

Структурно-фазовое преобразование материалов тлеющим разрядом

В. М. Шеменков¹, Ф. М. Трухачёв^{2,1} и И. И. Маковецкий¹

¹ Белорусско-Российский университет, проспект Мира, 43, Могилев 212000, Беларусь

² Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: vshemenkov@yandex.by

Статья поступила в редакцию 18 июня 2019 г.

Аннотация. Представлен анализ свойств поверхности образцов различных сплавов металлов после их обработки плазмой тлеющего разряда. Представлено описание экспериментального комплекса и режимов обработки образцов. Для анализа свойств поверхности применялись электронно-микроскопический и рентгеноструктурный методы анализа фазового состава и структуры поверхностного слоя, а также дюротметрический метод для определения микротвердости. Предложена гипотеза, объясняющая физический механизм, лежащий в основе исследуемых процессов. <https://doi.org/10.33849/2019103>

1. ВВЕДЕНИЕ

Тлеющий разряд как источник ионизации широко используется при реализации различных технологий упрочнения или модифицирования поверхностных слоев металлов, особенно используемых в инструментальной промышленности, где от свойств поверхностного слоя существенно зависит надежность работы дорогостоящих режущих инструментов [1, 2]. На протяжении многих лет в Белорусско-Российском университете ведутся работы по выявлению механизмов влияния технологических параметров обработки тлеющим разрядом на эксплуатационные характеристики и структурно-фазовое состояние поверхностных слоев различных металлов, металлических сплавов и покрытий, как в состоянии поставки, так и прошедших различные виды предварительной обработки [3–9].

Сущность способа обработки заключается в том, что изделие, помещенное на катод, обрабатывается тлеющим разрядом постоянного тока удельной мощностью горения до 1 кВт/м² в среде остаточных атмосферных газов, давлением от 1.33 до 13.33 Па в течение относительно небольшого промежутка времени (порядка десятков минут [10]). При этом температура изделия во время обработки не превышала 125 °С. Стоит отметить, что нитридная фаза (γ -фаза) может формироваться при различных видах азотирования, с температурами от 400 до 600 °С. При комнатных температурах образование такой фазы с точки зрения равновесной термодинамики маловероятно.

Исследование энергетических характеристик применяемого тлеющего разряда постоянного тока, формируемого двухполупериодным выпрямителем (на промышленной частоте 50 Гц), показали, что на осциллограмме тока разряда наблюдаются высокочастотные колебания (90–110 кГц) в начале цикла роста тока. Особо интереса заслуживает тот факт, что колебания возникают при тех же значениях параметров тлеющего разряда, при которых наблюдается эффект глубокой модификации свойств обработанных разрядом материалов [11]. В данной работе представлены результаты эксперимента по структурно-фазовому модифицированию структуры поверхностного слоя материалов и предложена гипотеза, объясняющая физику процесса.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования были выбраны образцы прямоугольной формы (15×15×5) из:

- стали X12 ГОСТ 5950–2000 (массовая доля элементов: C — 2.0...2.2%, Si — 0.1...0.4%, Mn — 0.15...0.45%, Ni — до 0.35%, S — до 0.03%, P — до 0.03%, Cr — 11.5...13.0%, Mo — до 0.2%, W — до 0.2%, V — до 0.15%, Ti — до 0.03%, Cu — до 0.3%, Fe — до 86.81%) промышленной плавки, подвергнутые закалке в масле с 970 °С (выдержка 1.5 ч.) с последующим отпуском при 180 °С в течение 1.5 ч;
- стали Р6М5 ГОСТ 19265–73 (массовая доля элементов: C — 0.8...0.9%, Si — 0.2...0.5%, Mn — 0.2...0.5%, Ni — до 0.6%, S — до 0.025%, P — до 0.03%, Cr — 3.8...4.4%, Mo — 4.8...5.3%, W — 5.5...6.5%, V — 1.7...2.1%, Co — до 0.5%, Cu — до 0.25%, Fe — до 81.57%) промышленной плавки, подвергнутые закалке в масле от 1220 °С (выдержка 1.5 ч. в печи с чугунной стружкой) с последующим трехкратным отпуском при 560 °С в течение 2 ч;
- стали 20 ГОСТ 1050–88 (массовая доля элементов: C — 0.17...0.24%, Si — 0.17...0.37%, Mn — 0.35...0.65%, Ni — до 0.25%, S — до 0.04%, P — до 0.035%, Cr — до 0.25%, As — до 0.08%, Cu — до 0.25%, Fe — до 97.3%) промышленной плавки, подвергнутые цементации в твердом карбюризаторе при температуре 930 °С, охлаждению на воздухе от 890 °С, закалке в масле от 810 °С (выдержка 1.5 ч.), отпуску при 190 °С в течение 2 ч;
- стали X12МФ ГОСТ 5950–2000 (массовая доля элементов: C — 1.45...1.65%, Si — 0.1...0.4%, Mn — 0.15...0.45%, Ni — до 0.35%, S — до 0.03%, P — до 0.03%, Cr — 11.0...12.5%, Mo — 0.4...0.6%, V — 0.15...0.3%, Fe — до 84%) подвергнутые закалке в масле от 970 °С (выдержка 1.5 ч.), отпуску при 180 °С в течение 2 ч. С последующим ионным азотированием при температуре 400–450 °С.
- твердого сплава ВК8 ГОСТ 3884–74 (WC — 92%, Co — 8%), полученного методом спекания;
- твердого сплава ТН–20 ГОСТ 26530–85 (TiC — 79%, Ni — 15%, Mo — 6%), полученного методом спекания;

