

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-182-191>

УДК 621.7.02

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПОСОБА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ

Д. Г. Сулюбаева^{1,2}, Б. К. Рахадиллов^{1,2}, Н. Е. Бердімуратов^{2*}, З. А. Сатбаева¹

¹ ТОО «PlasmaScience», Усть-Каменогорск, Казахстан

² Научно-исследовательский центр «Инженерия поверхности и трибология» ВКУ имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

*E-mail для контактов: nurbol.ber@gmail.com

В современном мире одним из актуальных требований для изготовления деталей из конструкционных сталей в машиностроении являются улучшенные параметры твердости и износостойкости. Электролитно-плазменная химико-термическая обработка является одним из лучших решений для данной проблемы, так как поверхность стали модифицируется, в то время как сердцевина детали остается в вязком состоянии для стойкости при ударной нагрузке, а данный способ является ресурсосберегающим за счет экономии потребления энергии и материалов. В настоящей работе рассмотрены вопросы технологических возможностей способа электролитно-плазменной химико-термической обработки сталей. Изучены результаты исследований других авторов и приведен анализ влияния технологических параметров на изменение структурно-фазового состояния и улучшение микротвердости при электролитно-плазменной химико-термической обработке. Была проведена электролитно-плазменная цементация стали 20X на установке электролитно-плазменной химико-термической обработки. В качестве электролита использовали раствор 10% кальцинированной соды (Na_2CO_3), 20% карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) в 70% дистиллированной воде. Установлено что, поперечное сечение стали после электролитно-плазменной цементации имеет зональную структуру, так модифицированный слой с толщиной ~50 мкм состоит из α -Fe, α' -Fe, Fe_3C . После электролитно-плазменной обработки стали 20X, микротвердость увеличилась в ~3,5 раза по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: сталь, электролитно-плазменная химико-термическая обработка, микротвердость, электролит, цементация.

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном мире одним из требований к конструкционным сталям является изготовление деталей с твердой поверхностью, которые хорошо сопротивляются поверхностному изнашиванию, и с мягкой сердцевиной для выдерживания ударной нагрузки без разрушения [1], для достижения этих целей в основном в промышленности используют традиционную химико-термическую обработку (ХТО). Как известно, при химико-термической обработке детали происходит насыщение поверхностных слоев стали атомами элементов С, N, CN, В, СВ, Me и др., способы которых называются аналогично: азотированием при насыщении азотом, при цементации – углеродом (карбонизация), при борировании – бором, при хромировании – хромом или нескольких элементов одновременно (например, карбонитрация или сульфоборирование) и др. [2].

Известно, что ХТО имеет ряд преимуществ по сравнению с поверхностной обработкой: во-первых, это большое различие между свойствами сердцевины и поверхности. Отличительной особенностью химико-термической обработки от поверхностной закалки является различие в строении структуры и состава, тогда как поверхностная закалка различается только строением структуры. Во-вторых, последствия перегрева могут быть устранены последующей термической обработкой, тогда как при поверхностной закалке перегрев не может быть устранен, так как она яв-

ляется последней операцией [3]. При обработке химико-термическим способом изделия нагревают до определенной температуры в искусственно созданных условиях и выдерживают в течение определенного времени, для непрерывного взаимодействия поверхности обрабатываемого материала с атомами элементов насыщения для достижения желаемых результатов. Для обработки поверхности металлов преимущественно используют твердую, газовую и жидкую среду, которые имеют свои достоинства и недостатки, но исходя из имеющей литературы в настоящее время не менее актуальной по применению является электролитно-плазменная химико-термическая обработка (ЭПХТО).

Если традиционные методы ХТО являются очень энергоемкими и требуют много времени для обработки, то при электролитно-плазменной химико-термической обработке (ЭПХТО) этот процесс может сократиться до нескольких минут при простоте метода и экономичности. Также еще одним преимуществом ЭПХТО является, тот факт, что при традиционной ХТО в твердой среде полноценный контакт поверхности и твердой среды очень затруднителен и взаимодействие может происходить градиентно, но при ЭПХТО из-за нагрева посредством электролита и газов пара, диффундирующие элементы распространяются равномерно на обрабатываемой поверхности и проникают во все неровности.

