насищане, $x800$*

4.2.2. Заряджане на карбонитридната и свързана зона при $T=620^{\circ}\text{C}$

Изследваната температура на карбонитриране 620°C е характерна с висока скорост на атомна дифузия, а оттам следва и ускоряване процесите на реакционна дифузия. Разглежданата температура е не само по-висока от тази обсъждана в т.4.2.1, но тя се явява и надевтектоидна за

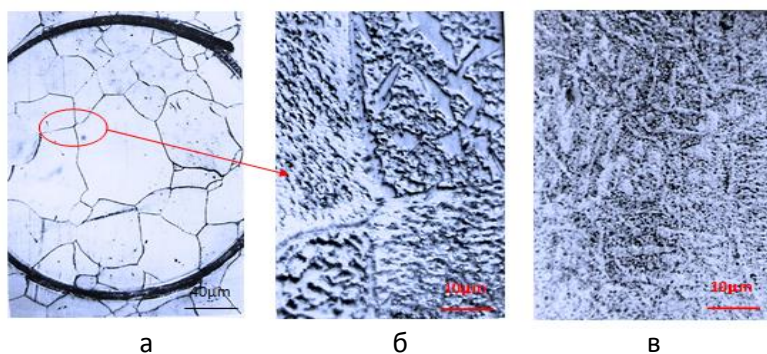
диаграмата Fe-N. Необходимо условие за протичане на реакционна дифузия върху граничната повърхност на кристала, е достигането на пределна разтворимост на насищащата компонента. При едновременно насищане с азот и въглерод зависимостта концентрация – температура трябва да се разглежда от гледна точка на тройната диаграма Fe-N-C. По тази диаграма началото на евтектоидната реакция е отчетено още при 572°C. Не случайно при проведения експеримент, където температура на насищане е 620°C, в атмосфера от азот и въглерод първите фиксирани фази са цементит и азотист аустенит ($\gamma_N + \text{Ц}$) са формирани като смес в една зона. При проведения фазов анализ чрез рентгенов дифрактометър, изградени при различни времена на насищане фази са обобщени по зони и интензитет в табл.4.2.

Проведеното микроструктурно наблюдение върху полирана и разядена феритна повърхност е представено на фиг.4.4. По предварително очертана зона (окръжност) от феритни кристали се избира област за наблюдение фиг.4.4-а. След две минути време на насищане наблюдаваните феритни зърна се декорират сравнително равномерно. По високата температура на насищане, а следователно и по-високата скорост на дифузия водят до кратковременно насищане на ферита и достигане на пределна разтворимост във всички кристали. На петата минута, формираната ϵ -фаза като „пелина“ се наслоява върху ферита фиг.4.4 до пълното изчезване на първоначалната феритна структура.

Таблица 4.2. Фазов състав по време на карбонитриране $T=620^\circ\text{C}$

| Време на насищане | 2 min | | 5 min | | | 9 min | | | 30 min | | |
|-------------------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Фази | $\gamma_N + \text{Ц}$ | α_N | ϵ | γ_N | α_N | ϵ | γ_N | α_N | ϵ | γ_N | α_N |
| Интензитет линия | ● ○ ● | ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● | ● ● ● |
| Зони | М.З | Д.З | К.Н.З | М.З | Д.З | К.Н.З | М.З | Д.З | К.Н.З | М.З | Д.З |

Легенда: ○ ● ● ● много слаба, слаба, средна, силна



Фиг.4.4. Микроструктура на феритна фронтална повърхнина след ГКН при $T=620^\circ\text{C}$:

а-изходна структура, $x125$;

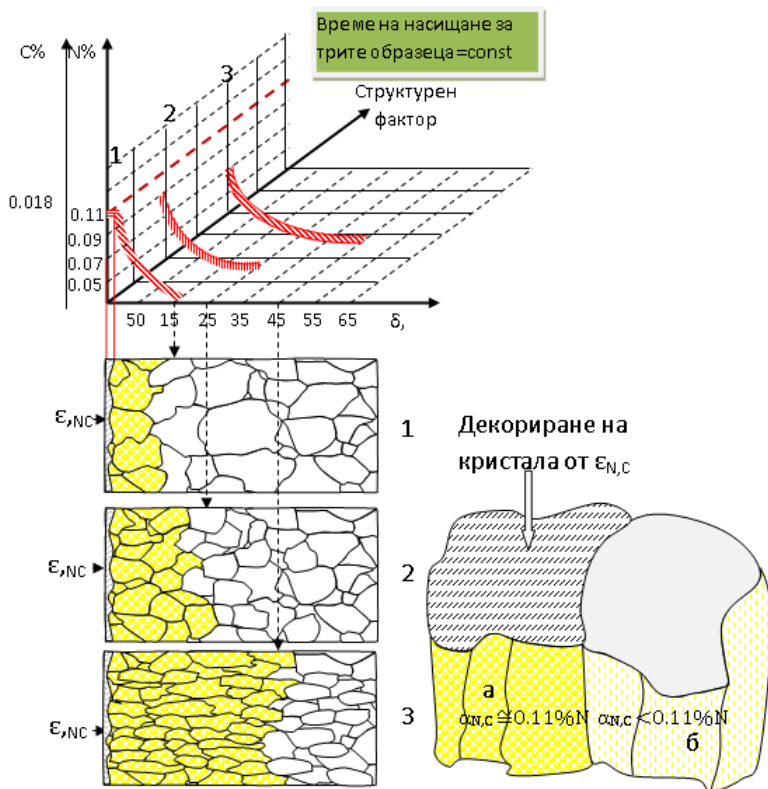
б-след 2 min. време на насищане, $x800$;

в- след 5 min. време на насищане, $x800$

деформираните (текстурирани) и по-дребнозърнести феритни структури скоростта на дифузия на азота във ферита е по-голяма, развива се по-дебела ДЗ и по-късно се достига пределната разтворимост на повърхността. В този случай се забавя формирането на КНЗ.- фиг.4.5. Върху скоростта на зараждане и нарастване на КНЗ влияние оказва и кристалографската ориентация на ферита. Това е особено видно за нетекстурираните феритни структури, при които се регистрира по-голяма нелинейност на границата на КНЗ с ДЗ

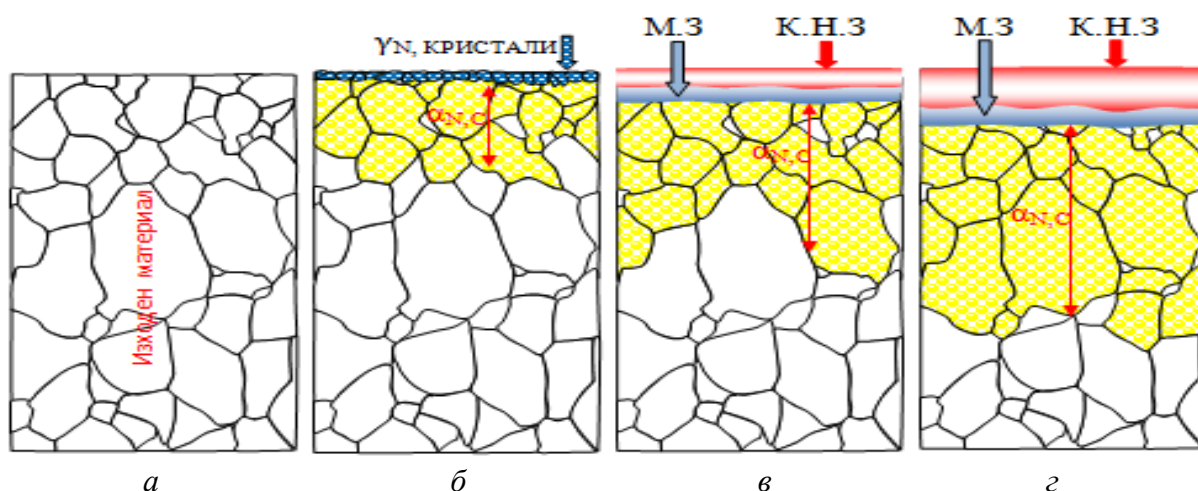
4.2.3. Модел на зараждане на карбонитридната и междинната зони при $T_{ГКН}=570^\circ\text{C}$ и $T_{ГКН}=620^\circ\text{C}$

След анализ на процесите, протичащи на металната повърхност при $T_{ГКН}=570^\circ\text{C}$, може да се приеме, че зараждането на карбонитридите, които формират КНЗ, е в зависимост от кристалографската ориентация и дефектността на феритните кристали. При изомерна (нетекстурирана), по-едрозърнестта феритна структура зараждането на карбонитридите предимно протича по феритните граници, където по-бързо се достига пределната концентрация. При



Фиг.4.5. Модел на изграждането на карбонитридна фаза, $T=570^{\circ}\text{C}$
а- влияние на структурния фактор,
б- нехомогенно формиране на карбонитридна фаза при съседни кристали в първите минути на насищане

на слоя, а следователно и протичащата дифузия фиг.4.7-б. От фигурата се наблюдава, че в началото на процеса скоростите на изграждане на КНЗ и при двете температури са постоянни. Рязко намаляване на скоростта се наблюдава след 18-тата минута за температура на ГКН 570°C и 22-рата минута за температура на ГКН 620°C .

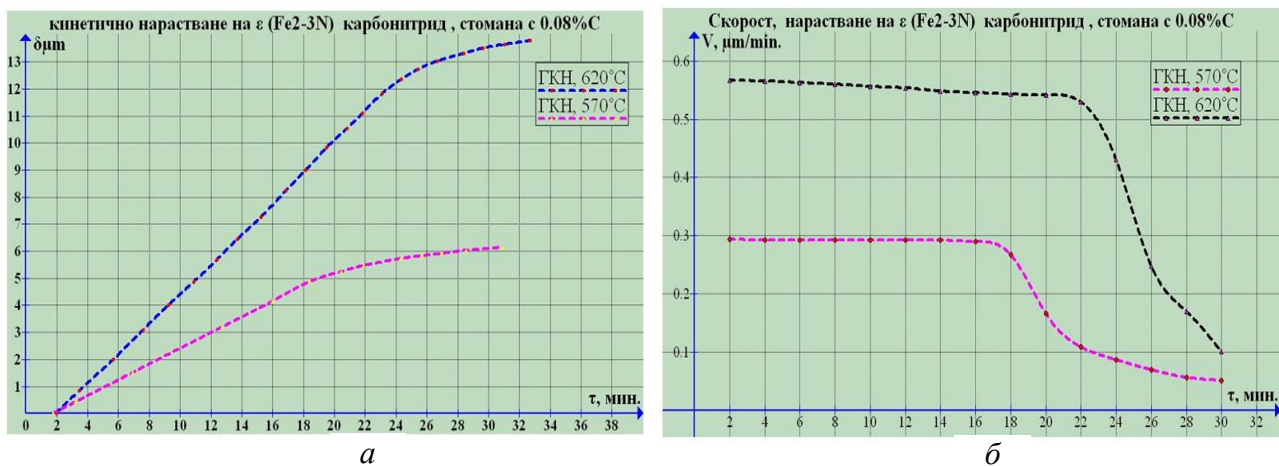


Фиг.4.6. Модел на изграждане на първоначално зараждаща се фаза и формирането на МЗ и КНЗ при $T=620^{\circ}\text{C}$: *а-изходна структура; б- фазов състав след 2мин. ГКН; в- фазов състав след 10мин. ГКН; г- фазов състав след 30мин. ГКН*

При температура на ГКН 620°C , пределната концентрация на азота във ферита се достига за по-кратко време. Зараждането на карбонитридите се предхожда от зараждане на азотисия аустенит (γ_N) и формирането на свързана зона (СЗ). Тази фаза е със собствена структура, по-дребнозърнестта от изходната феритна структура. Установено е, че след петата минута от началото на дифузионния процес върху вече изградената аустенитна СЗ се зараждат първите ϵ -карбонитридни зародиши -фиг.4.6.

4.2.4. Изследване скоростта на нарастване на КНЗ по време на насищане при $T=570^{\circ}\text{C}$ и $T=620^{\circ}\text{C}$.

Съгласно методика описана в точка 4.1.3 се определя скоростта на растеж (V , $\mu\text{m}/\text{min}$) в определен интервал от време на отделните зони. В графичен вид на фиг.4.7-а е представено нарастването на КНЗ по време на насищане. Чрез диференциране графичната зависимост на фиг.4.7-а определяме моментните скорости на нарастване

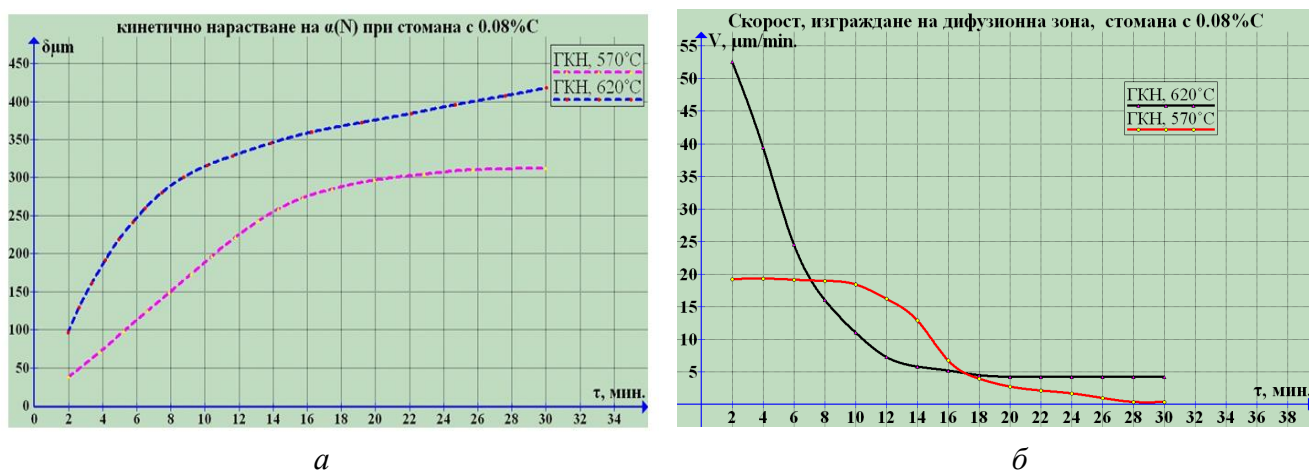


Фиг.4.7.Изследване кинетиката и скоростта на нарастване на ϵ карбонитрида при температури на ГКН 570°C и 620°C :

а-Кинетика на ϵ карбонитрида при ГКН на стомана 0.08кп; б- Скорост на нарастване на ϵ карбонитрида при ГКН на стомана 0.08кп

4.2.5. Изследване скоростта на нарастване на ДЗ по време на насищане при $T=570^\circ\text{C}$ и $T=620^\circ\text{C}$.