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Обработка образцов проводилась в трёх основных режимах (по напряжению разряда U и плотности тока J), указанных в таблице 1. Время обработки

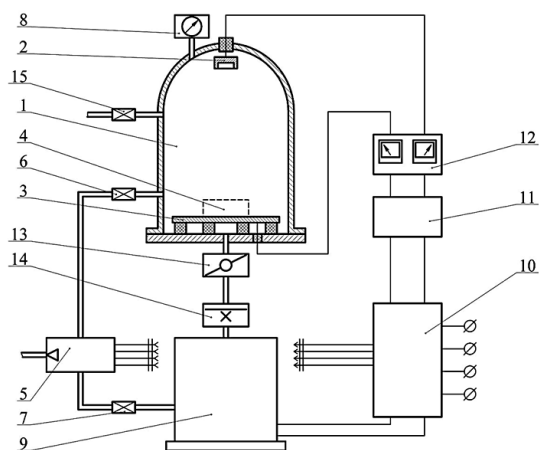


Рисунок 1. Схема установки для осуществления модифицирующей обработки. 1 – камера; 2 – анод; 3 – стол-катод; 4 – изделие; 5 – форвакуумный насос; 6, 7, 15 – клапан; 8 – система измерения давления; 9 – диффузионный насос; 10 – блок питания; 11 – преобразователь высокого напряжения; 12 – блок измерения электрических параметров разряда; 13 – заслонка; 14 – азотная ловушка.

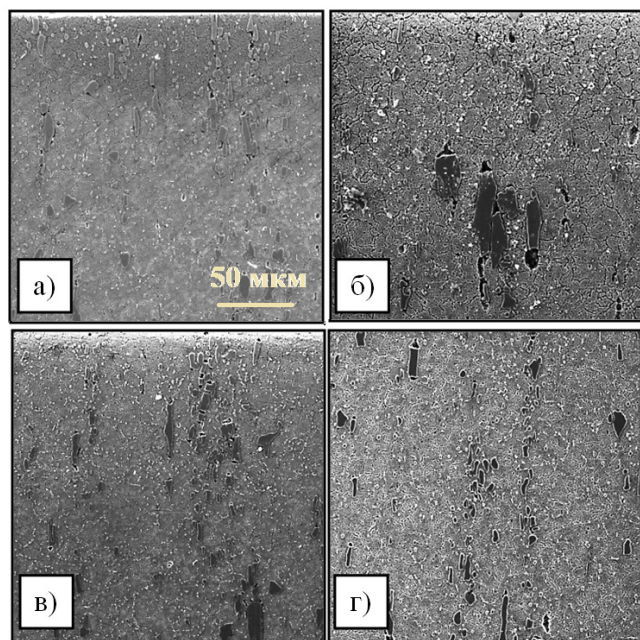


Рисунок 2. Структура поверхностного слоя стали X12: а – до обработки; б – после обработки в режиме 1; в – режим 2; г – режим 3.

во всех режимах составляло 30 мин.

В работе применялись электронно-микроскопический и рентгеноструктурный методы анализа фазового состава и структуры покрытий, и дюрометрический анализ для определения микротвердости поверхностных слоев. Электронно-микроскопический анализ поверхностного слоя образцов проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 2SBA с применением стандартного детектора вторичных электронов. Рентгеноструктурный анализ осуществлялся на автоматизированном рентгеновском комплексе, на базе дифрактометра ДРОН-3М с применением монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ -излучения.

Таблица 1. Режимы обработки образцов в тлеющем разряде

Режим обработки	U, В	J, мА/м ²
режим №1	1000	0.125
режим №2	2000	0.250
режим №3	3000	0.375