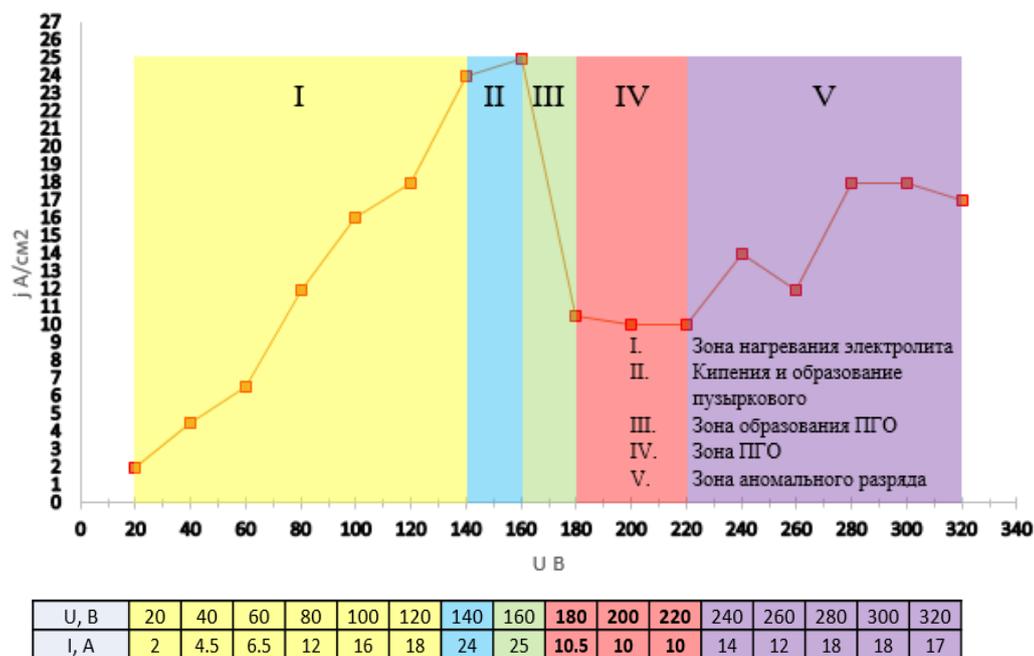


Рисунок 1. График ВАХ процесса ЭПХТО

2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

2.1 Энергетические характеристики ЭПХТО

Одним из важных факторов при ЭПХТО является напряжение между анодом и катодом. Для установления оптимального значения напряжения для проведения процесса ЭПХТО изучили вольт-амперные характеристики (ВАХ) электродов, и по полученным значениям был построен график ВАХ. В первой области (I), величина тока меняется пропорционально приложенному напряжению ($U=0-140$ В) (см. рисунок 1). Это зона, в которой происходит процесс классического электролиза. В этой области, так как электролит и образец стали (катод) еще не нагреты, возможная энергия системы расходуется на нагревание электролита и образца. Во второй области (II), происходит постепенное увеличение силы тока до максимального значения, но гораздо медленнее, чем в начальной области процесса. Это, возможно, связано с тем, что температура активного электрода (катада) достигает температуры кипения электролита и энергия расходуется на образование пара и испарение электролита в области контакта с катодом. В области III происходит резкое снижение величины силы тока, которое объясняется образованием устойчивой парогазовой оболочки (ПГО). В области IV происходит незначительное изменение величины тока, что способствует поддержанию стабильного ПГО вокруг катода и предотвращает разрушение ПГО. При дальнейшем увеличении напряжения происходит аномальное изменение тока, при котором система переходит в область нестабильности и происходит изменение величин тока [5, 6].

При катодном одноступенчатом нагреве могут появиться дуговые разряды, которые приводят к оплавлению обрабатываемой детали. Во избежание этого процесса используют электролит с низкой электропроводностью, а также используют двухступенчатый нагрев. Первая ступень – нагрев электролита до нужной температуры и создание ПГО, вторая – устойчивое поддержание нужной температуры обработки.

2.2 Механизмы модификации и насыщения поверхности легкими элементами (С, N, В)

В процессе ЭПХТО насыщение реализуется за счет энергии, передаваемой от металлического анода к детали-катоде через слой электролита [4]. При прохождении электрического тока через электролит в зависимости от соотношений площадей активного и пассивного электродов, состава, концентрации, объема, скорости потока электролита, глубины погружения электрода в электролит, расстояния между электродами, температура электрода достигает температуры кипения электролита, с последующим образованием газа в месте контакта электрода и электролита, образуя парогазовую оболочку (ПГО) [7–9], которая может обеспечить достижение температуры на поверхности детали до 1100 °С.

В связи с повышением температуры в ПГО при определенных условиях происходит процесс адсорбции, при котором активные ионы элементов электролита попадают в силовое поле решетки тела. Устанавливаются прочные связи атомов элементов с частицами твердого тела. Из-за высокой температуры на поверхности детали атомы начинают колебаться с большей амплитудой вокруг своего среднего положения в кристаллической решетке, равновесное меж-

атомное расстояние увеличивается, и тепловое движение частиц заставляет диффундировать их вглубь кристаллической решетки стали, далее происходят процессы внедрения и насыщения поверхности элементами, испарения углеродсодержащих и азотосодержащих соединений из электролита в ПГО, термического разложения и электрохимических реакций на поверхности детали [7]. Устанавливаются прочные связи атомов элементов с частицами твердого тела. Тепловое движение частиц заставляет диффундировать их вглубь кристаллической решетки стали с последующим изменением фазы исходного материала, то есть происходит диффузия элементов на поверхности стали. Параметры парогазовой оболочки определяются тремя процессами: кипением электролита, химическими реакциями продуктов кипения (пары-газы) и электрохимическими реакциями [10].

При обработке ЭПХТО для насыщения поверхности деталей в составе электролита должны содержаться элементы диффундирующих веществ, для чего используются компоненты (такие как глицерин, ацетон, этиленгликоль, карбамид), содержащие продукты, необходимые для насыщения поверхности стали и испытывающие термическое разложение с образованием летучих продуктов. А для нагревания деталей до температуры, обеспечивающей диффузию и кипения электролита, необходимо использовать компоненты с минимальной электропроводимостью для создания ПГО [7].

Диффундирующие вещества выбираются таким образом, чтобы при анодном режиме являлись отрицательно ионизированными, а при катодном режиме

– положительно ионизированными. Далее ионы в ПГО под действием приложенного электрического поля, ускоряются и бомбардируют поверхность электрода [9].

Согласно анализу литературы [5] была скорректирована и дополнена таблица, где указаны некоторые компоненты электролитов, показавшие улучшение эксплуатационных характеристик сталей при ЭПХТО (см. таблицу 1).

Как известно, для модифицирования и насыщения металла атомами элементов, немаловажной задачей является кинетика фазовых превращений в них. Так как растворимость атомов насыщающих элементов зависит от температуры, рассмотрим диаграммы превращения железо-углерод, железо-азот, железо-бор для определения отрезков температур, которые удовлетворяют нашим требованиям для насыщения поверхности.

Для начала рассмотрим диаграмму железо-углерод (рисунок 2а). Исходным состоянием низкоуглеродистых сталей является феррит. Феррит – твердый раствор углерода в α -Fe, мягок и обладает высокой пластичностью. Имеет ОЦК-решетку, и образуется в α -Fe при температурах до 910 °С. Содержит в себе углерод в очень малой концентрации в связи с физическими свойствами кристаллической ОЦК-решетки. Феррит в Fe с содержанием углерода до 0,83% при температуре выше 723 °С содержится совместно с аустенитом, а ниже данной температуры – совместно с перлитом. Как известно из литературы [11] аустенит – твердый раствор углерода в γ -Fe, имеет ГЦК-структуру и содержит углерод в концентрации до 2%.

