

Восточно-Казахстанский государственный технический
университет им Д. Серикбаева

УДК 539.216: 521.039.6

На правах рукописи

КУРБАНБЕКОВ ШЕРЗОД РУСТАМБЕКОВИЧ

**Модификация структуры и механических свойств поверхностных
слоев стали 12Х18Н10Т при электролитно-плазменной обработке**

6D072300 – Техническая физика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
доктор физико-математических
наук, профессор Скаков М.К.
доктор физико-математических
наук Батырбеков Э.Г.
dr.rer.nat., prof. M. Scheffler

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ СТАЛИ	12
1.1 Общие закономерности химико-термической обработки.....	12
1.2 Особенности диффузионного насыщения при плазменном нагреве..	14
1.2.1 Электролитно-плазменная цементация	17
1.2.2 Электролитно-плазменная нитроцементация	23
1.2.3 Особенности электролитно-плазменного азотирования.....	27
1.3 Постановка задач.....	32
2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1 Материал исследования.....	33
2.2 Экспериментальное оборудование	33
2.3 Методы исследования образцов стали 12Х18Н10Т с помощью оптического и растрового электронного микроскопов.....	34
2.4 Рентгеноструктурный анализ образцов стали 12Х18Н10Т	34
2.5 Методы исследования образцов стали 12Х18Н10Т с помощью просвечивающей дифракционной электронной микроскопии.....	35
2.5.1 Определение скалярной плотности дислокаций.....	36
2.6 Измерение микротвердости	37
2.7 Измерение износостойкости	38
2.8 Измерение характеристик дорожки трения	38
2.9 Измерение величины шероховатости	38
2.10 Оценка коррозионного поведения образцов стали	39
2.11 Определение элементного состава модифицированной поверхности...	39
3 ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 12Х18Н10Т	40
3.1 Изменения микротвердости модифицированных слоев стали в результате электролитно-плазменной обработки.....	41
3.1.1 Зависимость толщины и микротвердости модифицированных слоев стали от режимов электролитно-плазменной цементации	41
3.1.2 Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на толщину и микротвердость модифицированных слоев стали	44
3.1.3 Зависимость толщины и микротвердости модифицированных слоев стали от режимов электролитно-плазменного азотирования.....	48
3.2 Изменение поверхностной износостойкости стали в результате электролитно-плазменной обработки	51
3.3 Исследование шероховатости поверхности стали до и после электролитно-плазменной обработки.....	61
3.4 Повышение коррозионной стойкости стали после электролитно-	

плазменной обработки.....	65
3.5 Выводы по разделу.....	70
4 ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12Х18Н10Т ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	72
4.1 Элементный состав модифицированных слоев стали при оптимальном режиме электролитно-плазменной обработки.....	72
4.2 Образование карбидов, нитридов в модифицированных слоях стали при электролитно-плазменной обработке	76
4.2.1 Изменение структурно-фазового состояния стали в результате электролитно-плазменной цементации	77
4.2.2 Изменение структурно-фазового состояния стали при электролитно-плазменной нитроцементации	80
4.2.3 Изменение структурно-фазового состояния стали при электролитно-плазменном азотировании.....	83
4.3 Изменение микроструктуры поверхностных слоев стали в результате электролитно-плазменной обработки с последующей закалкой	87
4.4 Выводы по разделу.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	108

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ХТО – химико-термическая обработка
АХТО – анодная химико-термическая обработка
ЭПО – электролитно-плазменная обработка
ЯОР – ядерное обратное рассеяние
 y – толщина диффузионного слоя
 K – константа скорости
 Q – эффективная энергия активации
 R – газовая постоянная
 τ – время насыщения
ДЭ – диффундирующий элемент
HRC – твердость по Роквеллу
HV – твердость по Виккерсу
 α – твердый раствор внедрения азота в α -железо
 γ – твердый раствор внедрения азота в γ -железо
 γ' – твердый раствор азота на базе нитрида Fe_4N
 ε – твердый раствор азота на базе нитрида $Fe_{2-3}N$
 θ – угол дифракции
 λ – длина волны излучения
 a – параметр кристаллической решетки
 (hkl) – индексы отражения
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
 ρ – скалярная плотность дислокаций
 P_{Vi} – объемная доля материала
 M – увеличение микрофотографии
 t – толщина фольги
 n_1 и n_2 – число пересечений дислокациями горизонтальных линий
 l_1 и l_2 – число пересечений дислокациями вертикальных линий
 H – число микротвердости
 P – усилие (Н)
 C – диагональ отпечатка
 m_0 – первоначальная масса образца
 m_1 – масса образца после удаления продуктов коррозии
 S – поверхность образца

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения аустенитных коррозионностойких сталей, отличающихся хорошими прочностными характеристиками и износостойкостью, является весьма актуальной в связи с широким применением их в производстве различного рода техники и строительных отраслях. Ее решение во многом зависит от рационального внедрения легирующих элементов.

Известно, что состояние поверхности во многом определяет уровень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин. Именно поверхность изделия испытывает повышенный износ, контактные нагрузки и в наибольшей степени разрушается вследствие коррозии. Технологии поверхностного упрочнения основаны на модифицирующем воздействии на поверхность металла энергетическими или физико-химическими методами, что радикально меняет ее структуру и свойства.

Перспективным направлением увеличения ресурса изделий из нержавеющей стали является химико-термическое упрочнение, в частности, цементация, нитроцементация и азотирование, позволяющие повысить как механические свойства (микротвердость, износостойкость), так и антикоррозионные свойства стали, путем формирования на её поверхности модифицированных слоев.

К недостаткам традиционных методов химико-термической обработки (ХТО) – цементации, нитроцементации и азотирования относится необходимость строгого поддержания в нужных пределах науглероживающей и азотирующей способности газовой среды. В обычных печах поверхностная концентрация насыщающих элементов в 1 % достигается за несколько часов.

Определёнными преимуществами обладает цементация, нитроцементация и азотирование в электролитной плазме:

- физико-химические особенности процессов, протекающих в парогазовой оболочке – нагревательном элементе системы, дают возможность осуществить диффузию элементов (углерод, азот), входящих в состав электролита, в обрабатываемую деталь;

- нагрев стальных деталей в электролитной плазме позволяет осуществить высокоскоростную термическую и ХТО, что дает возможность сократить время обработки от нескольких часов до нескольких минут;

- не требуется подготовка упрочняемой поверхности;

- легко осуществляется локальная обработка изделий.

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) стальных изделий в будущем может стать важнейшей областью применения ХТО для упрочнения малогабаритных изделий машиностроения из малоуглеродистой стали.

В связи с вышеизложенным с использованием современных экспериментальных методов металлографического, растрового, просвечивающего электронно-микроскопического и рентгеноструктурного

анализов, а также методов исследования физико-механических свойств нами были изучены изменения структуры, фазового состояния и свойств тонких поверхностных слоев аустенитной стали под внешним физическим воздействием ионами низкотемпературной плазмы и электрического разряда при ЭПО. В данной работе показана принципиальная возможность поверхностного легирования и модифицирования с помощью ЭПО деталей, а также определены оптимальные режимы обработки.

Актуальность темы исследования. Одной из главных задач современной стадии развития машиностроения и промышленности является создание энерго- и ресурсосберегающих технологий, а также повышение качества, надежности и долговечности рабочих частей деталей и узлов различных машин и механизмов. В частности, для некоторых типов деталей в соответствии с особенностями нагружения при эксплуатации необходимо обеспечить высокую твердость, износостойкость поверхностного слоя и достаточно хорошую вязкость и пластичность сердцевины. Это касается деталей, которые работают в жестких условиях в контакте с агрессивными средами, высокими температурами, абразивными веществами, вызывающими как существенный износ поверхности, так и интенсивную коррозию. Поверхностный слой деталей машин, как в процессе изготовления, так и эксплуатации подвергается динамическим, циклическим воздействиям, которые приводят к одно- или многократной упругопластической деформации, упрочнению или разупрочнению и к последующему разрушению. Изнашивание рабочих поверхностей деталей нередко требует их полной замены. Это повышает себестоимость производства из-за больших амортизационных отчислений.

Рост цен на металлы и сплавы, из которых изготавливаются быстроизнашивающиеся детали узлов трения, необходимость повышения их работоспособности и надежности, ухудшающаяся экологическая обстановка и другие факторы актуализировали разработку новых ресурсосберегающих и экологически чистых технологий машиностроения, способствующих повышению поверхностных характеристик контактирующих деталей машин и продлению срока их службы. Связано это с тем, что 85-90 % машин не достигают требуемого рабочего ресурса по причине износа поверхностей сопряженных деталей. Затраты на ремонт и техническое обслуживание изделий машиностроения в несколько раз превышают их стоимость. Поэтому создание машин, не требующих капитальных ремонтов за весь срок их службы, по эффективности равноценно удвоению мощности машиностроительных заводов и увеличению выпуска металла на многие миллионы тонн в год.

Целенаправленное изменение свойств поверхностных слоев детали путем использования покрытий и поверхностной механической обработки для уменьшения износа и увеличения коррозионной стойкости – хорошо известная и развитая технология. Однако это направление становится все более важным вследствие того, что требования к физико-механическим и химическим свойствам конструкционных материалов становятся все более жесткими и

точными. Как следствие, для достижения максимальной эффективности, возникает необходимость улучшения существующих систем покрытий и методов поверхностной обработки с целью удовлетворения постоянно возрастающих требований конструкторов.

В современном машиностроении большое внимание уделяется развитию технологий поверхностного упрочнения. Повышение качества поверхности металлов непосредственно влияет на технические и эксплуатационные свойства деталей, узлов и изделий в целом. При повышении качества поверхности технологи чаще всего обращают внимание на уменьшение шероховатости, повышение твердости, износостойкости, увеличение коррозионной стойкости и т.д.

Для решения этой проблемы необходим комплексный подход, включающий создание новых материалов, разработку и освоение новых технологий.

В настоящее время разработаны новые, более совершенные, энергосберегающие, экологически чистые процессы, позволяющие улучшить качество диффузионного слоя, значительно ускорить процесс насыщения.

Существует множество вариантов ХТО, которые отличаются друг от друга различными параметрами. Перспективным методом воздействия на металлы и сплавы для изменения химического состава, структуры и свойств в поверхностных слоях является ХТО. Среди методов упрочнения поверхности наиболее распространенными являются поверхностная термическая закалка и различные способы ХТО (цементация, нитроцементация, азотирование и др.).

Перспективным и надежным направлением повышения качества поверхности металлов с последующим получением упрочняющих и защитных покрытий является скоростная катодная ЭПО с последующей закалкой в водном электролите.

В данной работе предложен вариант катодного нагрева в рабочей камере с проточным электролитом, где его охлаждение осуществляется непосредственно внутри камеры. Катодное диффузионное насыщение представляет собой один из вариантов электрохимико-термической обработки металлов и сплавов, осуществляемой в водных электролитах. Поверхностное обогащение аустенитной низкоуглеродистой стали 12X18H10T углеродом и азотом в режиме электролитного нагрева, как установлено в настоящей работе, позволяет повысить её микротвердость, износостойкость и прочность с формированием стойких покрытий путем легирования и модифицирования. Таким образом, применяя оптимальный режим ЭПО, можно улучшить механические свойства поверхности стали 12X18H10T и достичь повышения надежности и долговечности работы детали, изготовленной из этой стали.

На основании вышеизложенного, изучение и обобщение данных по влиянию свойств растворов электролитов и режимов ЭПО на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства стали 12X18H10T является актуальным.

Целью работы является исследование структурно-фазового состояния, механических свойств и коррозионной стойкости модифицированных поверхностных слоев стали 12X18H10T после различных режимов ЭПО с последующей закалкой.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

- 1) разработать технологию ЭПО и установить оптимальные режимы обработки стали с целью улучшения эксплуатационных свойств;
- 2) исследовать закономерности изменения структуры и фазового состава поверхности стали при обработке в электролитной плазме;
- 3) изучить морфологию образовавшихся в результате ЭПО карбидных и карбонитридных частиц и субструктуру модифицированных поверхностных слоев стали;
- 4) установить зависимость структурных изменений, поверхностной микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости упрочненных слоев стали от режимов ЭПО;

В результате решения поставленных задач, будет внесен значительный вклад в физические основы ХТО сталей, по крайней мере, в понимании основных закономерностей влияния электролитно-плазменного воздействия на модификацию поверхностных слоев стали.

Предмет исследования – структурно-фазовое состояние, механические свойства и коррозионная стойкость стали 12X18H10T до и после ЭПО.

Объект исследования – сталь 12X18H10T – сталь аустенитного класса, конструкционного типа.

Методы исследования. ЭПО образцов проводили на разработанной нами экспериментальной установке. Для исследования состояния и свойств образцов до и после обработки применяли следующие методы анализа: оптическую, растровую электронную и просвечивающую электронную микроскопии, рентгеноструктурный анализ, определение микротвердости и износостойкости, распределение атомов углерода и азота в модифицированных слоях определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра; шероховатость определяли на профилографе методом измерения профиля поверхности.

Научная новизна.

В работе впервые исследованы и описаны фазовый состав, структура, механические свойства и коррозионная стойкость модифицированных поверхностных слоев стали 12X18H10T, обработанной в электролитной плазме при различных режимах.

Установлены оптимальные режимы электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования образцов стали 12X18H10T.

Получены новые результаты о закономерностях формирования структуры модифицированных слоев при насыщении стали азотом и углеродом, а также о фазовом составе карбидных и нитридных слоев в зависимости от режима ЭПО.

В модифицированных поверхностных слоях стали 12X18H10T выявлены карбидные и карбонитридные частицы и развитая дислокационная

субструктура, положительно влияющие на физико-механические свойства стали.

Основные положения, выносимые на защиту.

1.Технология ЭПО и оптимальные режимы электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования поверхности стали 12X18H10T;

2.Основные закономерности изменения микроструктуры, субструктуры и фазового состава поверхности стали 12X18H10T после ЭПО, прогнозирующие кинетику процессов цементации, нитроцементации, азотирования для получения модифицированного слоя с заданными техническими свойствами и одновременной фрагментацией субструктуры, образованием субзеренной структуры, в которой наблюдается сетчатая дислокационная субструктура с частицами карбидов и нитридов железа по границам субзерен;

3.Особенности изменения физико-механических свойств и коррозионной стойкости стали после электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования с последующей закалкой.

Научная и практическая ценность работы.

В данной работе было выявлено, что ЭПО поверхности стали 12X18H10T повышает ее физико-механические свойства, что является следствием изменения структурно-фазового состояния упрочненного слоя. Возникновение в нержавеющей стали 12X18H10T таких структурных составляющих как нитриды, карбиды, игольчатый мартенсит, становится возможным благодаря насыщению стали азотом и углеродом в процессе ЭПО.

В работе были разработаны инновационные патенты на изобретения: «Установка электролитно-плазменной обработки», которая предназначена для модификации и упрочнения поверхности металлических деталей различного назначения; «Способ электролитно-плазменной цементации деталей из нержавеющей стали», который заключается в нагреве детали до температуры 950-990 °С и последующей закалке в электролите, содержащем 10 % Na_2CO_3 и 10 % $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Методика проведения исследований, выявленные закономерности образования упрочняющих карбидных и нитридных фаз и их влияние на физико-механические свойства, могут быть использованы исследователями при модификации других видов сталей.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, анализе литературных данных и патентном поиске, участии в проведении электронно-микроскопических, металлографических, рентгеноструктурных и физико-механических исследований стали 12X18H10T, разработке технологии и установки ЭПО. Анализ полученных результатов и формулировка основных выводов проведены совместно с научными консультантами.

Связь темы с планами научно-исследовательских программ

Основная работа по содержанию настоящей диссертации началась с участием автора в разработке инновационных грантов государственной

бюджетной темы «Инновационная технология ЭПО материала подшипникового узла бурового инструмента», финансируемой АО «Национальное агентство по технологическому развитию» по договору №475/189-209-11 в 2010-2013 гг., «Разработка и внедрение инновационной технологии электролитно-плазменного упрочнения материала бурового инструмента» по договору №6/186-209-10, финансируемым АО «Фонд науки» КН МОН РК. Для выполнения задач госбюджетных тем и договоров требовалось, разработать технологию упрочнения аустенитной стали и изучить физическую природу упрочнения поверхностных модифицированных слоев аустенитных сталей на основе данных исследования фазово-структурных и механических свойств при воздействии ЭПО с последующей закалкой.

Степень обоснованности и достоверности результатов, полученных в работе, обеспечивается: применением «прямых», хорошо апробированных экспериментальных методов исследования и сопоставлением полученных данных с ранее полученными экспериментальными результатами известных ученых СНГ и дальнего зарубежья.

Источниками исследования являются основные экспериментальные и теоретические положения современной физики процессов диффузии, структурообразования и фазовых превращений в твердых телах, физики металлов и сплавов, экспериментальные результаты оригинальных научных работ последних лет, приведенные в списке использованных источников.

Достоверность научных результатов и обоснованность выводов обеспечиваются корректностью постановки задач, использованием современных методов исследования структурно-фазового состояния и физико-механических свойств изучаемого материала, анализом литературных данных и сопоставлением последних с результатами, полученными в ходе выполнения настоящей работы.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: XII Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов и молодых ученых «Творчество молодых инновационному развитию Казахстана», ВКГТУ им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, 19-20 апреля, 2012; XXXII Ogólnopolska Konferencja Tribologiczna «Jesienna Szkoła Tribologiczna 2012» 18-21 wrzesień, Wrocław – Poland 2012; International Conference on Materials Science and nanotechnology (ICMSN2012) Guangzhou, China, November 16-18, 2012; 4th International Conference on Manufacturing Science and Engineering (ICMSE 2013) Dalian, China, March 30-31, 2013; XIII Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов и молодых ученых «Творчество молодых инновационному развитию Казахстана», ВКГТУ им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, 11-12 апреля, 2013; 15-й Международной научно-практической конференции, «Технология упрочнения, нанесения покрытий ремонта: теория и практика», Санкт-Петербург 16-19 апреля, 2013; XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых «Современные техника и технологии» в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, 15-19 апреля 2013; Международной конференции студентов и молодых ученых, «МИР НАУКИ», Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, 17-19 апреля, 2013; Международной школе – семинаре «Инновационные технологии и исследования, направленные на развитие зеленой энергетики и глубокую переработку продукции», ВКГУ им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, 27-30 июня; Международной объединенной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей», г. Плес, Ивановская обл., Россия, 16-20 сентября 2013.

Кроме того, основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры технической физики, на объединенных научных семинарах факультета машиностроения и транспорта ВКГТУ им. Д. Серикбаева, на Научно-техническом совете ВКГТУ им. Д. Серикбаева, на 1-ом (сентябрь, 2012 г.) и 2-ом (октябрь, 2013 г.) Казахско-немецком научных семинарах докторантов PhD в Институте Материаловедения и Соединительных Технологий Университета имени Отто фон Гуерике (г. Магдебург, Германия), а также на научно-техническом совете Института Атомной Энергии НЯЦ РК (май, 2014 г.).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликованы 18 печатных работ в соавторстве, из них: 6 работ (3 статьи, 3 инновационных патента) опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; 1 статья опубликована в зарубежном журнале с ненулевым импакт-фактором, входящем в базу данных Thomson Reuters; 2 статьи опубликованы в зарубежных изданиях, входящих в базу Scopus; 9 тезисов и докладов в сборниках материалов международных конференций.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников. Она изложена на 120 страницах, содержит 74 рисунка, 6 таблиц и список использованных источников из 181 наименования.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ СТАЛИ

В настоящей главе изложены основные литературные данные последних лет по модификации поверхности сталей в результате ЭПО. Уделено внимание фазово-структурному состоянию и эксплуатационным свойствам модифицированных поверхностных слоев стали, полученных при различных режимах ЭПО.

1.1 Общие закономерности химико-термической обработки

ХТО заключается в сочетании термического и химического воздействия с целью изменения состава, структуры и свойств поверхностного слоя металла. При ХТО стали происходит ее поверхностное насыщение соответствующим элементом (С, N, Al, Cr, Si и др.) путем его диффузии в атомарном состоянии из внешней среды (твердой, газовой, жидкой) при высокой температуре [1-4,12,13,15].

Слой материала детали у поверхности насыщения, отличающийся от исходного по химическому составу, называется *диффузионным слоем*. Под общей толщиной диффузионного слоя понимают расстояние от поверхности насыщения до сердцевины – части изделия, не затронутой воздействием активной среды. *Эффективной толщиной* диффузионного слоя называют часть слоя от поверхности до участка, характеризующегося установленным предельным номинальным значением базового параметра. В качестве базового параметра может приниматься концентрация диффундирующего элемента, параметр свойств (например, твердость) или структурный признак. Характеристиками диффузионного слоя являются его толщина, распределение концентрации диффундирующего элемента по толщине слоя, фазовый состав и свойства слоя (твердость, пластичность, сопротивление износу, коррозионная стойкость и т. д.) [1-3,16].

В подавляющем числе случаев, когда рост слоя лимитируется диффузией элемента в металле, скорость роста слоя подчиняется параболической зависимости (рисунок 1.1 а): $y^2 = K\tau$, где y – толщина диффузионного слоя; K – константа скорости, зависящая от конкретных условий проведения ХТО; τ – время насыщения. Константа K , связанная с коэффициентом диффузии элемента в металле, a , следовательно, и толщина слоя экспоненциально зависят от температуры (рисунок 1.1 б): $K = K_0 \exp(Q/RT)$, где Q – эффективная энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(К*моль).

При насыщении углеродом или азотом, образующими с железом твердые растворы внедрения, диффузия протекает быстрее, чем при насыщении элементами, образующими твердые растворы замещения (Cr, Al, Si, Mo и др.) (см. рисунок 1.1 в). Поэтому при диффузионном насыщении металлами и кремнием процесс ведут при более высоких температурах и более длительно.

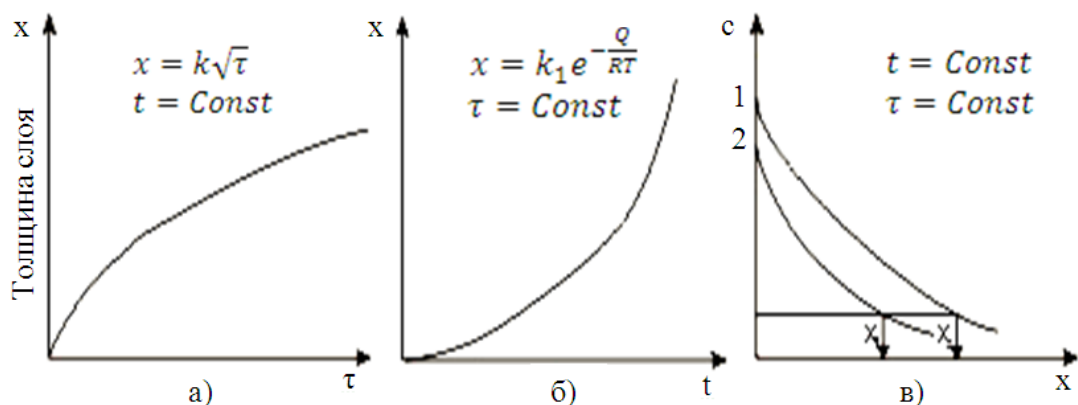


Рисунок 1.1- Зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности насыщения (а), температуры (б) и изменение концентрации по толщине диффузионного слоя (в) [1-3]

Толщина диффузионного слоя при прочих равных условиях тем больше, чем выше концентрация насыщающего элемента на поверхности металла [5,6]. Эта концентрация зависит от активности окружающей среды, обеспечивающей приток атомов элемента к поверхности, скорости диффузионных процессов, приводящих к переходу этих атомов вглубь металла, состава обрабатываемого металла и структуры образующихся фаз.

Развитие процесса диффузии приводит к образованию в поверхностных слоях обрабатываемого металла диффузионной зоны, состоящей из твердого раствора и/или химических соединений. Природа первичных образований, фазовый состав слоя и изменение концентрации элемента по толщине диффузионного слоя определяются диаграммой состояния «металл – диффундирующий элемент» [1,7,8]. При насыщении чистого металла различными элементами строение слоя подчиняется общему правилу, согласно которому диффузия между двумя компонентами вызывает образование слоев, соответствующих однофазным областям диаграммы фазового равновесия Ме-ДЭ (диффундирующий элемент), пересекаемым изотермой при температуре насыщения. Диффузионные слои образуются в той же последовательности, что и однофазные области на диаграмме состояния.

Скорость проникновения диффундирующего элемента в глубь металла определяется градиентом концентрации dC/dx и коэффициентом диффузии элемента D . В начальный период насыщения диффузии значение dC/dx велико и общая толщина диффузионного слоя быстро растет. С течением времени градиент концентрации падает и скорость роста диффузионного слоя уменьшается (рисунок 1.1 а).

Рассмотренные закономерности, в целом, справедливы для всех видов ХТО.

1.2 Особенности диффузионного насыщения при плазменном нагреве

Плазменный нагрев – это метод нагрева металлов и сплавов электрическим током в электролите, обеспечивающим быстрый нагрев до заданной температуры. Этот метод основан на особенностях протекания электролитического тока большой плотности на границе металл-электролита [3,4,9,19].

Нагрев в электролитной плазме позволяет осуществить ряд процессов локальной ускоренной термической и ХТО стальных деталей в результате благоприятного сочетания высокой температуры, активного электрода и протекания электрических разрядов в парогазовой оболочке между обрабатываемым металлом и электролитом [10]. К этим процессам можно отнести: термическую обработку с последующим охлаждением в том же электролите, цементацию, нитроцементацию, азотирование и другие виды комплексного диффузионного насыщения [5,11].

Из данных, полученных в работах [13-20,32] известно, что для улучшения свойств поверхности металлических подложек методом электролитно-плазменного насыщения в их поверхностный слой из водной среды внедряются такие атомы как С, N, О при определенной температуре и длительности процесса [12-18,32]. Плазменный электролиз – это специальный термо-химико-механический процесс, представляющий собой электролиз водного раствора при определенных условиях, таких как потенциал, ток, состав электролита и длительность [12-20,32]. Плазменный электролиз – это сложный процесс, связывающий металловедческие и электрохимические явления. Так, например, при нагреве образца в катодном режиме [13-15,32] (газовыделение, искровой разряд, режим непрерывной плазменной оболочки, дуговой разряд) фазовые превращения и деформации происходят одновременно.

Выбор электролита для электролитно-плазменного насыщения относительно прост; электролит для нитроцементации должен состоять из С/Н-содержащих органических соединений в проводящем растворе, например, КСl или Na_2CO_3 . В отличие от традиционных методов, использующих цианиды, в данном методе могут быть использованы различные экологически чистые органические соединения, плазма-термическое разложение, которое обеспечивает необходимые для упрочнения ионы и/или атомы углерода/азота [13,32].

Вид ХТО в электролитной плазме при анодном процессе определяется составом электролита и на одной и той же установке можно проводить различные виды ХТО. Температура ХТО при азотировании составляет 650-750 °С, нитроцементации 820-860 °С, науглероживании 850-900 °С. Время обработки отсчитывается от момента включения электрического тока в цепи и изменяется в пределах 2-5 минут [21].

Диффузионное насыщение поверхности стали обычно проводят при высокотемпературной изотермической выдержке с полной перекристаллизацией в аустенитное состояние, что чаще всего приводит к

перегреву, при этом ухудшаются такие важные механические свойства сталей как пластичность и ударная вязкость [22-24]. Недостатками процессов традиционной ХТО являются также их высокая энергоёмкость (различие по энергопотреблению может составлять до 20 раз) и продолжительность (от 6 до 24 ч).

Высокие скорости электролитного нагрева не только сокращают время достижения необходимой температуры детали, но и ускоряют формирование диффузионных слоев [3,23,24]. Причиной этого является положительное влияние условий нагрева на некоторые элементарные процессы ХТО.

Повышение температуры наиболее действенно, поскольку коэффициент диффузии и константы скоростей реакций связаны с ней экспоненциальной зависимостью [25,26]. Однако положительный результат достигается лишь при достаточно быстром разогреве. Медленный нагрев приведет к значительному росту зерна и ухудшению механических свойств, как на поверхности, так и в сердцевине. Следует отметить, что интегральный эффект повышения температуры более сложен, поскольку ее влияние на другие стадии неоднозначно. Рост диффузионной подвижности и химической активности сопровождается снижением константы скорости адсорбции при одинаковых характеристиках внешней среды. В общем случае зависимость скорости роста диффузионного слоя от температуры имеет максимум [26]. Судя по экспериментальным данным [30,33,41,49,53], ХТО при электролитном нагреве выполняется на входящей ветви этой зависимости, поскольку повышение температуры способствует увеличению толщины диффузионных слоев. Важную роль играет подвод активной среды и отвод продуктов реакций. От соотношения скоростей доставки активных атомов к поверхности и их диффузии в металл зависит поверхностная концентрация элемента, определяющая толщину диффузионного слоя. Для достижения высокой концентрации насыщающего компонента на поверхности металла необходимо, чтобы скорость его адсорбции превышала скорость диффузии. Кроме того, у поверхности обрабатываемого изделия может образоваться область повышенной концентрации продуктов взаимодействия за счет десорбции. Эти продукты затрудняют доступ насыщающего компонента, снижая длину свободного пробега активных атомов. Поэтому для интенсификации ХТО используют кипящий, виброкипящий или псевдооживленный слой, осуществляющий принудительный отвод продуктов реакции и подвод насыщающего вещества. Вероятно, что такое же действие оказывает движение парогазовой смеси при электролитном нагреве. Состав парогазовой оболочки определяется главным образом тремя процессами: кипением раствора, химическими реакциями продуктов кипения и электрохимическими реакциями на поверхности анода [27]. Парогазовая смесь непрерывно удаляется из оболочки в атмосферу, что обеспечивает постоянный обмен ее состава. Эффективность процесса обусловлена малой толщиной парогазовой оболочки,

гарантирующей отсутствие застойных областей, которые могут возникать при проведении обработки в больших реакционных объемах.

Авторами работ [11,21,128] было обнаружено, что скорость цианирования при катодном нагреве в 3–4 раза превышает достигаемую традиционными методами печного нагрева. Высокие скорости насыщения объяснялись протеканием электролиза и наличием электрических зарядов в парогазовой оболочке. По мнению авторов, выделяющиеся из раствора элементы находятся в изолированном состоянии, и их перенос ускоряется электрическим полем. Такая же точка зрения излагается в работах, несмотря на обнаруженную диффузию насыщающего компонента, как при катодной, так и при анодной полярностях обрабатываемой детали.

Содержание вещества в оболочке определяется его температурой кипения и условиями движения пара, т.е. особенностями подвода насыщающего компонента к обрабатываемой поверхности. Удлинение путей доставки требует повышения концентрации насыщающего вещества в растворе. Например, для цементации малоуглеродистой стали при нагреве токами высокой частоты путем погружения в электролит неэкранированного образца достаточно 7 % ацетона, для экранированного – 20 %, а для образца, помещенного над поверхностью раствора – 30 %.