Както беше посочено в т.4.2.3 дифузионното насищане на ферита зависи от неговото структурно състояние. За изометрична едрозърнеста структура, получена след рекристализационно отгряване, кинетичните криви на нарастване на ДЗ са посочени на фиг.4.8. Вижда се че на втората минута от началото на ГКН при $T=560^\circ\text{C}$ тя е достигнала около $50\mu\text{m}$, а за $T=620^\circ\text{C}$ достига $100\mu\text{m}$ - фиг.4.8а. От изменението на скоростта на ДЗ фиг.4.8б се наблюдава, че при температура на ГКН 570°C тя е постоянна до десетата минута. От десетата до осемнадесетата минута намалява равномерно. При по-високи температури на насищане (ГКН 620°C), високата дифузионна способност води до кратко време за насищане на дифузионната зона с N и C. Характерно за тази температура е стръмно падащата функция на скоростта във времето.



Фиг.4.8 Изследване кинетиката и скоростта на нарастване на ДЗ

при температури на ГКН 570°C и 620°C : а-Кинетика на дифузионната зона при ГКН на стомана 0.08кп и температури на насищане 570°C и 620°C ; б-Скорост на нарастване на дифузионната зона при ГКН на стомана 0.08кп и температури на насищане 570°C и 620°C

4.3. Зараждане на карбонитридната фаза върху перлитна и цементитна повърхност и нарастване на дифузионната зона

4.3.1. Зараждане и нарастване на КНЗ при $T=570^{\circ}\text{C}$ върху ферито-цементитна повърхност.

В тази част от работата се анализира фазовата трансформация на феритните и цементитните зърна в перлитните колонии в карбонитриди. Факторите свързани с протичащата атомна и реакционна дифузия и условията необходими за зараждане на КНЗ на граничната повърхност и кинетичното ѝ нарастване в дълбочина са сходни с тези споменати в точка 4.2. Характерно за високовъглеродните стомани е наличието на цементит, който се оказва неустойчив при дифузия на азота. Цементитните кристали се трансформират в карбонитриди и по-конкретно в ϵ -карбонитрид.

Съществуването на цементита като елемент от перлитната колония или като кристал със самостоятелни граници в структурата на стоманата, способства за промяна на механизма и

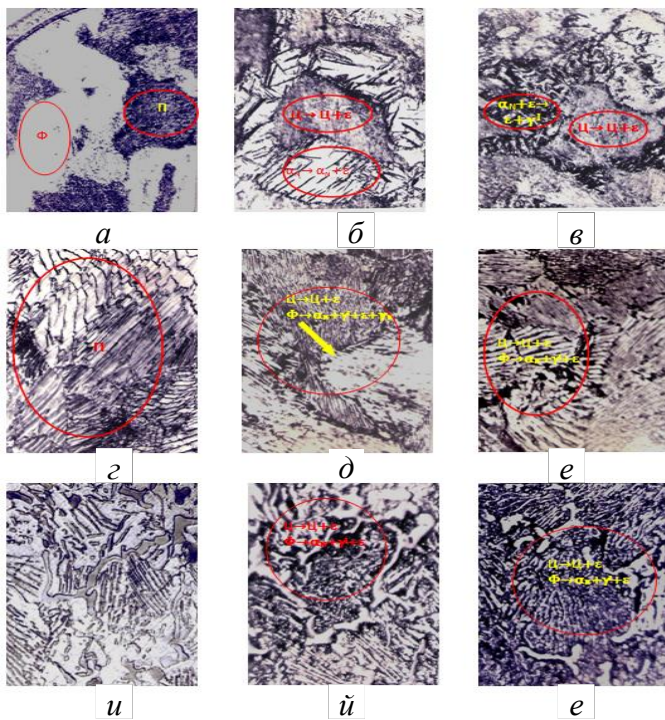
Таблица 4.3. Фазов състав по-време на карбонитриране скоростта при новоизграждащите

| Стомана със съдържание на въглерод 0.45%, ГКН $T=570^{\circ}\text{C}$ | | | | | |
|---|--|---|---|--------------------------------|------------------------------|
| време на ГКН, min | 2 | 5 | 10 | 30 | 60 |
| фази | ϵ α_N | $\epsilon+\gamma^I$ α_N | $\epsilon+\gamma^I$ α_N | $\epsilon+\gamma^I+\gamma_N$ | $\epsilon+\gamma^I+\gamma_N$ |
| интензитет линия | ○ ● | ○ ○ ● | ● ● ● | ● ● ○ | ● ● ○ |
| зони | КНЗ ДЗ | КНЗ Д. 3 | КНЗ ДЗ | КНЗ | КНЗ |
| Стомана със съдържание на въглерод 0.8%, ГКН $T=570^{\circ}\text{C}$ | | | | | |
| време на ГКН, min | 2 | 5 | 15 | 30 | 60 |
| фази | $\epsilon+\text{Ц}+$ α_N $\gamma^I+\gamma_N$ | $\epsilon+\gamma^I+$ α_N γ_N | $\epsilon+\gamma^I$ α_N | $\epsilon+\gamma^I$ α_N | $\epsilon+\gamma^I$ |
| интензитет линия | ○ ○ ● | ○ ○ ● | ● ● ● | ● ● ○ | ● ● |
| зони | КНЗ ДЗ | КНЗ ДЗ | КНЗ ДЗ | КНЗ Д. 3 | КНЗ |
| Стомана със съдържание на въглерод 1.2%, ГКН $T=570^{\circ}\text{C}$ | | | | | |
| време на ГКН, min | 2 | 5 | 15 | 30 | 60 |
| фази | $\epsilon+\text{Ц}$ α_N | $\epsilon+\text{Ц}$ α_N | $\epsilon+\gamma^I+\text{Ц}$ α_N | $\epsilon+\gamma^I$ α | $\epsilon+\gamma^I$ |
| интензитет линия | ○ ○ ● | ● ○ ● | ● ○ ○ ● | ● ○ ● | ● ● |
| зони | КНЗ ДЗ | КНЗ ДЗ | КНЗ ДЗ | КНЗ ДЗ | КНЗ |

Легенда: ○ ● ● ● много слаба, слаба, средна, силна

проведения фазов анализ и отчитайки тройната диаграма Fe-C-N, отнасяща се за температура 572°C е видно, че при тези условия формираната карбонитридна зона е механична смес от няколко фази. Поради близостта на изследваната температура на ГКН (570°C) до евтектоидната температура в системата Fe-C-N(572°C), е възможно да се появи азотист аустенит. От проведения рентгено-дифракционен анализ регистрираните фази са представени в табл.4.3.

Проведени са микроструктурни изследвания на фронталната повърхност в начален етап на насищане (фиг.4.9-б). Върху феритните кристали при стоманата с ферито-перлитна структура ясно се проявяват ϵ -карбонитридните игли. Това се наблюдава още при втората минута на насищане. При ферито-перлитна структура в сравнение с феритната за по-кратко време се регистрират иглести карбонитридни кристали, което се дължи на по-голямото съпротивление на дифузия на азота и въглерода при двуфазната структура. При стомани с цементитни кристали в процеса на насищане с азот и въглерод, цементита се трансформира в ϵ -карбонитрид.

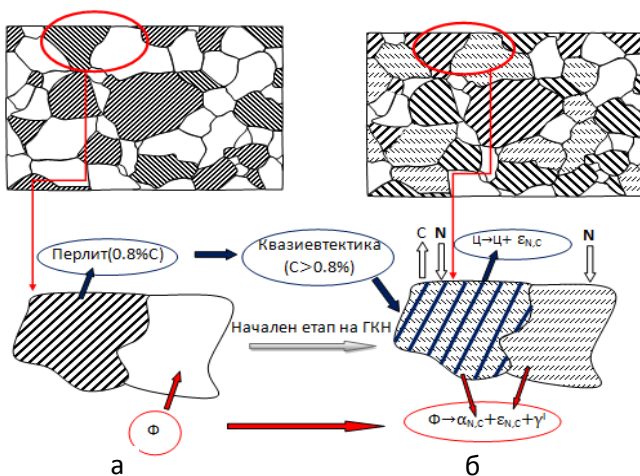


Фиг.4.9. Микроструктура на ферито-цементитна фронтална повърхнина след газово карбонитриране при $T=570^{\circ}\text{C}$:

a-изходна структура, 0.45%С;
б- 2min. време на насищане , 0.45%С;
в- 5min. време на насищане, 0.45%С;
г- изходна структура, 0.8%С;
д- 2min. време на насищане, 0.8%С;
е-5min. време на насищане,0.8%С;
ж- изходна структура, 0.45%С;
з-2min. време на насищане, 1.2%С;
и-5min. време на насищане, 1.2%С

На фиг.4.10 е предложен модел за зараждане на карбонитридна фаза върху фронталната повърхност на феритоперлитната структура.

Проведени са фазови и структурни изследвания при същите стомани, но надевтектодна температура на ГКН ($T=620^{\circ}\text{C}$). При тези температури първоначално се зараждаща γ_{N} фаза. Процесите на зараждане и нарастване на отделните зони и фази са разгледани подробно в дисертационния труд.



Фиг.4.10. Модел на зараждане на карбонитридна зона при $T_{\text{ГКН}}=570^{\circ}\text{C}$:
a-изходно състояние на структурата;
б-начален етап на насищане

4.3.2. Изследване скоростта на нарастване на карбонитридна зона по време на насищане при $T=570^{\circ}\text{C}$ за стомани с различно въглеродно съдържание

Микроструктурите в напречно направление, позволяват построяване на графична зависимост за изменение дебелината на зоната по време на насищане (фиг.4.11а).

Използвайки методиката т.4.1.3, определяме скоростта на нарастване на контролираната зона, в процес на комплексно насищане с азот и въглерод.

Изследването е проведено от втората до шестдесетата минута на насищане. От фиг.4.11б се наблюдава, че най динамичен е процеса в първите десет минути от началото на проведения експеримент. Най-голяма скорост на нарастване на карбонитридна зона се отчита при стомана със съдържание на въглерод 0,8%. След тридесетата минута скоростта е ниска и сравнително постоянна. При феритните стомани до петнадесетата минута се наблюдава постоянна скорост на изследваната зона ($0.3\mu\text{m}/\text{min}$). След гореспоменатото време се наблюдава рязък спад до $0.05\mu\text{m}/\text{min}$.



Фиг.4.11 Изследване кинетиката и скоростта на нарастване на КНЗ при температури на ГКН 570°C на стомани със съдържание на въглерод 0.08%, 0.45%, 0.8%, 1.2%:

а- Кинетично нарастване на КНЗ; б- Скорост на нарастване на КНЗ

4.4.Изводи

4.4.1. Установено е, че при $T_{ГКН} = 570^{\circ}\text{C}$ на втората минута от насищането на феритната повърхност първо се появява Fe_3C ;

4.4.2. По време на насищането, ДЗ и КНЗ нарастват с различна скорост, като КНЗ нараства значително по-бавно;

4.4.3. Насищането при $T_{КН} = 620^{\circ}\text{C}$ и време $\tau_{КН} = 2$ мин довежда до образуването на първите γ_N кристали. В първите минути на насищане се регистрира и наличието на Fe_3C ;

4.4.4. При надевтектоидна температура на ГКН, карбонитридна зона започва да се изгражда като слой от 5-та минута на насищане. Скоростта на нарастване на изграждащите се зони е различна, като с най-малка скорост на нарастване е МЗ, а с най-голяма ДЗ;

4.4.5. При $T_{ГКН} = 570^{\circ}\text{C}$ на високо въглеродните стомани със съдържание 0.8% и 1.2% въглерод, КНЗ стартира с ϵ - фазата. Дебелината на слоя нараства от $1\mu\text{m}$ при 2 минути на насищане до $12,8\mu\text{m}$ при 60 минути;

4.4.6. Установено е, че при ГКН на ферито-перлитни и перлитни стомани Fe_3C се трансформира в ϵ -карбонитрид, като последният се декорира от бившите цементитни пластини;

4.4.7. При средно и високовъглеродните стомани на границата между карбонитридна и дифузионната зона се забелязва обезвъглеродяване.

4.4.8. Установено е, че при $T_{КН} = 570^{\circ}\text{C}$, след 2 минути насищане на феритна стомана, ДЗ нараства до $70\mu\text{m}$.

4.4.9. Установено е че при $T_{ГКН} = 620^{\circ}\text{C}$, след 2 минути насищане на феритна стомана, ДЗ е нараснала до $150\mu\text{m}$.

4.4.10. Определена е скоростта на нарастване на формиращите се зони при ГКН и е построена зависимостта ($V, \mu\text{m}/\text{min} / \tau, \text{min}$)

4.4.11. Приложен е програмен продукт, позволяващ обработка на графично изчертани аналогови диаграми (рентгенограми и диаграми от опън) и трансформирането им в цифрови вид.

Глава 5. Особенности в изменение на фазовия състав при повторно нагряване на карбонитрирани нисковъглеродни стомани в окислителна среда

5.1. Методични особености

5.1.1. Предварителна подготовка на образците.

Провеждането на експериментите по тази глава изисква подготовка на образци от феритна нисковъглеродна стомана, която е доведена до равновесно състояние (минимална стойност на вътрешните напрежения и възможно минимално количество дислокационни дефекти). Целта е получаване на едрозърнеста структура. Използвана е калибрована прокатна стомана (08кп, $\delta=2\text{mm}$). Изходното състояние на използвания материал е с нерегламентирана

степен на деформация, по отношение на микроструктурата и е със силно изразена текстура. В случаите на високо температурно отгряване, изходното структурно състояние е без значение, тъй като протича фазова прекристализация, която премахва напълно ефекта на студената пластична деформация. Използваната стомана е ГО в комбинация с пластична деформация за получаване на равновесна структура с определена едрина на зърната.

5.1.2 Режими на ГКН и повторно нагряване след насищане (стареење).

Предварително подготвените проби се насищат при два температурни режима:

-нискотемпературно насищане: $T=570^{\circ}\text{C}$, $\frac{\text{NH}_3}{\text{CO}_2} = \frac{1500}{200} \frac{\text{l}}{\text{h}}$, $\tau=3\text{h}$;

-охлаждане във вода;

- среднотемпературно насищане: $T=640^{\circ}\text{C}$, $\frac{\text{NH}_3}{\text{CO}_2} = \frac{900}{200} \frac{\text{l}}{\text{h}}$, $\tau=3\text{h}$;

-охлаждане във вода.

Стареенето се провежда в лабораторна камерна пещ с вентилатор за протичане на конвективен топлообмен. От предварително проведени пробни експерименти е установен режима на оптимално уякчаване на карбонитрираната стомана в температурен интервал ($60\div 100^{\circ}\text{C}$). По тези съображения се разглеждат три температурни интервала на стареење:

- $T=60^{\circ}\text{C}$, $\tau=10, 20, 40, 60, 120, 180, 300\text{min}$;

- $T=80^{\circ}\text{C}$, $\tau=10, 20, 40, 60, 120, 180, 300\text{min}$;

- $T=100^{\circ}\text{C}$, $\tau=10, 20, 40, 60, 120, 180, 300\text{min}$.