Таблица 1. Компоненты электролитов для ЭПХТО [5]

Компоненты, обеспечивающие электропроводность раствора	Доноры углерода	Доноры азота	Доноры бора
азотная кислота соляная кислота ацетат калия гидроксид калия карбонат калия карбонат натрия хлорид натрия хлорид аммония гидроксид натрия	ацетон глицерин графит метанол поливиниловый спирт этанол этиленгликоль карбамид	аммиак метиламин нитрозометил формальдегид формамид карбамид	бура – тетрабораты ($B_4O_7^{2-}$) бораты (BO_3^{3-}), карбид бора нитрид бора

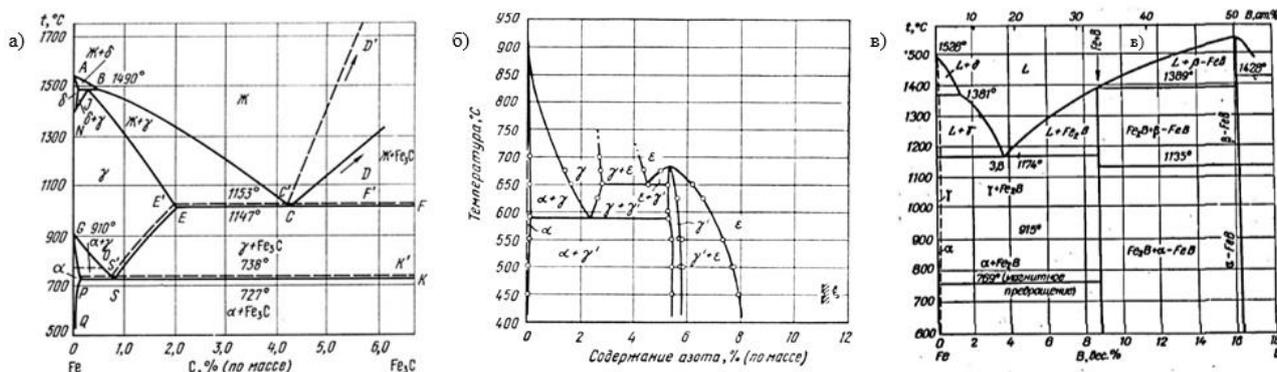


Рисунок 2. Диаграммы состояний систем железо-углерод (а) [3], железо-азот (б) [3], железо-бор (в) [11]

При аустените в центре ГЦК-решетки появляется пустое пространство, что делает возможным размещение там атомов углерода, посредством которого появляются предпосылки для повышения концентрации углерода в сплаве. При охлаждении сплава ниже линии SE из аустенита выделяется углерод в виде карбида Fe_3C – цементит. Цементит, выделенный из аустенита при концентрациях углерода 0,83–2% называется вторичным цементитом. Твердость цементита по справочным данным от 650 до 800 HV [3].

Для установления условий и температуры для образования азотированного модифицированного слоя при насыщении нитридами рассмотрим диаграмму железо-азот ($Fe-N$) (рисунок 2б). В исходном состоянии α -фаза – это азотистый феррит с ОЦК-решеткой. В данной фазе растворимость азота в α -фазе при эвтектоидной температуре очень низкая. γ -фаза – фаза азотистого аустенита. Имеет ГЦК-решетку, атомы азота в γ -фазе располагаются неупорядочно в междоузлиях. Максимальная растворимость азота в γ -фазе 2,8 масс.%. При температуре 590 °C γ -фаза распадается на фазы α и γ' . γ' -фаза является твердым раствором на базе нитрида Fe_4N . Кристаллическая ГЦК-решетка γ' -фазы состоит из атомов железа и с упорядоченными атомами в центрах элементарных кубов. Устойчивость фазы может держаться до 670 °C, при более высокой температуре она превращается в ϵ -фазу. ϵ -фаза – это твердый раствор на базе нитрида $Fe_{2,3}N$. Кристаллической решеткой ϵ -фазы является плотная гексагональная упаковка атомов железа. Атомы азота располагаются в междоузлиях, образующих подрешетку типа графита. При температуре 650 °C ϵ -фаза распадается на γ - и γ' -фазы. ϵ -фаза обладает высокой износостойкостью и повышенной стойкостью против коррозии в воде. Перечисленные фазы образуются при азотировании деталей из железа с низкой концентрацией нитридообразующих легирующих элементов, например, из α -железа или ферритных сталей. В процессе азотирования железа фазы $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$ последовательно образуются в виде слоев, соответствующей температуре насыщения на диаграмме состояния $Fe-N$ [2].

На диаграмме железо-бор ($Fe-B$) (рисунок 2в) можно увидеть существование двух боридов железа Fe_2B и FeB . Предположительно, твердый раствор бора, растворяясь в α -Fe, заменяет атомы железа в кристаллической решетке посредством замещения, а γ -Fe образуется процессом внедрения. Растворимость бора в α -Fe мала, а в γ -Fe она еще меньше, в таблице 2 приведены известные температурные значения растворимости бора в железе [12].

В работах авторов Чавушлу Ф. И. и Уста М. [13] были проведены примеры по электролитно-плазменной цементации. Авторы в качестве электролита использовали водный раствор NH_4Cl и глицерина $C_3H_8O_3$. NH_4Cl был выбран в качестве токопроводящей добавки, а глицерин – в качестве донора углеро-

да. Обработка образца продолжалась в течение 10 мин при подаче источником постоянного тока напряжения 210 В, который эквивалентен температуре 850 °C. Температура образцов измерялись термопарой, вставленной в ранее просверленные отверстия на поверхности стали. Экспериментальные работы проведены в катодном режиме, основные технологические параметры указаны в таблице 3.

Таблица 2. Растворимость бора в железе [12]

α -Fe	Температура, °C	906	887	794	710	–	–
	Растворимость бора, % (ат.)	0,082	0,0061	0,0011	0,0002	–	–
γ -Fe	Температура, °C	1131	1103	1049	1008	919	915
	Растворимость бора, % (ат.)	0,0182	0,0143	0,0089	0,0061	0,0034	0,0024

Таблица 3. Таблица режимов ЭПЦ [13]

U, В	T, °C	t, мин	Состав электролита	Фазы	Микротвердость, HV
210	850	5	вода – 10 л; NH_4Cl – 1 кг; глицерин – 2 л.	Fe_3C , мартенсит, ОЦК-решетка, ГЦК-решетка	850
210	850	10	вода – 10 л; NH_4Cl – 1 кг; глицерин – 2 л.	Fe_3C , мартенсит, ОЦК-решетка, ГЦК-решетка	850

На снимке РЭМ (рисунок 4а) показано, что структура образца имеет характерную зональность, где зоны, меняясь, переходят от верхней части образца вглубь материала. Верхний слой является слоем, обогащенный углеродом. Далее идет зона термического влияния с малым количеством углерода. И последним является матрица исходного материала. На рисунке 4б мы видим, что твердость образца стали изменяется от поверхностного слоя вглубь от значения 850 HV до 150 HV – микротвердости исходного слоя. Это также подтверждение того, что после ЭПО структура является зональной и границы между слоями являются постепенно.

В модифицированном слое железа при рентгенодифракционном анализе обнаружены фазы α - и γ -Fe, мартенсит и пики цементита Fe_3C . На дифракционной картине мы можем видеть, что при 5 мин и 10 мин обработке сталей не видно большой разницы в фазообразовании. Различия приходятся лишь на толщину цементованного слоя (рисунок 4в). Это объясняется продолжительностью обработки, которая существенно влияет на толщину сформированного слоя, то есть, чем больше время обработки, тем больше диффузия элементов вглубь металла.