Конкретные концентрации всех компонентов раствора находятся экспериментально с учётом наибольшего потенциала насыщающего компонента, ресурса электролита, способности к воспламенению и других эксплуатационных свойств.

Ресурс электролита является одним из важнейших эксплуатационных свойств. Очевидно, что истощение раствора за счёт испарения летучих компонентов будет пропорционально не только длительности обработки, но и площади обрабатываемой поверхности, температуре нагрева и др. По этой причине интенсивность эксплуатации раствора характеризуют величиной количества электричества, прошедшего через электролит единичного объёма.

В качестве примера приведем результаты анодной цементации в водном растворе, первоначально содержащем 15 % хлорида аммония и 8 % ацетона по данным авторов [3,28]. Согласно результатам химического анализа концентрация ацетона снизилась от 0,074 до 0,011 г/мл после прохождения заряда 83,4 А·ч/л.

Большинство составов электролитов разработано для насыщения сталей азотом и углеродом. В качестве растворителей, помимо воды, предлагаются глицерин, формамид и другие органические вещества. Необходимая для анодного нагрева высокая электропроводность электролита достигается наличием в растворах соответствующих компонентов [29,30]. Поэтому, электролиты, предназначенные для ХТО, должны содержать вещества, обеспечивающие присутствие насыщающих компонентов в парогазовой оболочке. В ряде случаев в растворах имеются различные добавки, улучшающие какие-либо свойства электролита.

Основной причиной ускорения обработки при электролитном нагреве следует считать быструю стабилизацию условий в тонкой парогазовой оболочке и, вследствие этого, быстрое достижение градиента концентраций диффузанта в металле. В обычных печах поверхностная концентрация насыщающих элементов в 1 % достигается за несколько часов. Тот же результат получается в течение 1 часа при использовании псевдооживленного слоя или несколько секунд в случае скоростного нагрева [31]. Дополнительными причинами быстрого достижения равновесных концентраций диффузантов может быть очистка поверхности под действием электрических зарядов.

1.2.1 Электролитно-плазменная цементация

В литературе имеются данные [33-35] по поверхностному упрочнению средне и высокоуглеродистых сталей (AISI 1050) в водном электролите. Плазменный электролиз для поверхностного упрочнения низкоуглеродистой стали (0,4% C + 1% Cr) путем цементации, азотирования, нитроцементации и алюминиевых сплавов путем оксидирования были очень хорошо изучены, полученные данные были опубликованы в работе [13]. Кроме того, в работе [39], было изучено упрочнение нержавеющей стали методом электролитно-плазменной нитроцементации.

Цементация – наиболее распространенный в машиностроении способ ХТО стальных деталей – применяется для получения высокой поверхностной твердости, износостойкости и усталостной прочности деталей [36-38,40,41]. Эти свойства достигаются обогащением поверхностного слоя низкоуглеродистой и нелегированной стали углеродом до концентрации эвтектоидной или заэвтектоидной и последующей термической обработкой, сообщающей поверхностному слою структуру мартенсита с тем или иным остаточным количеством остаточного аустенита и карбидов.

Высокие скорости нагрева способствуют также измельчению блоков внутри зерна аустенита, что повышает его диффузионную восприимчивость [8,26,93]. Зародыши аустенита возникают внутри зёрен феррита на границах блоков, где содержание углерода несколько превышено за счёт концентрационной неоднородности. При больших скоростях разогрева процесс образования аустенита по границам блоков может захватить значительную часть структурно свободного феррита.

Цементацию стальных деталей осуществляют в тлеющем разряде (ионная цементация), в расплавленных солях (жидкостная цементация), в твердых, газовых, жидких карбюризаторах и в водном растворе при катодном или же анодном нагреве. Фазовый состав цементованных малоуглеродистых сталей определяется углеродным потенциалом парогазовой оболочки и условиями охлаждения детали. После охлаждения в растворе поверхностный слой может содержать сетку цементита, мартенсит и остаточный аустенит. При охлаждении

на воздухе фиксируется крупнопластинчатый перлит с резкой границей перехода к ферритно-перлитной зоне [66].

Авторами работы [42] были получены следующие результаты:

– Предложен процесс скоростной цементации малоуглеродистых сталей в проточном электролите с дополнительной интенсификацией теплообмена путём барботажа, позволяющий стабилизировать температуру нагрева, структуру и свойства упрочнённых деталей. Установлены режимы цементации (напряжение 260-280 В, продолжительность 5-10 мин, расход воздуха 2-2,5 л/мин) и состав рабочего электролита (10 % хлорида аммония и 10 % глицерина), разработана конструкция цилиндрической рабочей камеры с теплообменником, позволяющая вести обработку деталей диаметром до 10 мм и длиной до 60 мм.

– Обнаружено, что плотность теплового потока из парогазовой оболочки в электролите при нагреве в барботируемой рабочей камере определяется напряжением нагрева, глубиной погружения сопла и скоростью подачи воздуха. Установлено, что увеличение расхода подаваемого воздуха приводит к формированию однородного температурного поля электролита, снижению температуры на его поверхности и повышению температуры нагреваемой детали.

– Выполнен анализ значимости основных допущений, составляющих основу моделей расчета температуры анодного нагрева, который позволяет уточнить физический механизм явления и получить вольт-амперные и вольт-температурные характеристики нагрева малогабаритных деталей, отличающиеся от экспериментальных данных на 25 – 30 %. Установлена роль пространственных зарядов в парогазовой оболочке, возрастающая по мере увеличения рабочего напряжения. Обнаружена необходимость учета температурной зависимости теплопроводности пара в случае небольших тепловых потоков из оболочки в нагреваемую деталь – анод.

– Получено выражение для объемной мощности внутренних источников тепла, обусловленных прохождением электрического тока через парогазовую оболочку, необходимое для расчета температуры нагреваемой детали.

– Показана принципиальная возможность нагрева деталей диаметром до 10 мм и длиной до 50 мм из среднеуглеродистых сталей в условиях естественной конвекции для осуществления их закалки или нитрозакалки в интервале температур 600-850 °С. Обнаружена интенсификация теплообмена по мере увеличения глубины погружения образца, способствующая постепенному выравниванию температуры электролита по всему объему ячейки и повышению температуры нагреваемой детали до требуемых величин.

– Установлены режимы анодной цементации с закалкой нержавеющей стали 12Х18Н10Т в барботируемой рабочей камере (температура нагрева 950 °С, расход воздуха 2 л/мин, продолжительность 5 мин) и состав водного электролита, позволяющие повысить поверхностную твердость деталей до $4,3 \pm 0,9$ ГПа.

Исследователями из технологического университета Гебзе, Турецкой Республики была проведена работа по исследованию кинетического и механического состояния чистого железа при электролитно-плазменной цементации [33].

Авторы получили следующие результаты:

– Металлографические исследования образцов, прошедших электролитно-плазменную цементацию, на оптическом и растровом электронных микроскопах выявили, что в результате обработки образовались три различные области: плотный, грубый и твердый поверхностный слой, состоящий из Fe_3C , мартенсита, ОЦК-железа, и ГЦК фаз; переходный слой, состоящий из твердого раствора железа с углеродом, который обладает большей твердостью, чем чистое железо; матрица.

– Рентгеноструктурные исследования подтвердили наличие Fe_3C , мартенсита, ОЦК- и ГЦК- железа. Мартенситная фаза образуется на поверхности цементированных в электролитах образцов при всех рассмотренных температурах и периодах времени обработки, в то время как Fe_3C фаза образовалась только при температурах 750 и 800 °С и времени обработки – 30 мин.

– Наибольшая твердость цементированного слоя составила 935 HV, в то время как твердость подложки составила около 135 HV. Столь значительное увеличение твердости произошло за счет образования на поверхности образцов фазы Fe_3C .

– Толщина образовавшегося модифицированного слоя колеблется в пределах от 20 до 160 мкм, она главным образом зависит от температуры и времени обработки. Увеличение температуры влияет на диффузию углерода более эффективно, чем увеличение времени.

– В результате проведенных исследований было выяснено, что повышение концентрации глицерина в электролите, приводит к увеличению толщины и твердости модифицированного слоя.

– Испытания на износ показали, что износостойкость образцов, прошедших электролитно-плазменную цементацию, значительно улучшилась. Это обусловлено образованием на поверхности образцов Fe_3C и мартенситных фаз.

Авторами работы [29,43] была выбрана весьма актуальная на сегодняшний день тема: влияние хлорида аммония и углеродсодержащих добавок (ацетона, глицерина, этиленгликоля, сахарозы) на толщину мартенситного слоя, образовавшегося после анодной цементации малоуглеродистых сталей с последующей закалкой.

Существуют требования к характеристикам рабочих электролитов, без которых реализация анодного нагрева невозможна [3]. Применяемые составы электролитов обычно содержат два компонента, один из которых обеспечивает достаточно высокую электропроводность раствора, а другой является источником диффундирующего элемента. Наиболее распространен для анодной

цементации раствор, содержащий хлорид аммония в качестве электропроводного и глицерин в качестве углеродсодержащего компонентов. Эти вещества не относятся к дорогостоящим или токсичным. Кроме того, глицерин в электролитах истощается относительно медленно как при катодном, так и при анодном нагреве [44].

Цементацию [4] осуществляли в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов – анодов электролитом.

Наибольшие температура нагрева (1025 °С при напряжении 260 В) и силы тока авторами-исследователями достигались при испытаниях в 10 %-ном водном растворе хлорида аммония.

Во всех исследованных авторами случаях, толщина мартенситного слоя в зависимости от времени изменялась по параболическому закону (рисунок 1.2), что позволяет считать поверхностную концентрацию углерода величиной постоянной. Наибольшая толщина мартенситного слоя была получена в электролите с ацетоном. Для электролитов с добавлением глицерина и сахарозы зафиксированы меньшие, но близкие толщины слоя для данной температуры и продолжительности нагрева. Авторы отмечают, что в этих электролитах достигаемая температура нагрева составляет 1000 °С, что позволяет получить толщину мартенситного слоя, близкую к наблюдаемой в ацетоновом электролите при 900 °С (рисунок 1.3). Наименьшая толщина мартенситного слоя была получена при использовании этиленгликоля. При охлаждении цементованных образцов на воздухе в их поверхностном слое образуется перлитно-ферритная структура. Наибольшая толщина перлитного слоя получена при цементации в ацетоновом электролите, в котором получен также наибольший углеродный потенциал, достигающий 0,9 % (рисунок 1.4).

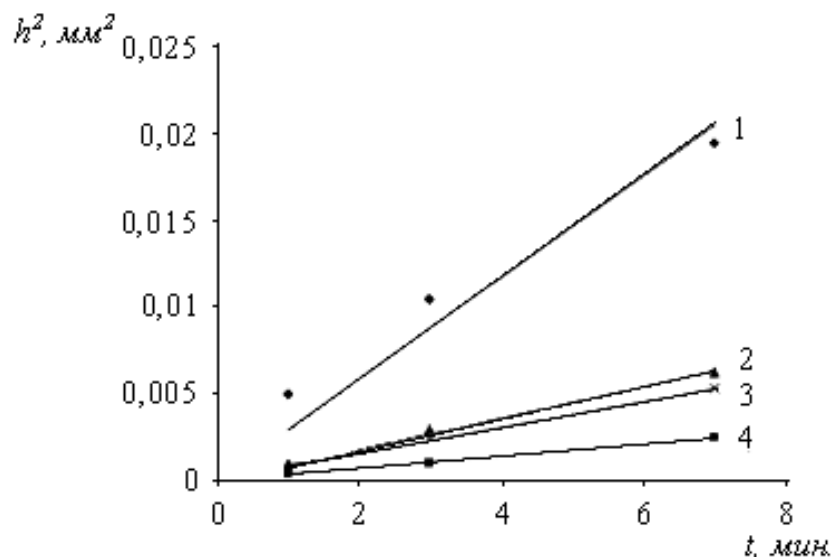


Рисунок 1.2- Зависимость квадрата толщины мартенситного слоя от продолжительности обработки при 900 °С в ацетоновом (1), глицериновом (2), сахарозном (3) и этиленгликолевом (4) электролитах. Концентрация хлорида аммония 10 % [4]

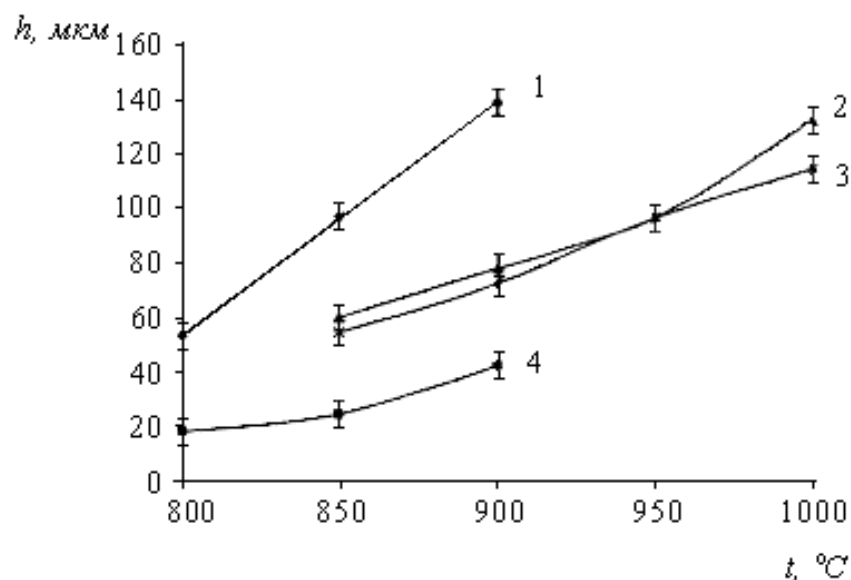


Рисунок 1.3- Зависимость толщины мартенситного слоя от температуры нагрева после обработки в течение 7 мин в ацетоновом (1), глицериновом (2), сахарозном (3) и этиленгликолевом (4) электролитах) [4]

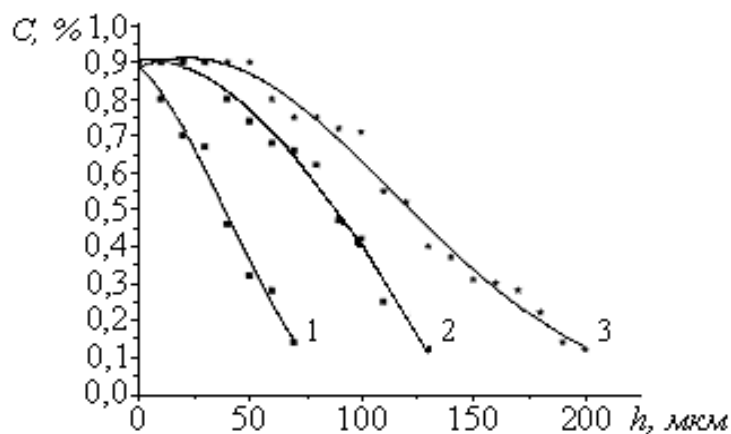


Рисунок 1.4- Распределение концентрации углерода в поверхностном слое стали 10 после цементации в ацетоновом электролите в течение 10 мин при температурах 800 (1), 850(2) и 900 °С (3) [4]

Здесь в микроструктуре выявляется цементитная сетка в поверхностной зоне слоя. Аналогичные распределения были получены для электролитов с другими углеродсодержащими добавками. Глицерин образует насыщающую атмосферу с углеродным потенциалом 0,8 %, на поверхности изделия после цементации образуется сплошная перлитная зона несколько меньшей толщины по сравнению с образующейся в ацетоновом электролите. Еще меньшая концентрация углерода в поверхностном слое получена в сахарозном (0,7 %) и этиленгликолевом (0,6 %) растворах, соответственно получены и меньшие толщины слоев без следов сетки цементита. В поверхностном слое образцов после обработки в этих электролитах обнаружены участки феррита.

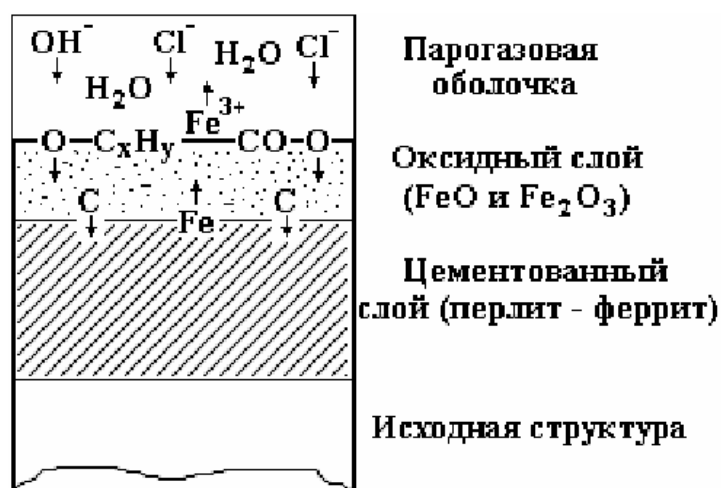


Рисунок 1.5- Схема цементации, окисления и анодного растворения образца-анода, нагреваемого в водном электролите [49]

Состав электролита влияет на характер основных процессов на поверхности образца-анода: диффузию насыщающих элементов, анодное растворение и окисление (рисунок 1.5) [49]. Прохождение тока через парогазовую оболочку осуществляется эмиссией анионов Cl^- и OH^- из кипящего электролита под действием электрического поля. Парогазовая оболочка содержит пары воды и углеродсодержащие вещества, разложение которых сопровождается адсорбцией, предположительно углеводородов и оксида углерода, обеспечивающих диффузию углерода в анод. Разложение хлорида аммония приводит к попаданию аммиака в оболочку с возможной его адсорбцией и диффузией азота в анод. Однако, при использовании рассматриваемых электролитов азота в количествах, достаточных для изменения структуры и свойств модифицированного слоя, не обнаружено, поэтому на схеме соединения азота не указаны. Растворение железа с поверхности анода может происходить с образованием как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . Возможен механизм растворения с образованием Fe^{2+} как промежуточной стадии, так как этому процессу соответствует меньшее значение электрохимического потенциала. Однако, ионов железа Fe^{2+} в растворе обнаружено не было [49], поэтому на схеме указан ион Fe^{3+} . Следовательно, измеряемый ток обусловлен переносом ионов Cl^- , OH^- и Fe^{3+} . Наружный оксидный слой обычно обладает дефектной решеткой и содержит трещины и поры толщиной до 100 нм, что обеспечивает транспорт ионов железа из образца в раствор и кислорода из оболочки в поверхностный слой металла [50]. Кроме того, этот слой в определенной степени тормозит диффузию углерода. Поэтому усиление растворения оксидного слоя по мере роста концентрации хлорида аммония будет способствовать ускорению диффузии углерода в образец-анод. С этих позиций можно объяснить возрастание толщины мартенситного слоя по мере увеличения концентрации хлорида аммония в растворе, содержащем 10 % глицерина (рисунок 1.6). Эта закономерность сопровождается ростом силы тока за счет повышения электропроводности раствора и парогазовой оболочки, что

приводит к усилению анодного растворения и уменьшению толщины оксидного слоя.

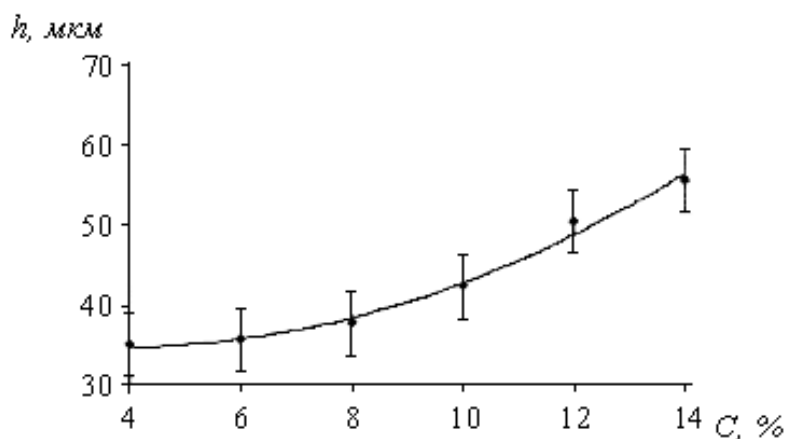


Рисунок 1.6- Изменение толщины мартенситного слоя при увеличении концентрации хлорида аммония в электролите с концентрацией глицерина 10 %. Температура обработки 900 °С, продолжительность 10 мин. [49]

1.2.2 Электролитно-плазменная нитроцементация

Нитроцементация – это термохимический процесс, который заключается в диффузии азота и углерода в приповерхностные слои черных металлов. Структурные модификации, которые происходят при нитроцементации, заключаются в образовании слоя соединений, состоящего преимущественно из карбонитридных фаз железа (ϵ -Fe₂₋₃(N,C)/или γ' -Fe₄(N,C)), и образовании диффузионной зоны, представляющей собой твердый раствор атомов N и C в железной матрице. Образование слоя соединений приводит к улучшению трибологических и антикоррозионных свойств поверхности, а образование диффузионной зоны приводит к повышению усталостной прочности. В сравнении с другими методами упрочнения поверхности, нитроцементация отличается пониженной температурой обработки, коротким временем обработки и высокой стабильностью формы и размеров обрабатываемого изделия. Нитроцементация может быть произведена в газе, жидкости или плазме. Она широко применима к различным материалам, таким как углеродистые стали, легированные, инструментальные, нержавеющие стали, чугуны и спеченные материалы [45-48,51-54].

Процесс нитроцементации, который осуществляется в диапазоне температур 550-580 °С, называется ферритной нитроцементацией [55,56].

Хотя ферритная нитроцементация образует слой соединений с высокой твердостью и отличными трибологическими свойствами, прочностные характеристики диффузионной зоны нелегированных углеродистых сталей относительно низкие, и в условиях высоких нагрузок деталь из этой стали, прошедшая нитроцементацию, может преждевременно выйти из строя из-за своей относительно низкой несущей способности. Чтобы решить эту проблему,

авторами работы [57] были сделаны попытки поднять температуру нитроцементации выше эвтектоидной точки Fe-N (около 590 °С). При этом процессе, который называется аустенитной нитроцементацией, образуются не только твердый поверхностный слой и диффузионная зона, но также в приповерхностном слое образуется азотистый аустенит, который при закалке трансформируется в мартенсит или бейнит [55-58].

Недавно учеными была создана технология [13,32,59-61] ЭПО для модификации поверхности стали.

Принцип ЭПО схож с принципом анодного оксидирования или гальваноосаждения. Однако, прикладываемый электродный потенциал во всех электролитно-плазменных процессах намного выше, чем в традиционных методах. В этом методе при определенных условиях скорость электродного процесса настолько высока, что у газообразных продуктов электролиза нет времени покинуть поверхность металлического электрода. Таким образом, если к металлическому электроду приложено критическое напряжение, он будет отделен от электролита так называемой “парогазовой” оболочкой (т.е. смесью испарившегося электролита и газов, выделяющихся при электродных процессах). Сильное электрическое поле, в этой оболочке вызывает ионизацию газообразных продуктов и создает электрические разряды на поверхности электрода [4,13,63].

По сравнению с цементацией нитроцементация имеет ряд существенных преимуществ. При легировании аустенита азотом снижается температура $\alpha \leftrightarrow \gamma$ – превращения, что позволяет вести процесс насыщения при более низких температурах. Одновременно в присутствии азота резко возрастает диффузионная подвижность углерода в аустените, но с повышением температуры эффект ускорения уменьшается. Несмотря на значительно более низкую температуру насыщения, скорость роста диффузионного слоя цементации (930-950 °С) и нитроцементации (840-860 °С) на толщину 0,5-0,8 мм практически одинакова. Глубина слоя зависит от температуры и продолжительности выдержки.

Высокотемпературная нитроцементация проводится при температуре 830-950 °С, для машиностроительных деталей из углеродистых и малолегированных сталей при повышенном содержании аммиака. Низкотемпературной нитроцементации подвергают инструмент из быстрорежущей стали после термической обработки (закалка и отпуск). Процесс проводят при температуре 530-570 °С, в течение 1,5-3 часов.

Определёнными преимуществами обладает скоростная анодная нитроцементация [3,29]: продолжительность упрочнения составляет несколько минут, не требуется подготовка упрочняемой поверхности, легко осуществляется локальная обработка изделий.

При оптимальных условиях насыщения структура нитроцементованного слоя должна состоять из мартенсита, небольшого количества карбонитридов и некоторого количества остаточного аустенита; структура сердцевины – из

троостосорбита, бейнита или малоуглеродистого мартенсита. В нитроцементованном слое нередко допускается повышенное количество остаточного аустенита, который обеспечивает хорошую прирабатываемость, например, нешлифуемых автомобильных шестерен, что обеспечивает их бесшумную работу. Остаточный аустенит задерживает возникновение усталостных нарушений и повышает усталостную прочность нитроцементованных деталей [81]. Наличие азота в твердом растворе повышает устойчивость переохлажденного аустенита. В связи с этим, нитроцементованные слои обладают более высокой прокаливаемостью, чем цементованные. Наличие остаточного аустенита в структуре слоя повышает также его пластичность, что ведет к повышению ударной вязкости и, в меньшей мере, к повышению прочности на изгиб у нитроцементованной стали.

Повышенная пластичность нитроцементованного слоя обеспечивает достаточную вязкость у стальных деталей с большой прочностью сердцевины. Большая прочность сердцевины дает возможность существенно уменьшить глубину нитроцементованного слоя по сравнению с цементованным при равной выносливости и контактной прочности. Нитроцементация стальных изделий сопровождается значительно меньшей деформацией, чем цементация, что объясняется меньшей глубиной слоя и более равномерным распределением внутренних напряжений первого рода в нитроцементованном слое.

Нитроцементованные детали обладают также большим сопротивлением на истирание, что связано со специфическим влиянием азота. Эти особенности нитроцементации обеспечивают по сравнению с цементацией снижение потребления электроэнергии и природного газа, повышение срока службы технологической оснастки, повышение долговечности и надёжности деталей машин.

Однако, наряду с отмеченными достоинствами имеются и недостатки. Самым значительным из них является наличие дефектов в структуре поверхностных слоев деталей (повышенного количества карбонитридов, структур немартенситного превращения и др.), которые резко снижают эксплуатационные свойства деталей – контактную выносливость, износостойкость, ударную вязкость, усталостную прочность [19].

Известно, что одновременная диффузия азота и углерода оказывается более сложной, чем при однокомпонентном насыщении [61-64]. При относительно низких температурах интенсивнее идет диффузия атома азота, в этом случае азот вытесняет углерод из поверхностного слоя. Например, после катодной нитроцементации в течение 2 мин при температуре 670 °С карбонитридная зона имеет толщину до 20 мкм и содержит свыше 7 % азота и лишь 0,7 % углерода [13,65]. Максимальное содержание углерода при данных условиях насыщения наблюдается на глубине 100 мкм и составляет величину около 1,0 %. При более высокой температуре 820 °С диффузия углерода становится преобладающей. Его концентрация на поверхности превышает 1,0 %, тогда как концентрация азота не достигает 0,5 %.

Для нитроцементации в электролите, представляющем собой 15 %-ый раствор гексацианоферрита калия в глицерине, обнаружено, что повышение температуры обработки приводит не только к увеличению толщины упрочненного слоя, но и к смещению максимума микротвердости вглубь образца [11,21,30,67].

Сравнение анодной и катодной нитроцементации в растворе, содержащем 5 % азотной кислоты, 10 % хлорида аммония и 10 % глицерина, при температуре 850 °С с последующим охлаждением на воздухе выполнялось в научно-исследовательской работе «Нагрев металлов в электролитной плазме» [66]. Для анодного нагрева напряжение на электродах составляло 140 В, для катодного – 110 В. На поверхности стали 40Х после обработки обнаружена тонкая не травящаяся полоска карбонитридной ϵ -фазы, далее мартенсит с включениями цементита, еще ниже – мартенситно-троситная структура.

Сотрудниками КГУ была произведена упрочняющая обработка партии из 10 опытных знаков (сталь 45) на установке анодной химико-термической обработки (АХТО) при следующих режимах: напряжение 260 В, время обработки 5 мин. Температура нагрева составляла 850 °С. В качестве электролита использовался водный раствор хлорида аммония – 10 %, карбамида – 20 %. В результате поверхностный слой знака насыщался одновременно азотом и углеродом и затем закаливался в конце обработки. В результате упрочнения поверхность знака приобретала твердость до 50 – 60 HRC и повышенную износостойкость.

Автором [67] было обнаружено, что микротвердость образцов стали 12Х18Н10Т при электролитно-плазменной нитроцементации с последующей закалкой при температуре 950 °С в течение 5 мин в водном растворе, содержащем 20 % карбамида и 10 % хлорида аммония, увеличена до 450 МПа и обнаружен поверхностный модифицированный слой из твердого раствора углерода и азота с концентрацией, выше начальной.

Согласно данным, полученным в работе [62,64], обработка стали 10 в водном растворе, содержащем 10 % хлорида аммония (NH_4Cl), 5 % азотной кислоты (HNO_3) и 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) при температурах насыщения от 650 °С до 950 °С приводит к росту толщины оксидного слоя от 17,76 мкм до 45,88 мкм. Вследствие чего, автор приходит к выводу, что наружный оксидный слой формируется за счет процессов высокотемпературного окисления железа в парах воды и электрохимического окисления в процессе переноса заряда анионами электролита. Существенное увеличение толщины слоя по мере роста температуры нагрева указывает на значительную роль высокотемпературного окисления в парогазовой оболочке, поэтому, из-за толстых оксидных слоев с высоким содержанием кислорода, данный электролит не подходит для нитроцементации.

Автором работы [23,50,62,64] отмечается, что после нитроцементации для стали 12Х18Н10Т характерны тонкие, плотные и устойчивые плёнки чёрного цвета. В процессе насыщения азотом и углеродом эти образцы мало

растворялись, что объясняется очень слабой ионной проводимостью формирующихся оксидных плёнок. Методом ЯОР протонов в поверхностном слое модифицированных образцов обнаружены кислород, углерод и азот. Содержание кислорода возрастает с увеличением температуры насыщения от 27 ат. % на глубине 1,2 мкм при 650 °С до 33 ат. % на глубине 4,1 мкм при 950 °С. Максимальное содержание азота 33 ат. % в первых 1,2 мкм поверхности зафиксировано у образца, нитроцементованного при температуре 650 °С. Насыщение при температуре 650 °С обеспечивает проникновение азота на глубину до 11,8 мкм, при температуре обработки 950 °С азот проникает лишь в первые 5,9 мкм поверхности образца. Значительное содержание азота в модифицированном слое наблюдается и после обработки при температуре 750 °С: 29 ат. % в первых 1,2 мкм поверхности и 25 ат. % на глубине до 4,7 мкм. При более высоких температурах нитроцементации в обработанных образцах фиксируется меньшее содержание азота при более высоком содержании углерода.

Обработка образцов из стали 12Х18Н10Т при тех же условиях позволяет существенно увеличить их поверхностную микротвердость. На поверхности модифицированной стали 12Х18Н10Т образуется перлитный, а при закалке – мартенситный слой [61,62]. Максимальное значение микротвердости 4,4 ГПа наблюдается на поверхности слоя.