Разглежданите температури се отнасят и за двата режима на насищане. За да се избегнат грешки при изследване на образците (от различия в структурата) за дадената температура на стареење се използва един образец. След изтичане на даденото време на стареење пробата се охлажда във вода.

5.1.3 Методика за структурен и фазов анализ на ДЗ след ГКН и повторно нагряване.

а. Методика за металографски изследвания на структурата.

Използвана е стандартна методика за наблюдение на тънки градиентни слоеве. Наблюдава се напречната повърхнина на пробата, която е стегната между метални скоби и е поставено тънко фолио по фронталните и повърхнини. Целта на наблюдението е да се проследи вторично отделяне във феритните зърна. За целта се ползва методика за наблюдение в поляризирана светлина. Фините дисперсни отделяния налагат по-големи оптични увеличения. Големите увеличения (над $\times 800$) се получават чрез имерсионна оптика.

б. Особености при рентгеновите изследвания

Използвана е стандартна методика за графично записване на рентгенограмата на дифрактометър УРС-50ИМ. Прибора не дава възможност за цифрово заснемане на получения профил. Това налага използването на графичния програмен продукт "Bytescout Graf Digitizer Scout", даващ възможност за преобразуване на графичните резултати в цифрови. Необходимо условие за обработката на резултатите по този начин е сканиране на рентгенограмата получена върху хартиен носител и копирането и в разглежданата програма. За обработка на данните и определяне интегралната площ на цифрово заснетата рентгенова линия е използван програмния продукт "Graph". С помощта на продукта, записания в цифров вид рентгенов профил на изследваната линия се апроксимира с помощта на функция заложена в програмата. Разгледания профил се обработва със зададената функция, получена при проведената апроксимация и се определя интегралната площ.

5.2 Фазови промени в дифузионната зона (ДЗ) след повторно нагряване на карбонитрирани железни материали с феритна структура (стареење).

Целта на изследването е определяне възможността за уякчаване на ДЗ след повторно нагряване. От изложеното в методичната част за подготовка на пробите става ясно, че се използват предварително подготвени проби с едри феритни кристали и равновесно състояние по отношение на структурата. При бавно охлаждане след ГКН в ДЗ феритните кристали отделят разтвори в тях N до равновесно състояние по линията на насищане в диаграмата Fe - N, променяйки концентрацията от $0.11\div 0.01\%$. Отделянето на азота е под формата на γ^I нитрид, който се явява като самостоятелна фаза и протича по реакцията $\alpha^I_{\text{N}} \rightarrow \alpha_{\text{N}} + \gamma^I$. Охлаждането в

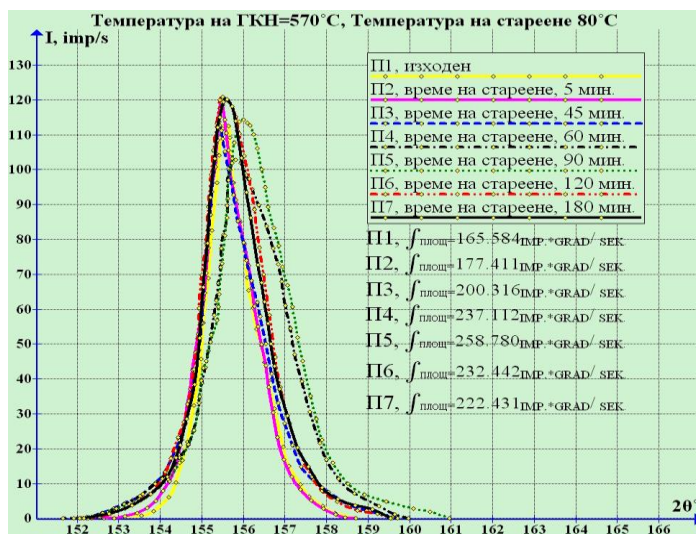
среди, при които времето след ГКН е недостатъчно за вторични отделяния, в ДЗ се формира преситен α_N^I твърд разтвор. Азотът се внедрява в октоедричните кухини на ОЦК решетката, също така запълва точковите дефекти в структурата (вакансии), както и се групира около дислокационните възли. Охлаждането на изследваните проби се провежда във вода. Повторното нагряване предизвиква превръщания във ферита, които водят до:

- Изменение интегралната площ на рентгеновата линия, вследствие структурни микро напрежения (II род), дефекти в подреждането и блочност в кристала;
- Изменение на механичните характеристики (твърдост и якост);
- Микроструктурни изменения – регистрира се декориране на феритните кристали с последващо вторично отделяне.

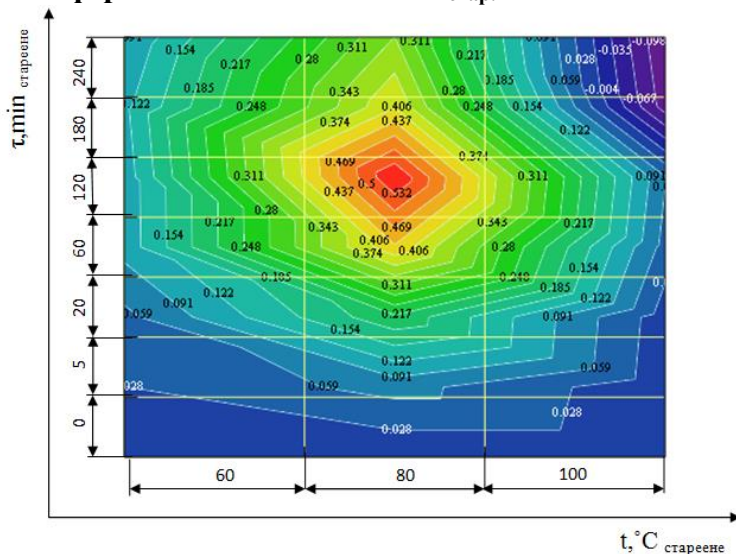
5.2.1 Изследвания в ДЗ при ГКН =570°C

а. Рентгенови изследвания на α_N

Направени са рентгенови изследвания на линията (211) на азотистия ферит, който е основна фаза в ДЗ. Като информация от рентгеноструктурния анализ е изследване на формираните зони от азотни атоми във феритната матрица, водещи до деформиране на някои от



Фиг.5.1. Заснемане и определяне площите на рентгеновите линии (211) при азотист ферит след ГКН=570°C и $t_{\text{стар.}}=80^\circ\text{C}$



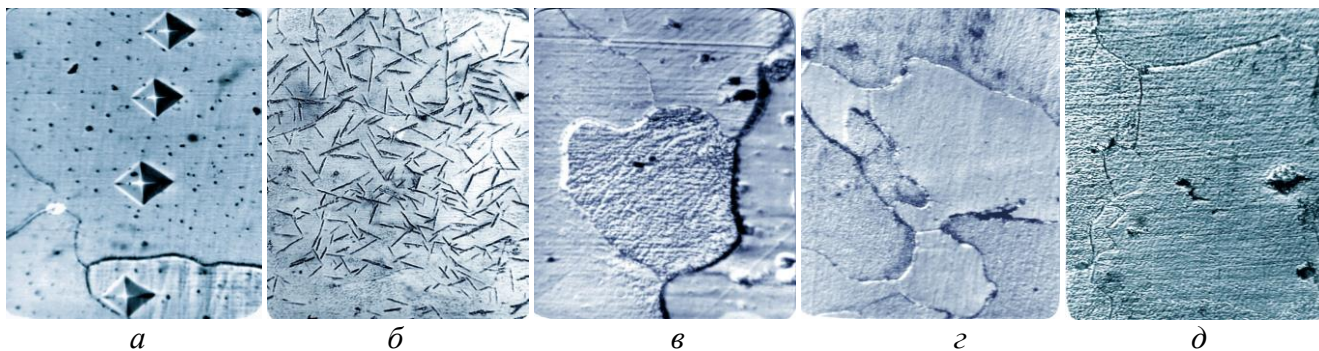
Фиг.5.2.Изменение на относителната интегрална площ на рентгеновата линия (211) при α_N , в зависимост от температурата и времето времето на стареене при ГКН=570°C

кристалографските й равнини. Този тип микронапрежения на кристалната решетка може да се определи чрез изменение ширината на рентгеновата линия. На фиг.5.1 са представени получените резултати от заснетите рентгенови линии (211) на α_N фазата и определените интегрални площи за различните режими на стареене. Изследваните изходни проби (три) за различните температури на стареене са с различна интегрална площ. За премахване влиянието на структурния фактор при различните проби ,се налага получените абсолютни стойности да се трансформират в относителни. Относителна интегрална площ се означава с $i_{i,j}$ (отн.). С индекса i се означава $t_{\text{стар.}}^\circ\text{C}$; а с j се означава $t_{\text{стар.}} \text{ min} - \int_{i,j} (\text{отн.}) = \frac{\int_{\text{изк.}} - \int_{i,j}}{\int_{\text{изк.}}}$.

От фиг.5.2 се наблюдава, че максималната стойност на относителната интегрална площ при стареене на α_N фазата е при температура на стареене около 80°C и време $t_{\text{стар.}}=90\div 120 \text{ min}$. Тази температура и времеви интервал на стареене, се характеризират с формирането на микрозони от азотни и въглеродни атоми, които са кохерентно свързани с матрицата (α_{NC}). Следва етап на частично разкъсване на формираната в процеса на стареене кохерентна връзката между матрицата (α_{NC}) и обогатените зона от разтворените азотни и въглеродни атоми.

б. Микроструктурата на ДЗ. Изследването на ДЗ е на около 40µm от фронталната повърхност. На фиг.5.3-а,б са представени изходните структури след

ГКН. Разликата между двете проби е начина на охлаждане (скоростно и бавно). При бавното охлаждане системата е в равновесие, като през целия период на охлаждане се отделя γ^I фаза (Fe_4N) в плоскостта (012) на матрицата. Неравновесната структура е показана на фиг.5.3-а. Вследствие на високата скорост на охлаждане се получава преситен (α_{NC}) твърд разтвор. Кристалите са хомогенни, без видимо декориране. В началният етап на стареене дължината на отделянията е 100-200Å и нараства в процеса на стареене до 500-5000Å. Процесът на стареене започва още при стайна температура. На фиг.5.3в,г,д се наблюдава декориране на феритните кристали, вследствие на дисперсни отделяния.



Фиг.5.3. Микроструктура на ДЗ след ГКН, $t=570^\circ\text{C}$, $\tau=3\text{h}$ x50:

а - ГКН → охладен в H_2O ; б- ГКН → бавно охладен; в- ГКН → охладен в H_2O → $t_{\text{стар}}=80^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{стар}}=60\text{min}$; г - ГКН → охладен в H_2O → $t_{\text{стар}}=80^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{стар}}=120\text{min}$; д - ГКН → охладен, в H_2O → $t_{\text{стар}}=100^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{стар}}=60\text{min}$

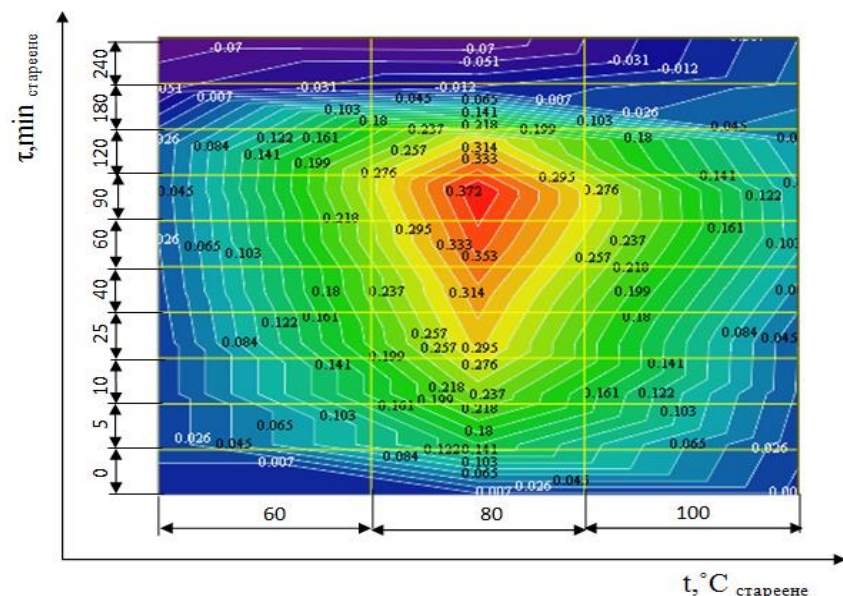
в. Механични свойства (микротвърдост) в ДЗ.

За получаване на реална картина от уякчаването и определяне на оптималните технологични режими след стареене е необходимо определяне на микротвърдостта. При други методи за механични изпитвания, съществено влияние оказва нехомогенността на структурата в напречно сечение. Това е характерно при изграждане на градиентни слоеве. За да се избегне влиянието на различната концентрация по дълбочина в ДЗ при определяне на микротвърдостта се спазват следните условия:

- Контролира се твърдостта във ферита на дълбочина от 40µm в ДЗ;
- Абсолютните стойности на твърдостта се преобразуват в относителни по израза

$$HV_{i,j(\text{отн.})} = \frac{HV_0 - HV_{ij}}{HV_0}$$

(i - $T_{\text{стар}}$, °C; j - $\tau_{\text{стар}}$, min.).



Фиг.5.4. Изменение относителната микротвърдост на постоянна дълбочина в ДЗ след ГКН ($t=570^\circ\text{C}$), в зависимост от температурата и времето на стареене

От фиг.5.2 и фиг.5.4, получени чрез математическа обработка чрез графична програма "Mathcad 14", зоните с еднакви относителни стойности са свързани в изолинии и оформени в цетова гама показваща екстремума на функцията. Екстремумът на относителната интегрална площ при рентгеновите линии за едни и същи технологични параметри съвпада с относителната микротвърдост. Тази област е в границите $t=80^\circ\text{C}$ и $\tau=80\div 100\text{min}$

5.2.2 Изследвания в ДЗ при ГКН =640°C

От проведените изследвания на карбонитрираните проби ($T_{ГКН}=640^{\circ}\text{C}$) и повторно нагрявани при технологични параметри еднакви с режимите използвани в т.5.1.1 се наблюдава сходство по отношение на резултатите. Пълното анализиране на процеса е разгледано в дисертационната работа.