Также, в одной из ранних наших работ [14] приведены результаты процесса обработки стали Р6М5 в электролите из водного раствора 10% карбоната натрия и 10% карбамида в режиме образец-катод, при подаваемом напряжении 200 В и температуре, эквивалентной 550 °C, в течение 7 минут.

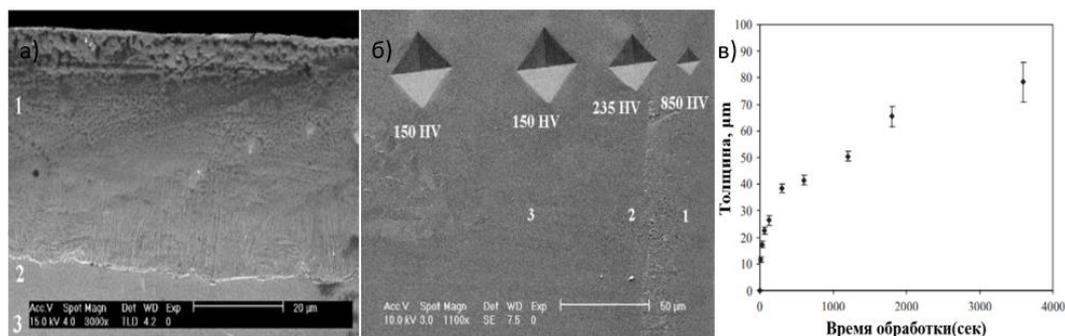


Рисунок 4. СЭМ изображение чистого железа после электролитно-плазменной цементаций (а); микротвердость поперечного слоя образца (б); график распределения толщина модификационного слоя (в) в зависимости от времени обработки [13]

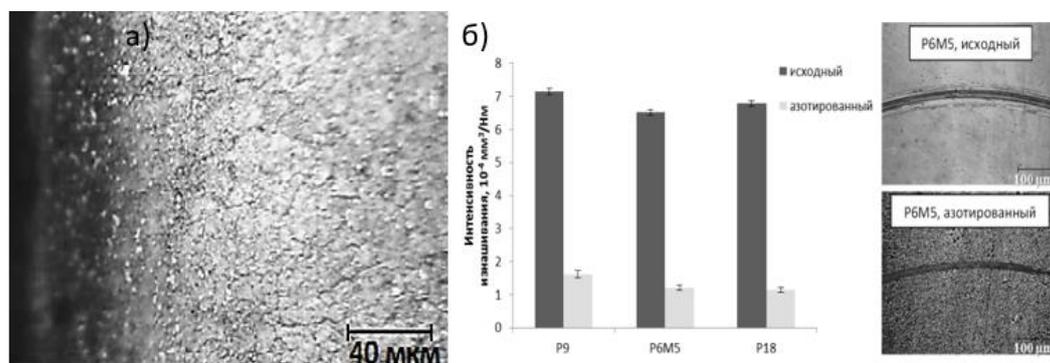


Рисунок 5. Микроструктура поверхностного азотированного слоя (а) и интенсивность износа стали Р6М5 (б) [14]

Таблица 4. Корреляционная таблица некоторых ранее проведенных работ по ЭПО

	Состав электролита	Сталь	Твердость	Ссылка
Электролитно-плазменная поверхностная закалка	водный раствор 20% карбоната натрия	65Г 20ГЛ	увеличилась в 1,3 раза	[15]
Электролитно-плазменная объемная закалка	водный раствор 20% карбамида и 10% карбоната натрия	сталь марки 2	увеличилась в 3 раза / 420HV	[16]
Электролитно-плазменная термоциклическая обработка	водный раствор 15% карбоната натрия	30CrMnSiA	увеличилась в 3 раза / 1000 HV	[17]
Электролитно-плазменная цементация	водный раствор 10% глицерина и 10% карбоната натрия	12Х18Н10Т	увеличилась в 2–2,5 раза / 485HV	[18]
Электролитно-плазменное азотирование	водный раствор 20% карбамида и 10% карбоната натрия	Р6М5	увеличилась в 1,5–2 раза	[19]
Электролитно-плазменная нитроцементация	водный раствор 10% карбамида и 10% хлорида аммония	30ХГСА	увеличилась в 2 раза / 485HV	[20]
Электролитно-плазменное борирование	водный раствор 10% (натрий углекислый) и 10% (натрий тетраборат)	30ХГСА	увеличилась в 3–3,5 раза / 485HV	[21]

На снимке РЭМ (рисунок 5) показана микроструктура азотированного слоя. Здесь также просматривается зональность от обрабатываемой верхней части в глубину стали. На изображении в поверхностной модифицированной части стали обнаружен темнотравящийся азотированный слой азотистого мартенсита, наличие которого объясняется насыщением азотом верхней части, при этом можно увидеть, что модифицированный слой переходит в основу матрицы исходного материала. Далее при изучении рентгенограмм установлено, что в исходном состоянии в

структуре стали Р6М5 присутствуют α' -фазы (мартенсит) карбиды MeC. После электролитно-плазменного азотирования были обнаружены фазы нитрида Fe_4N -фазы. Установлено, что сформированный монофазным нитридом Fe_4N (γ' -фаза) слой улучшил износостойкость образцов стали на ~30% по сравнению с исходным состоянием [14].

Таким образом, за последнее время нами были проведены очень объемные работы по изучению катодной электролитно-плазменной обработки, по выявлению закономерностей формирования структур-

но-фазового состояния и установления оптимальных режимов способа ЭПО для ряда сталей. При исследовании данной технологии получен внушительный объем экспериментальных данных ЭПО с корреляцией эксплуатационных свойств, которые и способствуют дальнейшему продвижению, модернизаций и изучений данной технологии.

2.3 Образование диффузионного слоя на примере электролитно-плазменной цементации стали 20X

В разделе представлены некоторые наши результаты электролитно-плазменной цементации стали 20X для исследования механизма образования диффузионного слоя. В качестве образцов для испытания мы выбрали сталь 20X, которая широко используется в промышленности для изготовления таких деталей как: втулки, шестерни, обоймы, и т.д. для которых требуются высокая поверхностная твердость и невысокая прочность сердцевины, детали, работающие в условиях износа при трении [8]. Химический состав стали 20X согласно ГОСТ 4543-71: С (0,17–0,24%), Si (0,17–0,37%), Mn (0,35–0,65%), S 0,04%, P 0,04%, Ni 0,3%, Cr 0,7%, Cu 0,25%, As 0,08%, Fe ~98%.