1.2.3 Особенности электролитно-плазменного азотирования

Азотированием (азотизацией или нитрированием) стали называется процесс поверхностного насыщения стали азотом. Азотирование – это один из наиболее изученных методов модификации поверхности, улучшающий механические свойства и коррозионную стойкость [68-75,78].

При том, что азотирование широко применяется, и образующиеся при азотировании стали фазы тщательно исследованы и стандартизированы, по-прежнему прилагаются большие усилия для того, чтобы модернизировать этот метод упрочнения [76]. Поскольку параметры азотированного слоя (толщина, фазовый состав, микроструктура, пористость) сильно зависят от условий обработки [77], при любой модификации процесса азотирования фазовый состав и свойства модифицированного слоя должны контролироваться.

Азотирование – наиболее эффективный способ повышения износостойкости аустенитных нержавеющей сталей. В ряде зарубежных работ [79-82] освещены результаты исследований сталей, содержащих титан. Эти стали азотируются быстрее, чем хромомолибденоалюминиевые, и отличаются более высокой поверхностной твердостью и красностойкостью. Насыщение азотом при 425-455 °С в течение 20 ч приводит к превращению в поверхностном слое феррита в аустенит, а последний, при охлаждении на воздухе, превращается в мартенсит.

Стали, имеющие при температуре азотирования ГЦК-решетку (γ -фаза), азотируются хуже, чем стали с ОЦК-решеткой (α -фаза). С увеличением степени

легирования стали толщина слоя уменьшается. Для повышения износостойкости ферритные и аустенитные высокохромистые стали чаще азотируют при 560-600 °С [83]. По толщине азотированного слоя аустенитных сталей твердость остается почти постоянной, резко снижаясь при переходе к сердцевине. Снижение содержания углерода в ферритных и аустенитных сталях повышает толщину и уменьшает хрупкость азотированного слоя.

На структуру и свойства упрочненного слоя, получаемого в процессе азотирования, влияет целый ряд факторов: состав насыщающей среды, способ азотирования, температура и продолжительность процесса, химический состав упрочняемого материала.

Температура азотирования является одним из важнейших факторов, влияющих на структуру, свойства и толщину азотированного слоя. При повышении температуры азотирования толщина фаз азотированного слоя растет [81,84,86]. Это связано с повышением энергии атомов азота и ускорением их диффузии вглубь металла. Следует также отметить, что температура азотирования в существенной степени влияет на диффузионную подвижность азота в различных фазах. Скорость диффузии азота в α -фазе существенно больше, чем в ϵ - и γ -фазах. Характерно, что в ϵ -, γ и γ' -фазах при повышении температуры азотирования относительная скорость увеличения коэффициента диффузии более высокая, чем в α -фазе [81].

α -фаза – твердый раствор внедрения азота в α -железо (азотистый феррит) имеет ОЦК-решетку и период, который в зависимости от содержания азота, составляет $a = 0,28664...0,2877$ нм. Растворимость азота в α -железе при эвтектоидной температуре не превышает 0,10 %N, снижаясь при комнатной температуре до 0,004 % N.

γ -фаза – твердый раствор внедрения азота в γ -железо (азотистый аустенит) имеет ГЦК-решетку ($a = 0,3613$ нм при 1,45 %N и $a = 0,3648$ нм при 2,7 %N), максимальная растворимость азота в γ -фазе – 2,8 % N. При 591 °С γ -фаза претерпевает эвтектоидный распад $\gamma > \alpha + \gamma'$.

γ' -фаза – твердый раствор азота на базе нитрида Fe_4N , концентрация азота находится в пределах 5,7...6,1 %N, решетка ГЦК с периодом $a = 0,3791...0,3801$ нм в зависимости от содержания азота.

ϵ -фаза – твердый раствор азота на базе нитрида $Fe_{2-3}N$ (8... 11,2 %N) имеет плотноупакованную гексагональную решетку ($a = 0,2702...0,2764$ нм, $c = 0,433...0,441$ нм в зависимости от содержания азота).

В начале процесса азотированный слой интенсивно растет, по мере увеличения толщины слоя скорость его роста уменьшается. Данная закономерность обусловлена тем, что при увеличении длительности процесса быстро растет поверхностный нитридный слой [81]. Образующаяся на поверхности ϵ -фаза снижает диффузию азота от поверхности в γ -фазу, что обуславливает высокую длительность процесса азотирования.

Выявленные за последние годы структурные закономерности образования диффузионных покрытий дают возможность объяснить природу упрочнения азотированного слоя.

Образование после азотирования на поверхности обрабатываемого металла нитридного покрытия в большинстве случаев резко повышает твердость. Это связано с высокой твердостью металлических нитридов [81,85,87].

При азотировании железа большой твердостью обладает только γ' -фаза, получающая малое развитие в азотированном слое. Поэтому азотирование технического железа (углеродистой стали) не вызывает значительного повышения твердости. Повышение износостойкости азотированных сталей можно обеспечить за счет мягкой зоны нитрида Fe_3N , опирающейся на твердую зону γ' -фазы для углеродистых сталей и на высокопрочную зону внутреннего азотирования высоколегированных сталей [88,89].

Имеются успешные результаты исследований по высокотемпературному (900-1000 °C) азотированию аустенитных хромоникелевых сталей, содержащих титан (10X18H10T, 12X18H10T), которое обеспечивает повышение износостойкости при сохранении коррозионной стойкости и жаростойкости этих сталей [90-92].

Способы скоростного нагрева, в том числе катодный или анодный нагрев в электролитах, обладают рядом достоинств с точки зрения их использования для термической или ХТО [93]. Резко сокращается время нагрева детали до необходимой температуры, что значительно снижает общую продолжительность процесса. Известно, что увеличение скорости нагрева приводит к повышению температуры начала превращения ферритно-цементитной структуры в аустенитную, а также к измельчению блоков внутри зерна аустенита, что повышает его диффузионную восприимчивость.

В систематизации представлений о структуре азотированного слоя важную роль сыграли исследования [94,95]. В соответствии со структурной моделью, диффузионный слой делится на поверхностную зону соединений (нитридный или карбонитридный слой) и зону внутреннего азотирования (диффузионный подслой под зоной соединений, состоящий из азотистого твердого раствора основного металла, его нитридов и нитридов легирующих элементов).

Строение поверхностной нитридной зоны зависит от потенциала насыщающей среды при азотировании и состава азотируемого сплава. Зона внутреннего азотирования состоит из азотистого твердого раствора основного металла и частиц его нитридов. В легированных сталях в зоне внутреннего азотирования могут выделяться дисперсные нитриды легирующих элементов. В зависимости от азотной активности легирующего элемента в сталях могут образовываться зоны внутреннего азотирования 1-го или 2-го рода [96].

Структура зоны внутреннего азотирования зависит от режима ХТО, природы легирующего элемента и его концентрации. При низких температурах азотирования наблюдается образование тонких однослойных по азоту пластинчатых зародышей нитридов, полностью когерентных с окружающей

α -фазой [97,98]. При более высоких температурах (550 °С) возникают многослойные, более крупные (2...4 нм) пластинчатые нитриды.

Углерод и легирующие элементы, входящие в состав конструкционных сталей, влияют на скорость роста и толщину азотированного слоя. При увеличении содержания углерода в стали коэффициент диффузии азота в α -фазе и ε -фазе снижается, причем в α -фазе снижение скорости диффузии происходит более интенсивно [81]. Это обуславливает уменьшение толщины α -фазы и увеличение толщины ε -фазы при повышении содержания углерода в стали.

В работе [99] показана микроструктура азотированного модельного сплава (армко-железо) после обработки со следующими параметрами: сила тока 0,1-0,12 А, напряжение 170-200 В, время процесса 1,5 минуты (рисунок 1.7).

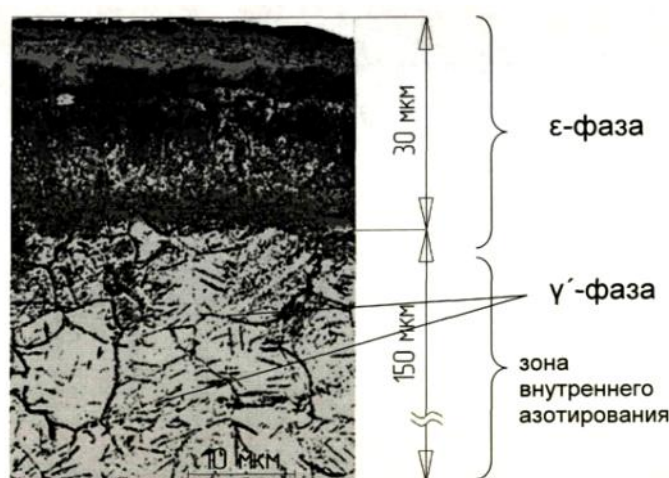


Рисунок 1.7- Микроструктура азотированного слоя на армко-железе [99]

Азотированный слой на армко-железе состоит из зоны химических соединений (ε -фазы) толщиной 30 мкм и зоны внутреннего азотирования толщиной 150 мкм с частицами γ' -фазы, выделившимися в результате старения.

В работе [100] авторами было выявлено, что предлагаемая технология гидроплазменного азотирования позволяет получить диффузионный слой на поверхности углеродистых и легированных сталей с высокой коррозионной стойкостью. При этом длительность процесса азотирования составляет 2...10 мин. Применение технологий гидроплазменного азотирования увеличивает в 2,5 раза ресурс деталей из стали 40X13, работающих в нефтяных скважинах.

Авторами работы [99] утверждается, что если деталь работает в агрессивных средах, то при азотировании необходимо получить ε -фазу – зону химических соединений; если от детали требуется высокая твердость наряду с износостойкостью, то достаточно получить γ' -фазу – зону твердых растворов. В зависимости от химического состава стали и условий азотирования нитридный слой представляет собой либо γ' -фазу (Fe_4N), либо ε -фазу (Fe_{2-3}N), причём

ϵ -нитридный слой является коррозионностойким, а γ' -слой – износостойким и относительно пластичным. Также испытания показали, что твердости модифицированного слоя различных сталей в 4,7-5,7 раз выше твердости сталей без обработки, и в 1,4-3 раза выше твердости диффузионных слоев, полученных при помощи классических способов азотирования. Ресурс работы различных деталей в условиях износа и динамических нагрузок в результате обработки по технологии гидроплазменного азотирования увеличился в 3-7,5 раз.

Исследователи [101] из университета Сакарья Республики Турция, проводили процесс низкотемпературного азотирования стали 12X18H10T в водном электролите, содержащем мочевины и нитрат аммония при температуре 400-600 °С от 5 секунд до 30 мин. Результаты работы показали, что после азотирования появляется поверхностный слой с размером от 3 до 40 мкм, который состоит преимущественно из фаз FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{0,076}\text{N}$ и Fe_3O_4 .

Эти модифицированные фазы являются основной причиной повышения твердости образцов до 550 HV и уменьшения коэффициента трения, тем самым увеличивая их износостойкость. Последующее увеличение температуры обработки приведет к увеличению оксидной фазы на поверхности образца, тем самым толщина слоя возрастает с увеличением времени обработки, в результате чего увеличивается поверхностная твердость.

Согласно [100] соударение положительно заряженных ионов с поверхностью образца дает возможность вылета с поверхности свободных электронов и распыления ионов железа. Соударение отрицательно заряженных частиц с жидким анодом вызывает образование отрицательно заряженных ионов азота. При контакте ионов азота и железа возможно образование химического соединения FeN , которое может адсорбироваться на поверхности изделия. При диссоциации химического соединения FeN образуются ионы азота, которые диффундируют вглубь металла, в результате получается упрочненная поверхность, состоящая из зон химического соединения, эвтектоида и твердого раствора азота в стали.

В работе [102] из Технологического института Тайота в Японии, было проведено плазменное азотирование в течение 5 мин. в водном растворе, содержащем мочевины ($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$), которая использовалась в качестве источника питания азота, и гидрат калия (KOH) для регулирования электрической проводимости. В результате азотирования поверхности образца аустенитной нержавеющей стали, который использовался в качестве анода, был обнаружен слой, состоящий из нитрида железа (FeN) в несколько мкм (2-3 мкм), значение микротвердости этого слоя доходило до 800 HV.

Таким образом, электролитно-плазменное азотирование, благодаря ряду преимуществ, таких как снижение температуры процесса, сокращение срока обработки, минимальным искажениям размеров обрабатываемой детали и низким затратам энергии по сравнению с традиционными методами, может найти широкое применение в промышленности.

1.3 Постановка задач

На основании вышеизложенного в настоящей работе определены следующие задачи исследования:

- разработать технологию ЭПО материалов из аустенитной стали и устройство для его осуществления;

- разработать способы и оптимальные режимы электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования стали 12X18H10T;

- изучить влияние режимов электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования на поверхностную твёрдость и износостойкость стали 12X18H10T;

- изучить изменения фазового и элементного состава в модифицированных поверхностных слоях стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования с последующей закалкой;

- изучить влияние режимов цементации, нитроцементации и азотирования на коррозионную стойкость стали 12X18H10T;

- исследовать субструктуру модифицированных в результате ЭПО поверхностных слоев образцов стали 12X18H10T.

Для исследования структуры, фазового состава и физико-механических свойств модифицированных поверхностных слоев стали 12X18H10T, прошедшей ЭПО необходимо привлечь широко известные апробированные экспериментальные методы исследования и испытания материалов.

2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

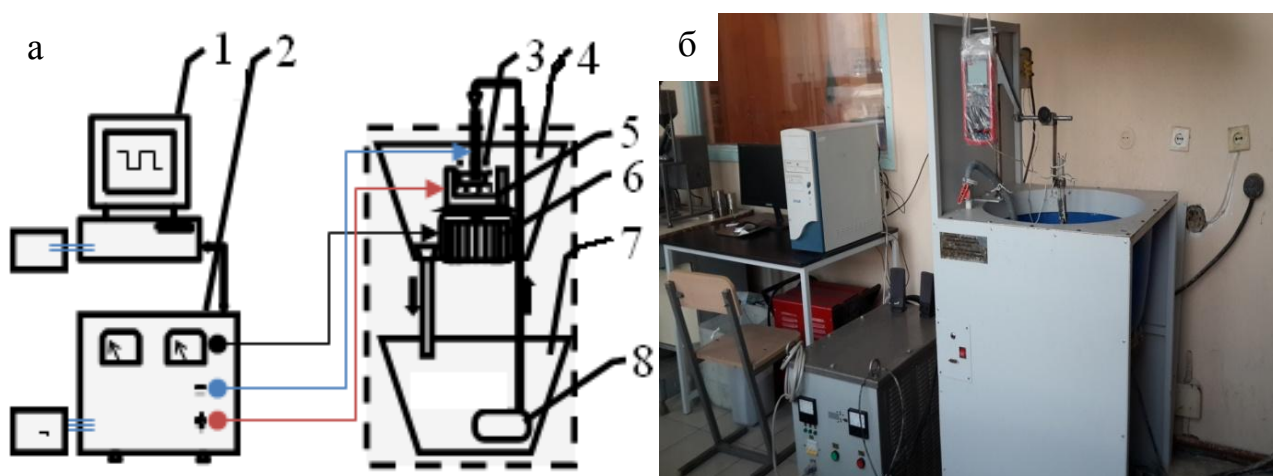
В качестве материала исследования была выбрана хромоникелевая аустенитная нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, широко применяющаяся в качестве конструкционных материалов в различных отраслях народного хозяйства. Для исследования были изготовлены пластинчатые образцы размером 30х30х5 мм из листового проката стали 12Х18Н10Т. Химический состав стали 12Х18Н10Т приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав аустенитной стали 12Х18Н10Т (вес.%)

Fe	C	Cr	Ni	Ti	Si	Mn	P	S
Осн.	0.12	17.00	10.66	0.50	0.34	1.67	0.032	0.013

2.2 Экспериментальное техническое оборудование.

Электролитно-плазменную цементацию, нитроцементацию и азотирование проводили на разработанной нами установке ЭПО, находящейся в лаборатории НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева [103,119] (рисунок 2.1, рисунок 2.2) следующим образом:

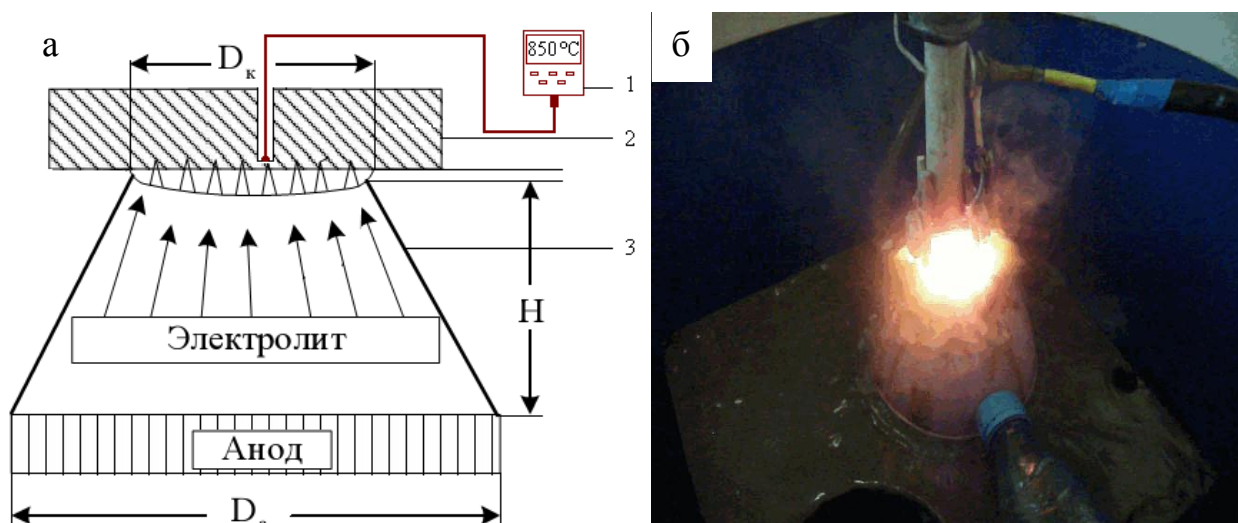


1-персональный компьютер; 2-источник питания; 3-сопло для ЭПО (плазматрон); 4-рабочая ванна 5-механизм зажима и установки детали или образца; 6-шаговый двигатель; 7-резервуар для электролита; 8-насос.

Рисунок 2.1- Принципиальная схема (а) и общий вид (б) лабораторной установки ХТО под воздействием электролитной плазмы

образец частично погружали в электролит на глубину 4-5 мм, сначала нагревали образец при напряжении 320 В и плотности тока $\sim 1,2 \text{ А/см}^2$ до температур 700-900 °С и выдерживали 10-12 сек., затем снижали напряжение до

170 В и плотность тока до $\sim 0,7 \text{ A/cm}^2$ и выдерживали при данном режиме в течение 5-7 минут, после чего осуществляли закалку образца в потоке охлажденного электролита. Температуру нагрева измеряли с помощью цифрового измерителя температуры АТЕ-9380.



1- термометр, 2-образец, 3- плазматрон

Рисунок 2.2- Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) плазматрона

2.3 Методы исследования образцов стали 12Х18Н10Т с помощью оптического микроскопа и растрового электронного микроскопа

Наблюдения и фотографирование микроструктуры объектов в настоящей работе проводились на световом металлографическом микроскопе Альтами МЕТ-1М в лаборатории НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева и растровом электронном микроскопе JSM-6390LV в лаборатории инженерного профиля «IPGETAC» Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева.

Как известно, металлографический анализ широко используется в промышленности для контроля структуры металла, полуфабрикатов и готовых изделий для обеспечения их качества. Количественный металлографический анализ проводили согласно рекомендациям, приведенным в работах [104-107]. Приготовление металлографических шлифов осуществляли по методикам, изложенным в работах [104-110].

2.4 Рентгеноструктурный анализ образцов стали 12Х18Н10Т

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения в центре коллективного пользования на основе договора на оказание услуг при Томском государственном университете.

Одним из распространенных методов исследования строения металлов и сплавов является рентгеноструктурный анализ. К основным задачам рентгеноструктурного анализа относится определение фазового состава материала в результате получения и анализа дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей (обычно с длиной волны $\lambda \sim 0,1$ нм), рассеянных электронами атомов облучаемого объекта [111]. Каждой фазе, обладающей своей кристаллической структурой, соответствует определенный набор межплоскостных расстояний, характеризующийся на рентгенограмме определенной системой линий (дифракционных максимумов) различной интенсивности. Зафиксировав зависимость интенсивности рассеяния I от угла дифракции θ , и, зная длину волны излучения λ , при которой была записана рентгенограмма, можно определить значения межплоскостных расстояний d_{HKL} , а по ним – атомно-кристаллическую структуру вещества, то есть период, число и расположение атомов кристаллической структуры. Основной формулой для определения d_{HKL} во всех случаях является формула Вульфа-Брегга: $2d_{HKL}\sin\theta = \lambda$. Параметры кристаллической решетки вычисляются по «квадратичным формам» для разных сингоний. Для этого определяют индексы интерференции (HKL) каждой линии рентгенограммы (проводят индцирование рентгенограммы). Индексы интерференции равны произведению миллеровских индексов семейства плоскостей (hkl), отражение от которых дает данную линию на рентгенограмме, на порядок отражения n : $H = nh$; $K = nk$; $L = nl$. Определив местоположение линий на рентгенограмме (значение угла θ), по формуле Вульфа-Брегга рассчитывается набор межплоскостных расстояний d_{HKL} , соответствующих определенным значениям индексов HKL , которые позволяют установить с использованием специальной таблицы, какую фазу представляет исследуемый материал. После индцирования рентгенограммы определяют размер (период) элементарной ячейки по известным из кристаллографии соотношениям. Для материала с кубической решеткой, например, период последней определяется из формулы:

$$a^2 = (d_{HKL})^2(H^2 + K^2 + L^2), \quad (2.1)$$

Обработка экспериментальных данных проводилась методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы PowderCell 2.4.

2.5 Методы исследования образцов стали 12X18Н10Т с помощью просвечивающей дифракционной электронной микроскопии

Просвечивающая электронная микроскопия – один из эффективных методов исследования структуры материалов. Он позволяет получать изображения с высоким разрешением (вплоть до ~ 1 Å) и определять фазовый состав, кристаллическую структуру исследуемого материала благодаря

микродифракционным картинам рассеяния электронов, аналогичным картинам при рассеянии рентгеновских лучей. Однако для всех методов ПЭМ существует общее требование к толщине объектов. Обычно она не должна превышать 1000 Å.

Для исследования модифицированных слоев стали на ПЭМ из них готовились фольги. Фольги готовили следующим образом: на электроискровом станке вырезали параллельно исследуемой поверхности пластинки толщиной ~300 мкм; из пластин с помощью штампа выбивали диски диаметром 3 мм; далее эти диски полировали методом струйной электрополировки в электролите, представляющем собой 10% уксусно-хлорной раствор, а затем утоняли в царской водке.

Исследования тонких фольг проводили при ускоряющем напряжении 125 кВ на приборе ЭМ-125К в «Национальной научной лаборатории коллективного пользования» Восточно-Казахстанского государственного университета им. С. Аманжолова. Окончательное увеличение достигалось с помощью фотопечати. Для идентификации фаз, присутствующих в материале, применялся дифракционный анализ с использованием темнопольной методики и последующим индцированием микроэлектронограмм [112-113].

2.5.1 Определение скалярной плотности дислокаций

Скалярную плотность дислокаций измеряли методом секущих с поправкой на невидимость дислокаций [114]. В качестве испытательной линии использовалась прямоугольная сетка. Тогда скалярную плотность дислокаций на микрофотографиях, полученных при электронно-микроскопическом исследовании, можно определить по формуле [114]:

$$\rho = \frac{M}{t} \left(\frac{n_1}{l_1} + \frac{n_2}{l_2} \right), \quad (2.2)$$

где M – увеличение микрофотографии, n_1 и n_2 – число пересечений дислокациями горизонтальных l_1 и вертикальных l_2 линий, соответственно (l_1 и l_2 – суммарная длина горизонтальных и вертикальных линий), t – толщина фольги. Пример измерения ρ приведен на рисунке 2.6 [115], на котором представлен микроснимок дислокационной структуры с нанесенной сеткой. Величина средней скалярной плотности дислокаций также рассчитывалась отдельно для каждой фазовой (α - и γ -фаз) и каждой морфологической составляющей α -фазы. Средняя ρ по материалу в целом рассчитывали с учетом весового коэффициента этих составляющих.

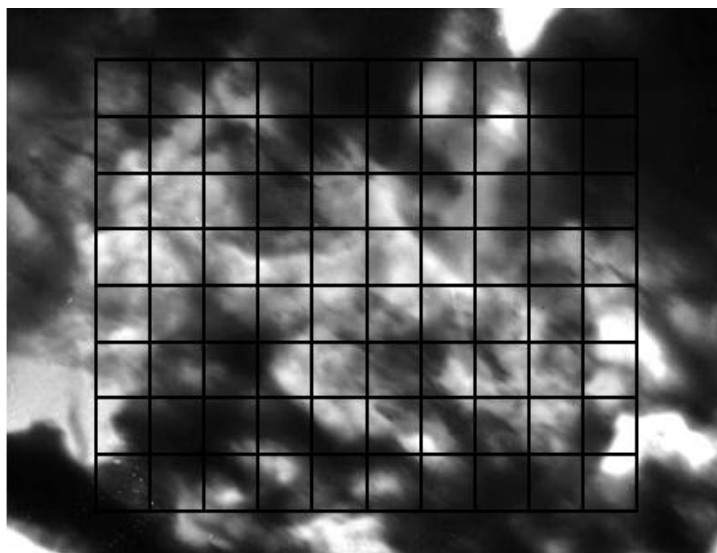


Рисунок 2.6- К определению скалярной плотности дислокаций. Нанесена прямоугольная измерительная сетка на микроснимок с дислокационной структурой

Скалярная плотность дислокаций определялась отдельно для каждой структурной составляющей стали. Средняя величина скалярной плотности дислокаций рассчитывалась с учетом объемной доли каждого типа структуры по следующей формуле:

$$\rho = \sum_i P_{Vi} \rho_i \frac{M}{t} \left(\frac{n_i}{l_i} + \frac{n_2}{l_2} \right), \quad (2.3)$$

где ρ_i – скалярная плотность дислокаций в некоторой структурной составляющей стали, P_{Vi} – объемная доля материала, занятого этой структурой.

2.6 Измерение микротвердости

При стандартном измерении по Виккерсу [116] в поверхность образца вдавливают алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136° . После удаления нагрузки $P=10\div 1000$ Н, действовавшей определенное время (10-15 с), измеряют диагональ отпечатка d , оставшегося на поверхности образца. Число твердости определяют делением нагрузки в килограммах на площадь боковой поверхности полученного пирамидного отпечатка $HV = 1,854 P/d_2$ [118].

Измерение микротвердости образцов осуществляли на приборе типа ПМТ-3М в лаборатории НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. Принцип действия прибора основан на вдавливании алмазной пирамиды в исследуемый материал под нагрузкой равной 0,98 Н и

измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка. При исследовании металлического предмета расстояние от центра отпечатка до края предмета или между центрами соседних отпечатков составляло не менее двух диагоналей отпечатка. Диагональ отпечатка измеряли при помощи окулярного микроскопа. Микротвёрдость определяли по трём отпечаткам, результаты измерений усреднялись. Число микротвёрдости вычислялось по формуле:

$$H = \frac{1,8544 \cdot P}{C^2}, \quad (2.4)$$

где H – число микротвёрдости (Н/мм^2); P – усилие (Н); C – диагональ отпечатка (мкм).

2.7 Измерение износостойкости

Износостойкость образцов исследовали с использованием трибометра «High Temperature Tribometre», ТНТ-S-BE-0000, CSM instruments при трении индентора о поверхность образца, определяли коэффициент трения в центре коллективного пользования Томского государственного университета на основе договора оказания услуг. Количественную оценку скорости износа образцов и контртела проводили в соответствии со стандартом ASTM G99.

2.8 Измерение характеристик дорожки трения

Характеристики дорожки трения изучали на трехмерном профилометре Micro Measure 3D Station в центре коллективного пользования Томского государственного университета на основе договора оказания услуг.

2.9 Измерение величины шероховатости

Измерение шероховатости проводили на приборе профилометре-профилографе модели DIAVITE DH-5 во Вроцлавском университете технологий во время прохождения научной стажировки в 2012 г.

При щуповом (контактном) методе измерения неровностей поверхности в качестве щупа используют остро заточенную иглу, поступательно перемещающуюся по определенной трассе относительно поверхности. Ось иглы располагают по нормали к поверхности. Опускаясь во впадины, а затем поднимаясь на выступы во время движения ощупывающей головки по испытываемой поверхности, игла колеблется относительно головки соответственно огибаемому профилю. Механические колебания иглы преобразуются, как правило, в электрические при помощи электромеханического преобразователя того или иного типа. Снятый с преобразователя полезный сигнал усиливают, а затем измеряют его параметры, характеризующие неровности исследуемой поверхности (профилометрирование), или записывают параметры профиля поверхности в

заранее выбранных вертикальном и горизонтальном масштабах (профилографирование).

2.10 Оценка коррозионного поведения образцов стали

Оценка коррозионного поведения модифицированных образцов проводилась согласно ГОСТ 9.908-85 [120]. Этот метод используют в тех случаях, когда коррозия носит более или менее равномерный характер, его обычно применяют при наблюдении за протеканием коррозии малоуглеродистых сталей, цинка и меди.

Испытания проводились при комнатной температуре в водном растворе, содержащем 20 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, куда погружались обезжиренные стальные образцы. К растворам обеспечивался доступ воздуха при температуре 18-20 °С. Затем через 500 и 1000 часов образцы взвешивались на аналитических весах. Перед этим испытуемые образцы высушивались и с них тщательно удалялись продукты коррозии.

Коррозионные потери массы образца в мг/см^2 вычислялись по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (2.5)$$

где m_0 – первоначальная масса образца; m_1 – масса образца после удаления продуктов коррозии; S – поверхность образца до испытания.

Скорость коррозии или массовый показатель коррозии $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ вычислялась по формуле:

$$V_M = \frac{m_0 - m_1}{S\tau}, \quad (2.6)$$

где τ – время.

2.11 Определение элементного состава модифицированной поверхности

В задачи изучения, контроля и аттестации поверхностных и модифицированных слоев входит, прежде всего, определение их элементного состава.

Для определения содержания углерода и азота поверхностного модифицированного слоя применяли оптико-эмиссионный спектрометр модели SPECTROMAXx в Институте материаловедения и соединительных технологий Университета имени Отто фон Гуерике во время прохождения научной стажировки в 2013 г.