5.3. Фазови и структурни промени в карбонитрирната зона след повторно нагряване в окислителна атмосфера

Проведени бяха изследвания върху предварително карбонитрирани образци с повторно нагряване до температурата на насищане. Атмосферата на вторичното нагряване е окислителна. По този начин се създават условия за отделяне на разтворените компоненти от изградения повърхностен слой в атмосферата, и вътрешно азотиране чрез преместване на вътрешната граница на изградената КНЗ към ДЗ. Фазите които представляват интерес за изследване при повторно нагряване са ϵ и γ^1 . Технологичен интерес представляват както структурните промени, така и механичните свойства на детайли с дебелини съизмерими с получените слоеве. Така изградените чрез дифузия на азот и въглерод зони оказват пряко влияние върху комплексните механични характеристики на получения детайл в целия му обем

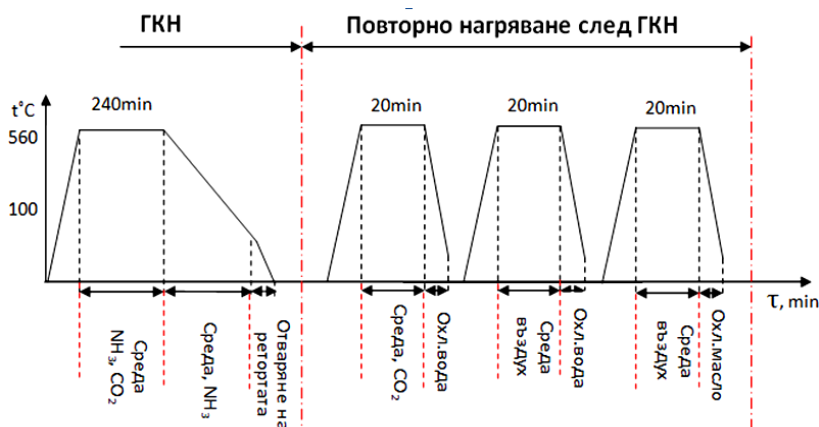
5.3.1. Режими на подготовка на пробите

На фиг.5.5 е представена циклограма на проведения експеримент. Изходните образци са охладени бавно в амонячна среда. Режимите са описани в таблица 5.3.

Таблица 5.3 Фазов състав в повърхностния слой на изследваните проби

| № образци | t, °C | среда | τ , min | охлаждане | α_N | ϵ | γ^1 | Fe ₃ O ₄ | Fe ₂ O ₃ |
|-----------------------------|-------|----------------------|--------------|-----------------|------------|------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 560 | NH ₃ , CO | 240 | NH ₃ | ○ | ● | ● | — | — |
| Повторно нагряване след ГКН | | | | | | | | | |
| 2 | 560 | CO ₂ | 20 | вода | — | ● | ○ | ● | — |
| 3 | 560 | въздух | 20 | вода | — | ● | ● | ● | ● |
| 4 | 560 | въздух | 20 | масло | — | ● | ● | ● | ○ |

легенда ○ ● ● ● фази - много слаба, слаба, средна, силна



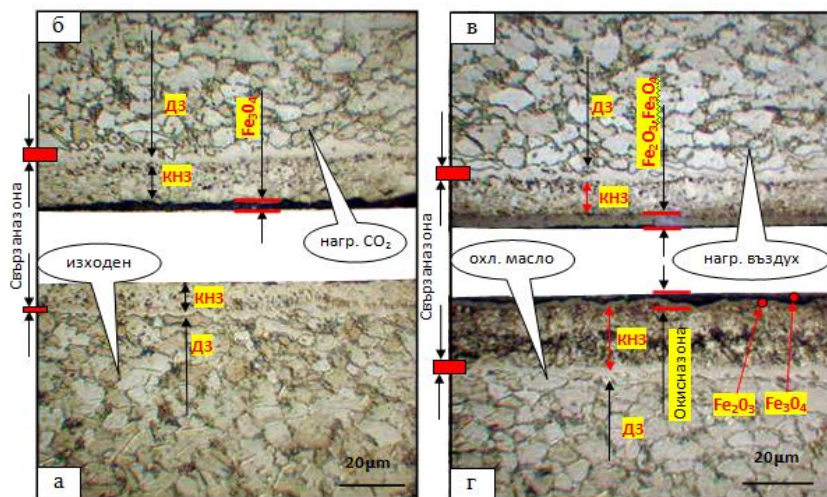
Фиг.5.5. Циклограма за получаване на ГКН проби и повторно нагряване и охлаждане в различни среди.

5.3.2 Рентгенови и металографски изследвания на получените проби по циклограмата

В таблица 5.3, са изнесени получените резултати от проведения рентгенов фазов анализ на изследваните проби. Използвана е стандартна методика за графично записване на рентгенограма, като се използва установка за рентгеноструктурен анализ УРС-50ИМ. От представената таблица 5.3 може да се отчете типа и интензитета на получените окиси в КНЗ.

Охлаждането в среда от NH_3 не дава възможност за окисляване на повърхностния слой. Установено е, че при използвания режим на насищане се формира двуфазна КНЗ ($\epsilon + \gamma'$). На фиг.5.6-а, от представената микроструктура може да се отчете съвсем тънка самостоятелна зона на γ' фаза. При повторно нагриване, в различните среди се наблюдават известни структурни изменения, както по отношение на формиране на различни окиси на желязна основа на повърхността, така и по-отношение на фазовите отделения (концентрационно изменение на ϵ -фазата ($\text{Fe}_2 \rightarrow 4\text{N}$) и изменение дебелината на формираните зони).

Съществуват две възможности за охлаждане: бавно (скорост при която могат да протекат дифузионни процеси в периода на охлаждане) и скоростно (процес при който не протичат



Фиг. 5.6 Микроструктура на проби повторно нагривани и охладени в различни среди:

а-ГКН бавно охладен в реторта, охлаждаща среда NH_3/CO_2 (изходна проба);

б- Нагриване след ГКН в среда CO_2 , охладяване във вода;

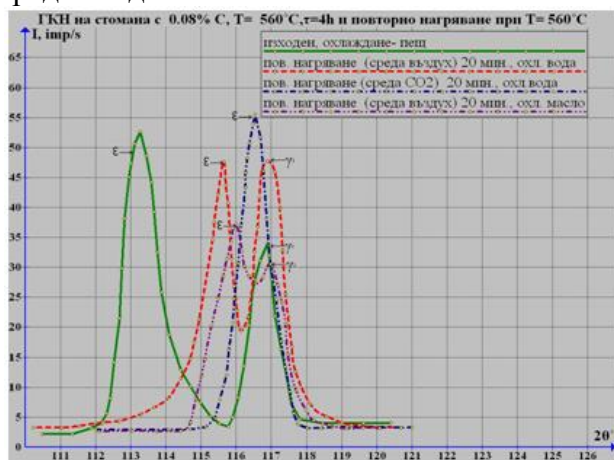
в- Нагриване след ГКН в среда въздух, охладяване във вода;

г- Нагриване след ГКН в среда въздух, охладяване във масло

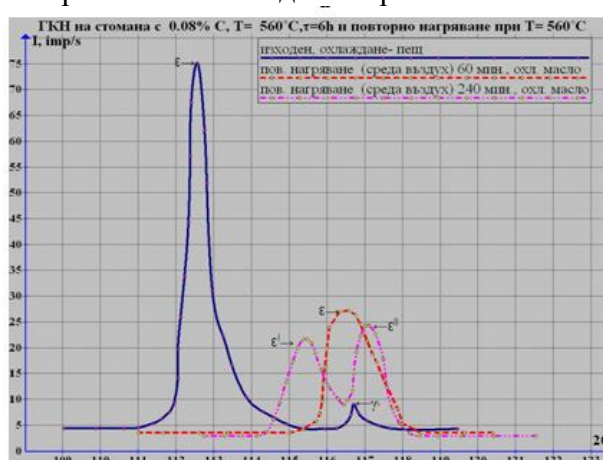
структурни изменения, свързани с дифузионни процеси). Бавното охлаждане води до отделяне на γ^I фаза от ϵ -карбонитрида, като връзката между тях е некохерентна, а при скоростното охлаждане става фиксиране на ϵ -карбонитрида при стайна температура, с концентрация и вид получен при температурата на нейното изграждане.

На проведените микроструктурни изследвания фиг.5.6. освен отделенията които се наблюдават при стремежа на системата да премине към по устойчиво състояние се наблюдават и окиси (Fe_3O_4 и Fe_2O_3), типа на които зависи от окислителната среда.

При скоростно охладената карбонитрирана проба след повторно нагриване се фиксира монофазната ϵ -КНЗ с ниско съдържание на азот и въглерод. Този резултат може да се отчете след повторно нагриване (20 min) и охладени във вода или масло. Фактът е потвърден от рентгеновите изследвания на фиг. 5.7-а.. Рентгеновите линии на пробите нагривани в различни среди след ГКН са изместени към по-малките ъгли в сравнение с изходната проба.



а



б

Фиг.5.7. Рентгенограми на фазите ϵ (110) и γ^I (220) изследвани след ГКН проби, повторно нагривани и охладени в различни среди:

а- време на повторно нагриване $\tau=20\text{min}$;

б- време на повторно нагриване $\tau=60\text{min}$ и $\tau=240\text{min}$

Отделянето на γ^I -нитрид при пробата нагрявана повторно във въздушна среда довежда до фиксиране на по-богат на азот и въглерод ϵ -карбонитрид, за разлика от пробата нагрявана в среда от CO_2 . Максимумът на рентгеновата линията (110) на ϵ -фазата е отчетена с по-малък дифракционен ъгъл, за разлика от другите проби. Поради малкия интервал на хомогенност на γ^I -нитрида, дифракционния рентгенов ъгъл не се измества, независимо от различните режими на повторно нагряване. От проведения експеримент при повторно нагряване във въздушна среда и скоростно охлаждане в масло, но при по дълги времена на нагряване (60 и 240 min) се отчита само беден (деазотиран) на азот и въглерод ϵ -карбонитрид фиг. 5.7б.

5.7. Изводи.

5.7.1. Установена е влиянието на режима на стареене (температурата и продължителност) на азотистия ферит върху уширението на рентгеновите линии. Най-голямо уширение, респективно уякчаване се получава при температура на стареене $T_{ст} = 80^\circ\text{C}$ и продължителност 90 мин.

5.7.2. Резултатите от микротвърдостта на азотистия ферит са в корелация с уширението на рентгеновите линии.

5.7.3. При повишаване на температурата на ГКН до 640°C ефекта от стареене се влошава, което се дължи на понижената степен на пресищане с азот на азотистия ферит.

5.7.4. След ГКН и повторно нагряване в окислителна среда, повърхността на КНЗ се окислява. Отчетените окиси върху КНЗ при температура $T = 560^\circ\text{C}$ и окислителна среда CO_2 е Fe_3O_4 , а в среда от въздух е Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ;

5.4.5. Повторното нагряване на карбонитрираните проби води до промяна на фазовия състав и геометричните параметри на КНЗ в посока на модифициране на ϵ -карбонитрида, нарастване на количеството на γ^I -фазата и дебелината на слоя.

Глава 6. Фазови изменения при локално нагряване на карбонитридна повърхност с електросъпротивителен източник на ток (електросъпротивително заваряване)

В настоящата глава е разгледан проблема свързан с неподвижно присъединяване на тънкостенни карбонитрирани детайли, чрез електросъпротивително заваряване. Освен механичните характеристики на полученото съединение в дисертацията е се изследват и фазовите и структурни изменения на съединението в зоната на контакта.

6.1. Методични особености

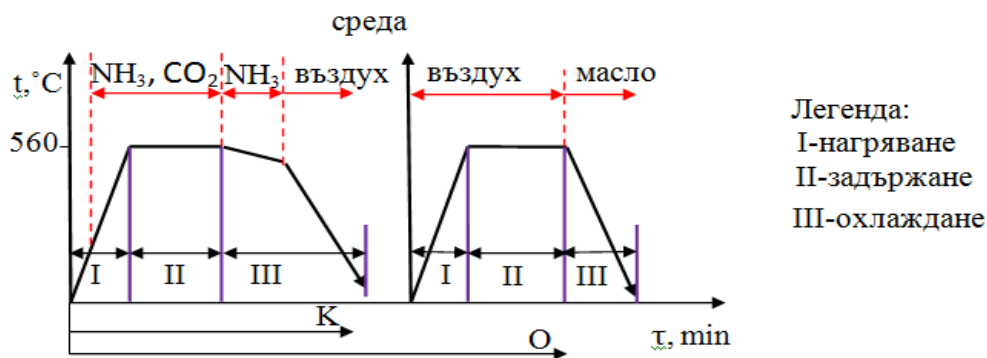
6.1.1. Подготовка на образците

Образците са изработени от листов материал, стомана 0.8кп (DD11/BDSSEN1011) с дебелина 0.5mm. Изготвените образци са обозначени и технологично описани в табл.6.1.

Таблица 6.1

| Обозначение | Исходен материал | I-Термична обработка | II-Термична обработка | Охлаждаща среда |
|-------------|------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| И | 0,8кп/DD11 | – | – | – |
| К | 0,8кп/DD11 | ГКН | – | $\text{NH}_3 \rightarrow$ въздух |
| О | 0,8кп/DD11 | ГКН | $t_{нагряване} = 560^\circ\text{C}$ | масло |

Геометричните параметри на изследваните проби са изработени по-формата на ленти с размери $l=80\text{mm}$, $b=10\text{mm}$, $\delta=0.5\text{mm}$. Подготвените ленти се карбонитрират и една част от тях се нагряват повторно и охлаждат в масло фиг.6.1. Изготвените образци са свързани помежду си чрез точкова заварка. Изследвана е заварената зона и зоната на термично влияние. За тази цел подготвения обект се изследва в напречно направление на изготвената заварка.



Фиг.6.1. Циклограма представяща технологичните варианти за подготовка на пробните тела

6.1.2. Методични особености при провеждане на експеримента

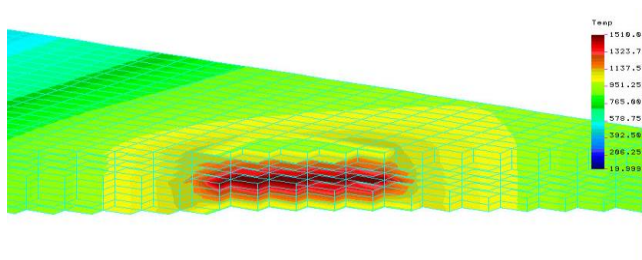
Експерименталните данни са свързани с разпределение на температурното поле в зоната на заваряване. За целта е извършен експеримент за определяне на температурата на повърхността на пробата в близост до точката на заваряване фиг.6.2.



Фиг.6.2. Място на закрепване и термична защита на термодвойката

Термодвойката, чрез която се измерва температурата, е заварена точково към пробата. Допълнително е извършена термозащита от въздушната среда –покриване на заварената пъпка със смес на Al₂O₃ и водно стъкло.