Перед началом эксперимента поверхность образцов, вырезанных из прутков стали 20X (размер $2 \times 2 \times 1$ см³) была отшлифована на шлифовальной бумаге с зернистостью от P100 до P2000, с последующей полировкой алмазной пастой размером 0,25–0,5 мкм и очищена этиловым спиртом.

Экспериментальные работы были проведены на установке ЭПХТО, собранной на базе ТОО Plasmascience (г. Усть-Каменогорск, РК). Общий вид и схематичное изображение установки ЭПХТО приведены на рисунке 6.

Установка ЭПХТО состоит из источника питания в виде мощного выпрямителя, дающего на выходе максимальное значение 360В/100А в виде постоянного тока, и электродов (анода и активного катода).



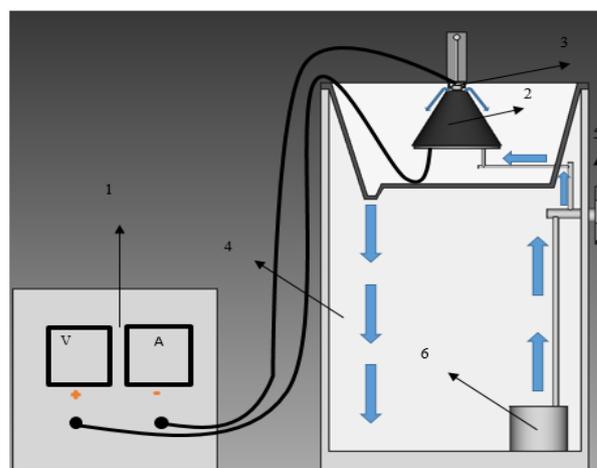
Катодом служит деталь, анод представлен в форме круглой пластины, имеющей группу отверстий для равномерного распределения и прохождения электролита (рисунок 7а). В качестве электролита для электролитно-плазменной цементации (ЭПЦ) был использован водный раствор (дистиллированная вода) кальцинированной соды (Na_2CO_3) и 2 карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) (масс. %), который считается более эффективным и оптимальным для образования устойчивой плазмы. Соотношения компонентов электролита приведены в таблице 5.

Таблица 5. Соотношение компонентов электролита, использованного при ЭПЦ

№	Исходный материал	Состав электролита
1	20X	10% Na_2CO_3 (кальцинированная сода), 20% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (глицерин), 70% дистиллированная вода
2	20X	10% Na_2CO_3 (кальцинированная сода), 10% $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (карбамид), 10% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (глицерин), 70% дистиллированная вода
3	20X	10% Na_2CO_3 (кальцинированная сода), 20% $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (карбамид), 70% дистиллированная вода

Анод расположен внутри электролитической ячейки с крышкой в виде усеченного конуса (рисунок 7б). Конус имеет верхнее отверстие с диаметром $D=25$ мм для равномерной подачи электролита.

В начале эксперимента активный электрод (катод) был частично погружен в электролит на 1–2 мм и рядом помещена термопара для измерения температуры электролита около активного электрода. Так как цементацию проводят в области существования аустенита, из-за малой растворимости углерода в феррите, очень важно достижение температуры образования фазы аустенита и дальнейшее ее поддержание для насыщения поверхности углеродом.



1 – источник постоянного тока; 2 – анод, 3 – катод,
4 – ванна для электролита; 5 – кран для регулировки
потока электролита; 6 – насос для циркуляции электролита

Рисунок 6. Общий вид (а) и схема (б) установки электролитно-плазменной химико-термической обработки (ЭПХТО)

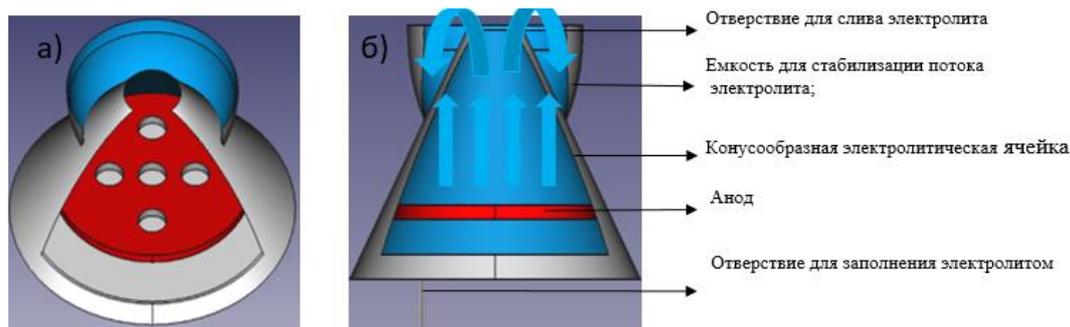


Рисунок 7. 3D-модель сопла плазматрона в разрезе и с потоком электролита

Для начала подавалось напряжения на электроды от постоянного источника питания напряжением в 320 В в течение 3 с для нагрева электролита и достижения температуры образования фазы аустенита, далее подавалось вторая ступень напряжения в 200 В с продолжительностью 5 минут для поддержания температуры обработки.

Экспериментальные исследования были проведены на базе Научно-исследовательского центра «Инженерия поверхности и трибология» Восточно-Казахстанского университета им. С. Аманжолова (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра X'PertPro (Philips, Нидерланды) с излучением $\text{CuK}\alpha$ при 40 кВ и 30 мА, параметры съемки $35^\circ < 2\theta < 85^\circ$ с шагом $0,02^\circ$, время выдержки 5 с. Обработка данных и количественный анализ проводилась с использованием программного обеспечения PowderCell 2.4. Микроструктуру образцов выявили химическим способом травления с применением 4%-ного раствора азотной кислоты (HNO_3) в этиловом спирте. Изучение микроструктуры проводили на оптическом металлографическом микроскопе Altami 5C (РФ) в отраженном свете при светлом поле. Сканирующий электронный микроскоп (TESCAN MIRA, КарУ имени академика Е.А. Букетова, г. Караганда) использовался для изучения структуры при $\times 4000$, $\times 10000$ увеличениях. Для определения твердости по глубине образцов использовали микроизмеритель твердости по Виккерсу (Метолаб 502, РФ), оснащенный алмазным индентором и датчиком нагрузки до 1000 г.