3 ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 12Х18Н10Т

Продолжительность ЭПО металлов и сплавов обычно изменяется от 3-4 до 7-15 мин. Повышение длительности процесса за указанные пределы ради увеличения толщины упрочненного слоя оказывается неоправданным, потому что в связи с этим существенно увеличиваются затраты энергии, величина плазменного растворения детали, снижается ресурс рабочего электролита, метод теряет достоинства скоростного упрочнения и другие конкурентные преимущества перед радиационным нагревом в печах или иными технологическими процессами. Минимальная, но практически полезная толщина упрочненного слоя, полученного после ЭПО в течение нескольких минут с последующей закалкой, достигается при температурах не ниже 750 °С. Более приемлемыми для обработки большинства деталей являются температуры 750-950 °С, позволяющие получить модифицированный слой толщиной до 0,1 мм в течение указанного выше времени насыщения [13,33,49,101].

Исходя из описанных выше фактов, были выбраны следующие режимы для ЭПО деталей из нержавеющей стали на разработанной нами установке [103]. Электролитно-плазменную цементацию осуществляли при следующих режимах: сначала между катодом (обрабатываемая деталь) и анодом (электролит) создавали разность потенциалов равную 320 В, плотность тока при этом равнялась $\sim 1,2 \text{ А/см}^2$, эта разность потенциалов удерживалась 12-14 сек, пока температура обрабатываемой детали не достигала 850-950 °С, затем снижали разность потенциалов до 180 В, плотность тока при этом становилась равной $\sim 0,8 \text{ А/см}^2$, выдерживали обрабатываемую деталь при данных условиях 5-7 минут, после чего разность потенциалов между анодом и катодом снижали до 0 и осуществляли закалку обрабатываемой детали в потоке охлажденного электролита для электролитно-плазменной цементации в электролите, представляющем собой водный раствор, содержащий 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 15 % карбоната натрия (Na_2CO_3), [121,122,123].

Электролитно-плазменную нитроцементацию осуществляли при следующих режимах: сначала между катодом (обрабатываемая деталь) и анодом (электролит) создавали разность потенциалов равную 320 В, плотность тока при этом равнялась $\sim 1,2 \text{ А/см}^2$, эта разность потенциалов удерживалась 10-12 сек, пока температура обрабатываемой детали не достигала 750-850 °С, затем снижали разность потенциалов до 170 В, плотность тока при этом становилась равной $\sim 0,7 \text{ А/см}^2$, выдерживали обрабатываемую деталь при данных условиях 7 минут, после чего разность потенциалов между анодом и катодом снижали до 0 и осуществляли закалку обрабатываемой детали в потоке охлажденного электролита [103,153]. Для электролитно-плазменной нитроцементации использовали водный раствор, содержащий 15 % карбамида

NH_2CONH_2 , 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3) [124,125].

Электролитно-плазменное азотирование осуществляли при следующих режимах: сначала между катодом (обрабатываемая деталь) и анодом (электролит) создавали разность потенциалов равную 320 В, плотность тока при этом равнялась $\sim 1,2 \text{ А/см}^2$, эта разность потенциалов удерживалась 8-10 сек, пока температура обрабатываемой детали не достигала 700-800 °С, затем снижали разность потенциалов до 160 В, плотность тока при этом становилась равной $\sim 0,6 \text{ А/см}^2$, выдерживали обрабатываемую деталь при данных условиях 7 минут, после чего разность потенциалов между анодом и катодом снижали до 0 и осуществляли нитрозакалку обрабатываемой детали в потоке охлажденного электролита [103,153]. Для электролитно-плазменного азотирования использовали водный раствор, содержащий 20 % карбамида NH_2CONH_2 и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3) [124-126].

ЭПО стали с последующей закалкой обеспечивает повышение ее поверхностной микротвердости и износостойкости [127,128,130]

3.1 Изменение микротвердости модифицированных слоев стали 12X18H10T в результате электролитно-плазменной обработки

3.1.1 Зависимость толщины и микротвердости модифицированных слоев стали 12X18H10T от режимов электролитно-плазменной цементации

Распределение микротвердости по толщине цементованного слоя на техническом железе с охлаждением в электролите (закалкой) для анодной обработки представлено в работах [33,41,42]. В этих работах электролиты имели аналогичные составы, в которых использовался водный раствор, содержащий 10 % хлорида аммония и 10 % ацетона. Снижение микротвердости на самой поверхности образца авторы объясняют наличием остаточного аустенита. При охлаждении цементованных образцов на воздухе возможна лишь неполная закалка, максимальная микротвердость технического железа составляет 3,5 ГПа после насыщения при 900 °С в течение 5 минут [4]. Ещё меньшая твёрдость характерна для цементованных железуграфитов с охлаждением на воздухе.

Для исследования структуры образцов стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации нами использовался растровый электронный микроскоп. Полученные данные позволили заключить, что в результате электролитно-плазменной цементации, происходит изменение морфологии поверхности стали. Видно (рисунки 3.1-3.3), что при увеличении температуры образца от 850 °С до 950 °С (время обработки – 7 мин) глубина поверхностного модифицированного слоя возрастает [123-129]. Толщина модифицированного слоя у образцов, обработанных при температуре 850 °С в течение 7 мин, составила около $29 \pm 4 \text{ мкм}$, при температуре 900 °С – толщина упрочненного слоя достигла $51 \pm 4 \text{ мкм}$, при температуре 950 °С – толщина

упрочненного слоя достигла 83 ± 4 мкм. Под этим слоем находится структура, содержащая углерод в виде твёрдого раствора, за которой расположена исходная структура образца.

Исследования микротвердости (рисунок 3.4) показали, что исходная микротвердость образцов стали 12X18H10T находится на уровне около 2050 МПа. После электролитно-плазменной цементации, в пределах температур 850-950 °С в течение 7 минут, микротвердость образцов увеличилась до 4850 МПа. Из полученных данных видно, что по мере увеличения длительности и температуры электролитно-плазменной цементации, микротвердость стали 12X18H10T повышается примерно в 2,4 раза по сравнению с исходным состоянием.

В работе [40] было замечено, что чем дольше продолжительность цементации, тем больше толщина науглероженного слоя. Известно, что толщина цементированного слоя сильно зависит от продолжительности цементации, химического состава цементируемого материала, температуры процесса, и способа цементации (в газе, в жидкости или в твердом карбюризаторе). В этой работе химический состав цементируемого материала, температура процесса и способ были фиксированы, единственным изменяемым параметром было время.

Толщина цементированного слоя варьировалась в пределах от 12 до 78 мкм, в зависимости от времени обработки. Увеличение толщины цементированного слоя происходило с большой скоростью в начале обработки, а затем замедлялось.

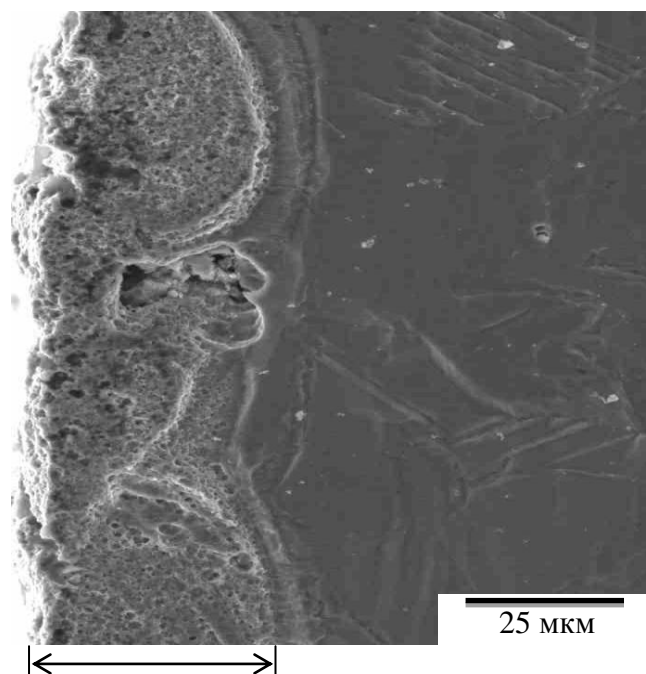


Рисунок 3.1 - Микроструктура модифицированного слоя стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации при 850 °С в течение 7 мин

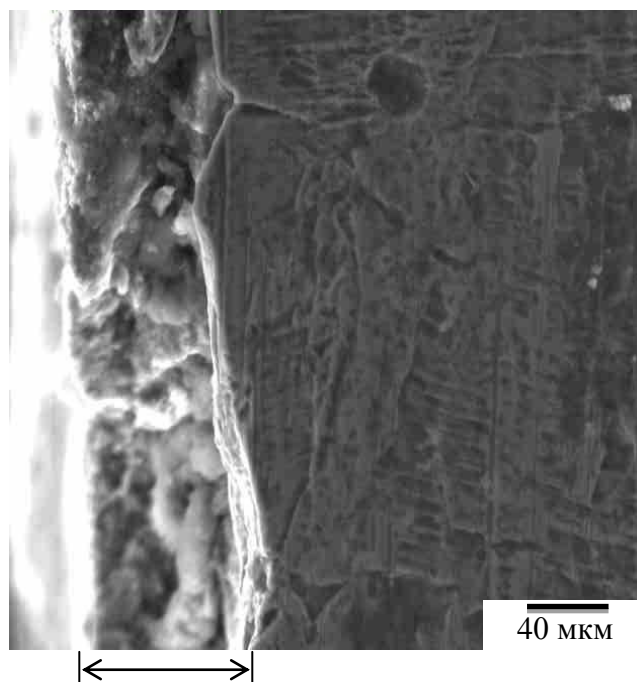


Рисунок 3.2- Микроструктура модифицированного слоя стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации при 900 °С в течение 7 мин

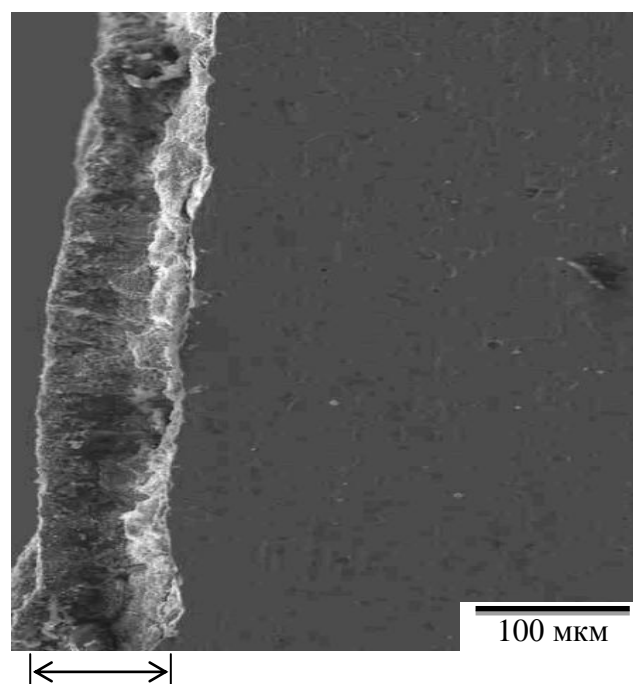


Рисунок 3.3- Микроструктура модифицированного слоя стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации при 950 °С в течение 7 мин

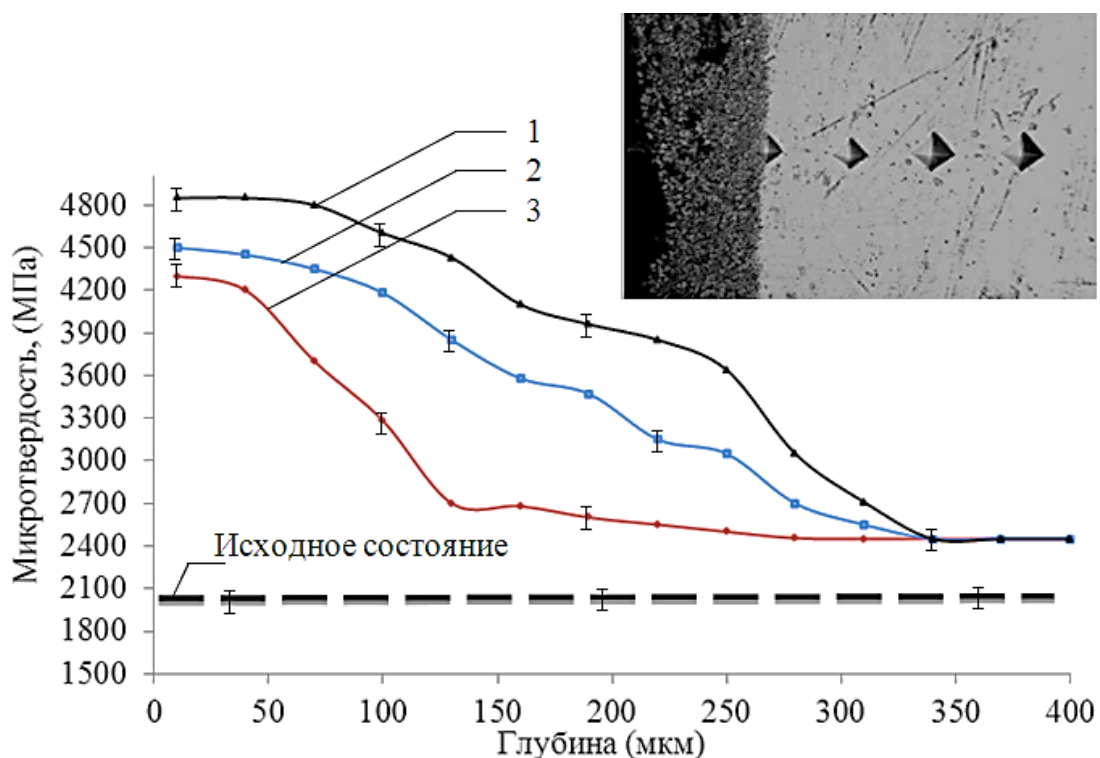


Рисунок 3.4- Распределение микротвердости от поверхностного слоя к сердцевине образцов стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации в течение 7 мин при температуре 950 °C (1), 900 °C (2) и 850 °C (3)

3.1.2 Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на толщину и микротвердость модифицированных слоев стали 12X18H10T

Диффузионные слои выявляются при травлении микрошлифов и отличаются повышенной микротвердостью по сравнению с сердцевиной образца. Толщина слоя, выявляемая по микроструктуре, соответствует толщине слоя с повышенной микротвердостью. В модифицированном слое присутствуют, как правило, нитридные, карбидные фазы.

Модифицированные слои отличаются повышенной микротвердостью, которая есть следствие дисперсионного упрочнения карбидными и нитридными частицами и твердорастворного упрочнения металла азотом. Уровень упрочнения модифицированного слоя зависит от:

- объемной доли и размерных характеристик нитридов и карбидов, что в свою очередь определяется химическим сродством элементов к углероду азоту сродством элементов с углеродом и азотом;
- концентрации углерода и азота в твердом растворе.

Из рисунков 3.5–3.7 видно, что при увеличении температуры электролитно-плазменной нитроцементации от 750 °C до 850 °C с последующей закалкой в данном электролите толщина модифицированного слоя увеличивается от 20 до 70 мкм [124,131,132].

Исследования (рисунок 3.8) показали, что исходная микротвердость образцов стали 12X18H10T находится на уровне около 2050 МПа. После электролитно-плазменной нитроцементации, в пределах температур 850-950 °С в течение 7 минут, микротвердость образцов увеличилась до 6450 МПа. Из полученных данных видно, что по мере увеличения длительности и температуры электролитно-плазменной нитроцементации, микротвердость стали 12X18H10T повышается примерно в 3,2 раза по сравнению с исходным состоянием.

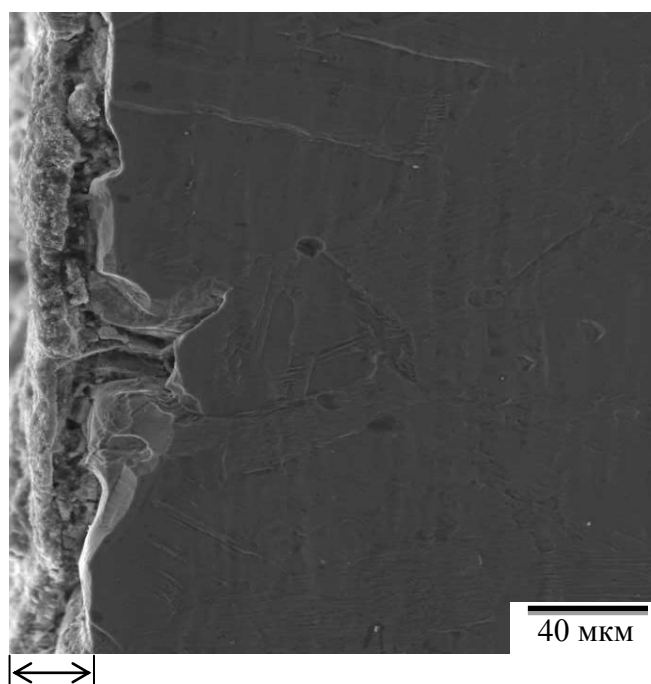


Рисунок 3.5- Микроструктура модифицированного слоя стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации при температуре 750 °С в течении 7 мин

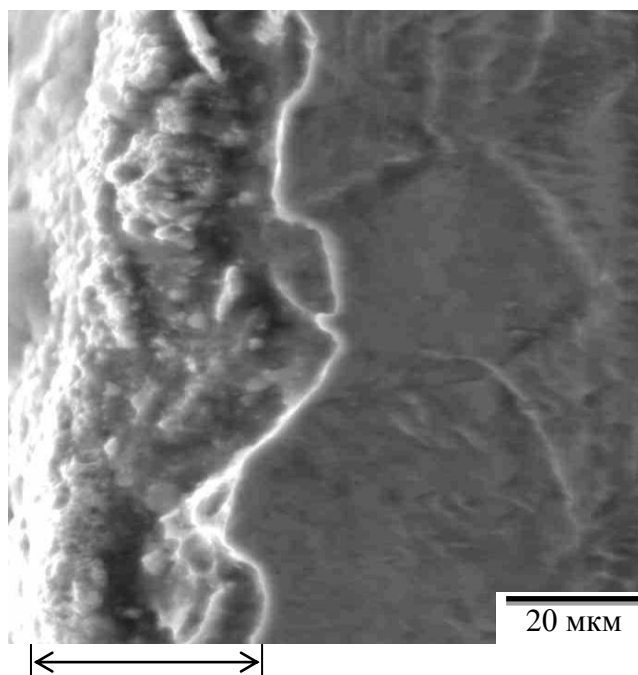


Рисунок 3.6- Микроструктура модифицированного слоя стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменной нитроцементации при температуре 800 °С в течение 7 мин

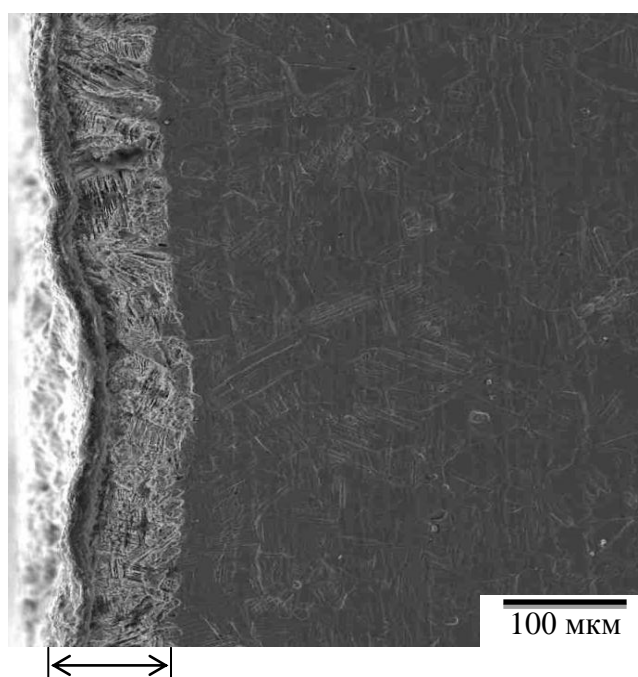


Рисунок 3.7- Микроструктура модифицированного слоя стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменной нитроцементации при температуре 850 °С в течение 7 мин

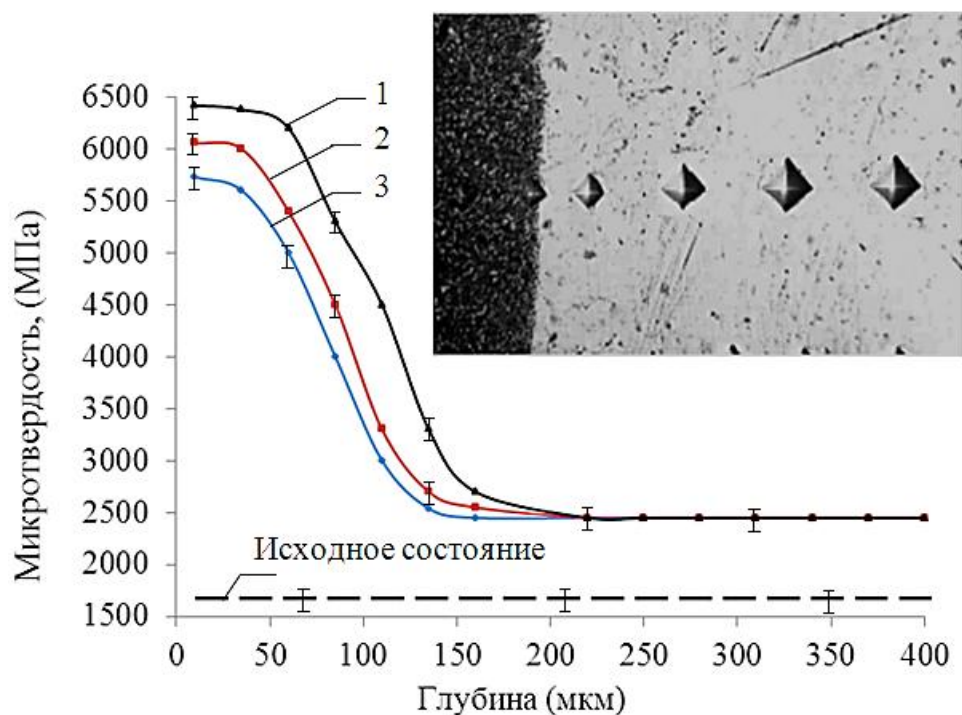


Рисунок 3.8 – Распределение микротвердости от поверхностного слоя к сердцевине образцов стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменной нитроцементации в течение 7 мин при температуре 850 °С (1), 800 °С (2) и 750 °С (3)

Структура поверхностного слоя модифицированных нитроцементацией образцов обуславливает распределение микротвердости по глубине диффузионной зоны.

Теоретически следует учитывать влияние двух факторов на твёрдость закалённого нитроцементованного слоя: аддитивного влияния углерода и азота на твёрдость мартенсита и действия остаточного аустенита. В действительности, аддитивное действие углерода и азота на твёрдость мартенсита является второстепенным. В поверхностных областях с высоким содержанием углерода и азота преобладающее влияние на твёрдость структуры имеет высокое содержание остаточного аустенита [47,115,117]. В областях, отдаленных от поверхности, содержание остаточного аустенита относительно низкое и незначительно понижает твердость структуры. Содержание азота также низко в этих областях и твердость мартенсита определяется в основном содержанием углерода. Остаточный аустенит поэтому является главным фактором, влияющим на распределение твердости в закаленном нитроцементованном слое. При этом в нитроцементованном слое не достигается твердость более высокая, чем в цементованном слое. Наоборот, в поверхностных областях, богатых остаточным аустенитом, твердость ниже. Это явление типично для нитроцементованного слоя.

В ряде случаев вследствие достижения высокой концентрации углерода и азота в твердом растворе поверхностного слоя при нитрозакалке

модифицированного слоя образца происходила закалка на мартенсит. Этим обусловлена повышенная микротвердость переходной зоны от слоя к сердцевине. Подобное строение слоя должно обеспечивать высокую износостойкость поверхности. Вместе с тем, перепад твердости от слоя к переходной зоне происходит достаточно резко, что может послужить причиной хрупкого разрушения.

3.1.3 Зависимость толщины и микротвердости модифицированных слоев стали 12X18H10T от режима электролитно-плазменного азотирования

Проведенные исследования распределения микротвердости по толщине модифицированного слоя стали 12X18H10T, обработанной электролитно-плазменным способом, показали значительное увеличение твердости (до 7,5 ГПа). Величина микротвердости остается практически постоянной в слое толщиной 40 мкм, затем наблюдается резкое снижение микротвердости до значений, характерных для исходного состояния материала – 2,8 ГПа. Высокие скорости роста упрочненных слоев и характер формирования упрочненного слоя с ярко выраженной границей позволял быстро и точно определить его толщину и скорость азотирования, и использовать толщину азотированного слоя в качестве основной характеристики процесса азотирования.

Из рисунков 3.9-3.11 видно, что состояние модифицированного слоя зависит от режима обработки. Оптимальным режимом для электролитно-плазменного азотирования является режим с температурой обработки 750 °С в течение 7 мин. При данном режиме обработки толщина полученного модифицированного слоя составляет около 60 мкм. В структуре отчетливо выявляется плотная зона химических соединений (ϵ -фаза), под которой находится зона азотистого мартенсита полученного в результате осуществления нитрозакалки. Зона химических соединений, образованная ϵ -фазой, имеет повышенную коррозионную стойкость при сохранении высоких механических характеристик упрочнения [132-134]. При температуре обработки 650 °С в течение 7 мин толщина модифицированного слоя составляет около 10 мкм, а при температуре обработки 700 °С – около 25 мкм, при этих режимах зона азотистого мартенсита отсутствует.

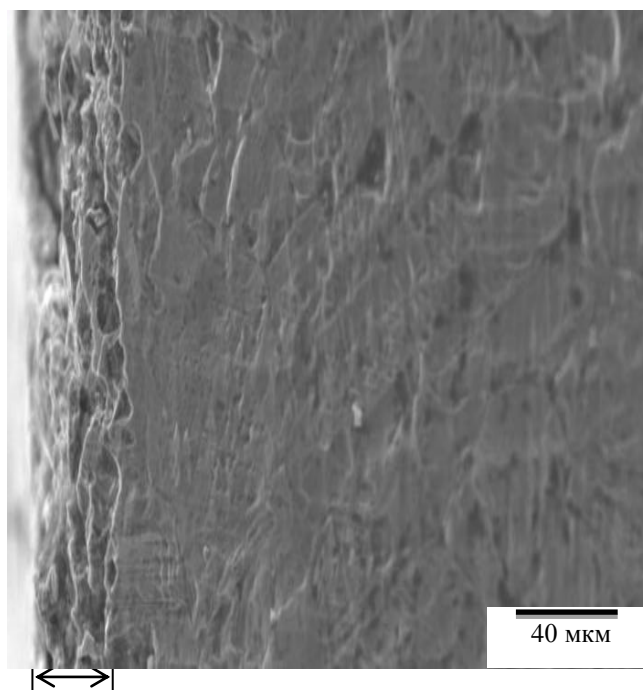


Рисунок 3.9 – Модифицированный слой, полученный на образце стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при 650 °С в течение 7 мин

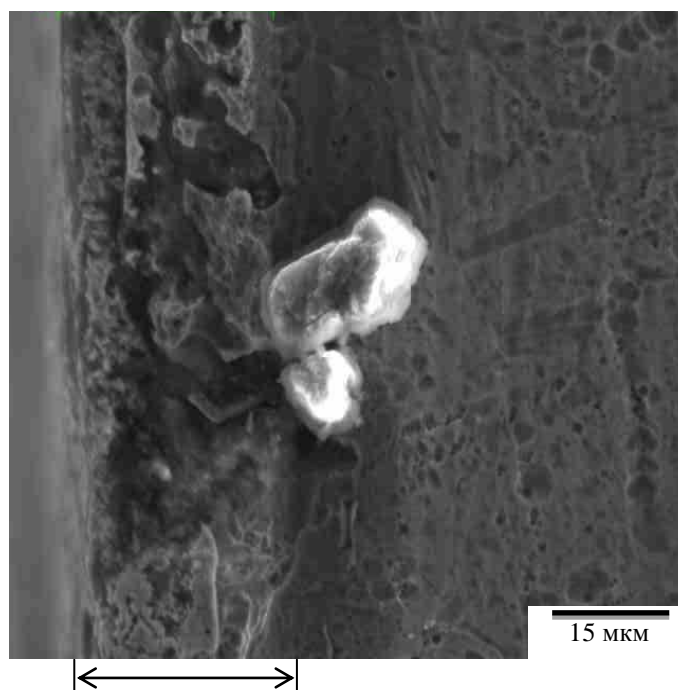


Рисунок 3.10 – Модифицированный слой, полученный на образце стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при 700 °С в течение 7 мин

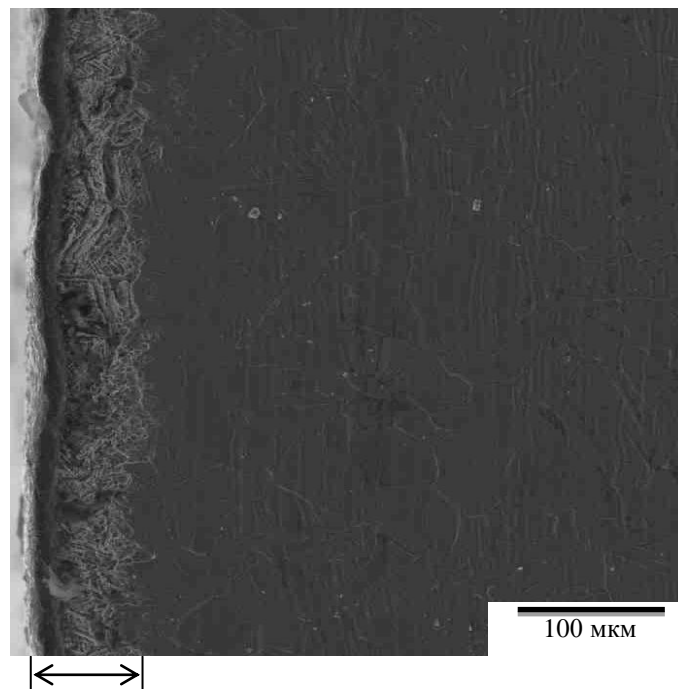


Рисунок 3.11- Модифицированный слой, полученный на образце стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при 750 °С в течение 7 мин

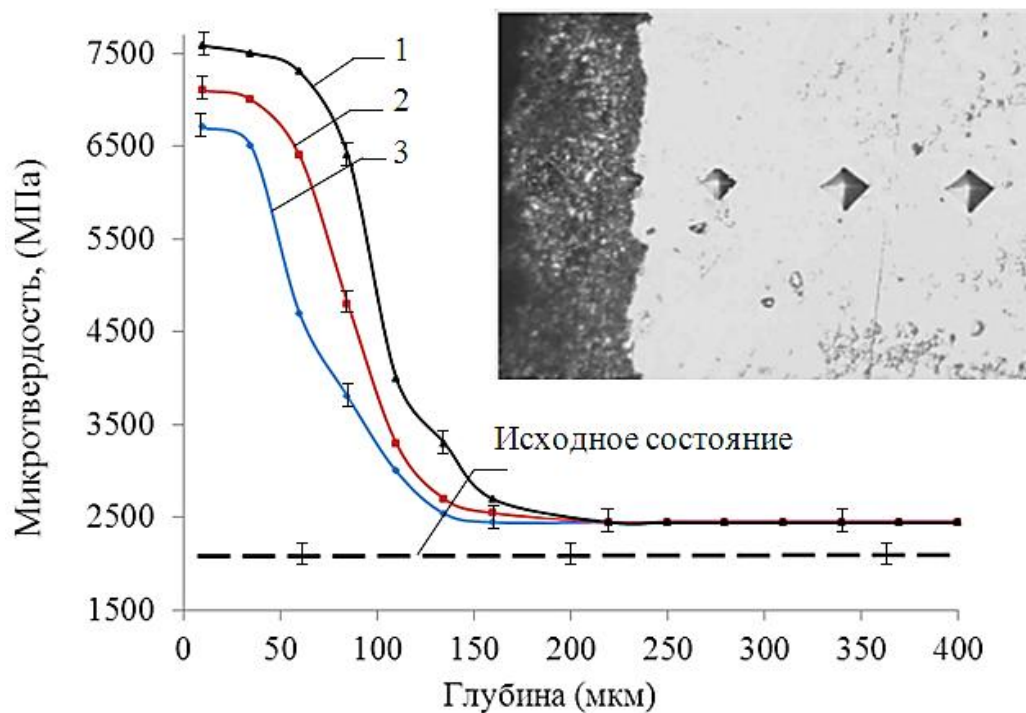


Рисунок 3.12- Распределение микротвердости от поверхностного слоя к сердцевине образцов стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования в течение 7 мин при температуре 750 °С (1), 700 °С (2) и 800 °С (3)

Исследования (рисунок 3.12) показали, что исходная микротвердость образцов стали 12X18H10T находится на уровне около 2050 МПа. После электролитно-плазменного азотирования, в пределах температур 650-750 °С в течение 7 минут, микротвердость образцов увеличилась до 7680 МПа. Из полученных данных видно, что по мере увеличения длительности и температуры электролитно-плазменного азотирования, микротвердость стали 12X18H10T повышается примерно в 3,8 раз по сравнению с исходным состоянием. При этом толщина слоя с повышенной микротвердостью характеризует глубину диффузии азота.