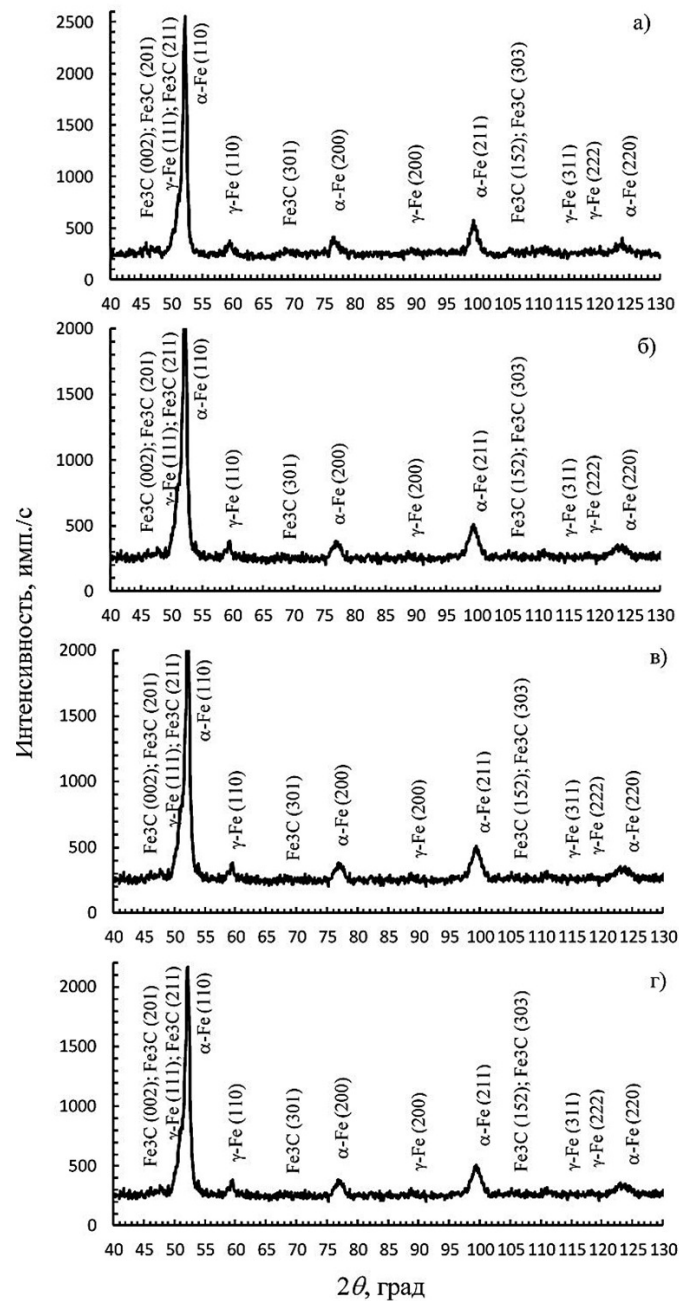


Рисунок 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм стали X12: а – до обработки; б – после обработки в режиме 1; в – режим 2; г – режим 3.

Измерение микротвердости производилось на твердомере Zwick Roell ZHV 1M. Морфологический анализ с использованием электронно-силовой микроскопии не проводился. Изменения структуры металлов отслеживалось по шлифам. Далее на рисунках шлиф (а) соответствует исходному образцу (до обработки тлеющим разрядом). Шлифы (б)–(г) соответствуют

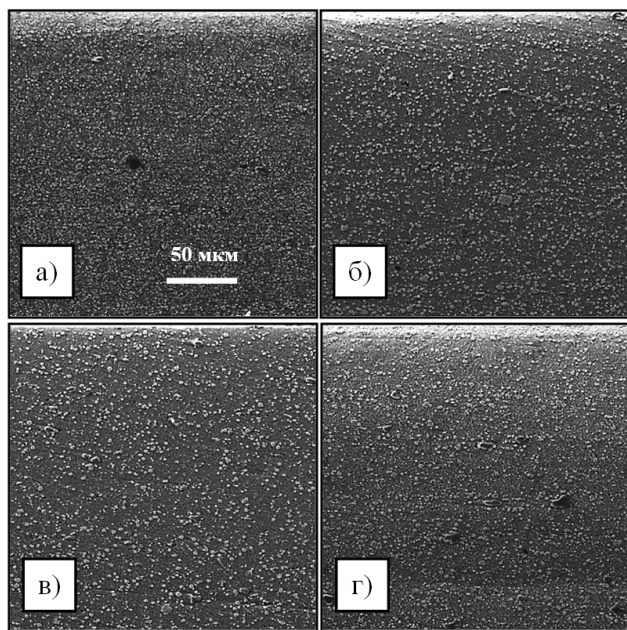


Рисунок 4. Структура поверхностного слоя стали Р6М5: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

тем же сплавам, но прошедшим соответствующую обработку в различных режимах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ

На основании металлографического исследования установлено, что сталь Х12 до обработки имеет структуру мартенсита закалки с карбидными включениями сложной формы. Обработка тлеющим разрядом приводит к измельчению и перераспределению карбидной фазы в поверхностном слое глубиной до 30 мкм (рисунок 2) [12].

На основании анализа фрагментов дифрактограмм стали Х12 до и после модифицирующей обработки в тлеющем разряде (рисунок 3) установлено, что обработка приводит к снижению степени искажения кристаллической решетки α -Fe и объемному уменьшению γ -фазы с 33,7 до 31,4% , что свидетельствует о протекании в процессе обработки полиморфного превращения γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe, увеличению концентрации в мартенситной фазе атомов внедрения, повышению плотности дислокаций в α -Fe с 2.1×10^{12} до 3.5×10^{12} см⁻² [12].

Структура быстрорежущей стали Р6М5 до обработки соответствует мартенситу закалки с карбидными включениями. Обработка тлеющим разрядом приводит к измельчению и перераспределению карбидной фазы в поверхностном слое глубиной до 25 мкм (рисунок 4) [7].

