

04;05.1;12

## Процессы массопереноса и легирования при электролитно-плазменной обработке чугуна

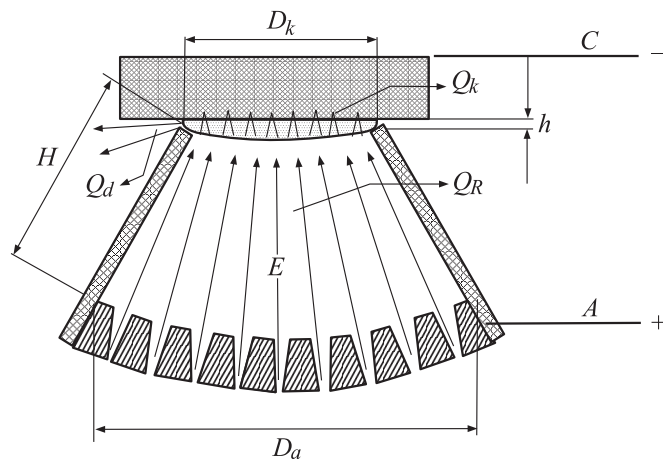
© А.Д. Погребняк, О.П. Кульментьева, А.П. Кобзев,  
Ю.Н. Тюрин, С.И. Головенко, А.Г. Бойко

Сумской институт модификации поверхности, Сумы, Украина  
E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua  
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна  
Институт электросварки НАН Украины, Киев  
E-mail: ytyurin@paton.kiev.ua  
Сумской государственный университет, Сумы, Украина

*В окончательной редакции 22 ноября 2002 г.*

Впервые с помощью резерфордовского обратного рассеяния (RBS), упругого резонанса на протонах (ERDA), рентгеноструктурного анализа (XRD), металлографии и измерения микротвердости были исследованы поверхностные и приповерхностные слои чугуна после электролитно-плазменной обработки (EPT  $\equiv$  ЭПО). Обнаружено внедрение ионов W и Cu в поверхность чугуна. Толщина упрочненного слоя при данном виде обработки составила 3 мм, а максимальная твердость (до 7000 МПа) наблюдается на глубине упрочненного слоя от 1 до 2.5 мм. Рентгеноструктурный анализ упрочненного слоя показал наличие в нем смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, образование мелкозернистой структуры мартенсита с высокой плотностью дислокаций (свыше  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) и оксидной фазы (FeO), а также массоперенос легирующих элементов (W и Cu).

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) металлических материалов является одним из весьма эффективных методов поверхностного упрочнения, который активно внедряется в промышленности. Основными достоинствами этого вида обработки являются: высокий КПД, достигающий 85% [1,2], значительная глубина упрочненных слоев — до 10 мм [2], возможность реализации на простом оборудовании без использования токсичных электролитов и соединений. Несмотря на практическое применение этого метода, протекающие при этом физические процессы (например, процессы массопереноса и легирования) еще недостаточно изучены. Необходимо подчеркнуть, что кроме упроч-



**Рис. 1.** Схема работы устройства для электролитно-плазменной обработки.  $A$  — анод,  $C$  — катод,  $E$  — электролит.

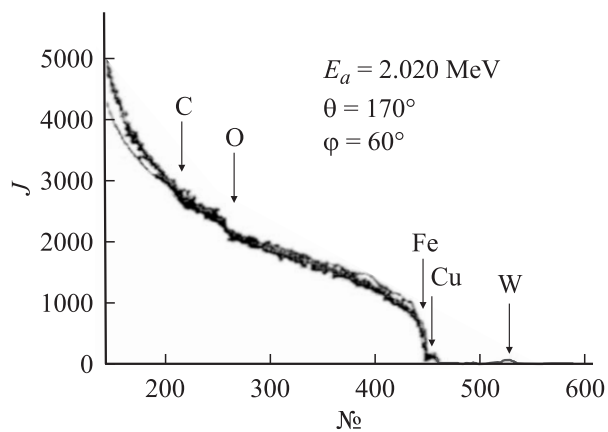
нения, электролитно-плазменную обработку можно использовать для очистки поверхности и для микрооксидирования. Интерес к подобным процессам значительно возрос в последнее время [1–6].