Фиг.6.3. Разпределение на температурното поле в зоните на заваряване

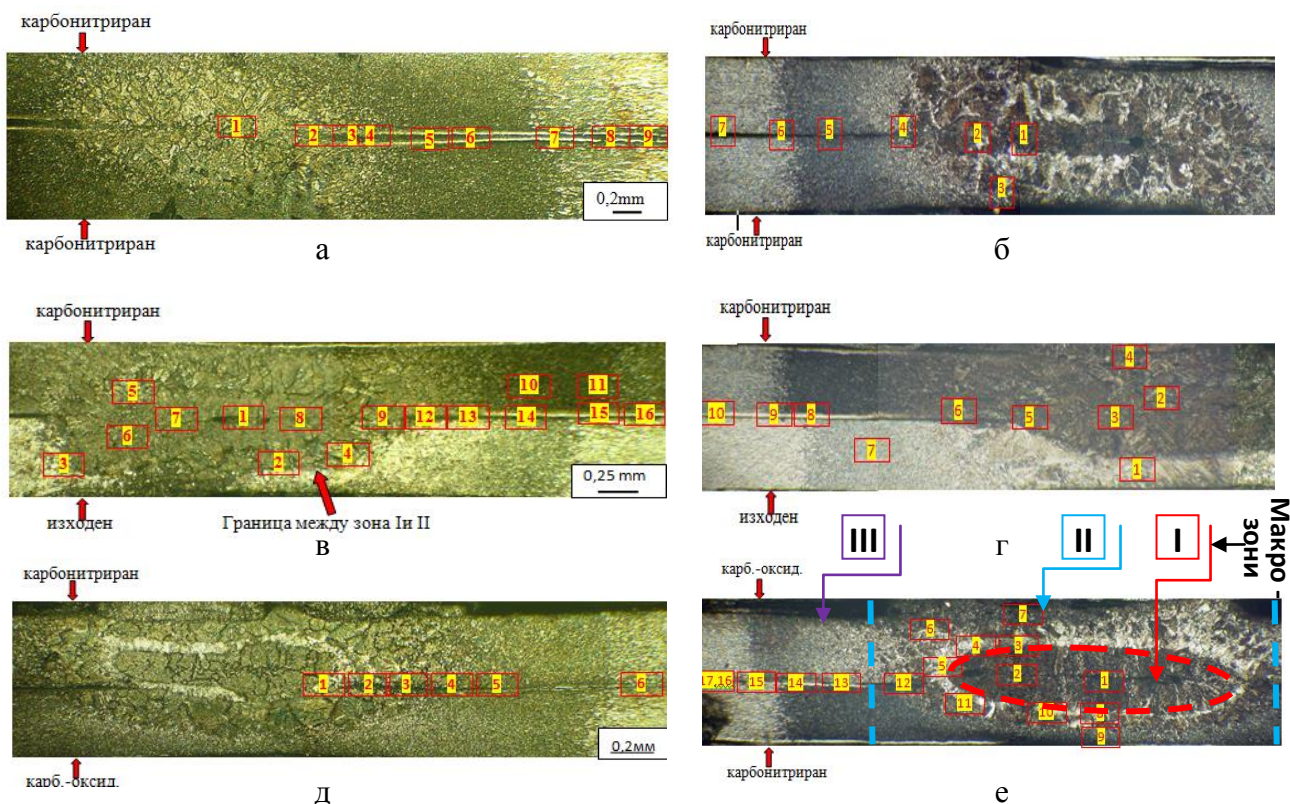


Използваният модел дава възможност за отчитане на разпределението на температурното поле и да се представи в аксиометричен план (фиг.6.3). От представените фигури се вижда, че в точката на контакта между електродите и металната повърхност на пробата температурата е значително по ниска. Това се дължи на голямата топлопроводност на медните електроди, които отнемат топлината от повърхностния слой.

6.2. Металографски и рентгенови изследвания на получените проби в зоната на точково заваряване.

При отделните комбинации от заварени проби се наблюдават структури характерни за отделните образци. Незначителни промени се отчитат при промяна времето на заваряване. На фиг.6.4-а. и фиг.6.4-б. са представени пробите (K+K), време на заваряване 1 и 2 секунди. На показаните микроструктури с малко увеличение (×60) се наблюдават отделните макро зони (I; II и III). Зона I-ва, в процеса на заваряване, е в течно състояние, а след прекратяване на процеса добива дискообразна форма с дендриден характер на кристализация. При първата проба фиг.6.4-а претопената зона е значително по-къса и в двете сечения (дължина и ширина). С това увеличение се наблюдава нехомогенна структура в зона I, представляваща феритна мрежа. При време на заваряване 2 s за втората проба (фиг.6.4-б), мрежата е значително по-изразена в сравнение с тази от фиг.6.4-а (1 s). С арабски цифрови индекси върху пробите са обозначени характерните микроструктурни зони. При този тип проби в макро зона I от микроструктурите

на фиг.6.4-а и фиг.6.4-б с цифров индекс (1), се наблюдават феритни кристали с γ^I пластинчати отделяния. По-дългото време на заваряване (2s), води до формиране по-границите на кристалите на феритна мрежа фиг.6.4-б, микро зона 2. На фиг.6.4-в и фиг.6.4-г са представени проби К-И заварени при 1 и 2s време на задържане.



Фиг.6.4. Микроструктури в отделни зони между точково заварени проби:

а- заварени проби К+К, -1s време на заваряване; б- заварени проби К+К, -2s време на заваряване; в- заварени проби К+И, -1s време на заваряване; г- заварени проби К+И, -2s време на заваряване; д- заварени проби К+О, -1s време на заваряване; е- заварени проби К+О, -2s време на заваряване.

При този тип образци се наблюдава рязка граница между макро зони I и II в изходната проба. На тази граница се наблюдава силно изразена феритна микрizona фиг.6.4-г (1), тя продължава до повърхността на образеца. В централната претопена област на фиг.6.4-в (микрizona 7) и на фиг.6.4-г (зона 2), изградените след кристализация кристали са характерни с пластинчатата си форма.

При заваряване на пробите (К+О) около макро зона I се оформя феритен ореол, който ясно очертан на фиг.6.4-д и фиг. 6.4-е. Вероятно количеството разтворен азот в течната фаза е значително по-малко отколкото при пробата (К+К). Поради това при пробите (К+О) по разтопената периферия на зона I се оформят α кристали които са се разтворили до 0.1% N в наследствена структура от азотистия ферит получен в процеса на карбонитриране на пробите преди заваряване. Направен е рентгенов фазов анализ в отделните зони, формирани при заваряването, който е представен подробно в дисертационния труд..

6.3. Изводи:

6.3.1.Получени са нови научни факти относно заваряемостта на карбонитрирана и оксикарбонитрирана листова феритна стомана, като са установени структурните особености на завареното съединение при различни комбинации на заваряемата двойка.

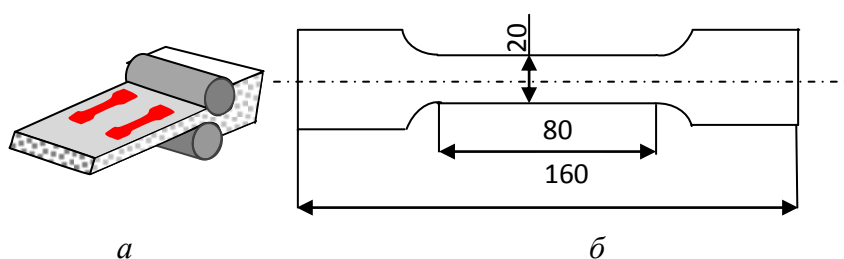
6.3.2. В завареното съединение и в зоната на термично влияние протичат фазови превръщания, водещи основно към обедняване на стоманата на азот, разпадане на високоазотистата ϵ -фаза и нарастване на по-бедната на азот γ^I - фаза.

6.3.3. Установена е по-лоша заваряемост на листов карбонитрирана стомана с развита, богата на азот ϵ -КНЗ, изразяваща се в увеличената продължителност на заваръчния процес.

6.3.4. При заваряване на листов карбонитрирана стомана с бедна на азот КНЗ около завареното съединение се образува зона на термично влияние от феритен ореол

Глава 7. Физични и механични характеристики на пластини от стомана след ГКН

В настоящата глава е разгледан проблема, свързан с изследване механичните свойства на карбонитрирани пластини с дебелина на пробите, съизмерима със зоните, изградени в процес на насищане с азот и въглерод. Разгледан е въпроса със зоната на зараждане и кинетиката на нарастване на пукнатината в карбонитрирната зона при надкритични опънови напрежения. Изследвана е устойчивостта на получения повърхностен слой, поставен в агресивна среда.



Фиг. 7.1. Пробно тяло от стомана 0.8кп (DD11/BDSSEN1011): а- посока на изрязване на образеца; б- форма и размери на пробното тяло

които се изрязват образци с щанца. Геометричните параметри показани на фиг.7.1-б се отнасят за използваното пробно тяло. Една част от пробите са подложени на газово карбонитриране при 550°C с продължителност на насищане $\tau=3,5\text{h}$ и съотношение на входящите газове $\text{NH}_3/\text{CO}_2=150:20$ l/h. Химико-термичното обработване е извършено в лабораторна пещ с реторта с обем 2 l, като пробните тела са дистанцирани едно от друго с цел осигуряване на непосредствен контакт с насищащата атмосфера.

7.1.2. Методика на провежданите изпитвания

Така подготвените пробни тела се подлагат на опън, като преминават през трисекционна проходна пещ с терморегулатор TR3-1000. Пещта е прикрепена към изпитвателната машина за опън ZDM-2.5 (фиг.7.2).

Целта на пещта е да нагрее пробите до зададената температура и да я поддържа в рамките на 10 min. Отчитането на температурата се осъществява от термодвойка хром-алюмел заварена към работната част на пробата. Свободните краища са включени към отчитащ дигитален термометър СЕМ DT-610В.

7.2. Резултати от проведените изпитания

Резултатите от изпитване на опън на стоманите са показани в табличен вид (табл.7.1).

7.1. Методични особености

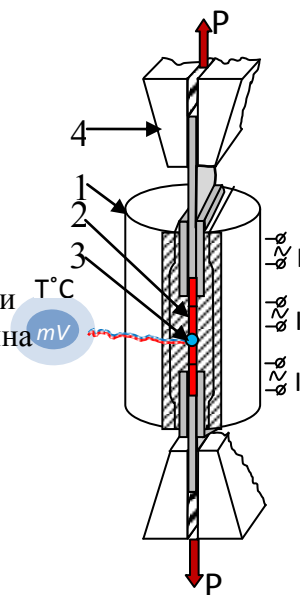
7.1.1. Подготовка на образците

Образците са изработени от листов стомана 0.8кп с дебелина 0.8mm (DD11/BDSSEN1011) и от стомана 10кп с дебелина 0.5mm. Пробните тела за изпитване на опън се изрязват надлъжно по посока на валцования листов материал (фиг.7.1а). Заготовките са под формата на ленти, от

Легенда:

- 1-Трисекционна пещ
- 2-Проба
- 3-Термодвойка
- 4-Трапецовидни челюсти

към изпитателната машина



Фиг.7.2. Трисекционна пещ с регулатор TR3-1000 за изпитване на образци при повишени температури

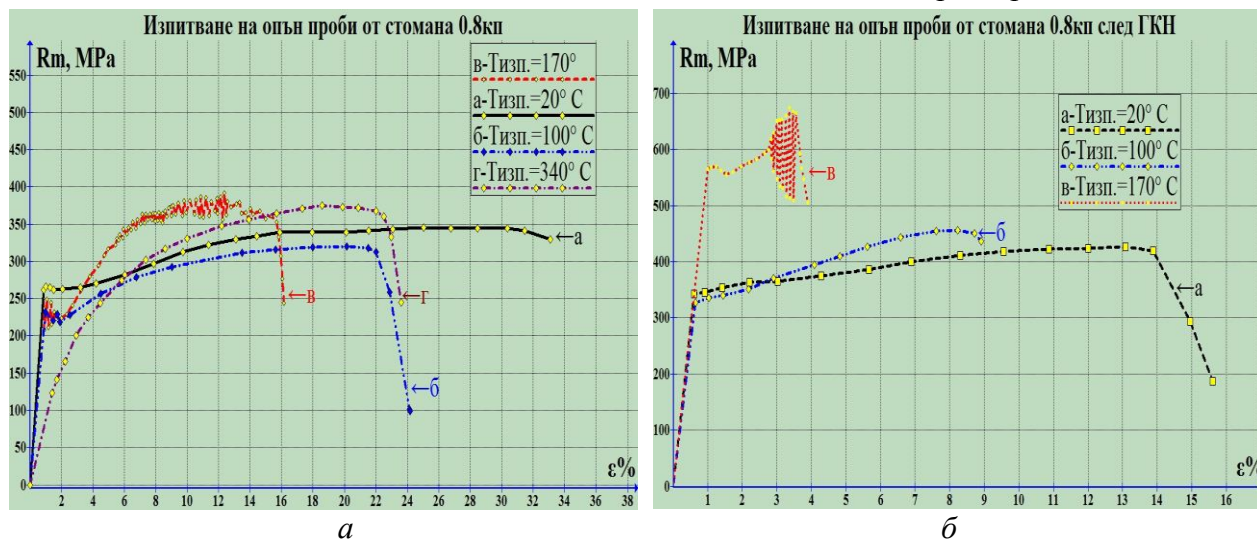
Общият вид на получените диаграми за стайна и повишени температури на стомана 0.8кп (състояние на доставка и след ГКН) е показан на фиг.7.3-а,б. По представените сравнителни диаграми на механичните характеристики са определени: якост на опън (R_m), граница на провлачване (R_e или $R_{0,2}$, определена по графичен път за случаите в които това е необходимо) и относително удължение (A).