Обработка стали не приводит к изменению фазового состава, однако наблюдается снижение плотности дислокаций, как в карбидной фазе, так и в матричном материале (рисунок 5) [7].

Проведенный металлографический анализ образцов из цементированной стали 20 до обработки тлеющим разрядом свидетельствует о том, что микроструктура соответствует классической микроструктуре, полу-

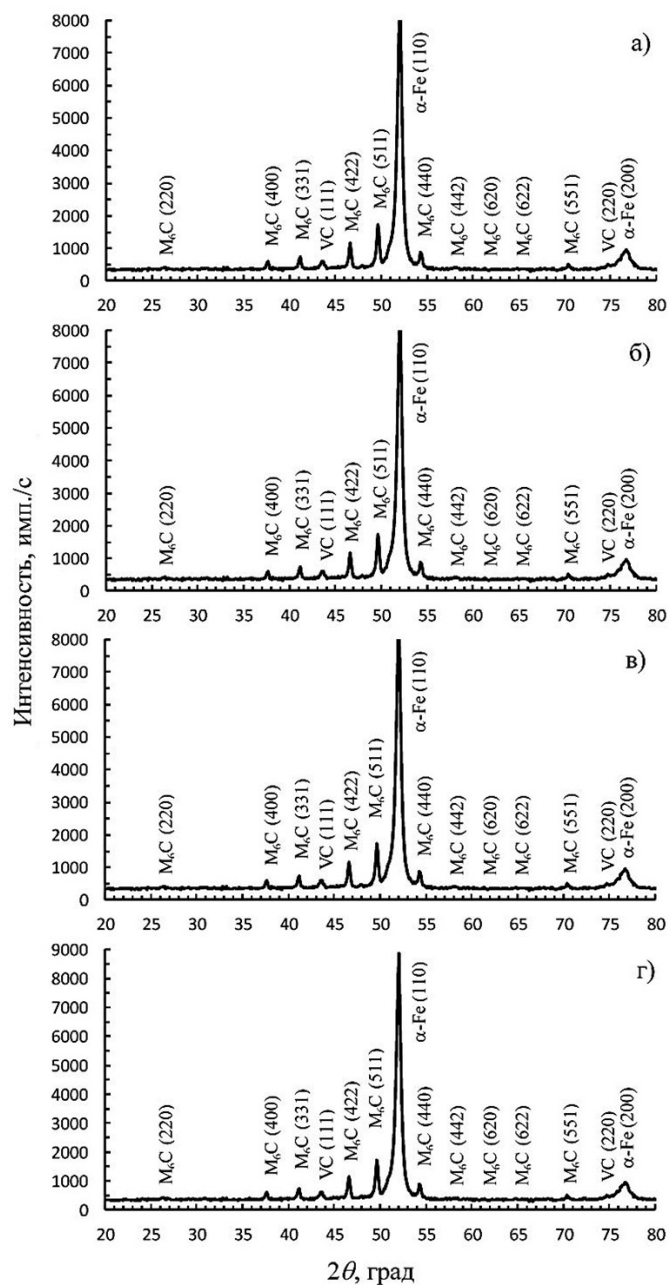


Рисунок 5. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм стали Р6М5: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

ченной после цементации. На снимках ярко выражено характерное для заэвтектоидных сталей распределение цементитной фазы.

Модифицирующая обработка приводит к диспергированию включений цементита в поверхностном слое и формированию структуры мелкоигольчатого мартенсита (рисунок 6) на глубине до 35 мкм [6]. На основании рентгеноструктурного анализа обработка тлеющим разрядом цементированной стали 20 приводит к снижению степени искажения кристаллической решетки α -Fe и объемному уменьшению γ -фазы, что свидетельствует о протекании в процессе обработки полиморфного превращения γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe (рисунок 7) [6].

Структура азотированной стали Х12МФ до обработки разрядом соответствует классической микро-

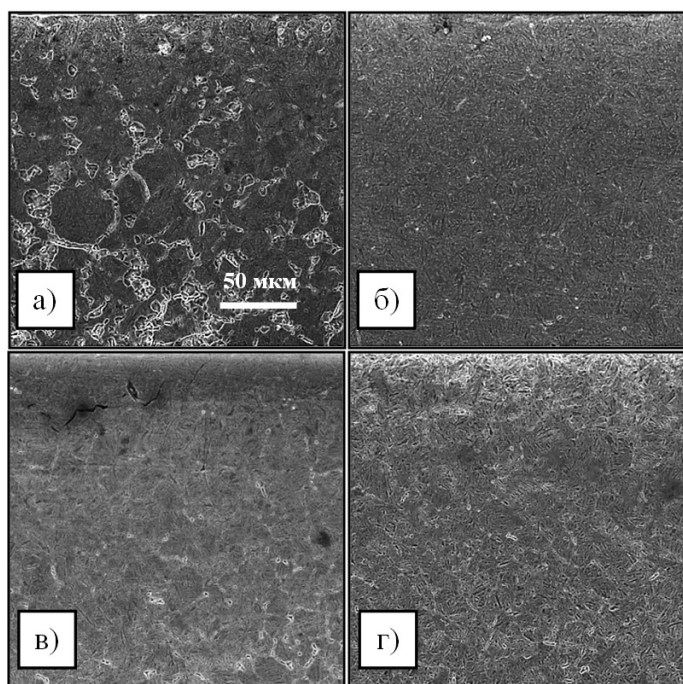


Рисунок 6. Структура поверхностного слоя цементированной стали 20: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

структуре стали, подвергнутой азотированию. Структура также характеризуется большим количеством карбидной фазы пластинчатой формы (рисунок 8).