Электролитно-плазменная обработка представляет собой один из способов скоростного нагрева, при котором обрабатываемая деталь является катодом или анодом относительно водного раствора электролита. Электролитно-плазменная обработка производится путем периодического нагрева и охлаждения поверхности изделия за счет изменения электрического потенциала в слое плазмы, создаваемом между жидким электродом (электролитом) и поверхностью катода (изделия). В электролите размещается перфорированная металлическая сетка (анод) диаметром  $D_a$  (рис. 1). Через отверстия в сетке к поверхности обрабатываемого изделия подается поток электролита, имеющий протяженность  $H$ . В непосредственной близости от поверхности изделия образуется тонкий плазменный слой толщиной  $h$ , имеющий повышенное омическое сопротивление. Подводимая электрическая энергия преобразуется во множество микродуг, которые образуются в плазменном слое [7]. Электропроводность электролита в нагревателе между сетчатым анодом и плазменным слоем содер-

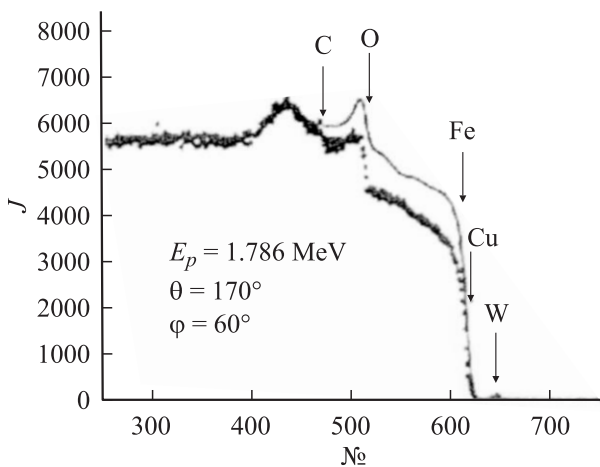
жит электростатическую и гидродинамическую составляющую [8], что снижает резистивные потери  $Q_R$ . Энергия в основном преобразуется в тепло, и в плазменном слое идет нагрев катода  $Q_k$ . Рассеивание энергии  $Q_d$  мало, что обусловлено малостью толщины слоя  $h$  по сравнению с активной площадью нагрева, ограниченной диаметром  $D_k$  выходящего сопла нагревателя. В зависимости от соотношений  $D_a/D_k$ ,  $h/H$  и электрических режимов технология обеспечивает управление скоростью нагрева и охлаждения поверхности изделия в диапазоне  $20 \div 500^\circ\text{C/s}$ . Приведенные характеристики режима работы позволяли нагревать поверхность образцов с максимальной удельной мощностью, равной по расчету  $10^3 \div 10^4 \text{ W/cm}^2$ .

В экспериментах использовались два анода (из меди и вольфрама). Электролит представлял собой двенадцатипроцентный водный раствор кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). В качестве нагреваемых объектов-образцов использовались чугунные гильзы для дизельных двигателей. Обработку проводили по внутренней поверхности гильзы. Предварительно применяли электролит с медным анодом, и изделие прогревали в течение 10 h. При этом происходило растворение материала анода в электролите, масса анода уменьшилась на 15.6 g. Затем материал анода был заменен на вольфрам, и процесс нагрева и охлаждения проводили по следующей схеме. Нагрев начинали с включения электропотенциала 320 V на время 3 s. По достижению перегрева электропотенциал переключали на 200 V на 5 s. При этом плотность мощности нагрева изменялась от  $1.6 \cdot 10^4$  до  $0.6 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ . После 30 s нагрева, пяти циклов переключения, электрический потенциал переключали и осуществляли охлаждение нагретого слоя образца потоком электролита. Прошедшие электролитно-плазменную обработку чугунные детали затем разрезались на отдельные образцы, на которых производились исследования.

С помощью методов RBS и ERDA была получена информация об элементном составе поверхностного слоя. Так, на рис. 2, 3 приведены энергетические спектры обратного рассеяния ионов гелия (RBS) и упругого резонанса на протонах (ERDA), измеренные для образца из чугуна после электролитно-плазменной обработки со сменным катодом. Как видно на спектре (рис. 2), наряду с пиком W имеется также пик Cu, присутствуют кислород и углерод (рис. 3). Стрелками показаны кинематические границы элементов. Было определено распределение элементов по глубине. Обработка спектров показала, что в поверхностном слое чугуна имеется незначительная концентрация W (около



**Рис. 2.** Энергетический спектр обратного рассеяния (RBS) ионов гелия для чугуна, обработанного электролитной плазмой со сменным катодом.