На рисунке 8 приведен фрагмент микроструктуры поперечного шлифа стали 20Х, после плазменно-электролитической цементации. Структура поперечного слоя состоит из трех зон: 1) на поверхности обработанного слоя видно цементованный поверхностный слой толщиной в среднем ~ 20 – 30 мкм, состоящий из феррита, мартенсита, цементита Fe_3C и карбидных включений. Структура слоя меняется по направлению вглубь образца. 2) Далее обнаруживается зона термического влияния, в основном состоящая из феррита с цементитной сеткой и остаточного аустенита. 3) Далее идет матрица основного материала, состоящая из феррита и перлита. Различия в строении

цементованного слоя и изменение его структуры по мере удаления от поверхности вглубь образца становится еще более заметным при большем увеличении. Углерод является легким элементом, поэтому более точная идентификация углерода и определение количественных характеристик на РЭМ требует использования соответствующих фильтров.

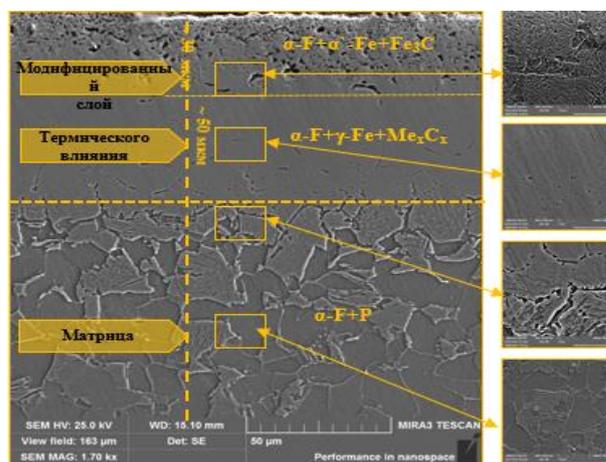


Рисунок 8. Снимок поперечного сечения образца стали 20Х после ЭПЦ. α -F – феррит, P – перлит, α' -Fe – мартенсит, γ -Fe – остаточный аустенит, Fe_3C – цементит, Fe_7C_3 , Me_xC_x – карбиды железа и легирующих элементов

При распаде аустенита выделившийся углерод входит в химическое соединение с железом, образуя карбид железа Fe_3C , называемый цементитом, поэтому при более низких температурах сталь состоит из двух компонентов: феррита (почти чистого железа), содержащего ничтожно малое количество углерода (до 0,003%), и цементита. Феррит весьма мягок и пластичен, цементит же очень тверд и хрупок.

В исходном состоянии микротвердость поверхности образца стали 20Х (рисунок 9а) равнялась ~ 150 НВ, после ЭПЦ увеличилась до ~ 660 НВ, что по литературным данным – характерная твердость цементита. При исследовании микротвердости поперечного сечения стали 20Х (рисунок 9а), было обнаружено градиентное изменение твердости поверхности образца, с последующим снижением микротвердости вглубь материала. Это объясняется зонально-

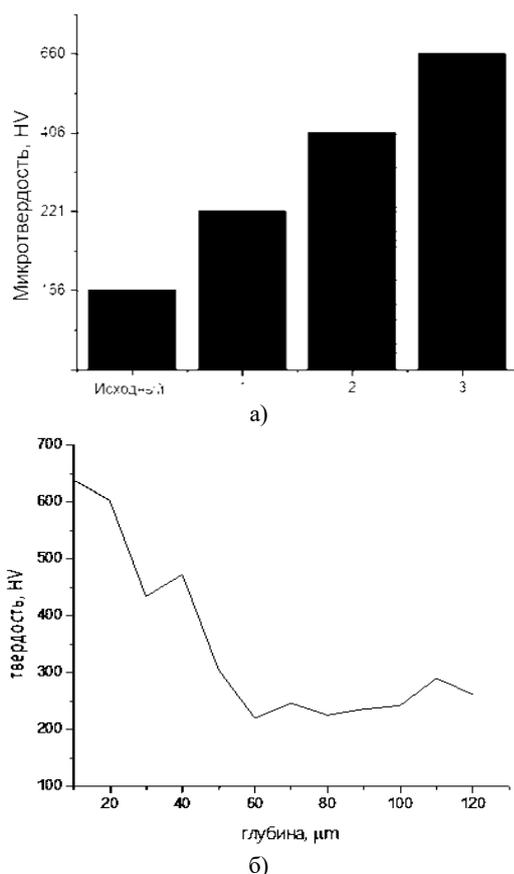


Рисунок 9. Микротвердость поверхности стали 20X до и после ЭПЦ (а) и график твердости поперечного сечения образца №3 (б)

стью структуры при ЭПЦ, что является типичным для способа ЭПО. Цементит является карбидом железа Fe_3C , кристаллизующимся в ромбической системе и характеризующимся высокой твердостью и износостойкостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований:

– установлено, что электролитно-плазменная обработка является одним из универсальных методов обработки металлов, с применением которого, в зависимости от режимов и выбора электролита, можно производить различные виды модификаций стали;

– выявлено, что способ ЭПО дает хорошую результативность при обработке поверхности сталей, также по сравнению с традиционными методами термообработки имеет ряд преимуществ в технологическом плане (энергосбережение, существенно сокращение продолжительности обработки, экологичность);

– показано, что структура поперечного сечения стали после ЭПЦ характеризуется зональностью, общая толщина диффузионного слоя составляет в среднем ~80 мкм, где толщина модифицированного слоя ~50 мкм, состоящая из фаз: α -Fe – феррита, P – перлита, α' -Fe – мартенсита, Fe_3C – цементита;

– обнаружено, что, при ЭПЦ стали 20X микротвердость увеличилась в 3,5 раза по сравнению с исходным состоянием, за счет формирования упрочняющих фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан № AP09058547 «Разработка промышленной установки для электролитно-плазменной химико-термической обработки деталей из конструкционных сталей».