3.2 Изменение поверхностной износостойкости стали 12X18H10T в результате электролитно-плазменной обработки

Цементация, нитроцементация и азотирование относятся к той группе ХТО, где для повышения износостойкости (в основном сопротивлению абразивному изнашиванию) происходит за счет повышения твердости трущихся поверхностей деталей.

При ХТО поверхности трения деталей проходят последовательно три стадии [135]:

– На первой стадии происходит переход насыщающегося элемента в окружающей среде в атомарное ионизированное состояние вблизи поверхности детали или непосредственно на ней.

– Вторая стадия характеризуется адсорбцией активных атомов (ионов) насыщающей среды поверхности металла. Адсорбция бывает физической (обратимой) и химической (хемосорбцией). При ХТО важна вторая стадия, при которой между активными атомами насыщающего элемента (адсорбата) и обрабатываемого металла (адсорбента) происходит взаимодействие, близкое по своему характеру и силе к химическому.

– На третьей стадии происходит диффузия адсорбированных атомов от поверхности вглубь обрабатываемого металла. У поверхности насыщения (поверхность детали, которая при ХТО взаимодействует с окружающей активной средой) образуется диффузионный слой, отличающийся от исходного по химическому составу, структуре и физико-механическим свойствам.

Прочностные свойства материала оказывают на износостойкость решающее влияние. Повышение прочности и твердости практически во всех случаях увеличивают износостойкость. При этом наибольший эффект от упрочнения металлических материалов достигается, если в структуре имеется большое количество тонкодисперсных включений (карбидов и нитридов).

На интенсивность изнашивания контактирующих материалов влияет коэффициент трения: чем он меньше, тем меньше интенсивность изнашивания. Уменьшению коэффициента трения способствует наличие в структуре тонкодисперсных включений твердых фаз.

Известно [136], что радикальным образом повысить износостойкость стальных изделий можно путем насыщения их поверхностей азотом и

углеродом из высокоактивных карбюризаторов с образованием в диффузионных слоях большого количества высокодисперсных карбидов и карбонитридов. При этом, если обеспечить одностороннее насыщение режущих лезвий, можно получить эффект самозатачивания в процессе [137].

В настоящее время критерием износостойкости сталей является их высокая твердость. Однако, структура поверхностного слоя, отвечающая максимальной износостойкости, и структура, соответствующая максимальной твердости, не всегда одинаковы. Износостойкость является структурно-чувствительной характеристикой. Поэтому не всегда следует стремиться к достижению максимальной твердости стали. В процессе трения происходит изменение структуры и свойств материала зоны поверхностной пластической деформации, создается структура трения, которая контролирует степень износа. В свою очередь, структура зоны деформации при трении зависит от исходной структуры слоя. Следовательно, существует связь между условиями предварительной обработки стали, формирующими определенное структурное состояние поверхностного слоя, условиями ЭПО, создающими характерное для них структурное состояние модифицированного слоя, и триботехническими характеристиками структурного состояния зоны деформации при трении. Определение этой связи – ключ к решению задачи оптимизации технологического процесса ЭПО для материалов и изделий триботехнического назначения.

Влияние коэффициента трения (f) на износостойкость определяли с помощью трибометра «High Temperature Tribometer». Проводили испытания модифицированных слоев образцов до и после ЭПО. Образовавшийся упрочненный модифицированный слой понижает коэффициент трения и снижает износ трущихся поверхностей. Для определения коэффициента трения применены следующие условия:

- радиус шара – 5,00 мм;
- нормальная нагрузка – 1,00 Н;
- линейная скорость шара – 2,00 см/с;
- частота записи данных – 20 Гц;
- температура испытания – 20 °С.

Исследования показали, что после ЭПО образцов коэффициент трения (f) уменьшается. Если значение коэффициента трения в исходном состоянии равно 1,01 (рисунок 3.13), то после электролитно-плазменной цементации он уменьшается до 0,27 (рисунок 3.14), после электролитно-плазменной нитроцементации – до 0,19 (рисунок 3.15), а после электролитно-плазменного азотирования коэффициент трения составляет 0,16 (рисунок 3.16). Уменьшение коэффициента трения характеризует уменьшение износа. Эти данные аналогичны данным, полученным в работах [39,139,140], где испытания образцов на износ происходили в растворе Рингера и в атмосфере. Авторами было показано, что электролитно-плазменное упрочнение вызвало большое снижение коэффициента трения. Раствор Рингера действовал в качестве

смазочного материала при испытании на износ, что должно было привести к более равномерному распределению нагрузки по всей поверхности образца. Присутствие раствора Рингера также стало причиной снижения коэффициента трения по сравнению с испытаниями, которые были проведены в нормальной атмосфере. Коэффициент трения достиг минимального значения около 0,4 для образца, испытанного в атмосфере и около 0,15 для образца в растворе Рингера. Это в десять раз меньше, чем в необработанных образцах.

В работе [13] было показано, что дополнительное добавление NH_4Cl позволяет уменьшить приложенное напряжение от 180 до 150 В, без снижения достигаемой температуры. Это снижение напряжения может привести к выгодному снижению потребления энергии в течение процесса. Однако, следует отметить, что слишком большое содержание NH_4Cl в растворе может вызвать побочные эффекты. Электролитно-плазменная нитроцементация привела к повышению твердости поверхности образцов, обработка, проведенная в растворе, содержащем 3 % Na_2CO_3 , среди прочих, обеспечила наилучшую твердость поверхности. Электролитно-плазменная нитроцементация также улучшила износостойкость образцов, приведя к изменению механизма износа и повышению твердости поверхности. Испытания на износостойкость были проведены в растворе Рингера. После испытаний были получены данные об увеличении массы образцов, вместо ее уменьшения, это означает, что фрагменты продуктов износа сформировали другие соединения и вновь присоединились к образцу. Такое поведение может стать ценной характеристикой медицинских имплантатов. Результаты испытания на износ и измерение коэффициента трения в растворе Рингера говорят о значительном улучшении этих параметров по сравнению с испытаниями, проведенными в атмосфере. Электролитно-плазменная нитроцементация в оптимизированном электролите в значительной степени снизила коэффициент трения, не только по сравнению с необработанной нержавеющей сталью, но и в сравнении с предыдущими результатами работы по электролитно-плазменной нитроцементации. Учитывая, что трибологические свойства значительно улучшились, электролитно-плазменная нитроцементация предлагается как подходящий метод оптимизации материала, используемого для медицинских имплантатов.

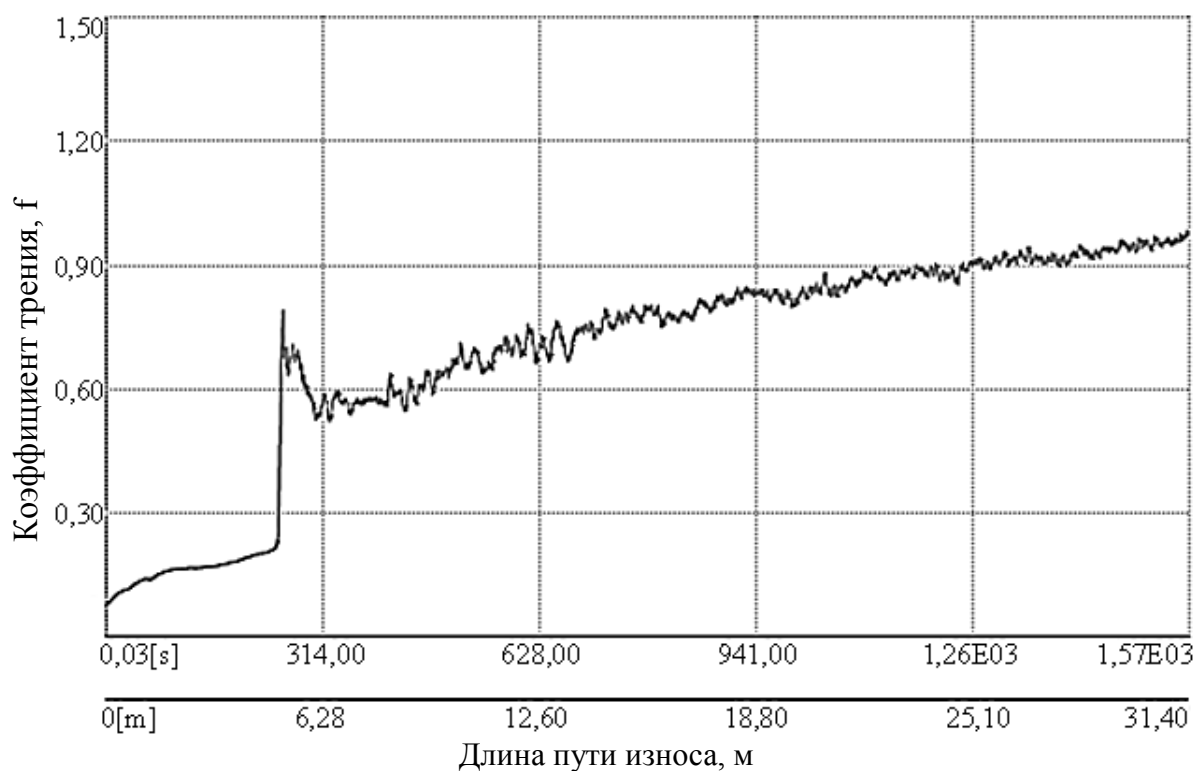


Рисунок 3.13- Изменение коэффициента трения на пути износа поверхности образца стали 12X18H10T в исходном состоянии

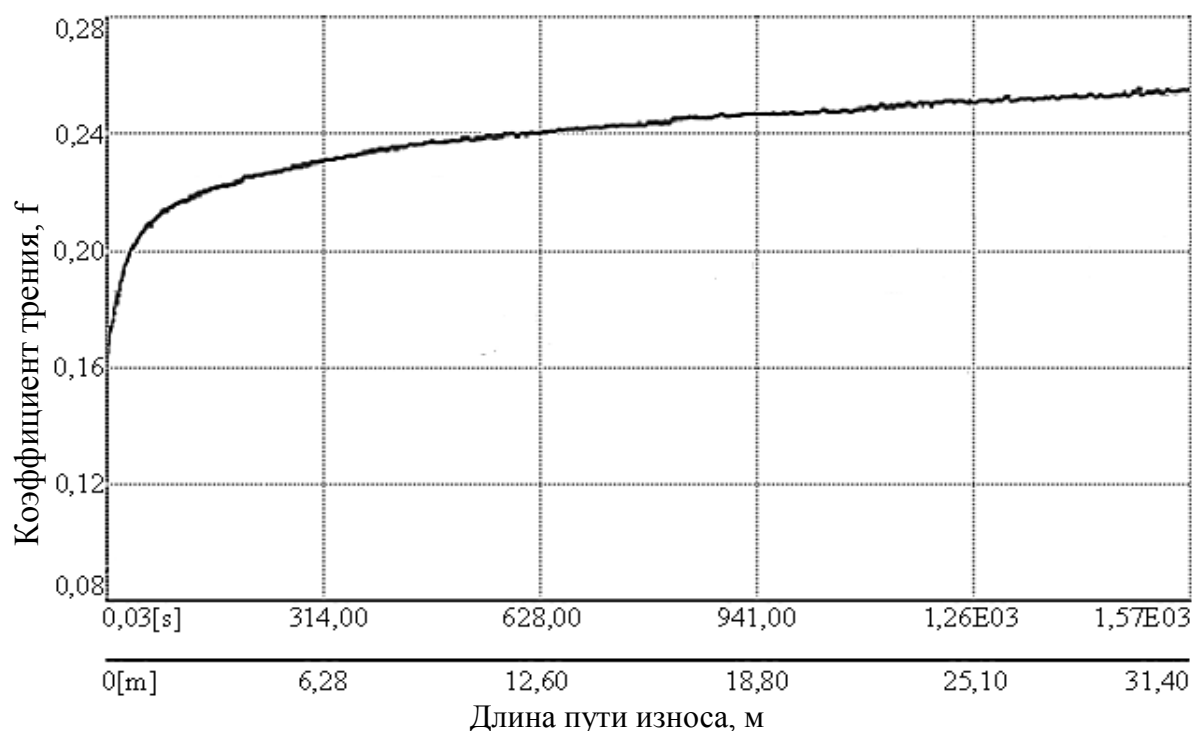


Рисунок 3.14- Изменение коэффициента трения на пути износа поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно плазменной цементации в течение 7 мин при температуре 950 °C

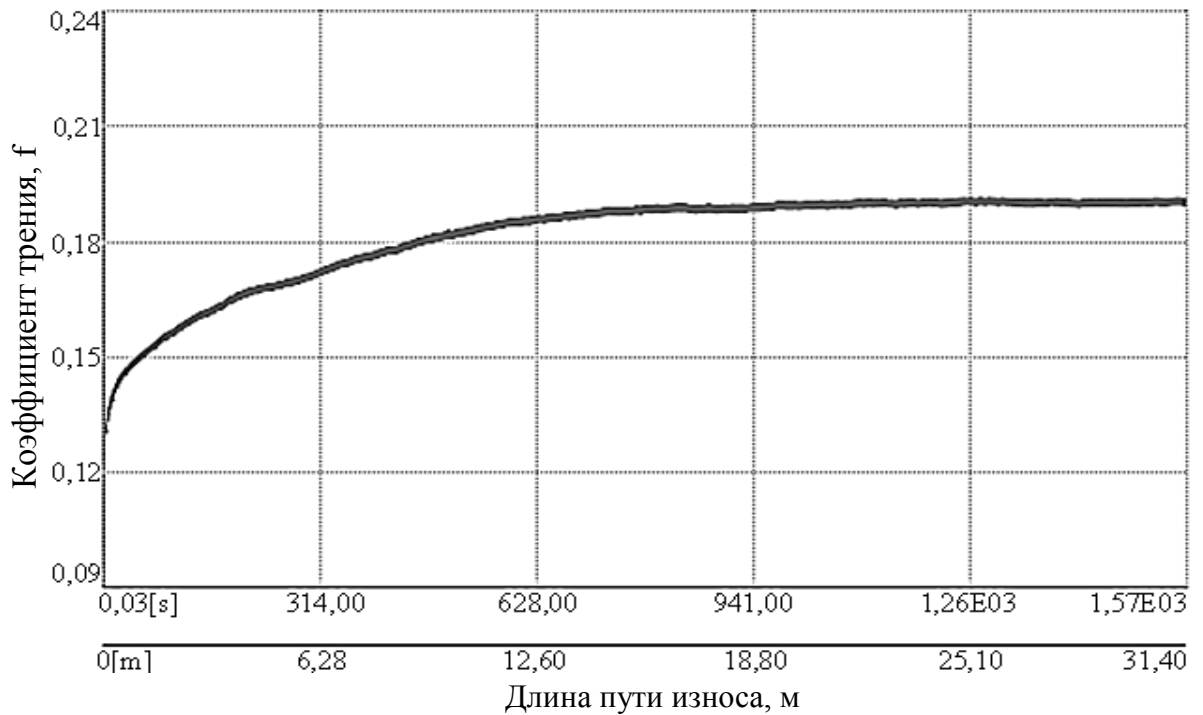


Рисунок 3.15- Изменение коэффициента трения на пути износа поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации в течение 7 мин при температуре 850 °C

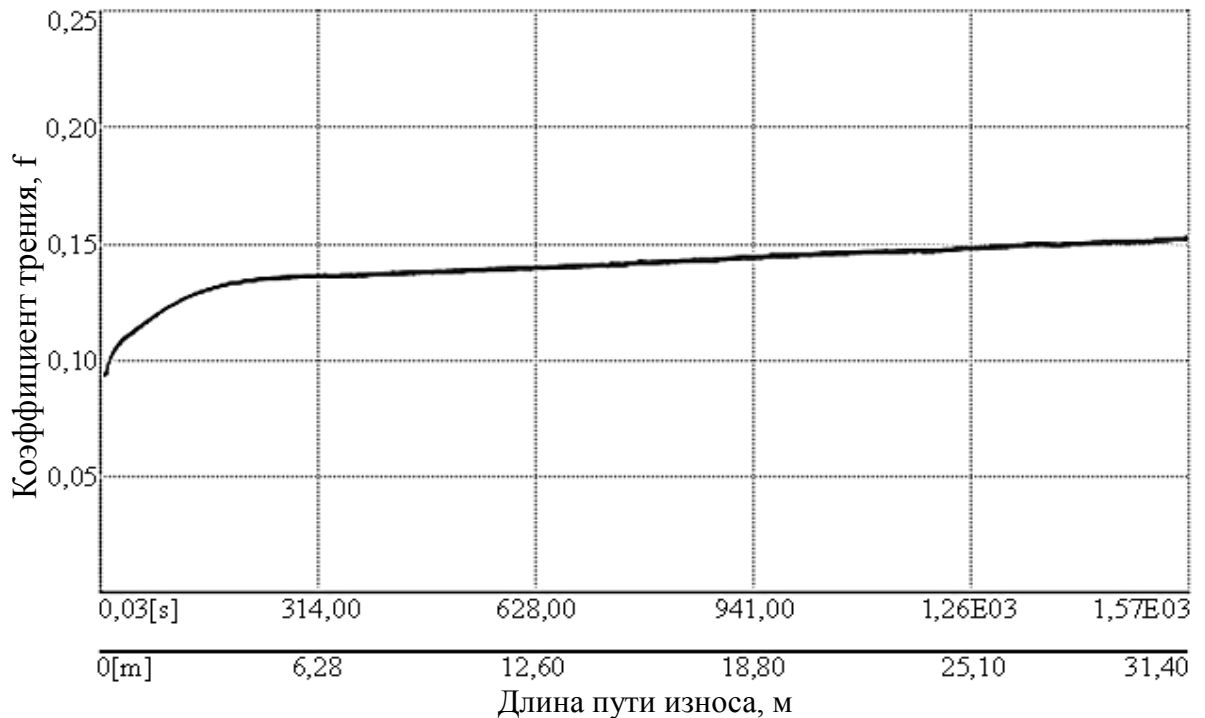


Рисунок 3.16- Изменение коэффициента трения на пути износа поверхности стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования в течение 7 мин при температуре 750 °C

Скорость изнашивания стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии составляет $7,09 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м (рисунок 3.17 а). После электролитно-плазменной цементации скорость изнашивания равна $5,92 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м (рисунок 3.17 б). На наш взгляд, это связано с образованием частиц упрочняющих фаз Fe₃C (карбиды) и мартенсита, который образовался в результате закалки. После электролитно-плазменной нитроцементации скорость изнашивания составляет $3,32 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м (рисунок 3.17 в). Наличие частиц упрочняющих фаз Fe₃C (карбиды), Fe₂₋₃N (нитриды) улучшает износостойкость модифицированной поверхности. После электролитно-плазменного азотирования скорость износа равна $2,89 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м (рисунок 3.17 г). Улучшение износостойкости объясняется образованием частиц нитрида хрома, которые, как известно, помимо значительного повышения твердости способствуют также увеличению износостойкости [153].

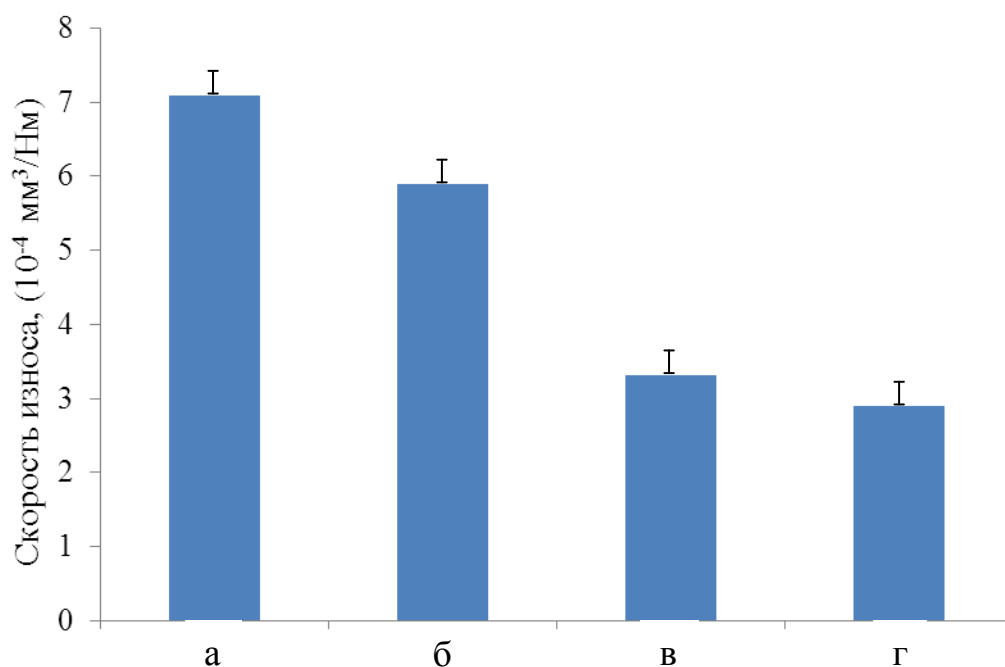


Рисунок 3.17- Изменение скорости изнашивания стали 12Х18Н10Т а) в исходном состоянии, б) после электролитно-плазменной цементации в течение 7 мин при температуре 950 °С, в) после электролитно-плазменной нитроцементации в течение 7 мин при температуре 850 °С, г) после электролитно-плазменного азотирования в течение 7 мин при температуре 750 °С

Анализ профилограмм дорожек трения (рисунок 3.18, таблица 3.1) показал, что образцы стали, не прошедшие ЭПО, обладают наименьшей износостойкостью по сравнению с образцами, прошедшими электролитно-плазменную цементацию (рисунок 3.19), нитроцементацию (рисунок 3.20) и азотирование (рисунок 3.21).

Таблица 3.1 – Данные о характеристиках дорожек трения на образцах стали 12X18H10T до и после ЭПО

Образцы	Ширина дорожки износа, мкм	Глубина дорожки износа, Å
Исходный	318	120 000
после электролитно-плазменной цементации	357	60 000
после электролитно-плазменной нитроцементации	341	80 000
после электролитно-плазменного азотирования	349	40 000

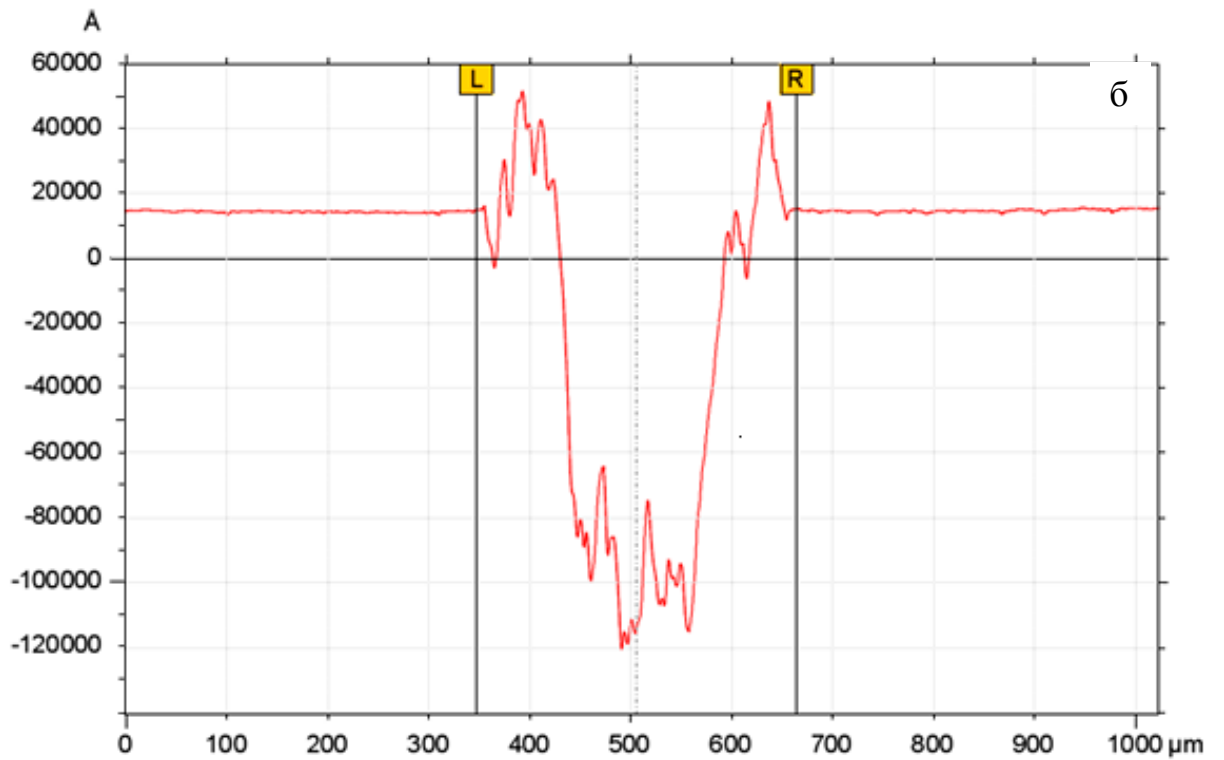
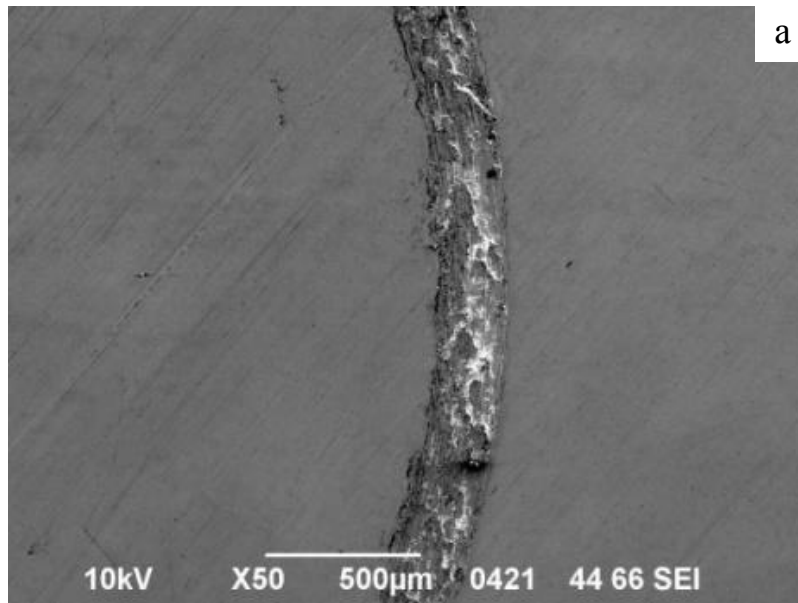


Рисунок 3.18 – изображение дорожки трения (а), зависимость вида профиля дорожки трения в исходном состоянии (б)