**Рис. 3.** Энергетический спектр упругого резонанса (ERDA) на протонах для того же образца (см. рис. 2).

0.3 at.%), а концентрация  $\text{Cu}$  достигает 6 at.%. В то же время в приповерхностном слое наблюдается высокая концентрация кислорода (около 68 at.%), тогда как концентрация углерода составляет всего лишь 4.7 at.%. Следует отметить, что окисный слой расположен только вблизи поверхности толщиной до  $2.5 \mu\text{m}$ . Концентрация же углерода с глубиной изменяется незначительно, например, вблизи поверхности она равна 4.7 at.%, а на глубине  $12 \mu\text{m}$  — составляет 4.1 at.%.

Металлографическое исследование показало, что после обработки поверхностный (упрочненный) слой представляет собой ферритно-перлитную смесь с большим содержанием цементита. Причем в структуре четко прослеживаются три зоны: зона интенсивных структурно-фазовых превращений, зона термического влияния и зона, имеющая структуру подложки. В зоне интенсивных структурно-фазовых превращений наблюдаются мелкозернистая мартенситная структура и отбеливание чугуна с появлением пластинчатого графита, что можно объяснить насыщением чугуна углеродом, который выделяется при повышении температуры вследствие разложения электролита из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Особое влияние на характер структурных превращений оказывает периодическое повышение температуры при подключении повышенного потенциала, которая возрастает выше точки фазового  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения (порядка  $800^\circ\text{C}$  [9]). Затем при последующем быстром снижении температуры чугуна происходит быстрое охлаждение поверхности чугуна, и в этой области фиксируются две фазы  $\alpha$ -и  $\gamma$ - на основе  $\text{Fe}$ .

В переходной зоне представлены два типа структур, а именно: мелкозернистая структура, характерная для зоны термического влияния, и крупнозернистая структура основы.

Как показали рентгеноструктурные исследования, результаты которого приведены в таблице, чугун до обработки представлял собой практически 100%-ную  $\alpha$ -фазу (феррит с параметром решетки  $a_{cp} = 2.866 \text{ \AA}$ , что совпадает с параметром решетки  $\alpha\text{-Fe}$ , для которого  $a_0 = 2.864 \text{ \AA}$  [10]). После электролитно-плазменной обработки в чугуне появились новые фазы:  $\gamma$ -фаза на основе  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{FeO}$ . Из таблицы видно, что в процессе ЭПО в приповерхностном слое имеет место фазовое превращение  $\alpha$ - в  $\gamma$ -фазу. Зафиксированное появление значительного количества (до 15%) оксида железа ( $\text{FeO}$ ) может быть обусловлено усилением окислительных процессов при разогреве электролита в плазменном слое.

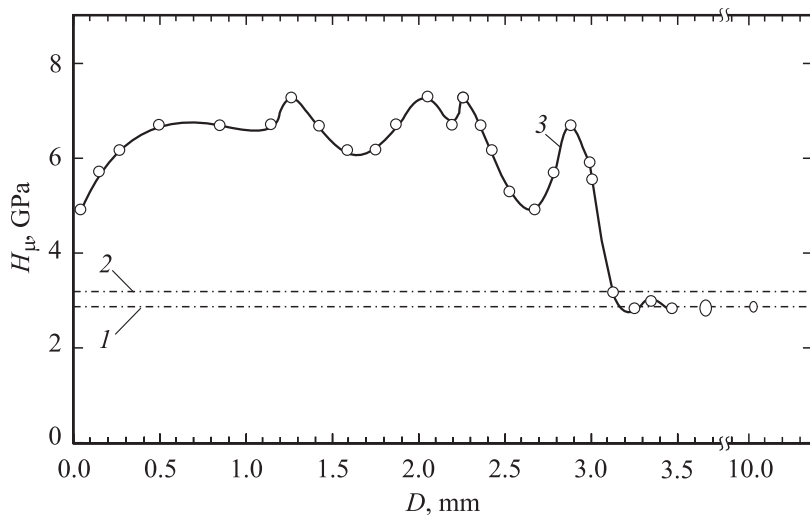
Результаты анализа рентгенограмм до и после ЭПО

Вид обработки	Фазовый состав	$\langle a \rangle$ , nm	$f$ , %	$L_{ev}$ , Å	$\rho$ , $10^{11} \text{ cm}^{-2}$
До обработки	$\alpha$ -Fe	0.2867	100	261.2	5.538
После электролитно-плазменной обработки	$\alpha$ -Fe	0.2857	29	128.7	19.65
	$\gamma$ -Fe	0.3588	11	342	
	Cu	0.3627	46	169.4	
	FeO	0.4295	14	291.2	