Модифицирующая обработка приводит к диспергированию карбидных включений и их равномерному распределению в поверхностном слое на глубину до 25 мкм, что может свидетельствовать о протекании в процессе модифицирования радиационно-инициируемой диффузии [6].

На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что обработка азотированной стали Х12МФ приводит к понижению плотности дефектов в матричной фазе α -Fe и выделению мелких частиц CrN (рисунок 9) [6].

Металлографический анализ поверхностных слоев образцов из твердого сплава ВК8 свидетельствует о наличии классической структуры гетерогенного сплава, где в качестве связки выступает кобальт, а в качестве твердой фазы — карбид вольфрама (рисунок 10(а)). Установлено, что поверхностный слой сплава отличается от основы. Данное отличие объясняется скоплением кобальтовой связки у поверхности объясняемое образованием капельной фазы в процессе спекания сплава. Стоит так же отметить что сплав характеризуется пористостью.

Обработка приводит к появлению измененного слоя на глубину до 200 мкм (рисунок 10(г)). Результаты рентгеноструктурного анализа образцов из твердого сплава ВК8 указывают на то, что обработка тлеющим разрядом приводит к измельчению зерен карбидной фазы WC, формированию блочно-фрагментированной структуры WC и граничной и объемной диффузии Co в WC [3, 11].

Структура твердого сплава ТН-20 в состоянии поставки, так же как и ВК8, соответствует структуре ге-

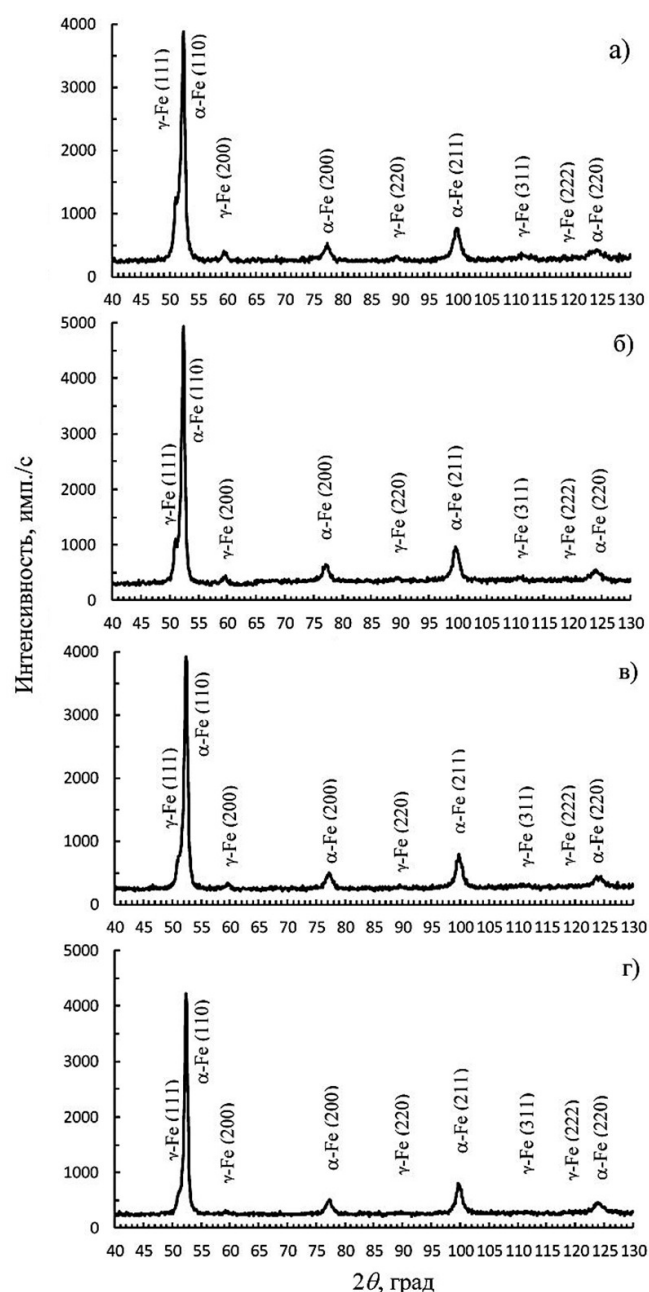


Рисунок 7. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм цементированной стали 20: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

терогенного сплава, где в качестве связующего материала выступает никель-молибденовая связка, а в качестве твердой фазы — карбид титана. Границы зерен карбидной фазы являются размытыми, а зерна имеют сложную форму. Так же как и у твердого сплава, и по тем же причинам регистрируется скопление связки у поверхности [2]. В результате обработки разрядом зафиксировано наличие измененного слоя глубиной до 60 мкм (рисунок 11).