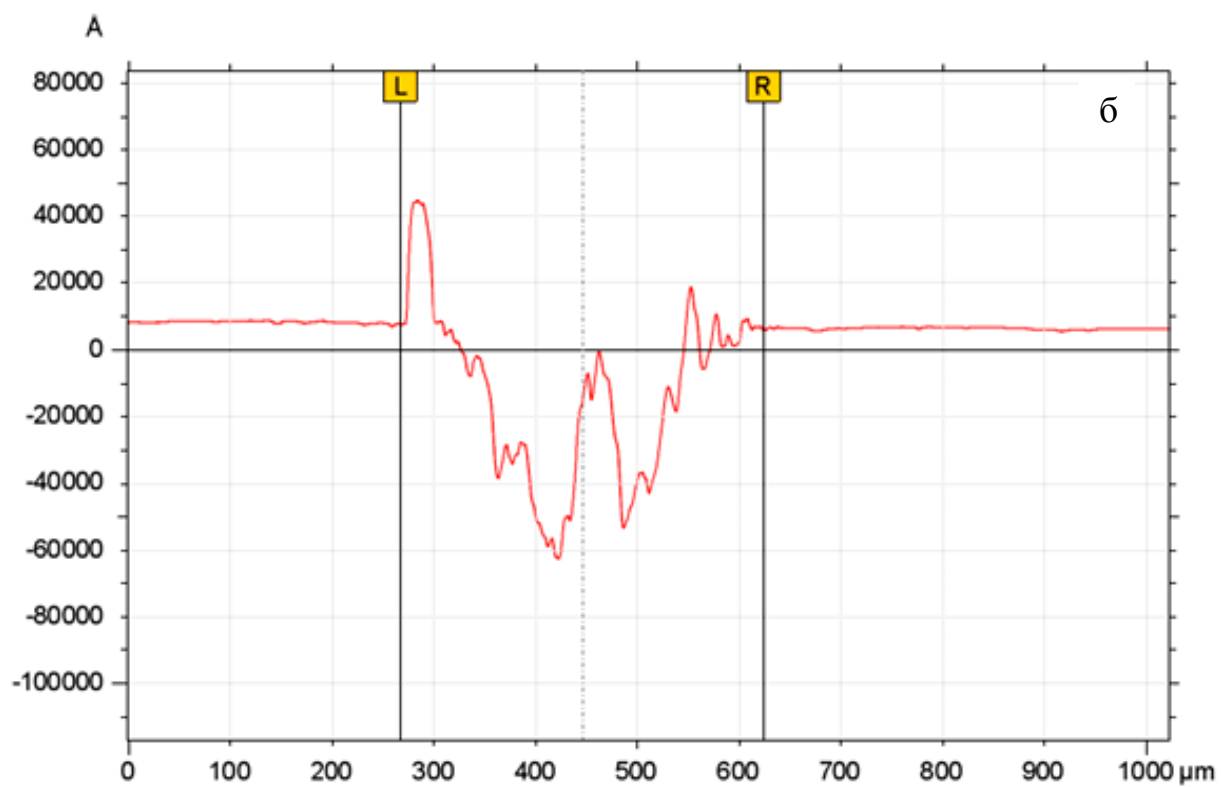
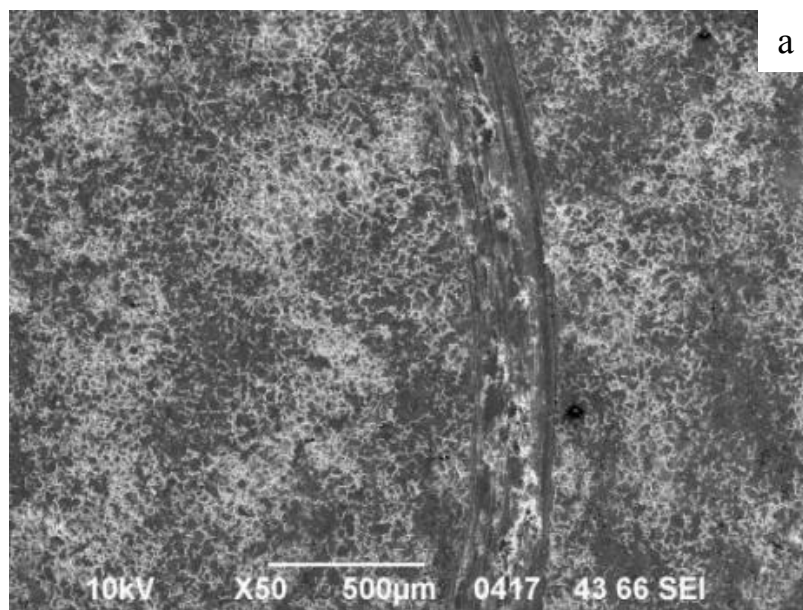


Рисунок 3.19 – изображение дорожки трения (а), зависимость вида профиля дорожки трения (б) после электролитно-плазменной цементации в течение 7 мин при температуре 950 °С

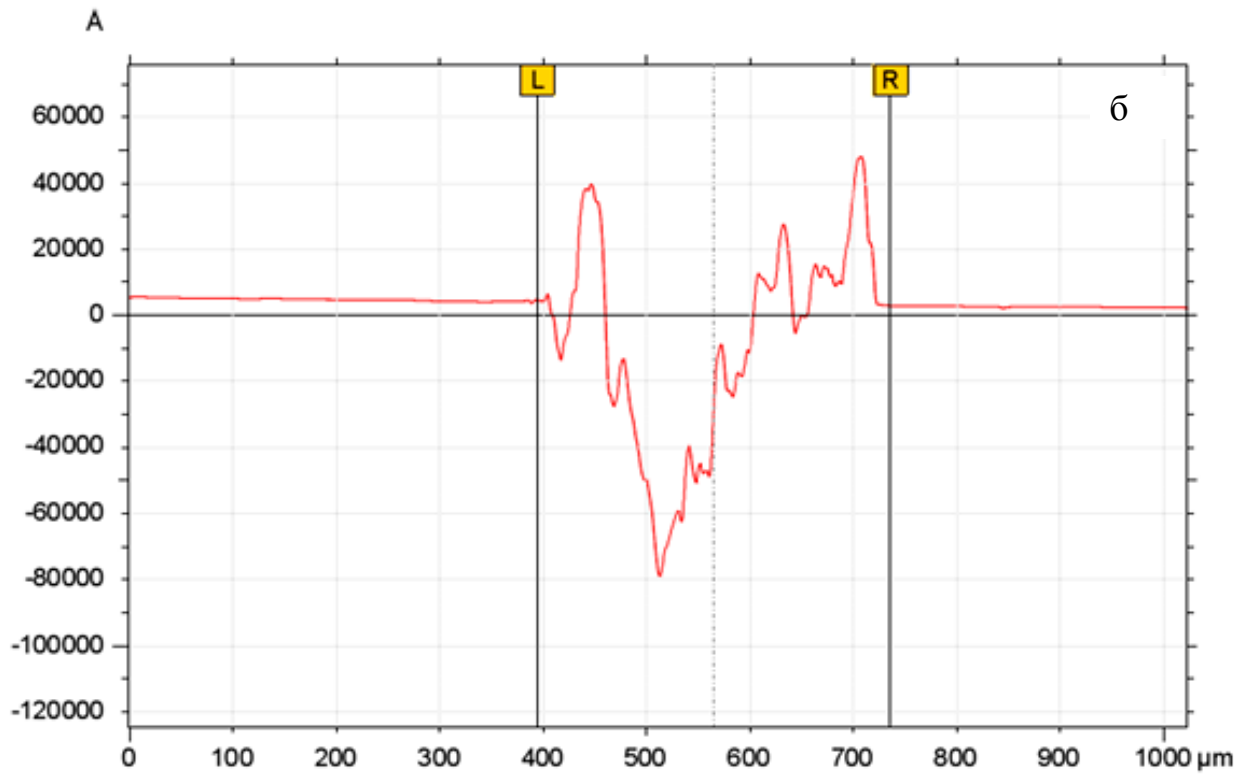
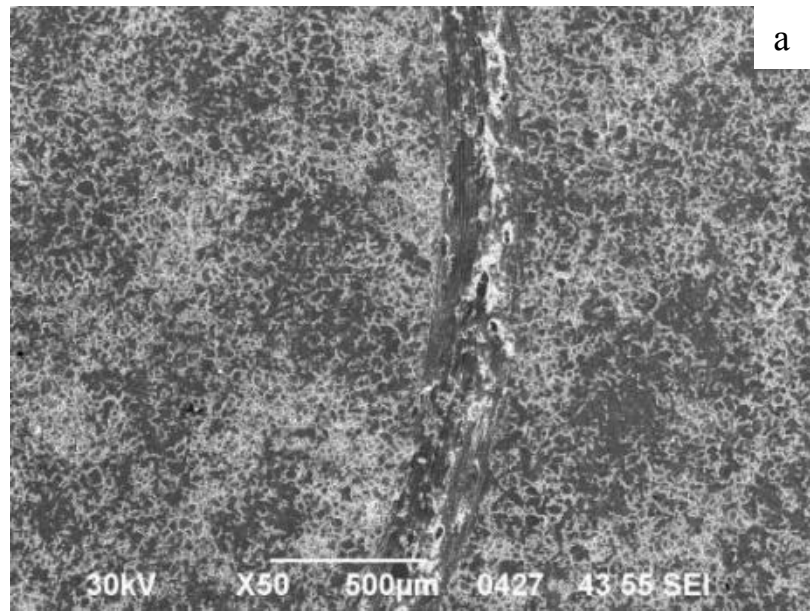


Рисунок 3.20 – изображение дорожки трения (а), зависимость вида профиля дорожки трения (б) после электролитно-плазменной нитроцементации в течение 7 мин при температуре 850 °С

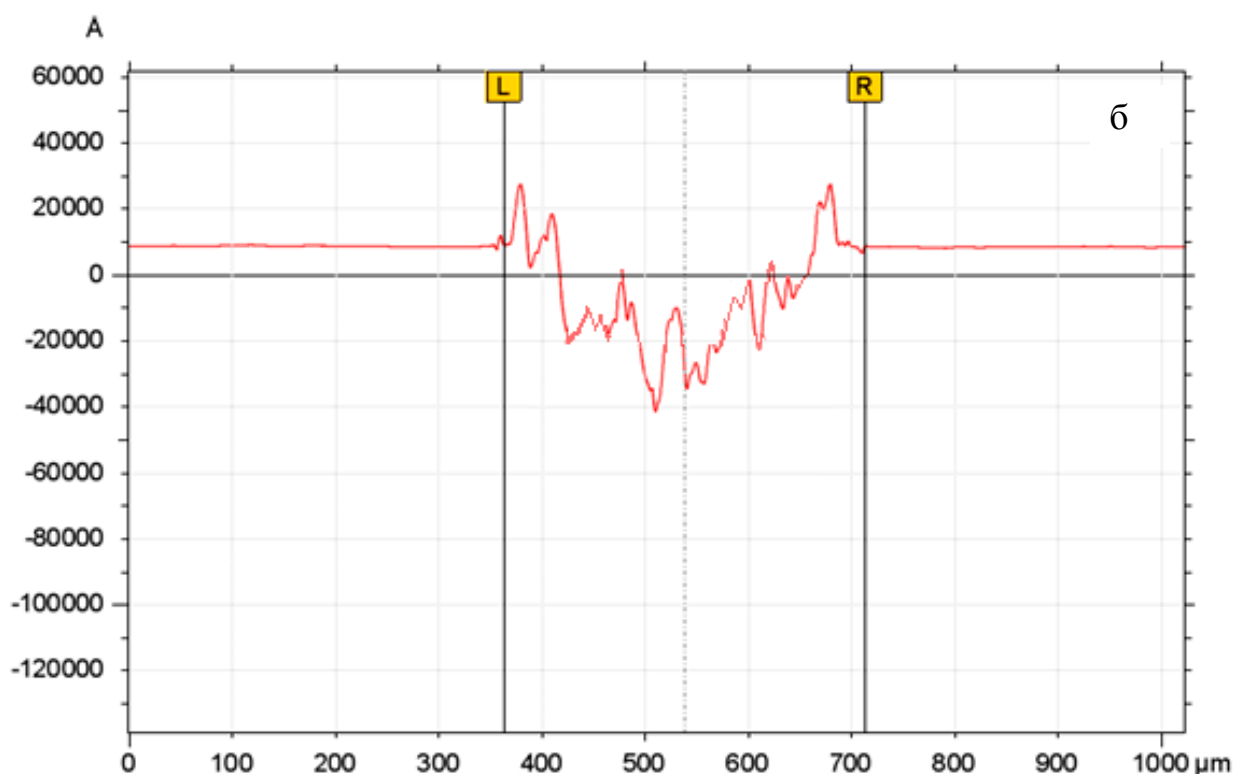
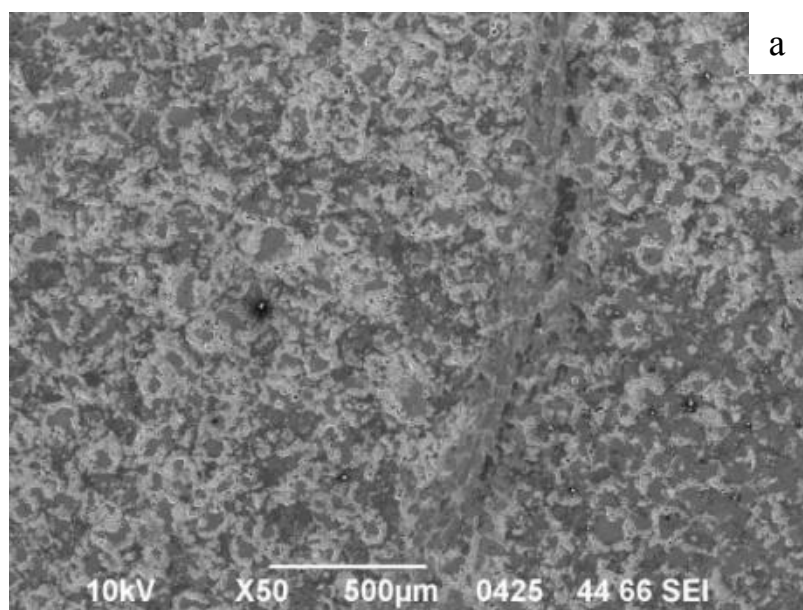


Рисунок 3.21 – изображение дорожки трения (а), зависимость вида профиля дорожки трения (б) после электролитно-плазменного азотирования в течение 7 мин при температуре 750 °С

3.3 Исследование шероховатости поверхности стали 12X18H10T до и после электролитно-плазменной обработки

Измерение шероховатости производилось на профилометре-профилографе модели DIAVITEDH-5 во Вроцлавском университете технологий (Польша). Из профилограмм шероховатости поверхности стали 12X18H10T, изображенных

на рисунках 3.22-3.31, видно, что распределение неровностей вдоль базовой линии более интенсивное, следовательно, величины значений выступов возросли после применения ЭПО. Анализ изменения высоты микронеровностей позволяет говорить о том, что в результате диффузионных процессов при ЭПО в целом копируется рельеф поверхности, при этом происходит изменение микрорельефа, наращивание выступов и появление других микронеровностей.

Величина шероховатости R_a стали 12X18H10T после шлифования до ЭПО составляет 0,13 мкм (рисунок 3.22). После электролитно-плазменной цементации (рисунки 3.23-3.25) при 950 °С в течение 3 минут шероховатость составила 0,56 мкм, при 950 °С в течение 7 минут – 0,36 мкм, при 950 °С в течение 10 минут – 1,14 мкм.

Величина шероховатости R_a стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации (рисунки 3.26-3.28) при 850 °С в течение 3 минут составила 0,51 мкм, при 850 °С в течение 7 минут – 0,23 мкм, при 850 °С в течение 10 минут – 0,72 мкм.

Величина шероховатости R_a стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования (рисунки 3.29-3.31) при 750 °С в течение 3 минут составила 0,49 мкм, при 750 °С в течение 7 минут – 0,32 мкм, при 750 °С в течение 10 минут – 0,63 мкм.

При анализе профилограмм можно сделать вывод о том, что шероховатость изменяется с изменением времени ЭПО. При оптимальном режиме ЭПО и времени обработки 7 минут шероховатость обработанной поверхности наиболее близка к исходному состоянию, наибольшая шероховатость поверхности получается при обработке в течение 10 минут.

Катодная электролитная обработка приводит к росту шероховатости в связи с тем, что катодные процессы модификации сопровождаются интенсивными электрическими разрядами, также деталь, являющаяся катодом, подвергается эрозии импульсными дуговыми разрядами, что сопровождается резким ростом температуры обрабатываемого металла, вплоть до его плавления.

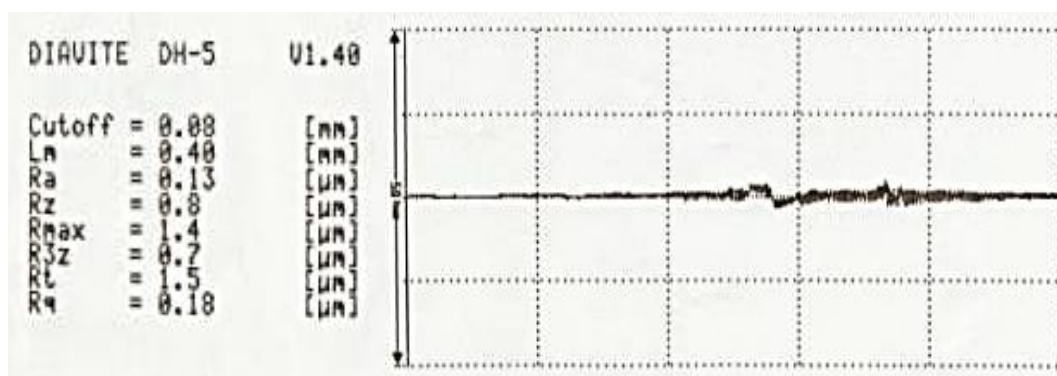


Рисунок 3.22 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T до обработки

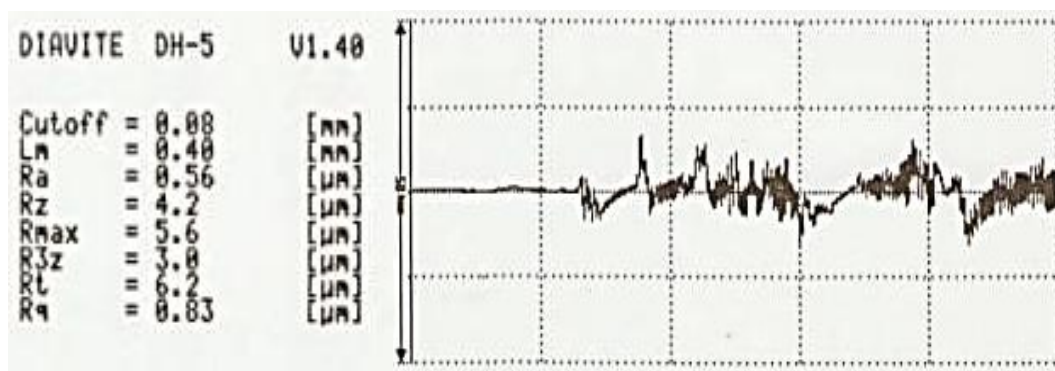


Рисунок 3.23 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18Н10Т после электролитно-плазменной цементации при 950 °С в течение 3 мин

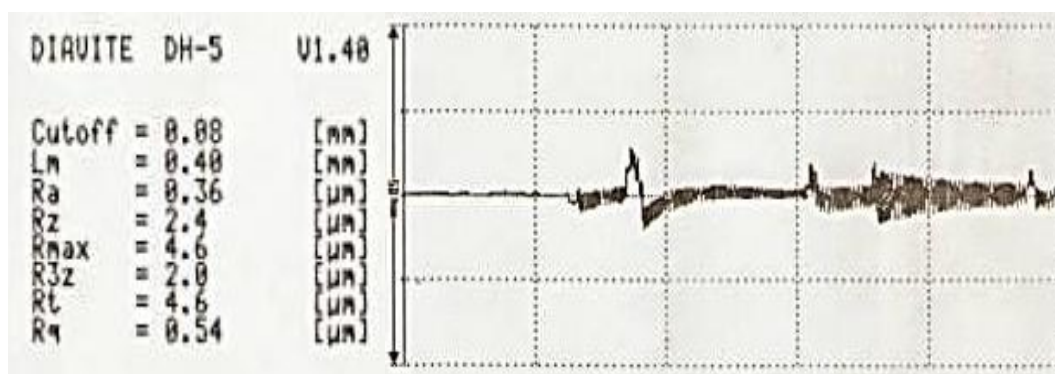


Рисунок 3.24 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18Н10Т после электролитно-плазменной цементации при 950 °С в течение 7 мин

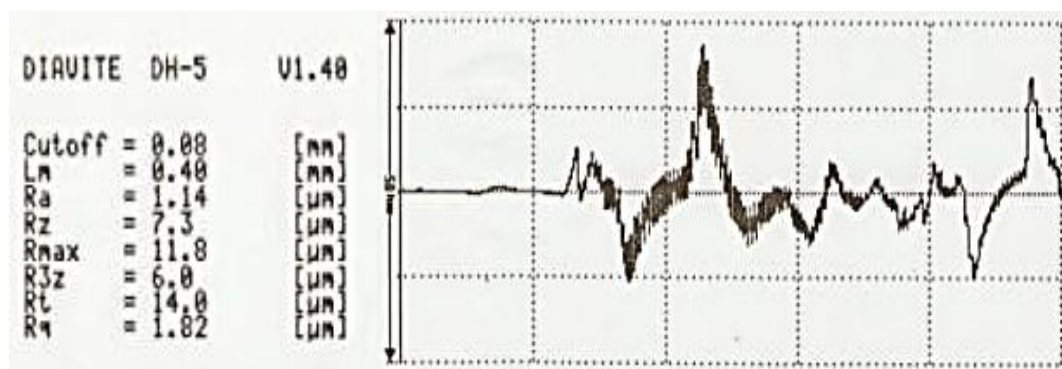


Рисунок 3.25 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18Н10Т после электролитно-плазменной цементации при 950 °С в течение 10 мин

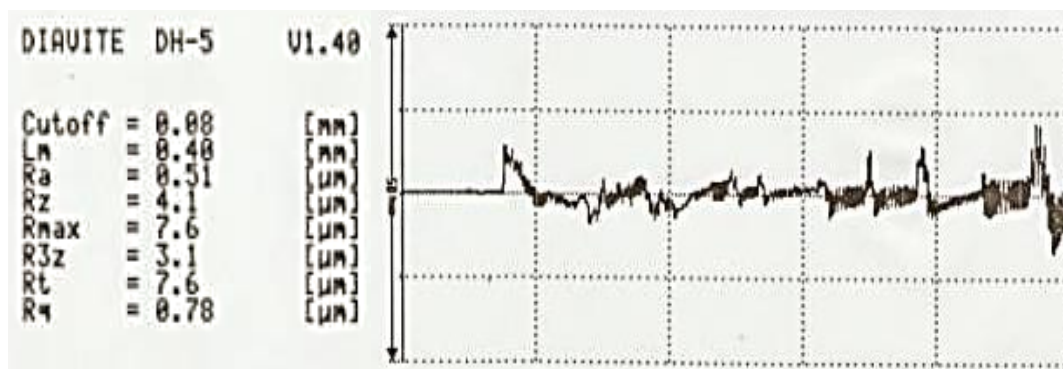


Рисунок 3.26 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 3 МИН

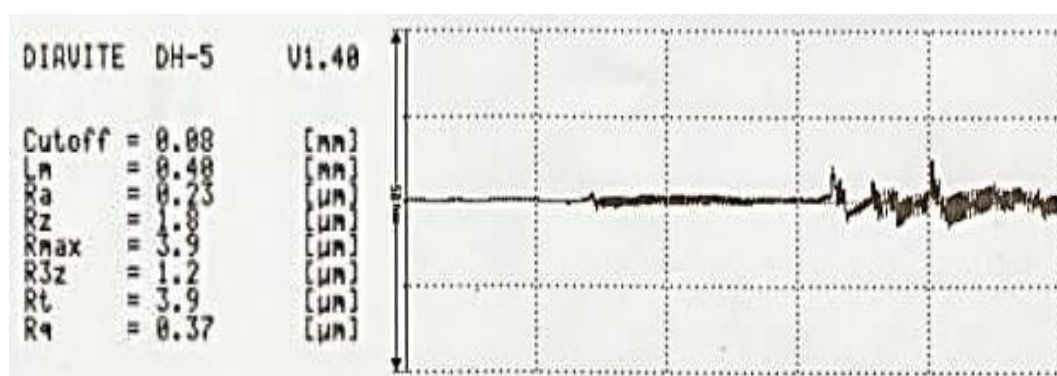


Рисунок 3.27 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 7 мин

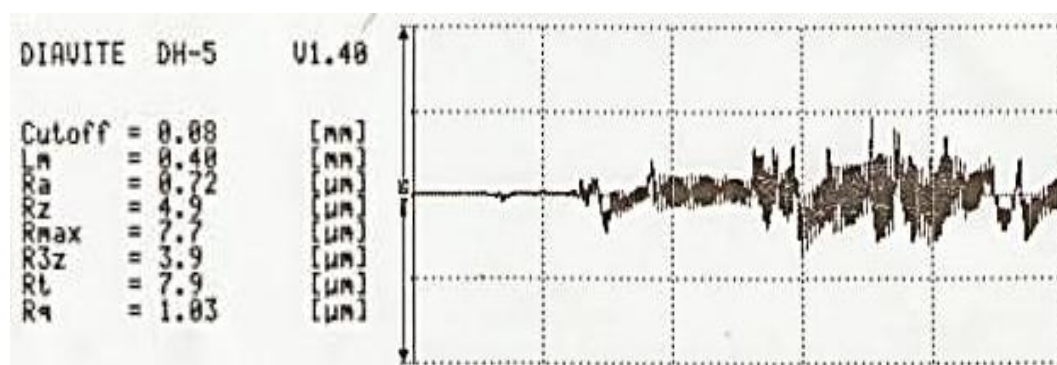


Рисунок 3.28- Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 10 мин

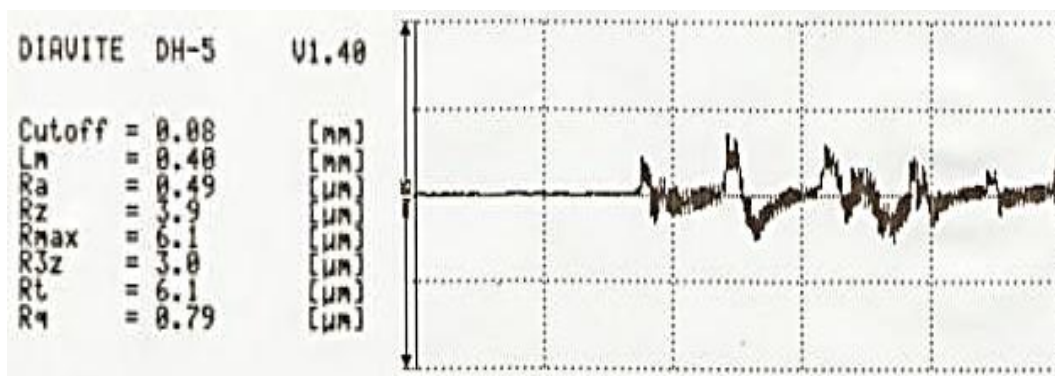


Рисунок 3.29 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при 750 °С в течение 3 мин

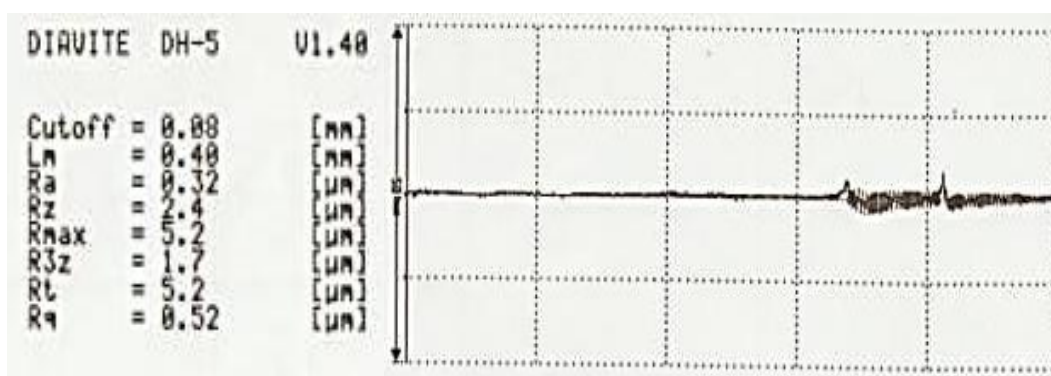


Рисунок 3.30 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при 750 °С в течение 7 мин

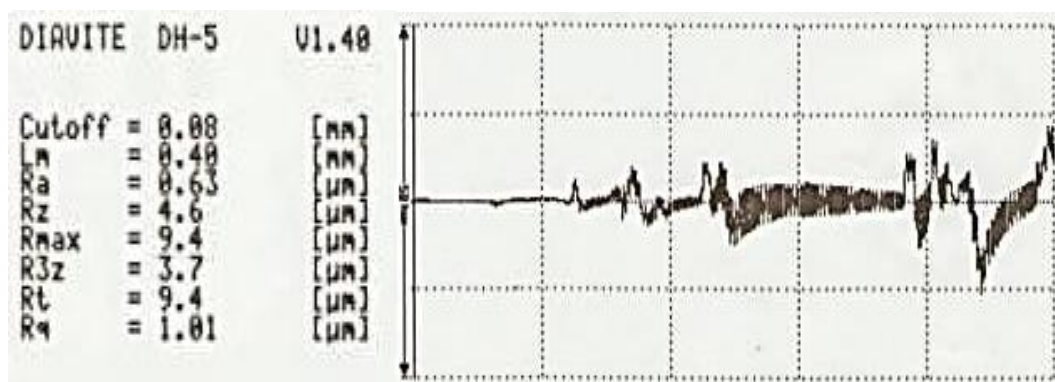


Рисунок 3.31 – Профилограмма поверхности образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при 750 °С в течение 10 мин

3.4 Повышение коррозионной стойкости стали 12X18H10T после электролитно-плазменной обработки

В таблице 3.2 представлены данные по коррозионным испытаниям до и после обработки образцов стали 12X18H10T при периодическом погружении в водный раствор содержащей 20 % FeCl₃·6H₂O с выдержкой в течение 500 и

1000 часов. Сравнивая полученные результаты можно сказать, что после ЭПО скорость коррозии снижается, коррозионная стойкость стали 12X18H10T повышается почти в 1,5-2 раза по сравнению с исходным состоянием [132,133,141].

Таблица 3.2 – Коррозионные испытания образцов стали 12X18H10T в водном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 1 и 5 %

Образцы для испытаний	Продолжительность коррозионных испытаний			
	500 ч (20,8 сут)		1000 ч (41,6 сут)	
	потери массы, г/м^2	скорость коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	потери массы, г/м^2	скорость коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
Исходный	39,61	0,0792	71,83	0,0718
После цементации (950°C , 7 мин)	32,48	0,0649	64,37	0,0643
После нитроцементации (850°C , 7 мин)	26,57	0,0531	43,08	0,0430
После азотирования (750°C , 7 мин)	17,23	0,0344	38,92	0,0389

На рисунках 3.32-3.35 представлены фрагменты микроструктуры питтинговой коррозии, которые сформировались на модифицированной поверхности образцов. Данными металлографических исследований подтверждается, то, что на поверхности стали, не прошедшей обработку после 500 и 1000 часовых выдержек в водном растворе, содержащем 20 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образуются зоны коррозионной язвы, которые приводят к разрушению кристаллической решетки, или же растворению границ зерен, а затем – к межкристаллитному распаду. Установлено, что коррозионная стойкость образцов стали, обработанных при оптимальных режимах электролитно-плазменной нитроцементации и азотирования, увеличилась. Исходя из этого, можно предположить, что изменяя структурные составляющие за счет образования мартенсита, крупных и мелких частиц карбидов и нитридов железа можно значительно увеличить сопротивление материала к питтинговой коррозии.

Подобные результаты были получены в работе [142], где была проведена ЭПО аустенитной стали типа AISI 304 в 3,5 % растворе NaCl, для увеличения сопротивляемости коррозии. Отжиг при ЭПО может эффективно преобразовать мартенсит на поверхности обратно в аустенит. Хотя ЭПО и приводит к увеличению шероховатости поверхности, но при этом методе обработки идет эффективное образование модифицированного слоя, который обеспечивает хорошую коррозионную стойкость. ЭПО также приводит к улучшению

сопротивляемости питтинговой коррозии, поскольку после обработки не наблюдаются существенного растрескивания и расслоения. Было предложено объяснение этому повышению коррозионной стойкости при ЭПО в растворе NaCl. ЭПО приводит к образованию устойчивого коррозионного барьера на поверхности аустенитной стали типа AISI 304.