Таблица 7.1. Резултати от изпитване на опън на стомани 0.8кп и 10кп изходно състояние и след газово карбонитриране (по-описания режим)

| Вид ХТО | $t_{изп.} \text{ } ^\circ\text{C}$ | h mm | R_e N/mm ² | R_m N/mm ² | A % | Ψ , % |
|----------------------------|------------------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|-------|------------|
| без газово карбонитриране | 20 | 0,8 | 273 | 349 | 33,5 | 21.7 |
| | 100 | 0,8 | 223 | 323 | 23,0 | 30.9 |
| | 170 | 0,8 | 254 | 377 | 14,5 | 32.6 |
| | 340 | 0,8 | 187 | 374 | 20,0 | 50 |
| | 20 | 0,5 | 386 | 437 | 10,6 | 11. |
| | 100 | 0,5 | 363 | 429 | 7,3 | 15.3 |
| | 170 | 0,5 | 348 | 476 | 8,4 | 26.8 |
| | 340 | 0,5 | 310 | 483 | 10,6 | 35.6 |
| след газово карбонитриране | 20 | 0,8 | 356 | 426 | 15,0 | 16.4 |
| | 100 | 0,8 | 316 | 456 | 6,3 | 30.7 |
| | 170 | 0,8 | 551 | 585 | 2,5 | 5.8 |
| | 340 | 0,8 | 218 | 411 | 26,3 | 46.9 |
| | 20 | 0,5 | 500 | 515 | 1,5 | 2.9 |
| | 100 | 0,5 | 456 | 538 | 4,8 | 15.2 |
| | 170 | 0,5 | 452 | 528 | 3,7 | 14.4 |
| | 340 | 0,5 | 332 | 525 | 11,1 | 36.7 |

легенда: 0.8кп 10кп

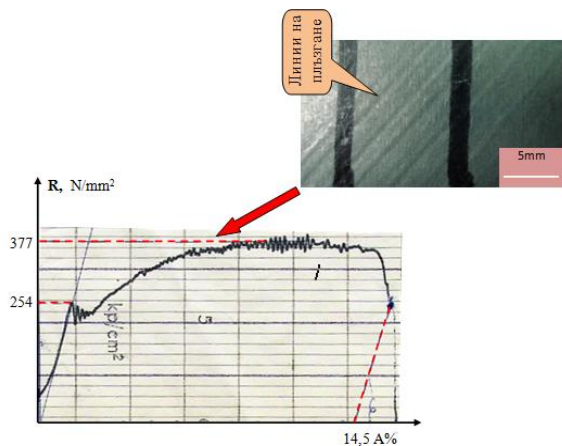
При температура на изпитване 170°C , протичащите промени в структурата и свойствата на изследваните стомани водят до поява на силно изразени линии на Людерс-Чернов, въпреки че пробните тела не са специално подготвени за тази цел, т.е. не са полирани. Затормозените процеси на плъзгане (динамично стареене) по определени кристалографски плоскости се регистрират и в получените при тази температура машинни диаграми фиг.7.4. Този ефект се проявява в еласто-пластичната област. Вероятно при достигане предела на пластичност в отделните плоскости, поради промени в микроструктурата на стоманата, деформацията протича по съседна паралелна плоскост, като по този начин придобива вълнов характер.



Фиг.7.3. Диаграми от изпитване на опън:

*а-стомана 0.8кп в състояние на доставка при стайна и повишени температури;
б-стомана 0.8кп след газово карбонитриране при стайна и повишени температури*

Подобен характер на назъбване (колебания на писеца при получаване на машинните диаграми) в еласто-пластичната област при тази температура се наблюдава и при карбонитрираните проби. Този процес на динамично стареене може да се развие изключително бързо при нагряване на нисковъглеродна стомана между 150 и 250°C , което се дължи от формирането на дисперсни отделения във стадий на кохерентност и частична кохерентност със ферита, затормозяващи плъзгането на активните дислокации. С изграждането на ДЗ след ГКН ефекта на динамично стареене се усилва при сходни температури на изпитване. По-подробно



Фиг.7.4. Диаграма от изпитване на опън на стомана 08кп в състояние на доставка Тизп.170°С

В табл.7.2 са представени резултатите от механичните изпитвания на опън на стомана 10кп след ГКН (К) и втората група от проби- ГКН, при повторно нагряване до температура съизмерима на температурата на карбонитриране и охлаждане в масло (О).

Таблица 7.2. Резултати от изпитване на опън на стомани 10кп след газово карбонитриране.

| Вид ХТО | | $t_{\text{изп.}}^{\circ}\text{C}$ | h mm | R_e N/mm ² | R_m N/mm ² | A % | Ψ , % |
|----------------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|----------|------------|
| след газово карбонитриране | Вариант, <i>О</i> | 20 | 0,5 | 657 | 690 | 2 | 4.8 |
| | | 100 | 0,5 | 578 | 632 | 3 | 8.5 |
| | | 170 | 0,5 | 559 | 642 | 6.5 | 12.9 |
| | | 340 | 0,5 | 343 | 539 | 11,4 | 36.4 |
| | Вариант, <i>К</i> | 20 | 0,5 | 500 | 515 | 1,5 | 2.9 |
| | | 100 | 0,5 | 456 | 538 | 4,8 | 15.2 |
| | | 170 | 0,5 | 452 | 528 | 3,7 | 14.4 |
| | | 340 | 0,5 | 332 | 525 | 11,1 | 36.7 |

Легенда : Обозначението на образците съответства на проведената ХТО съгласно циклограмата представена в глава 5, на фиг.5.1



Фиг.7.5. Диаграми от изпитване на опън на стомана 10кп след ГКН при стайна и повишени температури:

а- 20 °С; б- 100 °С; в- 170 °С; г- 340 °С

ефекта от динамично стареене на феритни структури с разтворени въглеродни и азотни атоми (α_{NC}) е разгледан в дисертационната работа.

7.3. Резултати и анализи от проведените изпитания на нисковъглеродна стомана 10кп след ГКН, при повторно нагряване и скоростно охлаждане в масло

В глава 5, т.5.1.1 и т.5.3.3 е разгледан въпроса със структурните и фазови изменения на карбонитрирната зона след повторно нагряване на проби с дебелина съизмерима с тази на изградените след ГКН зони.

7.3.1. Резултати и анализи от изпитване на опън при различни температури

Резултатите от изпитванията на опън при повишени температури получени след ХТО по разгледаната по горе технология обозначена с индекс (*О*) (фиг.7.5) са сходни с тези след ГКН (*К*), отнасящи се за същата стомана. Сравнявайки механичните характеристики от табл.7.2 за отделните температури, между разгледаните варианти на ТО е очевидно че вариант (*О*) е с по-високи якостни свойства и ниска пластичност за разлика от вариант (*К*).

7.3.2. Резултати и анализи от изпитване на опън при стайна температура на проби в доставно състояние (*И*), карбонитрирани (*К*) и карбонитрирани с последваща ТО (*О*)



Фиг.7.6. Диаграми от изпитване на опън на стомана 10кп:

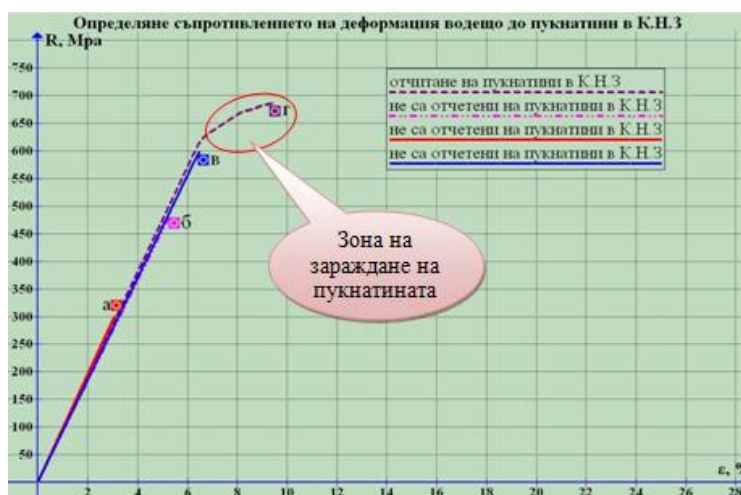
а- доставено състояние (И);

б- след газово карбонитриране (К); в- след ГКН повторно нагряване и охлаждане в масло (О)

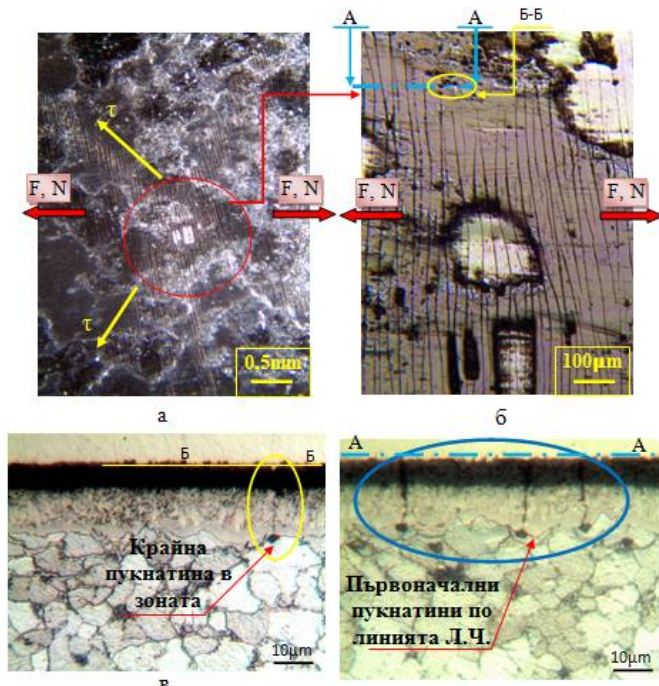
ваните механични свойства. От въпроса свързан със зараждане и развитие на магистралната пукнатина в КЗ, става ясно, че изходното ѝ формиране е в началото на еластико-пластичната зона на диаграмата (R, МРa/ε,%). След ивично разкъсване на КЗ, тя не оказва влияние върху механичните свойства при изпитване на пробата на опън (ДЗ). В работен режим на тънкостенни детайли получени по представените режими на термична и ХТО обработка интерес представлява силата на деформация до границата на еластичност. Сравнявайки трите представени проби (фиг.7.6) в режим на еластична деформация, с най-добри якостни показатели е пробата получена по технологичен режим (О). Сравнително голямата работа в еластичната зона, получена за изходната проба се дължи на по-малкият модул Е, независимо от ниската граница на еластичност в сравнение с проба К. Сравнявайки пробата О по отношение механичните показатели спрямо проба К, първата проба е с много по-висока граница на еластичност при близки модули.

7.4. Макро- и микроструктурни особености, протичащи в КНЗ при зараждане и развитие на пукнатината вследствие деформация на опън

На фиг.7.7 са представени изпитания на опън за карбонитрирана проба от стомана 10кп. Режимът на термообработка на пробата е приведен в табл.7.1 и обозначен като вариант О. Направени са изпитания на опън на 12 проби до точките а,б,в,г (фиг.7.7). След всяко изпитание се извършва микроструктурен анализ върху фронталната повърхнина за откриване наличието на пукнатини. В първите три точки наличие на пукнатини не е открито. От предварителните изследвания на изходния материал преди карбонитриране линиите на

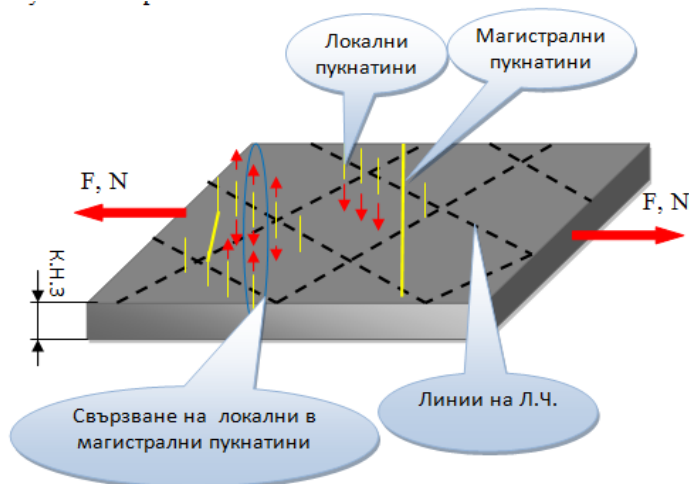


Фиг.7.7. Диаграми от изпитване на опън на стомана 10кп, след ГКН повторно нагряване и охлаждане в масло (О), до получаване на видими под оптично увеличение пукнатини



Фиг.7.8. Зараждане и развитие на пукнатина в линии на Людерс Чернов (локални пукнатини):

- а- линиите на ЛЧ и пукнатините в КНЗ разположени в тях;
- б- пукнатините в КНЗ в пресичащите се линии на ЛЧ;
- в- крайна пукнатина от сеч. Б-Б;
- г- първоначални пукнатини в сеч.Б-Б



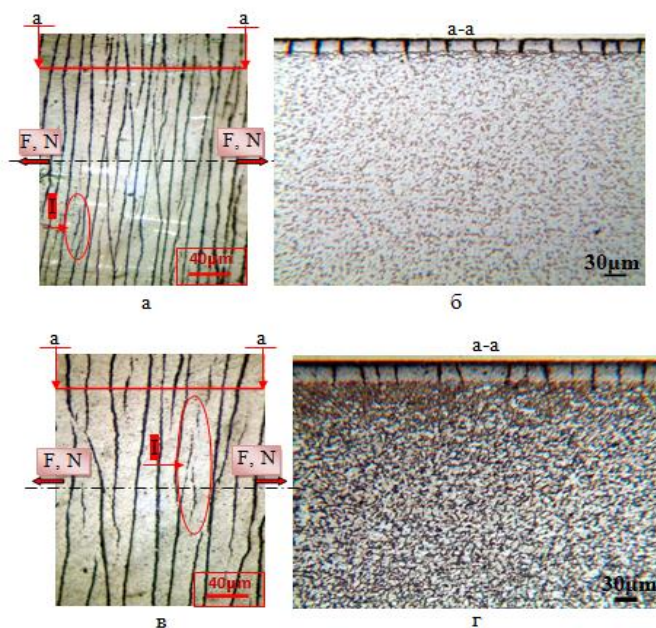
Фиг.7.9. Модел на развитие на локалната пукнатина в магистрална

пластична деформация пред фронта на микропукнатината и по този начин се освобождава част от натрупаната еластична енергия. Скоростта на развитие и свързване на пукнатините в крехките фази е голяма. Първоначално получените локални пукнатини

Чернов, първоначално се откриват в двата края на пробата и се движат в две противоположни посоки, като очертават кръстосани линии. Точно в тази област на карбонитридна зона се зараждат пукнатини разположени перпендикулярно на оста на действащата сила и е под ъгъл 45° спрямо видимите линии на плъзгане. Пукнатините са разположени в самите линии на Чернов (фиг.7.8.).

В единия край на пукнатината, граничеща с ДЗ, се наблюдава тъмно поле. Значително по твърдата карбонитридна фаза се оказва преграда за плъзгащите се дислокации. От натрупаната еластична енергия в граничната зона се достига до пределна якост. Пресичащите се линии на плъзгане в повърхностния слой и групирането на дислокации в тази зона създават условия за зараждане на микропукнатина в пограничния слой между ДЗ-КНЗ.

Вероятния модел (фиг.7.9) за начало и развитие на пукнатината е струпуване на дислокации, които излизат към повърхността в зоните на плъзгане. Натрупаната еластична енергия вследствие на деформацията, при среща с твърда фаза не дава възможност за протичане на



Фиг.7.10. Микроструктура на оформени магистрални пукнатини в КНЗ по фронталната (а,в) и напречна (б,г) повърхнини при изпитвани на опън при различни температури (Т=20°С и Т=170°С)

в линиите на плъзгане нарастват по посока към съседните пукнатини, близки по разстояние и успоредни по посока. Свързването на група пукнатини в една обща пукнатина, изграждат така наречената магистрална пукнатина (фиг.7.9).