ЛИТЕРАТУРА

1. Корецкий Я. Цементация стали // Государственное союзное издательство судостроительной промышленности. – 1962.
2. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей // Техносфера. – 2012. – С. 6.
3. Гуляев А.П. Металловедение // Металлургия. – 1986. – С. 284.
4. Рахадиллов Б.К., Сагдолдина Ж.Б., Журерова Л.Г., Байжан Д.Р., Кожанова Р.С. Модификация поверхности стали 30ХГСА с применением электролитно-плазменного термоциклического упрочнения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Междунар. научн.-техн. конф г. Минск. – 2022. – С. 610–616.
5. Белкин П. Н., Кусманов С. А. Электролитно-плазменная цементация металлов и сплавов // Костромской государственной университет. – 2020. – № 56(5). – С. 40–74. <https://doi.org/10.5281/zenodo>
6. Словецкий Д. И., Терентьев С. Д., Плеханов В. Г. Механизм плазменно-электролитного нагрева металлов // ТВТ. – 1986. Т. 24. – № 2. – С. 353–363.
7. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 122(2–3). – С. 73–93.
8. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людиг В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. Т. I // Москва: Техносфера – 2011. – С. 45.
9. Попов А.И., Тюхтяев М.И., Радкевич М.М., Новиков В.И. Анализ тепловых явлений при струйной фокусированной электролитно-плазменной обработке // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2016. – № 4(254). – С. 142–150.
10. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikuser A. I., Pasinkovskii E. A. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry. – 1997. – No. 2. – P. 1–15.
11. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1 // Машиностроение. – 1996. – С. 138.
12. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. //М.: Металлургия. – 1986. – С. 440.

13. Çavuşlu, F., Usta M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron // *Applied Surface Science*, – 2011. – No. 257(9). P. 4014–4020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.167>
14. Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Батырбеков Э.Г., Манабасва А.Б. Повышение износостойкости быстрорежущих сталей электролитно-плазменным азотированием // *Вестник КазНУ*. – 2014. – №1 (48) – С. 53–59.
15. Рахадиллов Б.К., Журерова Л.Г., Павлов А.В., Виелеба В.К. Электролитно-плазменная поверхностная закалка низколегированных сталей 65Г и 20ГЛ // *Вестник Карагандинского университета*. – 2016. – № 4(84). – С. 8–13.
16. Rakhadilov B.K., Tabiyeva Y.Y., Uazyrkhanova G.K., Zhurerova L.G., Popova N.A. Effect of electrolyte-plasma surface hardening on structure wheel steel 2 // *Bulletin of the karaganda university. Physics series* – 2020. – No. 2(98). – P. 68–74. <https://doi.org/10.31489/2020Ph2/68-74>
17. Baizhan D., Rakhadilov B., Zhurerova L., Tyurin Y., Sagdoldina ZH., Adilkanova M., Kozhanova R. Investigation of Changes in the Structural-Phase State and the Efficiency of Hardening of 30CrMnSiA Steel by the Method of Electrolytic Plasma Thermocyclic Surface Treatment // *Coatings*. – 2022. – V.12. <https://doi.org/10.3390/coatings12111696>
18. Skakov M., Kurbanbekov Sh., Scheffler M. Influence of Regimes Electrolytic Plasma Cementation on the Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti // *Key Engineering Materials*. – 2013. – V. 531–532. – P. 173–177. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.173>
19. Rakhadilov B.K., Zhurerova L.G., Scheffler M., Khasenov A.K. Change in high-temperature wear resistance of high-speed steel by plasma nitriding // *Вестник Карагандинского университета*. – 2018. – № 3(91). – P. 59–65.
20. Попова Н.А., Журерова Л.Г., Никоненко Е.Л., Скаков М.К. Фазовые превращения в стали 30ХГС под действием электролитно-плазменной нитроцементации // *Вестник Томского государственного университета*. – 2016. – № 1. – С. 60–70.
21. Скаков М.К., Батырбеков Э.Г., Журерова Л.Г. Технология плазменно-электролитического борирования поверхности стали 30ХГСА // *Вестник КазНТУ*. – 2015. – № 3. – С. 377–384.
5. Belkin P. N., Kusmanov S. A. Elektrolitno-plazmennaya tsementatsiya metallov i splavov // *Kostromskoy gosudarstvennyy universitet*. – 2020. – No. 56(5). – P. 40–74. <https://doi.org/10.5281/zenodo>
6. Slovetskiy D. I., Terent'ev S. D., Plekhanov V. G. Mekhanizm plazmenno-elektrolitnogo nagreva metallov // *TVT*. – 1986. Т. 24. – No. 2. – P. 353–363.
7. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 122(2–3). – P. 73–93.
8. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov. V 2-kh tomakh. T. I // *Moscow: Tekhnosfera* – 2011. – P. 45.
9. Popov A.I., Tyukhtyaev M.I., Radkevich M.M., Novikov V.I. Analiz teplovykh yavleniy pri struynoy fokusirovannoy elektrolitno-plazmennoy obrabotke // *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Cankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*. – 2016. – No. 4(254). – P. 142–150.
10. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikusar A. I., Pasinkovskii E. A. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // *Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry*. – 1997. – No. 2. – P. 1–15.
11. Lyakishev N. P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem. T.1 // *Mashinostroenie*. – 1996. – P. 138.
12. Bannykh O. A., Budberg P. B., Alisova S. P. i dr. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza. // *Moscow: Metallurgiya*. – 1986. – P. 440.
13. Çavuşlu, F., Usta M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron // *Applied Surface Science*, – 2011. – No. 257(9). P. 4014–4020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.167>
14. Skakov M.K., Rakhadilov B.K., Bатырбеков E.G., Manapbaeva A.B. Povyslenie iznosostoykosti bystre-rezhushchikh staley elektrolitno-plazmennym azotirovaniem // *Vestnik KazNU*. – 2014. – No. 1 (48) – P. 53–59.
15. Rakhadilov B.K., Zhurerova L.G., Pavlov A.V., Viелеба V.K. Elektrolitno-plazmennaya poverkhnostnaya zakalka nizkolegirovannykh staley 65G i 20GL // *Vestnik Karagandinskogo universiteta*. – 2016. – No. 4(84). – P. 8–13.
16. Rakhadilov B.K., Tabiyeva Y.Y., Uazyrkhanova G.K., Zhurerova L.G., Popova N.A. Effect of electrolyte-plasma surface hardening on structure wheel steel 2 // *Bulletin of the karaganda university. Physics series* – 2020. – No. 2(98). – P. 68–74. <https://doi.org/10.31489/2020Ph2/68-74>
17. Baizhan D., Rakhadilov B., Zhurerova L., Tyurin Y., Sagdoldina ZH., Adilkanova M., Kozhanova R. Investigation of Changes in the Structural-Phase State and the Efficiency of Hardening of 30CrMnSiA Steel by the Method of Electrolytic Plasma Thermocyclic Surface Treatment // *Coatings*. – 2022. – V. 12. <https://doi.org/10.3390/coatings12111696>
18. Skakov M., Kurbanbekov Sh., Scheffler M. Influence of Regimes Electrolytic Plasma Cementation on the Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti // *Key Engineering Materials*. – 2013. – V. 531–532. – P. 173–177. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.173>