В работе [81] было выявлено, что при испытании в 3 %-ном растворе NaCl лучшими прочностными характеристиками обладает азотированное покрытие с поверхностной нитридной зоной: обладая высокой коррозионной стойкостью в воздушной среде и в атмосфере с повышенной влажностью до температуры 500 °С, ϵ -фаза блокирует транспорт атомов кислорода в матрицу и затрудняет действие эффекта адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера) в условиях действия знакопеременных нагрузок.

Зона внутреннего азотирования в общем случае за счет образования гетерофазной структуры содержит множество гальванических пар, что снижает сопротивление электрохимической коррозии, а обеднение твердого раствора легирующими элементами при выделении упрочняющих фаз снижает и сопротивление химической коррозии.

В работах [143-145] было доказано, что лучшими защитными свойствами обладают многофазные нитридные покрытия. Термодинамическая оценка взаимодействия нитридов с кислородом позволяет оценить защитные свойства различных нитридных покрытий в нормальных условиях. Такая оценка проведена с учетом первой стадии окисления, т. е. образования низшего оксида металла.

Как правило, нитриды металлов IV и V групп периодической системы более стойки против окисления по сравнению с металлами, так как реакции окисления нитридов (MeN) характеризуются меньшим изменением ΔG° , чем реакции окисления металлов. Это связано с тем, что в нитридах связи уже насыщены и, чтобы образовался оксид, нужно предварительно разорвать связь $Me-N$, характеризующуюся большой величиной. Анализ показывает, что эта закономерность справедлива для титана, железа и их нитридов. Что касается хрома, то этот металл и его нитриды имеет близкие значения ΔG° реакций окисления, особенно в температурном интервале 800...1200 °С, т.е. их стойкость к окислению примерно равна.

Обычно низшие нитриды менее стойки против окисления, чем высшие [147]. Это связано с меньшей насыщенностью связей в Me_2N , чем в MeN . Стойкость к окислению нитридов хрома CrN и Cr_2N практически одинакова. Среди нитридов железа γ' -нитрид Fe_4N более стоек к окислению, чем ϵ -нитрид $Fe_{2-3}N$.

Нитриды металлов VI группы обладают меньшими защитными свойствами (ΔG° нитридов и металлов близки), чем нитриды металлов IV и V групп периодической системы. Сравнивая ΔG° окисления нитридов хрома, титана и железа между собой, приходим к выводу, что в температурном интервале выше 700 °С наибольшей стойкостью к окислению будут обладать нитриды TiN ,

γ' -Fe₄N, несколько меньшей стойкостью Cr₂N и CrN, и наименее низкой – нитрид ϵ -Fe₂₋₃N. Нитриды характеризуются высокой стойкостью в кислотах, в расплавах солей и металлов, кроме нитридов железа. Нитриды титана, циркония, ванадия, хрома и алюминия не разрушаются в щелочах.

Таким образом, получение на металлах нитридных покрытий обеспечивает защиту в различных агрессивных средах и жаростойкость в воздушной атмосфере при нагреве до 500...1200 °С.

В работах [148,149] было обнаружено определенное сопротивление питтинговой коррозии γ' -фазы и азот-содержащего ϵ'_N и ϵ_N мартенсита азотированной нержавеющей стали 1Cr18Ni9Ti.

В работе [150] было отмечено, что электролитно-плазменная нитроцементация может быть использована для модификации поверхности чугуна в водном растворе глицерина и ацетамида. Данные исследований, полученных на растровом электронном микроскопе с приставкой ЭДС показывают наличие углерода и азота в модифицированном слое. Кроме того, от поверхности модифицированного слоя к подложке концентрации углерода и азота постепенно снижается. По данным дифракционного рентгеновского анализа, модифицированный слой состоит из (γ -Fe), Fe₂C, Fe₃C, Fe₅C₂, FeN и ϵ -Fe₂₋₃N. Данные испытания на коррозионную стойкость показывают, что коррозионная стойкость образцов, прошедших электролитно-плазменную нитроцементацию, значительно улучшилась, лучшей коррозионной стойкостью обладали образцы, полученные при том режиме обработки, когда разность потенциалов равнялась 350 В, а продолжительность – 30 сек.

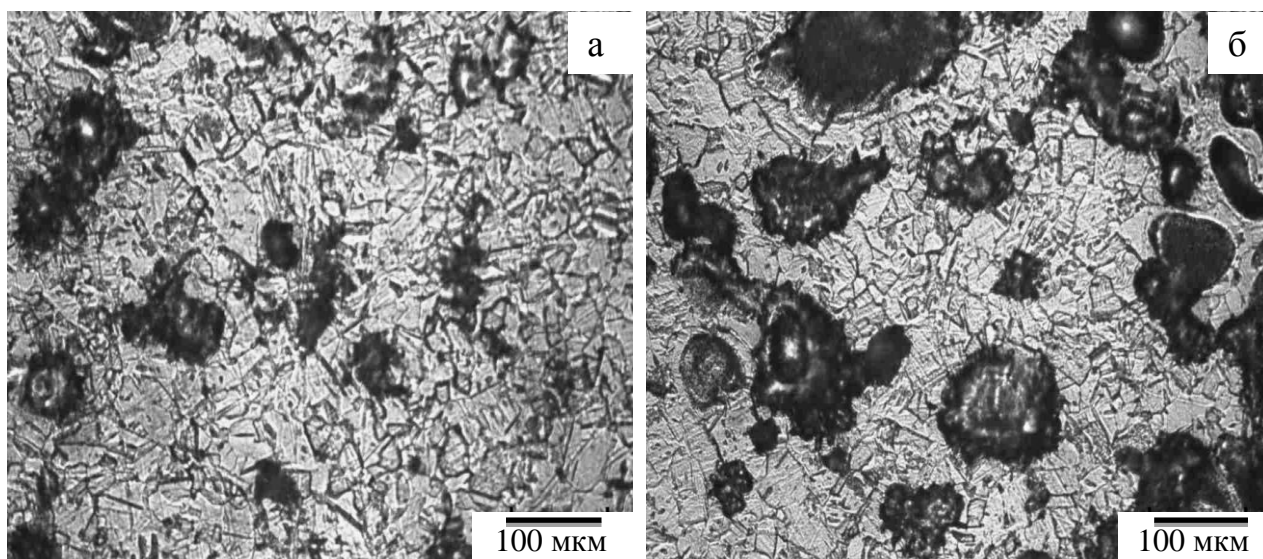


Рисунок 3.32 – Микроструктура поверхности образца стали 12X18H10Т с питтинговыми точками, исходная после 500 часовой выдержки в водном растворе FeCl₃·6H₂O (а), 1000 часов (б)

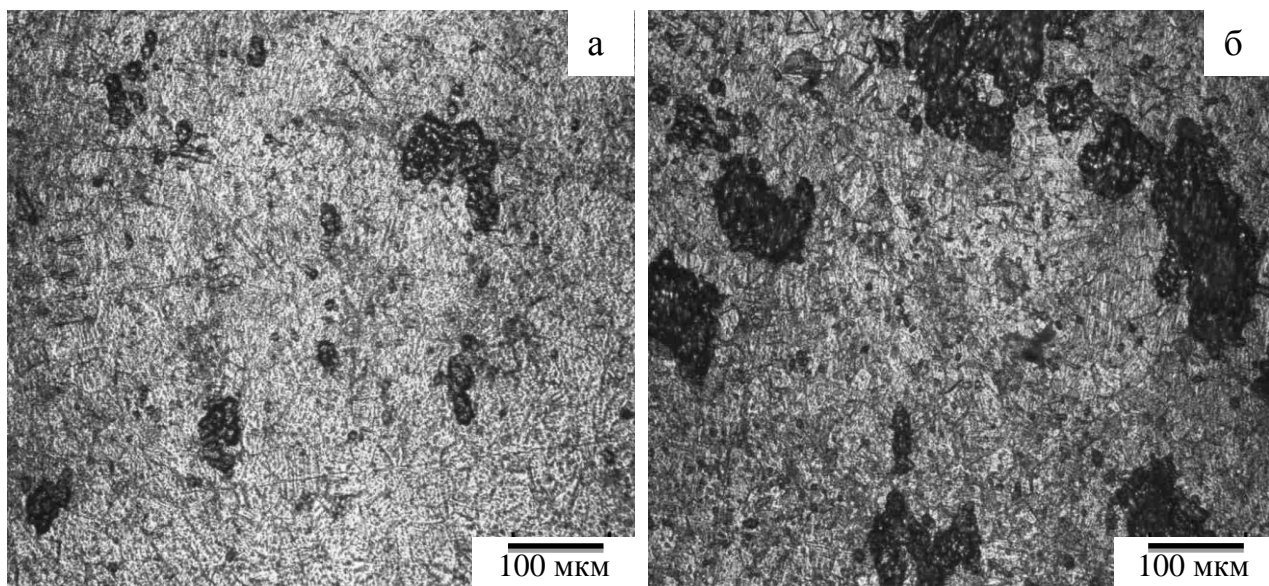


Рисунок 3.33 – Микроструктура поверхности образца стали 12X18H10Т с питтинговыми точками, после электролитно-плазменной цементации при температуре 950 °С в течение 7 минут, выдержка в водном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ продолжалась 500 (а) часов, 1000 часов (б)

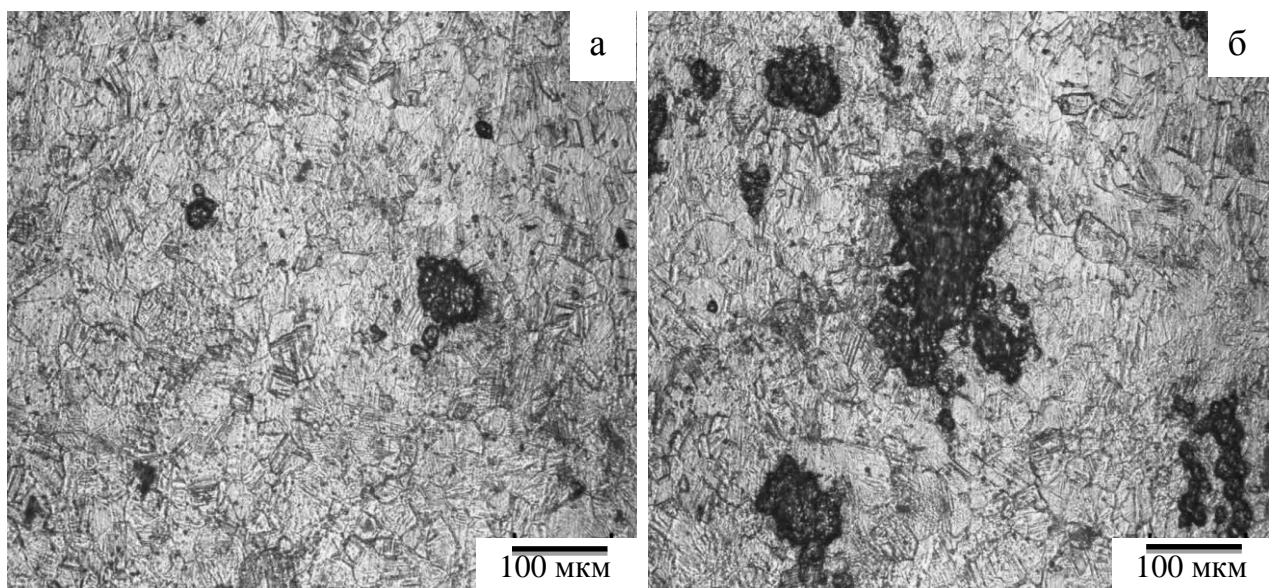


Рисунок 3.34 – Микроструктура поверхности стали 12X18H10Т с питтинговыми точками, после электролитно-плазменной нитроцементации при температуре 850 °С в течение 7 минут, выдержка в водном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ продолжалась 500 часов (а), 1000 часов (б)

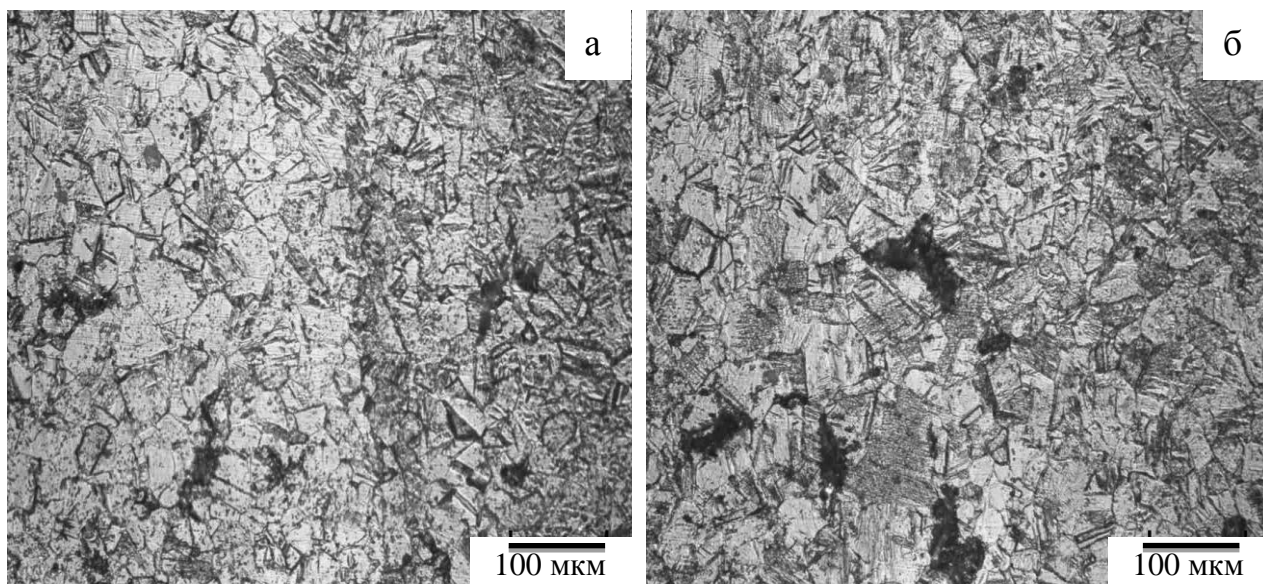


Рисунок 3.35- Микроструктура поверхности стали 12X18H10T с питтинговыми точками, после электролитно-плазменной азотирования при температуре 750 °С в течение 7 минут, выдержка в водном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ продолжалась 500 часов (а), 1000 часов (б)

3.5 Выводы по разделу

По результатам проведенных исследований влияния различных методов ЭПО (цементация, нитроцементация, азотирование) на изменения физико-механических свойств поверхности образцов стали 12X18H10T можно сделать следующие выводы:

- При ЭПО на поверхности образцов стали 12X18H10T формируются модифицированные, упрочненные слои, толщина которых зависит от времени, температуры обработки и содержания компонентов электролита;

- Установлено, что ЭПО образцов стали 12X18H10T позволяет существенно увеличить их поверхностную микротвердость, не снизив при этом как общую антикоррозионную устойчивость, так и сопротивляемость межкристаллитной коррозии. Исходная микротвердость образцов стали 12X18H10T составляет 2050 МПа, а после электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования соответственно: 4850, 6450 и 7680 МПа. Повышенная, по сравнению с исходным материалом, твердость модифицированных слоев, обусловлена твердорастворным упрочнением железа углеродом/азотом, а также дисперсионным упрочнением интерметаллидами (карбидами, нитридами, карбонитридами);

- Обнаружено, что после обработки в плазме электролита коэффициент трения модифицированной поверхности образцов стали 12X18H10T уменьшается более чем в 5 раз, а скорость изнашивания уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. Установлено, что величина шероховатости R_a зависит от времени ЭПО. По результатам экспериментальных данных видно, что шероховатость обработанной

поверхности имеет наименьшее значение при времени обработки равном 7 минут;

– Обнаружено, что после электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования увеличивается стойкость к питтинговой коррозии за счет образования частиц мартенсита, крупных и мелких частиц карбидов и нитридов железа.

4 ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12X18H10T ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В настоящей главе обсуждаются результаты, полученные нами при исследовании структурно-фазового состояния стали 12X18H10T до и после ЭПО методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии [125,141,153].

4.1 Элементный состав модифицированных слоев стали 12X18H10T при оптимальном режиме электролитно-плазменной обработки

На рисунке 4.1 показаны результаты опико-эмиссионного анализа концентрации углерода в поверхностном слое образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации в электролите, представляющем собой водный раствор, содержащий 10 % глицерина ($C_3H_8O_3$) и 15 % карбоната натрия (Na_2CO_3), в течение 7 минут [134]. По этим данным видно, что концентрация углерода в модифицированном поверхностном слое зависит от температуры ЭПО. Повышение температуры от 850 °C до 950 °C приводит к увеличению содержания углерода в модифицированном слое от 0,53 % до 1,01 %.

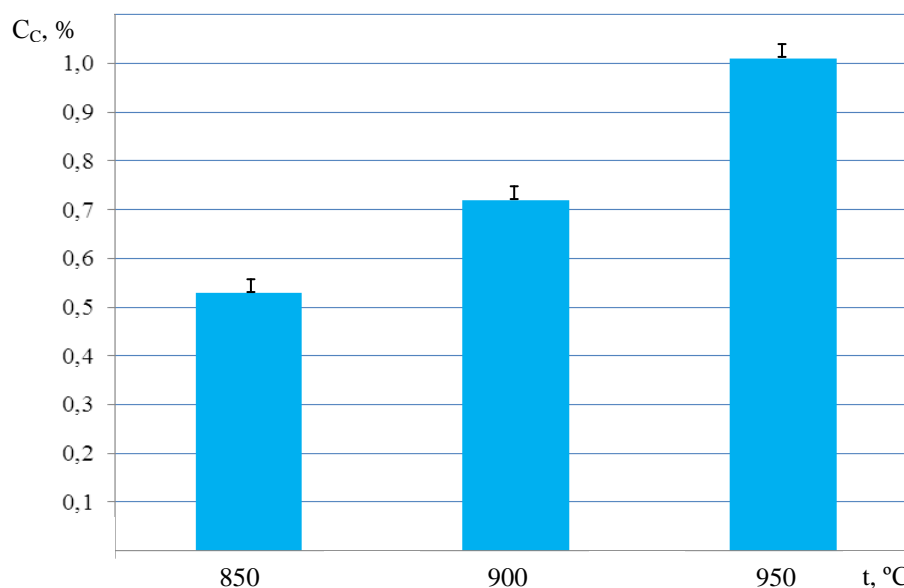


Рисунок 4.1 – Концентрация углерода в поверхностном модифицированном слое стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации при различных режимах

На рисунке 4.2 показаны результаты опико-эмиссионного анализа концентрации углерода и азота в поверхностном слое образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации в электролите,

представляющем собой водный раствор, содержащий 15 % карбамида (NH_2CONH_2), 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), в течение 7 минут [134].

Одновременная диффузия азота и углерода оказывается более сложной, чем при однокомпонентном насыщении. Было замечено, что при относительно низких температурах интенсивнее идет диффузия азота, в этом случае азот вытесняет углерод из поверхностного слоя. После нитроцементации при 750 °С в течении 7 минут поверхность образца содержит свыше 0,19 % азота, но лишь 0,16 % углерода. При 800 °С – содержание азота составляет 0,25 %, содержание углерода – 0,27 %. Оптимальной температурой для электролитно-плазменной нитроцементации оказалась температура 850 °С. При данном режиме концентрация углерода и азота в модифицированном слое образца стали 12X18H10T наибольшая: концентрация азота составляет 0,33 %, углерода – 0,47 %.

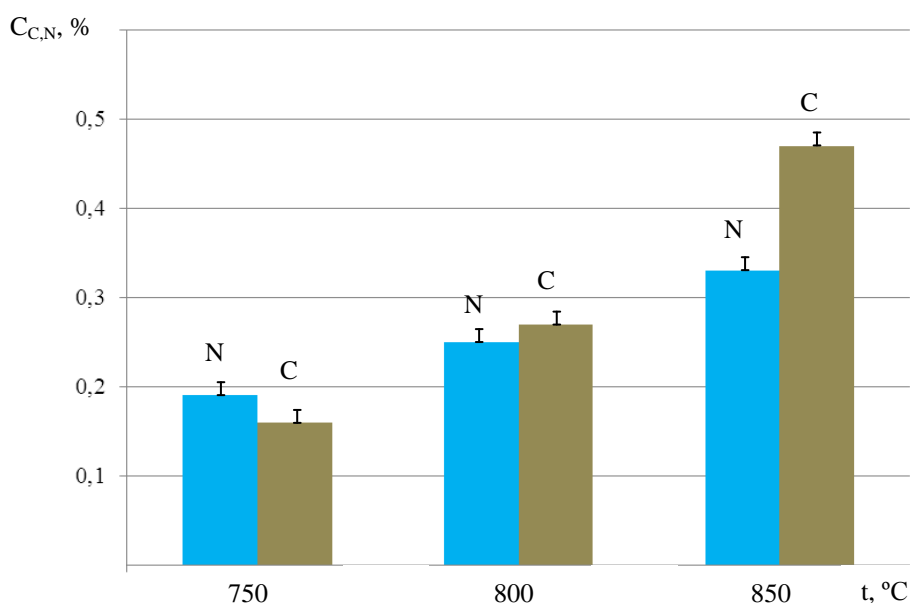


Рисунок 4.2 – Концентрация углерода и азота в поверхностном модифицированном слое стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации при различных режимах

На рисунке 4.3 показаны результаты оптико-эмиссионного анализа концентрации азота в поверхностном слое образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования в электролите, представляющем собой водный раствор, содержащий 20 % карбамида (NH_2CONH_2) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), в течение 7 минут [134]. Из полученных данных видно, что концентрация азота в поверхностном модифицированном слое после обработки при 700 °С составляет 0,06 %, при 750 °С – 0,42 %, при 800 °С – 0,25 %. То есть, адсорбция азота поверхностью образца стали 12X18H10T сначала повышается с повышением температуры обработки, достигает своего максимума при 750 °С,

а затем, при дальнейшем увеличении температуры, происходит уменьшение поглощения азота.

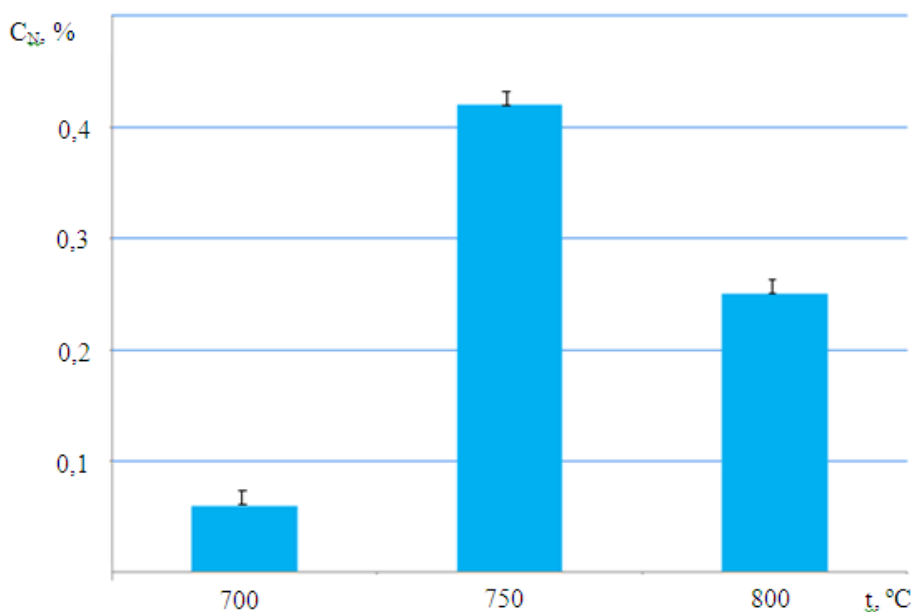


Рисунок 4.3 – Концентрация азота в поверхностном модифицированном слое стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при различных режимах

Известно, что углерод и азот в аустените и феррите образуют твердые растворы внедрения. Возникновение раствора внедрения основано на том, что радиус растворённых атомов лишь незначительно больше, чем вакантные промежутки между атомами в решётке основного металла. Согласно правилу Хэгга, в плотно упакованной атомной решётке с координационным числом 8 или 12 твердый раствор внедрения возникает в том случае, если фактический радиус атомов растворённого элемента составляет не более чем 0,059 действительного радиуса атомов основного металла. Фактический радиус атома железа составляет 0,128 нм, атома углерода 0,077 нм, атома азота 0,071 нм [1].

Отношение фактического радиуса атомов углерода и железа составляет 0,60, азота и железа - 0,55.

Согласно этому, система Fe – C находится непосредственно на границе возможности образования твердого раствора внедрения. В системе Fe – N ввиду меньшей величины соотношения имеет место большая растворимость.

В отличие от твёрдых растворов замещения, где возможны разные механизмы диффузии, механизм диффузии твёрдых растворов внедрения единообразен. Углерод и азот занимают в кубической гранецентрированной решётке аустенита всегда часть межатомных октаэдрических междоузлий. При диффузии частица с энергией большей, чем энергия активации, переносится в соседнюю вакантную полость.

В твёрдых растворах внедрения, в отличие от твёрдых растворов замещения, позволительно предполагать диффузию только одного диффундирующего элемента [4,146].

Взаимное влияние потоков атомов азота и углерода друг на друга приводит к появлению отличных от нуля недиагональных коэффициентов диффузии [29,30,39]. Их нахождение представляет особый интерес.

Важна также и обратная задача – построение теоретических концентрационных кривых по известному набору коэффициентов диффузии с целью прогнозирования распределения диффузантов по глубине диффузионной зоны при различных параметрах процесса насыщения [4,147,150].

Нами было выявлено, что с увеличением температуры насыщения наблюдается дополнительное ускорение диффузии углерода за счет азота, в соответствии с этим коэффициент, описывающий влияние диффузии азота на диффузию углерода, имеет положительный знак. Это связано с большей растворимостью углерода в аустените, образование которого происходит при более низких температурах.

На практике в случае однокомпонентной диффузии коэффициент диффузии определяется на основании результатов химического или спектрального анализа распределения концентрации внедряемого элемента в диффузионном слое путем решения уравнения диффузии Фика при заданных граничных условиях [4,147,150], которое для одномерного случая может быть представлено в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4.1)$$

где C – концентрация внедряемого элемента; D – коэффициент диффузии элемента; x – путь диффузии элемента; t – время диффузии. В случае многокомпонентной диффузии это уравнение принимает вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_j D_{ij} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}, \quad (4.2)$$

То есть коэффициенты диффузии D_{ij} имеют матричную форму. Знание коэффициентов диффузии позволяет получить дополнительную информацию о механизме внедрения элементов. В литературе подобные решения для системы железо-углерод-азот практически отсутствуют. Другими словами, процесс нитроцементации представляется как математическая сумма двух независимых процессов – цементации и азотирования. Однако существует мнение [151], что в аустените (твёрдом растворе углерода в γ -железе) углерод и азот вытесняют друг друга и тем самым повышают свою термодинамическую активность.

4.2 Образование карбидов, нитридов в модифицированных слоях стали 12X18H10T при электролитно-плазменной обработке

В данном разделе представлены результаты наших исследований, касающихся образования карбидов и нитридов железа при электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотировании образцов нержавеющей стали 12X18H10T.

Для анализа фазового и структурного состава модифицированной поверхности образцов рассмотрим некоторые особенности систем Fe-C и Fe-N.

Сходство систем железо-азот и железо-углерод заключается в том, что в обеих системах происходит эвтектоидная реакция с образованием пластинчатого эвтектоида. Пластинчатый эвтектоид (называемый перлитом) в системе железо-углерод образуется ферритом и карбидом Fe₃C. Пластинчатый эвтектоид (называемый браунитом) в системе железо-азот образуется ферритом и нитридом Fe₄N.

Однако у обеих систем имеются значительные различия вследствие различных свойств соединений железа с углеродом и азотом. Железо и углерод образуют одно стабильное соединение – цементит. Атомы железа в цементите расположены в гексагональной решётке. Атомы углерода расположены в самых больших промежутках решётки железа.

γ-фаза – твердый раствор внедрения азота в гранцентрированную кубическую решетку γ-Fe, изоморфен аустениту в системе Fe-C.

Атомы железа в нитриде ε занимают углы гексагональной решетки, тогда как азот занимает промежутки между углами. Нитрид ε по сравнению с другими нитридами отличается широким диапазоном состава, меняющегося в зависимости от температуры. С увеличением содержания азота от 19,42 ат. % (5,7 мас. %) до 33,02 ат. % (11,0 мас. %) периоды решетки изменяются от $a = 0,2660$ нм; $c = 0,4343$ нм; $c/a = 1,633$; до $a = 0,276$ нм; $c = 0,4420$ нм; $c/a = 1,599$. Область гомогенности ε-фазы при 20 °C составляет 26,0-33,2 ат. % (8,1 – 11,1 мас. %). Фаза ε с приблизительным составом Fe₂N обладает орторомбической структурой с периодами $a = 0,2764$ нм; $b = 0,4829$ нм; $c = 0,4425$ нм. В системе Fe-C-N наиболее распространенным соединением является гексагональный карбонитрид ε (обозначаемый по приблизительному составу Fe_{2,3}(N,C)). Карбонитрид ε изоморфен с гексагональным нитридом ε. Замена азота углеродом в его решетке сопровождается небольшим изменением ее параметров. Относительно растворимости углерода в карбонитриде ε установлено, что атомное процентное отношение C к N достигает наибольшей величины [11,30,147,150].

Превращение переохлажденного аустенита в системе железо-азот имеет большое сходство с превращением переохлажденного аустенита в системе железо-углерод.

4.2.1 Изменение структурно-фазового состояния стали 12X18H10T в результате электролитно-плазменной цементации

Исходя из полученных нами данных, можно выявить следующие закономерности. Исходная структура образца стали 12X18H10T представляет собой γ -Fe с параметром решетки $a = 0,2940$ нм (рисунок 4.4). При насыщении образцов нержавеющей стали 12X18H10T углеродом при температуре в пределах 850-950 °С с последующей закалкой в данном электролите, на поверхности образцов формируется модифицированный слой, включающий в себя цементит Fe_3C , оксиды Fe_3O_4 , а также аустенит γ -Fe.

По результатам данных рентгено-фазового анализа выяснено [122,152], что образующийся в зернах дендритов и составляющий основу эвтектики твердый раствор представляет собой аустенит. Наличие аустенита в структуре объясняется как высокой скоростью охлаждения, так и высоким содержанием в нем легирующих элементов. При скоростях охлаждения, достигаемых в данном методе (200-800⁰С/с), диффузионный распад аустенита не протекает до конца.

С помощью рентгенофазового анализа выявлено присутствие дифракционных линий орторомбической фазы Fe_3C , кубической фазы Fe_3O_4 , основной фазой является остаточный аустенит – γ -Fe (рисунки 4.5-4.7). Кристаллогеометрические характеристики фаз, образующихся в поверхностном слое образцов стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристика фаз, формирующихся в стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации.