На фиг.7.10 е представена карбонитридната повърхнина в две направления фронтално и напречно. На фронталната повърхнина се наблюдават магистралните пукнатини, получени след сливането на локалните пукнатини. В очертания в червено сектор **I** се наблюдава локална пукнатина. Подробно моделът е развит в дисертационната работа

7.5 Корозионни изпитания на карбонитридната повърхност след допълнителна ТО при различни технологични вариант

Корозионната устойчивост на машинните детайли се определя от условията в които работят. Протичането на корозионните процеси е свързано с изграждането на пористи окисни слоеве на повърхността, които не са устойчиви срещу механично въздействие и лесно се отделят от повърхностния слой, като намаляват дебелината на материала. Развитието на корозия предизвиква изграждане на микропукнатини които могат да окажат препятствие на линиите на плъзгане на статично или динамично натоварен машинен елемент. В тази зона микропукнатината преминава в макро и се свежда до оформяне на концентратор оказващ основно влияние за разрушаване на детайла.

За провеждане на корозионни изследвания на стомана 0,8кп след ГКН и допълнителна ТО. е подготвена група проби от листов прокат $\delta=0,5\text{mm}$. В табл.7.3 са представени режимите на ТО. Направени са два типа изпитания:

-електрохимична корозия– взаимодействието на метала със заобикалящата го течна електролитна среда протича по електрохимичен механизъм;

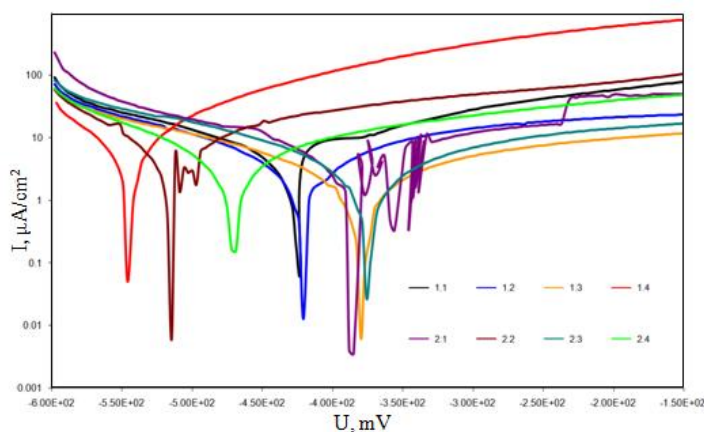
-корозия в електролити– това е корозия на металите в течни проводящи среди. В зависимост от характера на средата тя може да бъде: киселинна, алкална, солева, морска и др.

7.5.1. Електрохимична корозия

Изпитванията са проведени на проби представени в табл.7.3. Изследването е проведено в Koszalin University в Полша с установка тип ATLAS 98 .

Таблица:7.3. Режими на ХТО и ТО

| № | ГКН | | ТО | | среда | Охл.среда | Механ. обработка |
|-----|-------|------|-------|-------|-----------------|-----------|--------------------|
| | t, °C | τ, h | t, °C | τ, h | | | |
| 1.1 | 560°C | 4h | - | - | - | - | Доставно състояние |
| 1.2 | 560°C | 4h | 560°C | 20min | CO ₂ | въздух | |
| 1.3 | 560°C | 4h | 560°C | 20min | въздух | въздух | |
| 1.4 | 560°C | 4h | 560°C | 20min | въздух | масло | |
| 2.1 | 560°C | 4h | - | - | - | - | Механично полиран |
| 2.2 | 560°C | 4h | 560°C | 20min | CO ₂ | въздух | |
| 2.3 | 560°C | 4h | 560°C | 20min | въздух | въздух | |
| 2.4 | 560°C | 4h | 560°C | 20min | въздух | масло | |



Фиг.7.11. Електрохимични криви от корозионните изпитания на стомана 0,8кп, карбонитрирана и подложена на допълнителна термообработка. (Напрежение U, mV; плътност на тока I, μA/cm²)

С описаната по горе установка, са направени записи на електрохимични криви (фиг.7.11). Обозначените на кривата проби отговарят на пробите, описани в табл.7.3. Първопричина на корозията се явява термодинамичната неустойчивост на метала в дадената среда. От получените измервания на поляризационните криви, проби 1.3, 2.1 и 2.3, са с по-ниски стойности спрямо другите, това означава, че са по-устойчиви на корозия. Те показват най-добра корозионна термодинамична устойчивост.

От проведените изследвания се установи, че предварително полираните образци са с по-добри характеристики по отношение защитата от корозия. Пробите с окисни покрития също така показват по-добри резултати от неокислените карбонитрирани. При тези изпитания пробите, охладени в масло, не дадоха добри резултати. Това наложи да се направят допълнително паралелни изследвания в по-активна солена среда (5% воден разтвор на NaCl).

7.5.2. Корозия в електролитни

Изпитванията са проведени с „Termostat U10”. В термостата се поддържа точно зададената температура, чрез контактен термометър, свързан към нагревателите на използваната апаратура. Допълнително е включена помпа за създаване на конвективен обмен на нагриваната вода. Образците се поставят в стъклен съд и са повдигнати от дъното с цел да се обтича цялата им повърхнина. Стандартната методика е описана в глава 3. Използван е 5% разтвор на NaCl. При провеждане на експеримента се поддържа температура $T=50^{\circ}\text{C}$. Проведен



Фиг.7.12. Криви от корозионните изпитвания на стомана 0,8кп карбонитрирана и подложена на допълнителна термообработка

полирана карбонитрирана повърхност. За декоративно окисляване са използвани два режима на нагриване:

- $T=219^{\circ}\text{C}$ и време на нагриване $\tau=60\text{min}$ (получено е жълто оцветяване на повърхността);
- $T=280^{\circ}\text{C}$ и време на нагриване $\tau=60\text{min}$ (получено е синьо оцветяване на повърхността).

Всички режими са представени в табличен вид на фиг.7.3. От представената фигура, се вижда ясно химичната корозионна нестабилност в първите 40 часа на изходната и карбонитрирана проби. Останалите проби са със сравнително постоянни показатели до 120 часа изпитание. С най-добри показатели са пробите:

- повторно нагривани (оксидирани) на въздух 45min;
- повторно нагривани (оксидирани) на въздух 45min и охладени в масло.

7.6. Определяне на механичните свойства на точково заварени карбонитрирани изделия

Технологичен интерес представляват неподвижно свързани карбонитрирани детайли от тънък листов материал ($0,5\pm 0,8\text{mm}$), без видими белези по външните повърхнини. Една

възможност за подобно скрепяване на тънки повърхнини е електросъпротивителното заваряване. Проблемът е свързан с наличието на повърхностна крехка зона от ϵ -карбонитрид. Задачата свързана със структурните промени и фазови превръщания е разгледана в глава 6. В тази точка се обръща внимание на механичните свойства на завареното съединение. В табл.7.4 след пресмятане за различните времена на заваряване са представени напреженията на срязване, предизвикани от нецентричния опън на изпитваните проби – τ_{cp} N/mm² ($\sigma_{оп} = \frac{F,N}{d,mm^2}$; $\tau_{cp}=0,8 \cdot \sigma_{оп}$).

Получените резултати дават възможност за определяне на оптималните параметри на заваряване. Променливият параметър в случая е само времето тъй като силата на тока, диаметъра на електрода и силата на притискане в случая са фиксирани. Тези параметри се отнасят за всички комбинации от изследваните проби при дебелина на материала $\delta=0,5mm$. От Табл.7.4 се вижда че най висока якост на заваръчното съединение се постига при комбинация между материалите с индекси И-О.

Табл.7.4. Напрежение на срязване при различни комбинации от проби и различни режими на електросъпротивително заваряване

| И+И | | К+К | | И+К | | И+О | | К+О | |
|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|
| τ, s | τ_{cp} N/mm ² | τ, s | τ_{cp} N/mm ² | τ, s | τ_{cp} N/mm ² | τ, s | τ_{cp} N/mm ² | τ, s | τ_{cp} N/mm ² |
| 1 | 209,8 | 1 | 259 | 1 | 230,3 | 1 | 381,9 | 1 | 234,4 |
| 2 | 226,2 | 2 | 332,7 | 2 | 245,9 | 2 | 381,1 | 2 | 232,7 |
| 3 | 226,8 | 3 | 300 | 3 | 216,3 | 3 | 319,6 | 3 | 216,3 |

7.7. Изводи.

7.7.1. Установено е нарастване на работата за еластично деформиране на карбонитрираната и нитрооксидираната листова стомана спрямо некарбонитрирана (означена в работата като изходна), както следва:

-за карбонитрираната -.....;

-за нитрооксидираната-....

7.7.2. При опъново натоварване на карбонитрирана листова стомана се получават непосредствено след R_e напречно на натоварването пукнатини в КНЗ на равни разстояние по цялата натоварена дължина. Гъстотата на тези пукнатини намалява с повишаване на температурата на изпитване на опън;

7.7.3. Зараждането на напречните пукнатини става на границата на КНЗ с ДЗ в зоните на сгрупване на линиите на плъзгане (ЛЧ);

7.7.4. При температурните изпитвания на опън (170^0C) се регистрира в еластично-пластичната зона на деформация вълново изменение на якостните качества на стоманата, като за карбонитрираните проби този ефект е по-изразен. Това се дължи на по-високата степен на насищане на ферита с азот, влияещ върху бариерното влияние на примесите върху дислокациите (зони на Котрел);

7.7.5. Потвърждава се от изследванията в работата, че след карбонитриране и особено след нитрооксидация отрицателния електростатичния потенциал нараства, а при корозионни изпитвания в електролити, най-добра защитеност показват пробите карбонитрирани, повторно нагreti в окислителна среда и охладени в масло;

7.7.6. Оксидираната повърхност след ГКН може да се заварява точково със стомана 08кп без предварително обезмасляване, което от своя страна не намалява механичните им свойства.

Глава 8. Технологични особености при уякчаване на детайли от листов материал с малки дебелини по метода „КАРБОНИТ“.

8.1. Основни предимства и недостатъци на метода.

Същността на използваната технология за уякчаване на изделия от листов стомана с дебелина съизмерима с уякчения слой се състои от комбинирането на три конвенционални обработки – карбонитриране (метода Карбонит), окисляване, закаляване и стареене. Основните предимства на тази комбинирана обработка се обуславят от доказаните предимства на отделните етапи на обработката, а именно:

-Приложена е основна уячваща обработка, метода „КАРБОНИТ“, която по своята същност е по-технологична от други сродни на нея технологии и по-конкретно: използван е евтин и безопасен газ въглероденосител, кратковременост на процеса и по-добрите физико-механични свойства на карбонитрирания пред нитрирния слой;

-Окисляването на карбонитрираната повърхност е съвместено с охлаждащия етап на карбонитрирането, като допълнително повишава износо- и корозионната устойчивост на карбонитрирания слой;

-Закаляването и последващото стареене на азотистия ферит обуславя чувствително повишаване на твърдостта и еластичните му свойства и като се има предвид, че листовата стомана с дебелина под 1 mm цялостно се азотира, то горните свойства се отнасят за целия обем на материала.

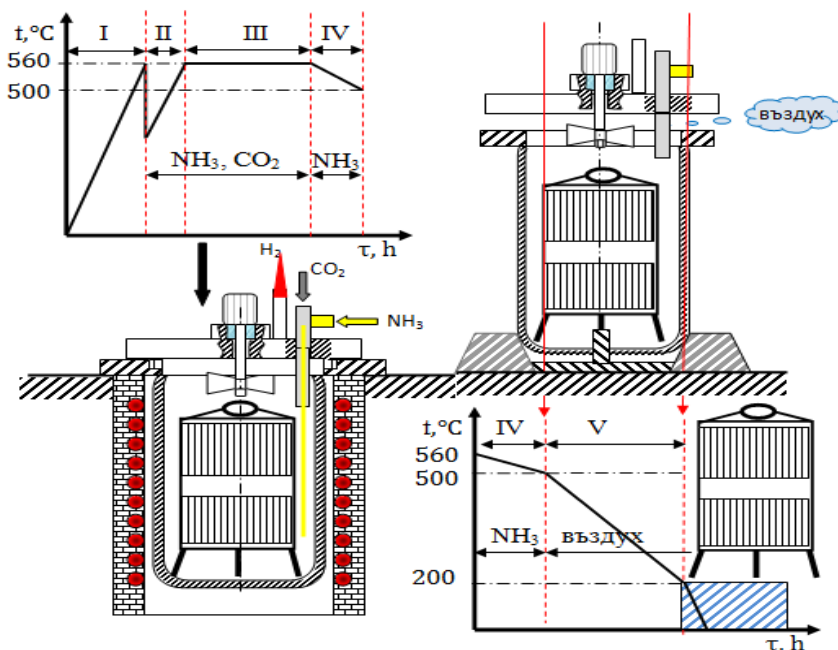
Тази комбинирана обработка е възможна само за феритни нелегирани листови стомани. Основният недостатък на предлаганата технология е в ограничеността ѝ по отношение на вида на стоманите и изискването за дебелина на стоманата, която да е съизмерима с дифузионно уякчения слой.

8.2. Внедряване на комбинираната технология за уякчаване на детайли от листовата феритна стомана с дебелина 0,5 до 0,8mm

8.2.1. Последователност на етапите на комбинираната обработка

Етапът на ГКН и окисляване се провежда в инсталация от шахтов тип с обем на ретортата от 0.59m^3 , със специално приспособление за зареждане с плоски детайли. Общото количество на детайлите е 500 бр. с размери 120x230 mm или 90x230 mm. Останалите етапи

от комбинираната обработка (закаляване и стареене) се извършват в камерен агрегат с маслена закалъчна вана. Карбонитрирането на детайлите се извършва във вертикално положение, което се осъществява от използваното приспособление, на което те се окачват, дистанционно подредени в пакети по 20 бр. Вкарването на приспособлението с детайлите се извършва в подгрята до работната температура реторта в края на етап I, съгласно фиг.8.1-а. В края на етап IV ретортата се изважда от пещта и се поставя върху стойка. Изключва се



Фиг.8.1. Газово карбонитриране на тънкостенни заготовки в шахтова пещ: а- циклограма при ГКН и схема на процеса; б- охлаждане на въздух и циклограма на охлаждането

притока на амоняк, следва спиране на въглеродния двуокис и капака на ретортата се повдига на 10cm над ретортата. По този начин се осигурява достъпа на въздух към заготовките. Притока на въздух и високата температура довеждат до окисляване на детайлите в печта (фиг8.1-б). След спадане на температурата под 200°C, приспособлението се изважда извън ретортата с окислени заготовки.

Повторното нагриване се провежда в камерен агрегат .Той е от серията „ ПЕКГ-45” проектиран в лабораторията по газово карбонитриране и произведен в „Елпром- Балчик”. Температурата на повторното нагриване е 560⁰С, а времето на задържане в нагrevната камера 30 минути. Закаляването се извършва в маслената вана на агрегата, като заготовките се охлаждат до температура 70-80⁰С , която температура е температурата на подгрятото закалъчно масло.