REFERENCES

1. Koretskiy Ya. Tsementatsiya stali // *Gosudarstvennoe soyuznoe izdatel'stvo sudostroitel'noy promyshlennosti*. – 1962.
2. Berlin E.V., Koval' N.N., Seydman L.A. Plazmennaya khimiko-termicheskaya obrabotka poverkhnosti stal'nykh detaley // *Tekhnosfera*. – 2012. – P. 6.
3. Gulyaev A.P. Metallovedenie // *Metallurgiya*. – 1986. – P. 284.
4. Rakhadilov B.K., Sagdoldina Zh.B., Zhurerova L.G., Bayzhan D.R., Kozhanova R.S. Modifikatsiya poverkhnosti stali 30KhGSA s primeneniem elektrolitno-plazmennogo termotsiklicheskogo uprochneniya // *Novye materialy i tekhnologii: poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka: materialy 15-y Mezhdunar. nauchn.-tekhn. konf g. Minsk*. – 2022. – P. 610–616.

19. Rakhadilov B.K., Zhurerova L.G., Ssheffler M., Khasenov A.K. Change in high-temperature wear resistance of high-speed steel by plasma nitriding // Vestnik Karagandinskogo universiteta. – 2018. – No. 3(91). – P. 59–65.
20. Popova N.A., Zhurerova L.G., Nikonenko E.L., Skakov M.K. Fazovye prevrashcheniya v stali 30KhGS pod deystviem elektrolitno-plazmennoy nitrotsementatsii // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2016. – No. 1. – P. 60–70.
21. Skakov M.K., Baturbekov E.G., Zhurerova L.G. Tekhnologiya plazmenno-elektroliticheskogo borirovaniya poverkhnosti stali 30KhGSA // Vestnik KazNTU. – 2015. – No. 3. – P. 377–384.

БОЛАТТАРДЫ ЭЛЕКТРОЛИТТІК-ПЛАЗМАЛЫҚ ХИМИЯЛЫҚ-ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ ТӘСІЛІНІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ МЕН ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ МҮМКІНДІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д. Г. Сұлубаева^{1,2}, Б. К. Рахадиллов^{1,2}, Н. Е. Бердімуратов^{2*}, З. А. Сатбаева²

¹ ЖШС «PlasmaScience», Өскемен, Қазақстан

² «Беттік инженерия және трибология» ғылыми-зерттеу орталығы
Сарсен Аманжолов атындағы ШҚУ, Өскемен, Қазқстан

*Байланыс үшін E-mail: nurbol.ber@gmail.com

Бүгінгі күнде әлемде машина жасауда құрылымдық болаттардан жасалған бөлшектерге қойылатын өзекті талаптардың бірі қаттылық пен тозуға төзімділіктің жақсартылған параметрлері болып табылады. Электролитті-плазмалық химиялық-термиялық өңдеу бұл мәселенің ең жақсы шешімдерінің бірі деп айтуға болады, өйткені өндеуден кейін болаттың бетігі бөлігі өзгертіліп, ал бөліктің өзегі соққы жүктемесіне төзімділік үшін тұтқыр күйде қалады. Электролитті-плазмалық химиялық-термиялық өңдеу әдісі энергия мен материалдарды үнемдеу жағынан тиімді болып саналады. Бұл жұмыста болаттарды электролиттік-плазмалық химиялық-термиялық өндеудің технологиялық мүмкіндіктері қарастырылған. Басқа авторлардың зерттеу нәтижелері зерттеліп, технологиялық параметрлердің, құрылымдық-фазалық күйдің өзгеруі және электролиттік-плазмалық химиялық-термиялық өндеудің микроқаттылықтың жақсаруына әсері талданған. Электролит ретінде 70% дистилденген суда 10% кальциленген сода (Na_2CO_3), 20% карбамид ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ерітіндісі қолданылды. Электролиттік-плазмалық цементтеуден кейінгі болаттың көлденең қимасы аймақтық құрылымға ие екендігі анықталып, қалыңдығы ~50 мкм болатын модификацияланған α -Fe, α' -Fe, Fe_3C қабат тұрадтыны анықталды. 20X болаттың электролиттік-плазмалық өндеуден кейінгі микроқаттылығы бастапқы күйден ~3,5 есе өсті.

Түйін сөздер: болат, электролитті-плазмалы химия-термиялық өңдеу, микроқаттылық, электролит, цементтеу.

RESEARCH OF THE CURRENT STATE AND TECHNOLOGICAL OPPORTUNITIES OF ELECTROLYTE-PLASMA CHEMICAL HEAT TREATMENT OF STEELS

L. G. Sulyubayeva^{1,2}, B. K. Rakhadilov^{1,2}, N. E. Berdimuratov^{2*}, Z. A. Satbaeva²

¹ PlasmaScience LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

² Research Center «Surface Engineering and Tribology», Sarsen Amanzholov
East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

*E-mail for contacts: nurbol.ber@gmail.com

In the modern world, one of the most important requirements for the production of structural steel parts in machine building is improved hardness and wear resistance. Electrolyte-plasma chemical-thermal treatment is one of the best solutions for this problem, as the surface of steel is modified while the core of the part remains in a ductile state for resistance to impact loading, and this method is resource-saving due to the saving of energy and material consumption. In the present work the questions of technological possibilities of the method of electrolyte-plasma chemical heat treatment of steels are considered. The research results of other authors have been studied, and the analysis of the influence of technological parameters on the change of structural-phase state and improvement of microhardness at electrolyte-plasma chemical heat treatment has been given. Electrolyte-plasma carburizing of 20X steel was carried out at the electrolyte-plasma chemical heat treatment unit. A solution of 10% soda ash (Na_2CO_3), 20% urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in 70% distilled water was used as an electrolyte. It was found that the cross section of steel after electrolyte-plasma carburizing has a zonal structure, so the modified layer with a thickness of ~50 μm consists of α -Fe, α' -Fe, Fe_3C . After electrolyte plasma treatment of 20X steel, the microhardness increased ~3.5 times compared to the initial state.

Keywords: steel, electrolyte-plasma chemical-thermal treatment, microhardness, electrolyte, carbonization.