На рис. 4 приведен график изменения микротвердости приповерхностного (упрочненного) слоя по глубине. Как видно из рисунка, микротвердость возросла в три раза вблизи поверхности. Максимальная микротвердость (7000 МПа) наблюдается на глубине от 1.2 до 2.5 мм. Общая толщина упрочненного слоя составляет около 3 мм. Следует отметить, что на полученной зависимости имеются минимумы и максимумы, которые, по-видимому, могут быть связаны с образованием локальных областей мелкозернистого мартенсита и более крупных зерен материала основы. Тем, что электролитно-плазменная обработка поверхности осуществлялась при периодическом повышении и понижении плотности мощности нагрева, по-видимому, и объясняется соответствующая периодичность в изменении микротвердости по глубине упрочненного слоя.

XRD-исследование показало, что после ЭПО наблюдается уменьшение размеров кристаллитов и резкое повышение плотности дислокаций (свыше  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) после обработки, что также приводит к увеличению прочности материала и к повышению твердости приповерхностного (упрочненного) слоя.

Особое внимание необходимо обратить на активирование плазменным потоком направленного массопереноса легирующих элементов как из анода, так и из электролита, который регистрируется методами XRD и RBS. Под массопереносом мы понимаем процесс направленного перемещения вещества во внешнем или внутреннем по отношению к твердому телу поле [11]. В данном случае имеет место направленный в глубь образца по линиям электрического тока массоперенос как тяжелых элементов (Cu и W), так и более легких элементов



**Рис. 4.** Зависимость микротвердости, измеренная по глубине (поперечный шлиф), для чугуна: 1 — перлит (исходный образец); 2 — феррит (исходный образец); 3 — после ЭПО.

(С и О). Влияние на диффузию элементов источника нагрева и наличие водорода в приграничном слое в настоящей работе не изучались, но были проанализированы в [12]. Поверхностный массоперенос в нашем случае предполагается как режим испарение–конденсация и в режиме диффузии в пароплазменном слое вблизи поверхности чугуна при ЭПО. Оценки коэффициента диффузии отдельных элементов в образцах, полученные с помощью ERDA, показывают, что его значения равны соответственно для меди  $8 \cdot 10^{-6}$  и для вольфрама  $\approx 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.

Таким образом, в настоящей работе показано, что электролитно-плазменная обработка чугуна позволяет упрочнять поверхностный слой до 3 мм. Это слой состоит из трех областей с различной структурой. Приповерхностный слой имеет мелкозернистую мартенситную структуру и, как следствие, обладает высокой микротвердостью. Последняя возросла почти в три раза по сравнению с материалом основы. Одновременно с послойным упрочнением поверхностный слой чугуна можно легировать как элементами, составляющими материал анода, так и элементами, которые содержатся или введены в электролит.

Авторы выражают признательность Dr. R. Gunzel (Dresden, Germany) и prof. W. Zhao (Beijing, China) за проявленный интерес и поддержку данной работы.

Работа частично финансировалась в рамках проектов № 1472 УНТЦ и № 2М-145/2001 Министерства образования и науки Украины.

## Список литературы

- [1] *Yerokhin A.I., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J.* // Surf. and Coat. Tech. 1999. V. 122. P. 73–93.
- [2] *Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D.* // Surf. and Coat. Tech. 2001. V. 142–144. P. 293–299.
- [3] *Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д.* // Труды ОТТОМ 2000. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000. С. 87–95.
- [4] *Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д.* // ЖТФ. 2002. Т. 27. В. 8.
- [5] *Яснегородский Я.З.* Автоматический нагрев в электролите. М.: Оборонгиз, 1947. 24 с.
- [6] *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. 310 с.
- [7] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Ред. физ.-мат. литер., 1992. 535 с.
- [8] *Еретнев К.Н., Лебедев С.В.* Процессы нагрева и очистки поверхности металлов в электролите и их практическое использование. Липецк, 1997. 150 с.
- [9] *Федюкин В.К.* Термоциклическая обработка сталей и чугунов. Л., 1997. 144 с.
- [10] *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения. М.: Металлургия, 1970. 109 с.
- [11] *Физика твердого тела: Энциклопедический словарь* // Гл. редактор В.Г. Барьяхтар. Киев: Наук. думка, 1996. Т. 1. С. 531.
- [12] *Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Шевченко В.П.* и др. // Труды ОТТОМ 2000. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000. С. 155–161.