След проведеното закаляване заготовките престояват в предкамерата 30 мин. при температура 80⁰С, условия благоприятни за протичане на стареене, както в карбонитридната така и в дифузионната зони, след което се изваждат от агрегата.

8.3.3. Физико - механични и експлоатационни качества на комбинирано уякчените изделия

Уякчените изделия с предлаганата технология в настоящата дисертация придобиват следните качества, които им гарантират висока надеждност и експлоатационна годност:

- Дебелина на карбонитридният слой – КНЗ - 0,012-0,015mm; ДЗ – 0,400 mm
- Структура на КНЗ – Fe₃(CN)+ Fe₄N(дисперсни);
- Структура на ДЗ – ферит + Fe₁₆N₂ (дисперсни);
- Максимална твърдост в КНЗ - 750 HV0,05;
- Максимална твърдост в ДЗ – 258 HV0,05;
- Повърхностна твърдост - 250÷270HV5;
- Корозионна устойчивост в атмосферни условия ;
- Износоустойчивост;
- Цвят – черен.

III. ОБЩИ ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. В проведеното теоретико-експериментално изследване в началния етап при ГКН са установени зараждането и протичането на фазовите превръщания в процес на насищане с N и C върху феритна и ферито-перлитна повърхност. Изследвана е и скоростта на нарастване на отделните формирани зони при протичащата ХТО. Уточнено е и времето на поява на първото химично съединение (цементит) получено на повърхността вследствие на реакционната дифузия.

2. При планирания експеримент е изследван процеса на стареене на ДЗ. Установени са технологичните параметри, при които са получени оптимални механични свойства.

3. При изследване процесите на окисляване на карбонитридният слой в различни окислителни среди са установени протичащите фазови изменения в КНЗ. Проведен е сравнителен анализ на корозионната устойчивост при карбонитрираните и окисирани стомани.

4. Експериментално е установен механизма на зараждане и развитие на пукнатина в КНЗ при тънкостенни пластини в условията на централен опън.

5. Установени са технологичните параметри за уякчаването на тънкостенни пластини след ГКН и последващо стареене. Изследван е процеса на разрушаване на тънкостенни пластини в условията на опън.

6. Установена е възможността за електросъпротивително заваряване на тънкостенни пластини след ГКН

7. Разработена е технология за комбинирана (ГКН с последващо стареене и окисидация) уякчаваща обработка на листов нисковъглеродна стомана и е внедрена в конкретни изделия.

ПРИНОСИ

Настоящият дисертационен труд е в резултат на една планирана научно-изследователска работа, базираща се на натрупания опит и в определена степен традиции по проблемите на азото-навъглеродяващите (карбонитриращите) процеси и технологии в ТУ-Варна. Тя взаимства и надгражда този опит в теоретично отношение по въпросите на фазовите превръщания в системата Fe-N-C, а в практическо - по технологията на ГКН за феритни стомани в комбинация с оксидацията и стареенето. Постигнати са редица научни и научно-приложни приноси, които обогатяват теорията на фазовите превръщания с нови модели и научни факти, свързани с: началния етап на реакционната дифузия на азота и въглерода във ферита; отделянето на нитриди в азотистия ферит и дисперсионното му твърдене; с механизмите на пукнатинообразуване и разрушаване на карбонитридния слой. В приложно отношение са разработени и внедрени в практиката комбинирани технологии за уякчаване на тънка листовка феритна стомана за еластични износо- и корозоустойчиви изделия в замяна на по-скъпите пружинни и неръждаеми стомани. В работата са използвани съвременни методи на изследвания, които са допълнени и развити с оригинални експериментални модели, приспособления и специален софтуер.

По-съществените приноси на дисертационния труд са:

А. Научни приноси:

1. Установени са кинетичните особености при дифузионното формиране на карбонитридните фази върху феритна подложка в началния (нестационарния) етап на реакционната дифузия на азота и въглерода, като е доказано, че:

- стартиращата фаза при реакционното изграждането на карбонитридния слой е цементитът, която се заражда в първите две минути на феритната повърхност и започва трансформацията си в ϵ -карбонитрид след петата минута;

- условието за стационарна дифузия (моментът на достигане на максималната концентрация на азота и въглерода на повърхността) се получава след тридесетата минута, когато на повърхността се формира монофазен ϵ -карбонитриден слой.

2. В условията на реакционна дифузия на азота и въглерода на ферито- перлитна подложка перлитният цементит се разпада, отдавайки въглерода и трансформирайки се в ϵ -карбонитрид. Това фазово превръщане се наблюдава през целия дифузионен процес, поради което в карбонитридния слой непосредствено под карбонитридната (свързаната) зона за средно и високо въглеродните стомани се получава обезвъглеродена зона.

3. Допълнен е с нови и потвърдителни факти механизма на разрушаване на тънкостенни карбонитрирани пластини (зона на зараждане на микропукнатината и свързването и в магистрална).

4. Установено е влиянието на разтворения азот в ДЗ за протичане на динамично стареене при провеждане изпитания на опън в температурния интервал 150-240°C.

Б. Научно-приложни приноси:

1. Чрез проведените изследвания и анализи на фазовите превръщания в карбонитридния слой по време на неговото изграждане и след последваща термична обработка, са установени няколко технологични възможности за получаване на такива структурни състояния, които се характеризират с определени физико-механични качества не типични за конвенционалните методи на карбонитриране, като:

- повишена твърдост на нелегиран ферит след стареене при 80°C;
- повишени еластични свойства на силно пластични тънки (под 1мм) листови феритни стомани след закалка и стареене;
- повишена корозионна устойчивост на карбонитридния слой след оксидация във въздушна среда;
- подобрена пукнатиноустойчивост на карбонитридния слой след закалка и стареене.

2. Усъвършенствувани са традиционните методи за структурен анализ и за физико-механични изпитвания, както и са разработени специални методики за изследване на тънки обекти с градиентни дифузионни слоеве:

- дигитализиране, визуализиране и компютъризиране на метода на термичен анализ на скоростно протичащи фазови превръщания;

- разработена е специална методика за структурен анализ на фазово променяща се феритна повърхност в етапите на зараждане, нарастване и формиране на карбонитридния слой;

- предложена е методика за графично обработване на аналогови рентгенови дифрактограми и трансформирането им в цифров вид с цел компютърна обработка и анализ.

3. Изследвана и доказана е заваряемостта на карбонитрирана феритна стомана от тънкостенен листов материал .

4. Установен е режима на оксидация, състоящ се в окисляване на ϵ -карбонитридния слой при 560°C във въздушна среда и последващо закаляване в масло, осигуряващ най-добра корозионна устойчивост на слой.

В. Приложни приноси:

1. Разработена е технология за уякчаване на плоски изделия от тънка (под 1 мм) листовата феритна стомана, осигуряваща повишена еластичност, твърдост, корозо- и износоустойчивост на изделията. Технологията се състои в комбиниране на карбонитрирането, оксидацията и стареенето на изделията. Технологията е внедрена за уякчаване на строителни (зидарски) инструменти от тип „маламашки“, като е постигнат икономически ефект, изразяващ се в замяна на по-скъпите листови пружинни или корозоустойчиви стомани;

2. Изследванията на технологичните процеси (карбонитриране, оксидация и стареене), както и на качествата на карбонитридните слоеве са извършени с използването на промишлено технологично оборудване (инсталации за газово карбонитриране от шахтов и камерен тип) и на реални изделия.

3. В процеса на изпълнение на научните изследвания заложи в дисертацията са проектирани и изработени редица технологични приспособления към използваните промишлените инсталации, устройства, апаратура и софтуер за извършване на специалната металография, рентгенов дифракционен анализ, механичните и корозионни изпитвания.

ФОРМУЛИРАНИТЕ ПО-ГОРЕ ПРИНОСИ ОБОБЩАВАТ ПРОВЕДЕНИТЕ НАУЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ, КОИТО ПО СВОЯ ХАРАКТЕР И ЗНАЧИМОСТ МОГАТ ДА СЕ КЛАСИФИЦИРАТ СЪОБРАЗНО ПРИЕТИЯ ПОДХОД ЗА ОЦЕНКА НА НАУЧНИТЕ РАЗРАБОТКИ КАТО СЛЕДВА:

1. Формулиране или обосноваване на нов научен проблем (област) или на нова теория (хипотеза)

Научни приноси с такива претенции дисертацията не съдържа.

2. Доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни проблеми и теории

➤ Проведените изследвания в дисертацията на кинетиката и структурното изграждане на карбонитридния слой на феритна подложка в началния етап на дифузията на азота и въглерода, когато количеството им на повърхността непрекъснато се променя, представляват нов момент в иначе известната в литературата теорията на реакционната дифузия в системата Fe-N-C. Тези изследвания са в основата на предложени в дисертацията модел на зараждане и фазово израстване на карбонитридната зона в нестационарни условия на дифузия.

➤ Относно механизма на разрушаване на тънки обекти с висок градиент на структурата и свойствата е разработен нов модел на пластично деформиране, зараждане и развитие на пукнатини в карбонитридни слоеве. Потвърдени са с нови факти известни механизми на деформационното уякчаване и на влиянието на динамичното стареене върху пластичната деформация.

3. Създаване на нови класификации, методи на изследване, нови конструкции, технологии, препарати и т. н.

➤ Предложена е класификация на фрактурата на ломовете и повърхностното напукване на тънки карбонитрирани обекти в зависимост от вида на стоманата и параметрите на карбонитридния слой;

➤ Разработени са редица приспособления и методични похвати: за ефективно прилагане на методите за металографски анализ (специални микрошлифове за наблюдение и анализ на тънки (под 10 μm) дифузионни слоеве; високотемпературно изпитване на опън; за компютърна графика за обработка на експериментални диаграми и др.;

➤ Предложена и експериментирана е на реални детайли от тънколистова феритна стомана комбинирана технология, осигуряваща определена степен на уякчаване, повишена корозо- и износоустойчивост на стоманата.

4. Получаване и доказване на нови факти

➤ От проведения дифирициран металографски и рентгенодифракционен анализ са получени оригинални резултати относно еволюцията и кинетичното развитие на карбонитридни фази на феритна повърхност. Установено е, че първата фаза, която се заражда е цементита и трансформирането му в следствие в ϵ -карбонитрид. Получени са и нови експериментални данни относно разпадането на цементита в перлита;

➤ При надвектоидна температура на карбонитриране, карбонитридната зона започва да се изгражда от 5-та минута на насищане и скоростта на нарастване на карбонитридната, междинната и дифузионната зона е различна, като с най-малка скорост на нарастване е междинната зона, а с най-голяма дифузионната зона;

➤ Получени са оригинални макроструктурни и фрактографски данни относно разрушаването на карбонитридната зона в условията на опънови натоварвания. Установено е, че зараждането на пукнатините е в зоните на пресичане и струпване на плоскости на плъзгане във ферита на границата с карбонитридната зона;

➤ Получени са нови данни за поведението на карбонитридни покрития при кратковременни въздействия с енергиен източник, което внася допълнителна възможност за практическо приложение на електросъпротивително заваряване на тънкостенни карбонитрирани детайли;

- При електроконтактно заваряване на карбонитрирани стомани, в близост до точката на заваряване се наблюдава едно нарастване на дебелината на карбонитридна зона;
- Якостта на опън на карбонитрирани тънкостенни феритни стомани се променя в зависимост от температурата на изпитване, като най-висока якост за стомана 08кп се отчита при температура на изпитване 170°C, а за 10кп при 100°C;
- Установена е възможност за точково заваряване на тънки стоманени листи след ГКН, в т.ч. и с последващо оксидиране в масло;

5. Получаване на потвърдителни факти

- В работата е взаимстван максимално натрупания опит в ТУ-Варна относно научните изследвания на системата Fe-N-C и газовото карбонитриране като технология, в резултат на което голяма част от получените експериментални резултати потвърждават и допълват вече известни закономерности;
- При средно и високовъглеродните стомани на границата между карбонитридна и дифузионна зона се забелязва обезвъглеродяване;
- Температурата на стареене, при която уякчаваният ефект се проявява най-силно, е 80°C;
- Потвърдено е, че окисляването на КНЗ при температура $T=560^{\circ}\text{C}$ в окислителна среда от CO_2 е Fe_3O_4 , а в среда от въздух е Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ;
- Потвърдено е чрез анализ на дифракционните максимуми на ϵ -карбонитрида, че при повторно нагряване на карбонитридният слой до 560°C той се разпада на две модификации;
- Най-висока якост след ГКН за стомана 08кп се отчита при температура на изпитване 170°C;
- Потвърдено е, че най-добра защитеност от корозия, показват пробите карбонитрирани, повторно нагreti в окислителна среда и охладени на въздух.

6. Приноси, свързани с използване на резултатите в практиката

- Предложена е технология за бездеформационно уякчаване на тънколистова стомана, позволяваща замяна на средновъглеродни ниско и високо легирани стомани с нисковъглеродни, при което се постига по-добър комплекс експлоатационни свойства (еластичност, износоустойчивост, корозоустойчивост, якост и др.) на обработваните изделия;
- Доказана е възможността за контактно заваряване на карбонитрирани стомани.
- Резултатите от дисертацията са внедрени за уякчаване на строително-зидарски инструменти. По разработената технология са обработени 6 типоразмера с общо количество от 500 000бр.

ПУБЛИКУВАНИ РАБОТИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Аргиров Я., Изследване на структурните и температурни изменения в областта на точково заваряване на листова стомана -08кп след ГКН., Известия на съюза на учените – Варна 2'2006, 1'2007, 18-25с., ISSN 1310-5833
2. Аргиров Я., Определяне на механичните свойства на точково заварени карбонитрирани изделия., Научни известия на НТСМ., XXIII Национална конференция „Дни на безразрушителния контрол”, 2008, бр.2 (105),135-141с., ISSN 1310-3946
3. Аргиров Я., Петров Пл., Изменение на някои от механичните свойства на стомана 08кп при повишени температури след газово карбонитриране по метода “КАРБОНИТ”., Известия на съюза на учените – Варна 2'2008, 1'2009, 51-58с., ISSN 1310-5833
4. Петров Пл., Русев Р., Аргиров Я., Една възможност за дифузионно уякчаване на листова стомана 08кп., “Техническа мисъл”, год. XXXVIII, 2001г., №1-2., 122-129с.
5. Русев Р., Русева Е., Аргиров Я., Прекристализация в карбонитридният слой., Сборник доклади на научно техническа конференция с международно участие „Повърхностни термични технологии”, Варна, 1989г.,135-138с.
6. Русев Р., Малинов С., Гроздева С., Аргиров Я., Относно някои спорни моменти свързани с тройна диаграма Fe-N-C., Сборник научни доклади на национален конгрес по металознание и термична обработка., Варна, 1991, 3-8с.