При анализе результатов рентгеноструктурного анализа обнаружено, что обработка приводит к перераспределению никеля в поверхностных слоях, растворимости его в карбиде титана при одновременном формировании блочно-фрагментированной структуры последнего. Кроме этого, происходит образование по границам

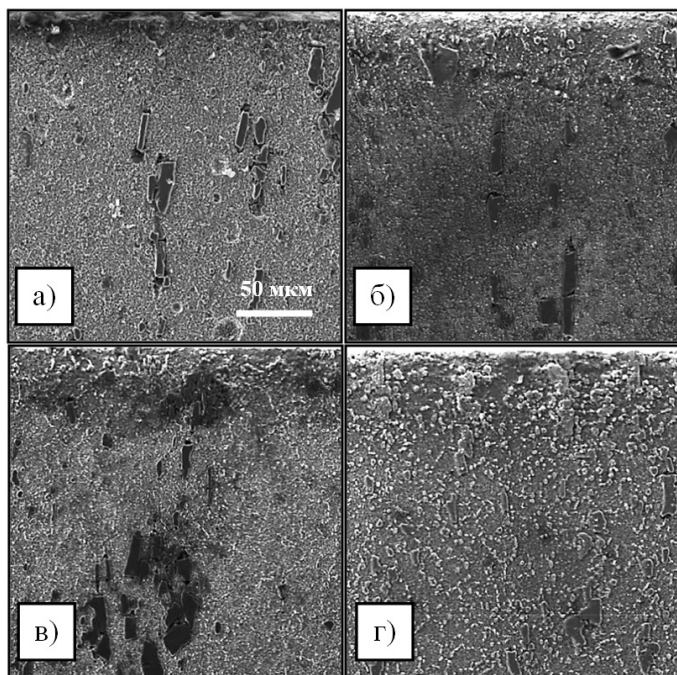


Рисунок 8. Структура поверхностного слоя азотированной стали X12МФ: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

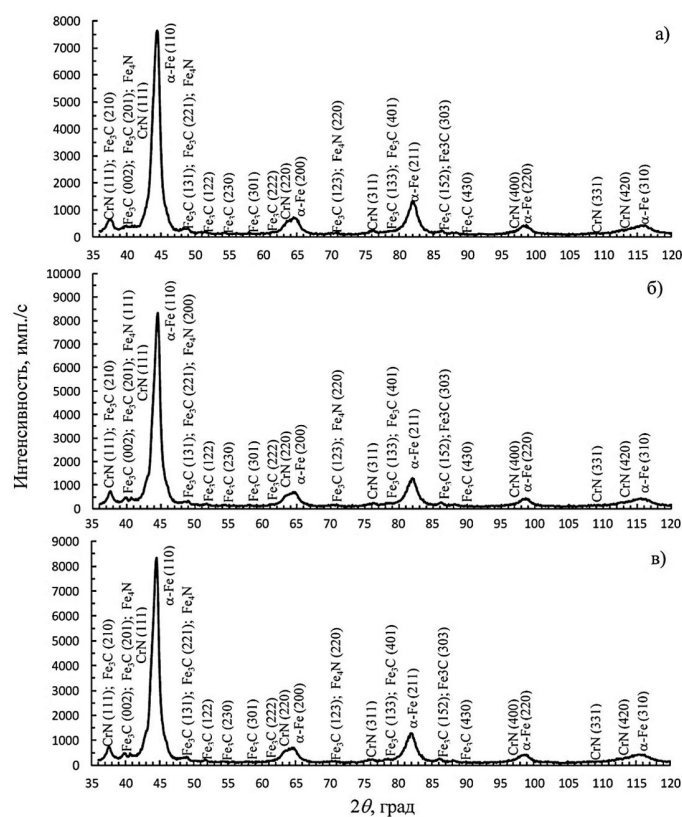


Рисунок 9. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм азотированной стали X12МФ: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 3.

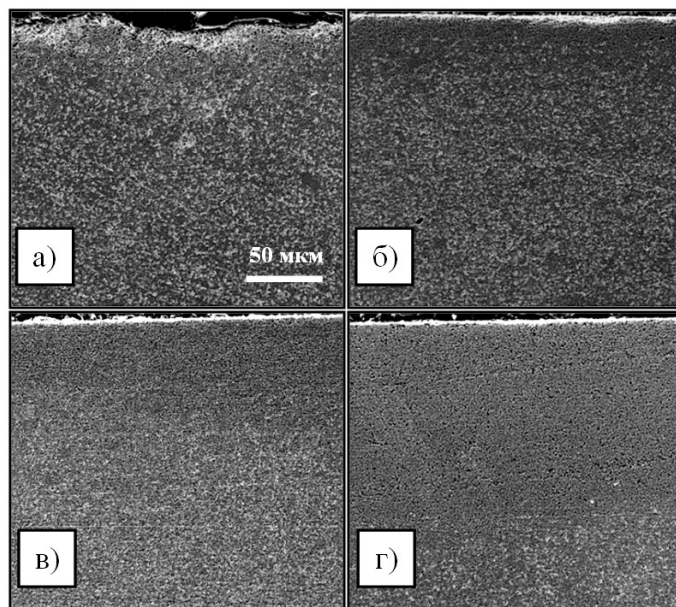


Рисунок 10. Структура поверхностного слоя твердого сплава ВК8: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

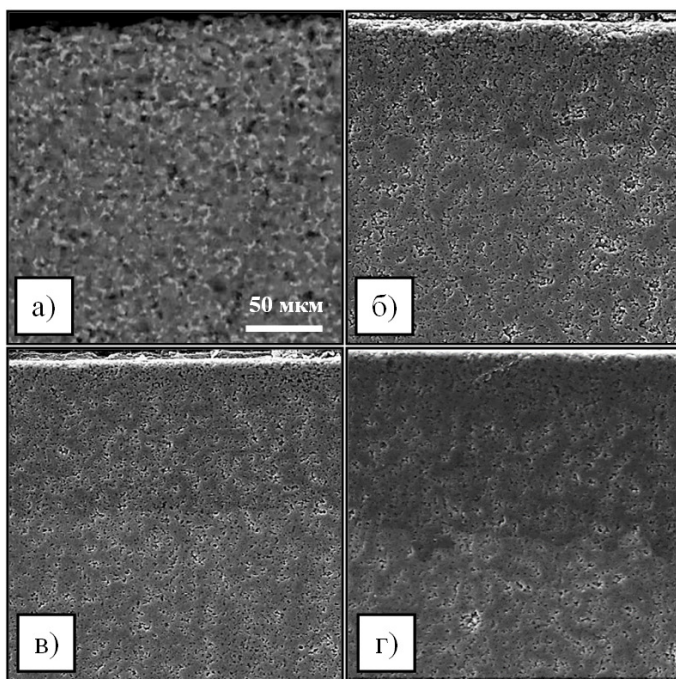


Рисунок 11. Структура поверхностного слоя твердого сплава ТН-20: а — до обработки; б — после обработки в режиме 1; в — режим 2; г — режим 3.

зерен карбидной фазы твердого раствора $\text{TiC} + \text{Mo}_2\text{C}$, а молибден, растворенный в твердой фазе, под действием граничной и объемной диффузии переходит в связующий материал [2]. В результате структурно-фазовых изменений, описанных выше, происходит повышение микротвердости поверхностных слоев материалов. Результаты дюрометрического анализа поверхностных слоев представлены на рисунке 12.

Несмотря на убедительное экспериментальное подтверждение эффективности описываемого метода мо-

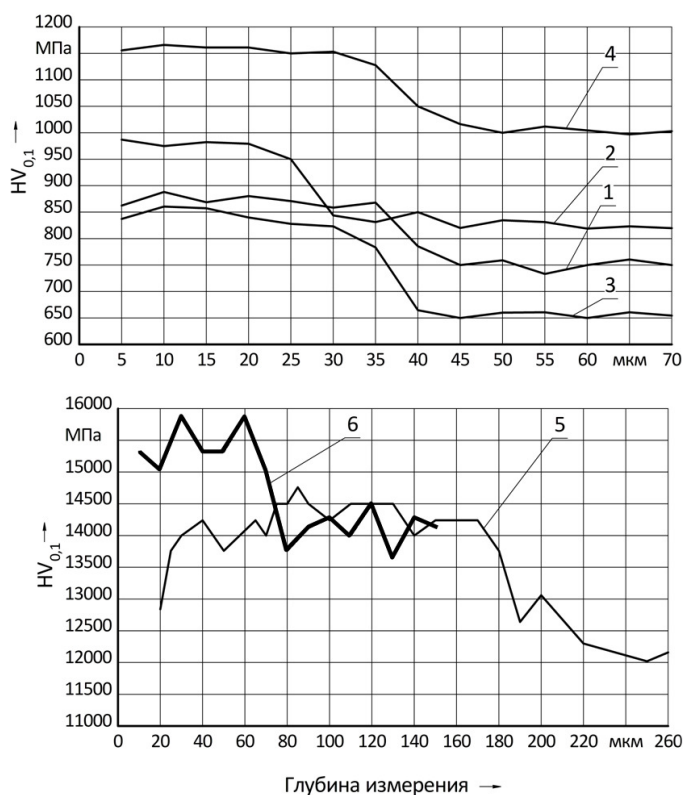


Рисунок 12. Микротвердость поверхностного слоя после обработки тлеющим разрядом: 1 — стали X12; 2 — стали Р6М5; 3 — цементированной стали 20; 4 — азотированной стали X12МФ; 5 — твердого сплава ВК-8; 6 — твердого сплава ТН-20.

дификации поверхности, исчерпывающей теоретической интерпретации наблюдаемые явления не получили. Другими словами, не выяснен физический механизм, лежащий в основе метода. При этом, повторяемость результатов остаётся стабильной. Кроме того, изучены различные режимы обработки, что позволило оптимизировать процесс упрочнения поверхности образцов. Прежде чем предложить гипотезу физической картины изучаемых процессов, следует исключить известные физические механизмы. В настоящее время широко применяются методы азотирования и цементирования сталей и их сплавов [1].

Процесс азотирования обусловлен формированием соединений азота в приповерхностном слое образца, которые модифицируют свойства металла и могут приводить к улучшению эксплуатационных свойств инструментов и других объектов. Физический механизм основан на диффузии атомов азота из буферного газа в поверхностный слой обрабатываемого объекта. Промышленное азотирование осуществляется при температурах 400–600 °С, на протяжении порядка нескольких десятков часов. Описываемый в данной статье метод обработки никак не связан с азотированием. Во-первых, хоть плазмообразующим газом является воздух, увеличение концентрации азота в поверхностных слоях образцов не наблюдается (полосы γ -Fe на рентгенограммах соответствуют остаточному аустениту в образцах, предварительно прошедших процедуру закалки). Во-вторых, температура газа в нашем случае составляет порядка

300 °С, а длительность обработки — десятки минут. Рассуждая аналогично, можно показать, что исследуемый метод обработки не связан с цементированием (с насыщением поверхности образца соединениями углерода).

Стоит отметить, что исследуемый процесс глубокой модификации поверхности всегда ассоциировался с возникновением высокочастотных осцилляций разрядного тока [11]. Характерные частоты указанных осцилляций составляют ≈ 100 кГц. Не касаясь причины их возникновения можно предположить, что процесс модификации связан со скин-эффектом, возникающим при протекании высокочастотных токов по поверхности обрабатываемых образцов. Глубину скин-слоя можно определить исходя из выражения [13]:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \nu \mu \mu_0}} \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление материала заготовки, ν — частота магнитного поля, μ — магнитная проницаемость материала заготовки, μ_0 — магнитная постоянная.

Для рассмотренных в работе сталей и сплавов глубина скин-слоя лежит в пределах $\Delta = 30$ –100 мкм, и хорошо согласуется с толщиной модифицированного слоя. Стоит упомянуть здесь метод индукционной закалки, в основе которого также лежит скин-эффект. Однако, физические механизмы у обсуждаемых методов, по-видимому, различные. При индукционной закалке образцы подвергаются достаточно сильному термическому воздействию при больших поверхностных токах. В рассматриваемом случае токи невелики, также как и их термическое воздействие.

Для подтверждения предложенной гипотезы запланированы новые эксперименты, связанные с высокочастотным воздействием на исследуемые образцы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен метод модификации свойств поверхностных слоев металлов и сплавов в плазме тлеющего разряда. Данный метод был разработан авторами и используется в течении последних десяти лет. Преимущества метода: а) использование воздуха в качестве буферного газа; б) относительно низкая мощность разряда; в) высокая скорость обработки (20–30 минут). Представлено описание экспериментального комплекса и режимов обработки образцов. Для анализа свойств поверхности применялись электронно-микроскопический и рентгеноструктурный методы анализа фазового состава и структуры поверхностного слоя, а также дюрометрический метод для определения микротвердости. Показано, что физический механизм, лежащий в основе метода не связан с механизмами азотирования, цементирования и индукционной закалки. В качестве гипотезы предложено, что модификация поверхности в рассматриваемом случае связана с возбуждением высокочастотных осцилляций разрядного тока, и, следовательно, со скин-эффектом, проявляющимся в обрабатываемых образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев С Н 2009 *Методы повышения стойкости режущего инструмента* (М.: Машиностроение.)
2. Шеменков В М и др 2017 *Структурно-фазовое модифицирование инструментальных материалов тлеющим разрядом* (Могилев: Белорус.-Рос. Ун-т)
3. Шеменков В М 2010 *Вестн. Белорусско-Российского университета* **26** 121
4. Шеменков В М, Ловшенко Ф Г и Ф Ловшенко Г 2010 *Вестн. Белорусско-Российского университета* **26** 121
5. Шеменков В М и др 2014 *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **4** 540
6. Шеменков В М и др 2016 *Вестн. Белорусско-Российского университета* **1** 100
7. Обидина О В и др 2016 *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **4** 522
8. Шеменков В М и др 2017 *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **4** 535
9. Шеменков В М, Белая М А и Шеменкова А Л 2017 *Вестн. Белорусско-Российского университета* **1** 100
10. Шеменков В М и Короткевич А Ф 2009 *Патент: Способ упрочнения изделий из металла или сплава, или сверхтвердого или графитсодержащего материала: пат. № 14716 ВУ, U C 21 D 1/78 /* (заявитель Белорус.-Рос. ун-т, патентообладатель Шеменков В. М.)
11. Обидина О В и др 2015 *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **4** 482
12. Шеменков В М и др 2018 *Вестн. Белорусско-Российского университета* **61** 28
13. Ландау Л Д и Лифшиц Е М 2005 *Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит.)