Вид обработки	Фаза	Тип кристаллической решетки	Параметр кристаллической решетки		
			a, нм	b, нм	c, нм
до обработки	γ -Fe	кубическая	0,2940		
электролитно-плазменная цементация при 950 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2867		
	α -Fe	кубическая	0,2877		
	Fe_3C	орторомбическая	0,5079	0,6770	0,4521
	Fe_3O_4	кубическая	0,4294		
электролитно-плазменная цементация при 900 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2907		
	Fe_3C	орторомбическая	0,5089	0,6787	0,4529
	Fe_3O_4	кубическая	0,4287		
	α -Fe	кубическая	0,2884		
электролитно-плазменная цементация при 850 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2911		
	α -Fe	кубическая	0,2883		
	Fe_3C	орторомбическая	0,5105	0,6810	0,4591

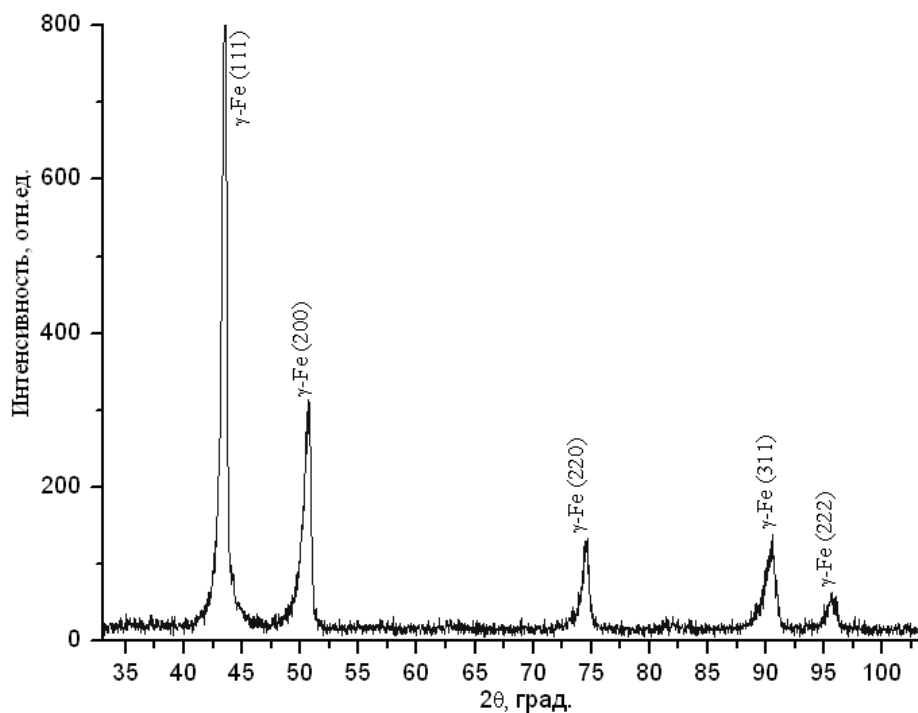


Рисунок 4.4 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T в исходном состоянии

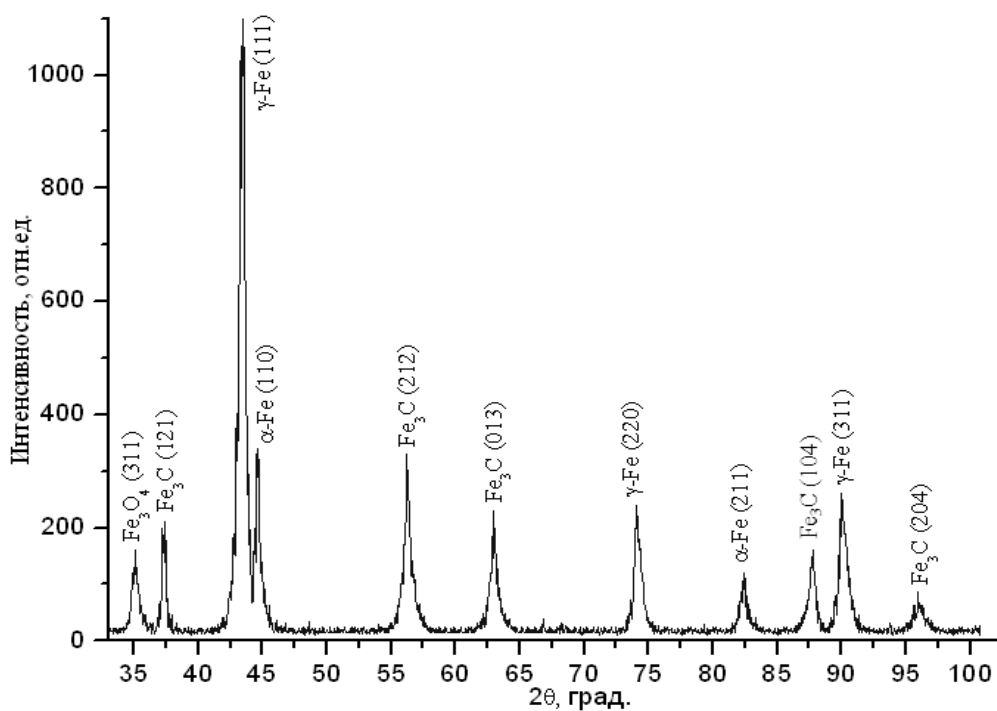


Рисунок 4.5 – Рентгеновская дифрактограмма образца стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации в водном растворе, содержащем 10 % глицерина ($C_3H_8O_3$) и 15 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 950 °C в течение 7 минут

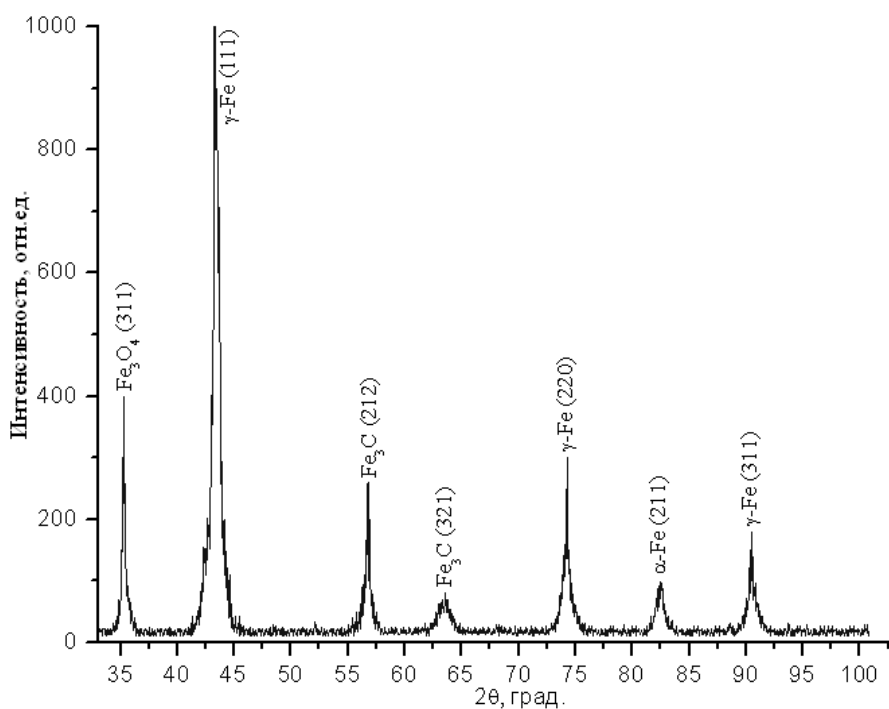


Рисунок 4.6 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации в водном растворе, содержащем 10 % глицерина ($C_3H_8O_3$) и 15 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 900 °C в течение 7 минут

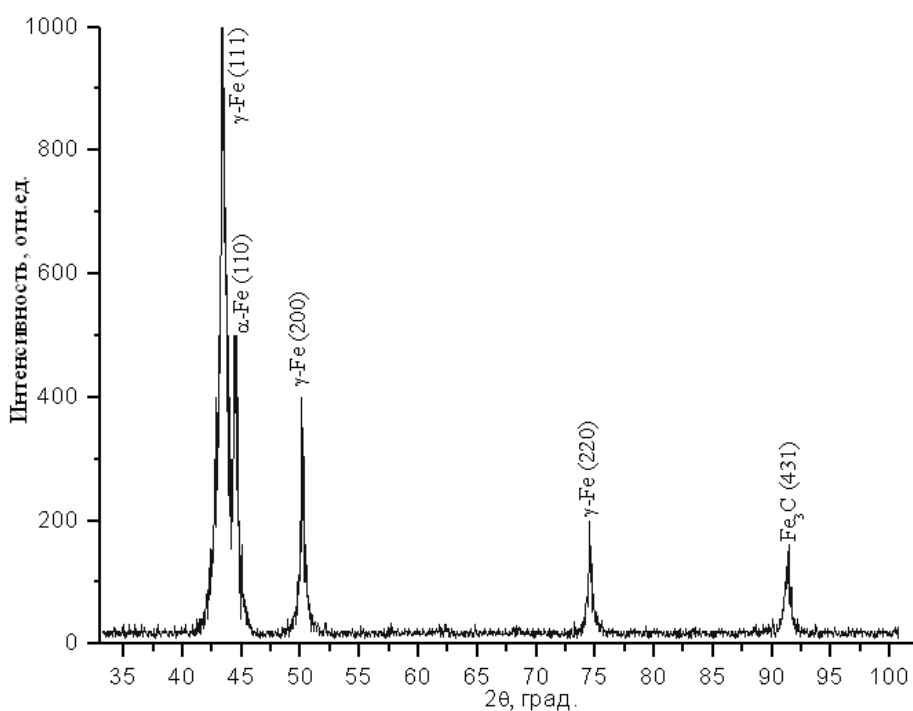


Рисунок 4.7 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации в водном растворе, содержащем 10 % глицерина ($C_3H_8O_3$) и 15 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 850 °C в течение 7 минут

4.2.2 Изменение структурно-фазового состояния стали 12X18H10T при электролитно-плазменной нитроцементации

Анализируя данные [141,153], после электролитно-плазменной нитроцементации, полученные на рентгеновском дифрактометре (рисунки 4.8-4.10), для образцов стали 12X18H10T, прошедших обработку в течение 7 минут при различных температурах с последующей закалкой, можно выявить следующие закономерности. После электролитно-плазменного диффузионного насыщения поверхностного слоя формируются карбонитридные ϵ - и γ -фазы $Fe_{2-3}(N,C)$. При быстром охлаждении также происходило мартенситное превращение углеродисто-азотистого аустенита.

После диффузионного насыщения углеродом и азотом при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в структуре образцов наблюдается значительное количество карбонитридов железа вида $Fe_x[N,C]$, и незначительное – оксида железа Fe_3O_4 . С увеличением температуры количество карбонитридов уменьшается, а карбидов – возрастает. В структуре образца, прошедшего обработку при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается достаточное количество карбонитридов железа, оксидов при данной температуре не наблюдается. При температуре обработки $750\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается также остаточный аустенит Fe_{γ} , ϵ -фаза $Fe_{2-3}N$, обладающая гексагональной решеткой, α -фаза Fe_3C , обладающая орторомбической решеткой.

Таким образом, с ростом температуры азотирования происходит выклинивание области существования ϵ -фазы $Fe_{2-3}(N,C)$, которая, растворяя углерод, переходит в карбонитрид $Fe_4(N,C)$. Из литературных данных [154] известно, что присутствие ϵ -фазы повышает поверхностную хрупкость и снижает износостойкость, а также обладает существенно низкой теплостойкостью по сравнению с γ' -фазой, что недопустимо для инструмента горячего деформирования.

Кристаллогеометрические характеристики фаз, образующихся в поверхностном слое образцов стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристика фаз, формирующихся в стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменной нитроцементации

Вид обработки	Фаза	Тип кристаллической решетки	Параметр кристаллической решетки		
			a, нм	b, нм	c, нм
до обработки	γ -Fe	кубическая	0,2940		
электролитно-плазменная нитроцементация при 850 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2802		
	α -Fe	кубическая	0,2821		
	Fe ₃ C	орторомбическая	0,4781	0,6642	0,4586
	Fe ₃ N	гексагональная	0,4697		0,4377
	Fe ₃ O ₄	кубическая	0,8320		
электролитно-плазменная нитроцементация при 800 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2842		
	α -Fe	кубическая	0,2850		
	Fe ₃ C	орторомбическая	0,4797	0,6753	0,4598
	Fe ₃ N	гексагональная	0,4698		0,4377
	Fe ₃ O ₄	кубическая	0,8332		
электролитно-плазменная нитроцементация при 750 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2832		
	α -Fe	кубическая	0,2844		
	Fe ₃ C	орторомбическая	0,4799	0,6763	0,4583
	Fe ₂ N	гексагональная	0,2773		0,4430
	Fe ₃ N	гексагональная	0,4711		0,4401
	Fe ₃ O ₄	кубическая	0,8315		

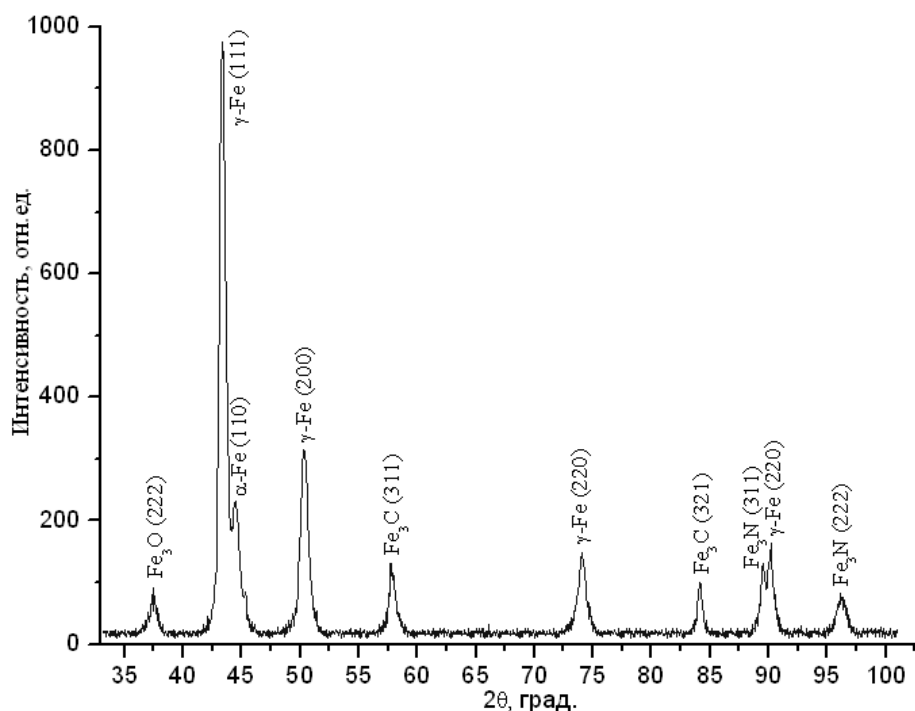


Рисунок 4.8 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации в водном растворе, содержащем 15 % карбамида (NH_2CONH_2), 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 850 °C в течение 7 минут

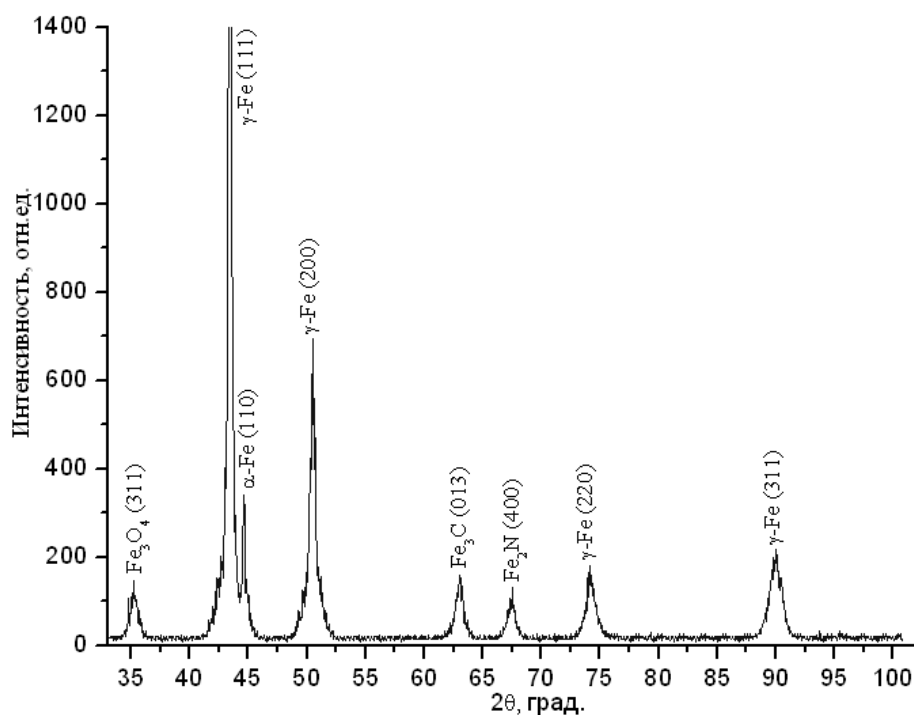


Рисунок 4.9 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации в водном растворе, содержащем 15 % карбамида (NH_2CONH_2), 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 800 °C в течение 7 минут

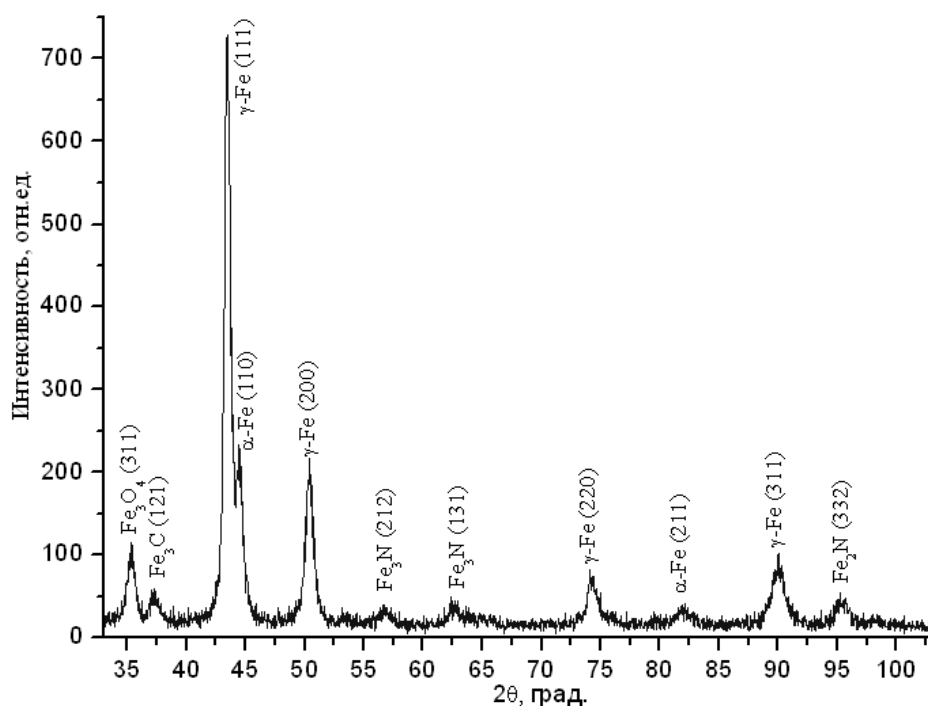


Рисунок 4.10 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации в водном растворе, содержащем 15 % карбамида (NH_2CONH_2), 10 % глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 750 °C в течение 7 минут

Аналогичные данные были получены в работе [155], где было показано, что упрочненный слой стали 25X2M1Ф после карбонитрации состоит из 3-х зон – зоны ϵ -фазы (Fe_3N) имеющей гексагональную решетку, толщиной 11 мкм, зоны γ' -фазы (Fe_4N) толщиной до 2 мкм и зоны α -твердого раствора внедрения азота и углерода в железе, с включением дисперсных частиц, значительной протяженности.

4.2.3 Изменение структурно-фазового состояния стали 12X18H10T при электролитно-плазменном азотировании

Атомарный азот диффундирует в α -фазу материала подложки, насыщая ее до предела растворимости. При дальнейшем насыщении на поверхности металла образуются фазы со структурой ϵ -нитрида. Последние являются фазами переменного состава. Они способны растворять также и некоторое количество углерода и могут рассматриваться как карбонитридные фазы типа Fe_{2-3}N , имеющие структуру нитридов. Зона диффузионного слоя состоит из α -фазы с вкраплениями высокодисперсных нитридов [11,73,81].

При исследовании азотированного слоя, полученного на образцах стали 12X18H10T методом ЭПО с температурой нагрева образца до 700 °C, выяснилось, что основой этого слоя является нитридная гексагональная фаза (Fe_{2-3}N) с большим содержанием внедренных атомов азота [126,133,153]. При увеличении температуры образца при ЭПО до 750 °C основной фазой, по-

прежнему, является фаза $Fe_{2-3}N$, а также появляется орторомбическая фаза CrN и кубическая α -Fe (рисунки 4.11-4.13).

Кристаллогеометрические характеристики фаз, образующихся в поверхностном слое образцов стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Характеристика фаз, формирующихся в стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования

Вид обработки	Фаза	Тип кристаллической решетки	Параметр кристаллической решетки		
			a, нм	b, нм	c, нм
до обработки	γ -Fe	кубическая	0,2940		
электролитно-плазменное азотирование при 750 °С в течение 7 минут	γ -Fe	Кубическая	0,2886		
	α -Fe	кубическая	0,2874		
	Fe_3N	гексагональная	0,5502		0,4964
	Fe_2N	гексагональная	0,3427		0,4853
	CrN	орторомбическая	0,2970	0,4122	0,2880
электролитно-плазменное азотирование при 800 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2875		
	α -Fe	кубическая	0,2901		
	Fe_3N	гексагональная	0,5517		0,4972
	Fe_2N	гексагональная	0,3419		0,4858
	Fe_3O_4	кубическая	0,8417		
электролитно-плазменное азотирование при 700 °С в течение 7 минут	γ -Fe	кубическая	0,2893		
	α -Fe	кубическая	0,2871		
	Fe_3N	гексагональная	0,5533		0,4985
	Fe_3O_4	кубическая	0,8405		

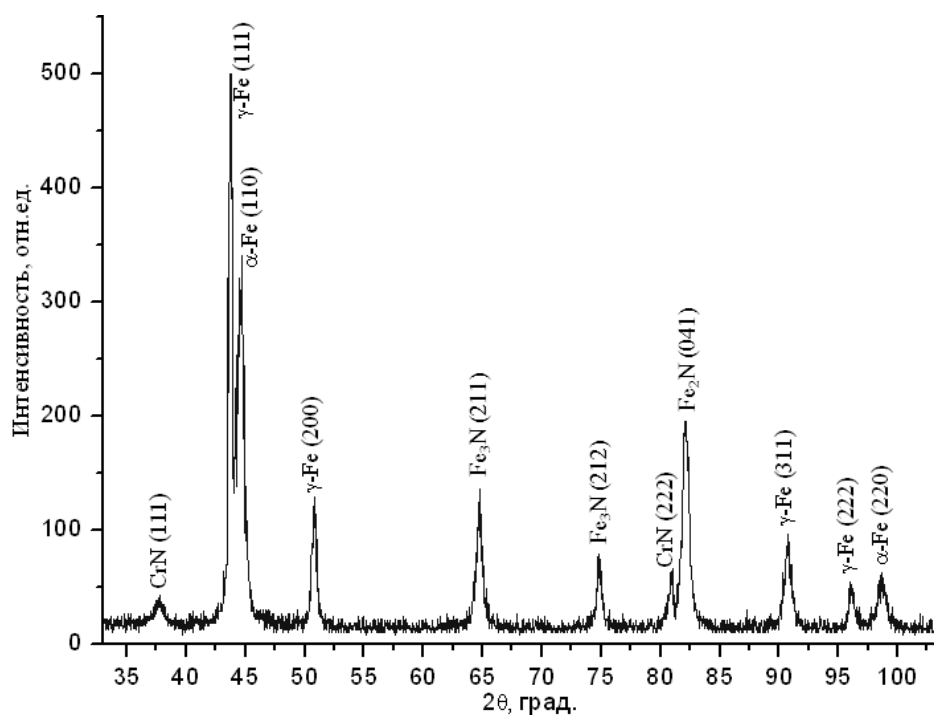


Рисунок 4.11 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменного азотирования в водном растворе, содержащем 20 % карбамида (NH_2CONH_2), и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 750 °С в течение 7 минут

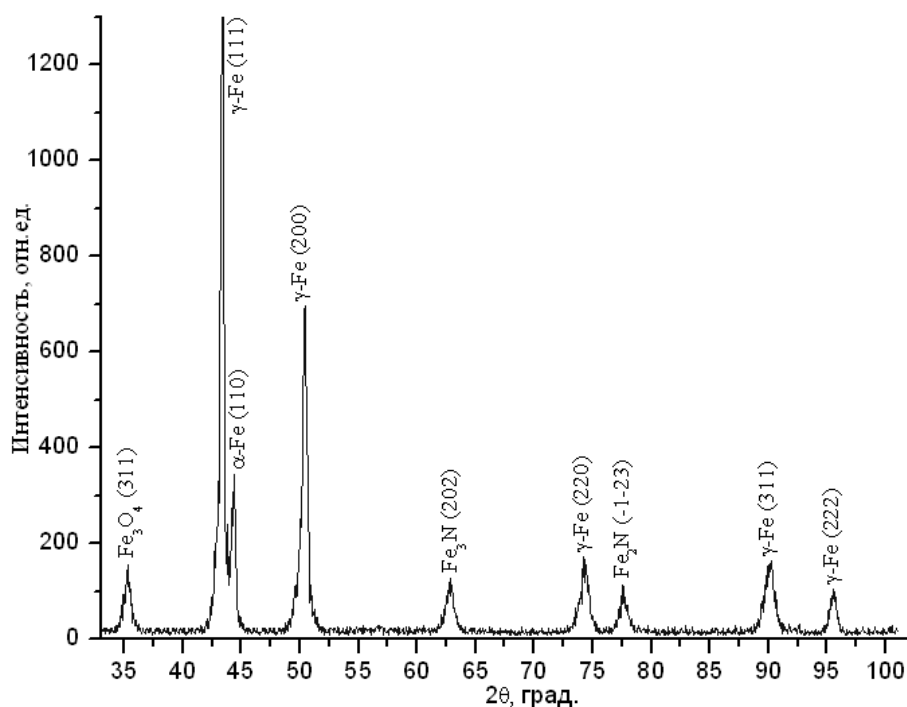


Рисунок 4.12 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменного азотирования в водном растворе, содержащем 20 % карбамида (NH_2CONH_2) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 800 °С в течение 7 минут

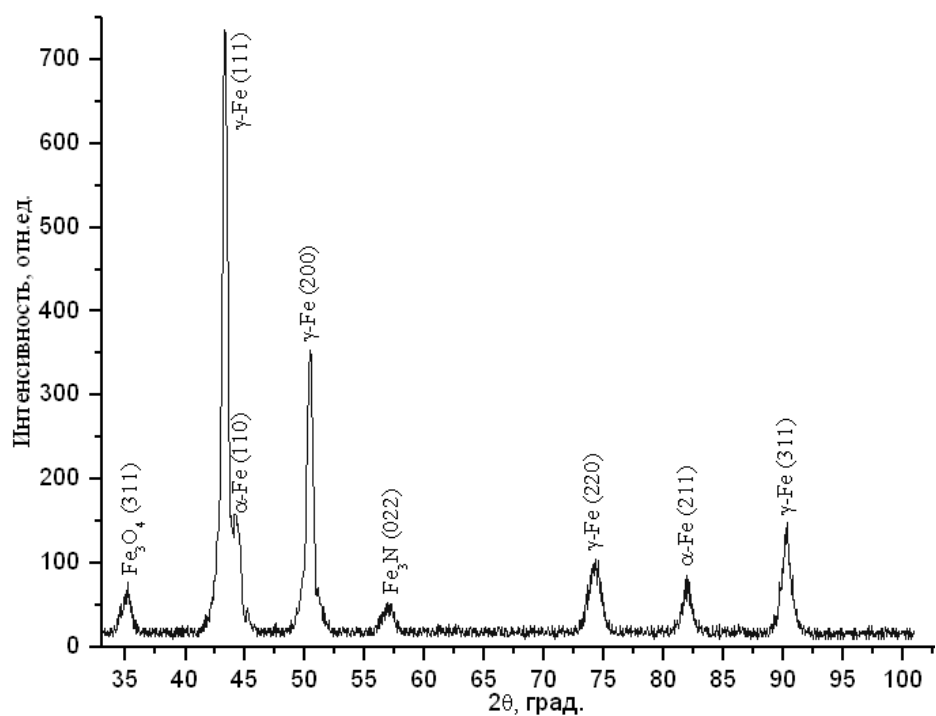


Рисунок 4.13 – Рентгеновская дифрактограмма стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования в водном растворе, содержащем 20 % карбамида (NH_2CONH_2) и 10 % карбоната натрия (Na_2CO_3), при температуре 700 °С в течение 7 минут

В работе [156] было показано, что образующийся при азотировании поверхностный слой толщиной до ~0,5 мм представляет собой многофазную область, состоящую из твердого раствора азота в железе, его нитридов и нитридов легирующих элементов, имеет высокую прочность, не изменяющуюся при нагреве до 400-500 °С, высокую износостойкость, низкую склонность к задирам и высокое сопротивление коррозии. Уровень прочности стали при этом является управляемой величиной, зависящей от температуры и продолжительности азотирования, позволяющих фиксировать в диффузионном слое различные стадии процесса выделения дисперсных нитридов (карбонитридов) [81].

В литературе [157,158] кристаллическая структура поверхностных слоев имплантированной азотом при температурах 600–670 К аустенитной стали типа AISI 304 обычно описывается как кубическая гранецентрированная (ГЦК), с высокой концентрацией двойников и дефектов упаковки, генерируемых внутренними макронапряжениями, присутствующими в азотированных слоях.

Одним из интересных аспектов дифракционных картин, полученных в работе [158] является изменение ширины дифракционной линии (200) относительно угла 2θ . Это поведение может быть объяснено искажением решетки, обусловленной большим количеством атомов азота в междоузлиях и/или кристаллографической ориентацией этой фазы. В соответствии с работами по электролитно-плазменному азотированию [160-163], в слое ϵ -фазы,

образованном при ЭПО присутствуют небольшие выделения нитридов/карбидов хрома.

4.3 Изменение микроструктуры поверхностных слоев стали 12X18H10T в результате электролитно-плазменной обработки с последующей закалкой

Результаты металлографических исследований свидетельствуют о том, что в исходном состоянии сталь 12X18H10T имеет неоднородную крупно-разнозернистую структуру аустенита, в которой присутствуют частицы карбида титана TiC (рисунок 4.14). На некоторых участках наблюдается так называемая “островная” структура – область более мелких зерен окружают крупные зерна аустенита, также наблюдается двойники. Вследствие образования такой крупнозернистой структуры снижаются прочностные свойства, термоусталость, ударная вязкость, твердость, износостойкость, повышается склонность к хрупкому разрушению [164].

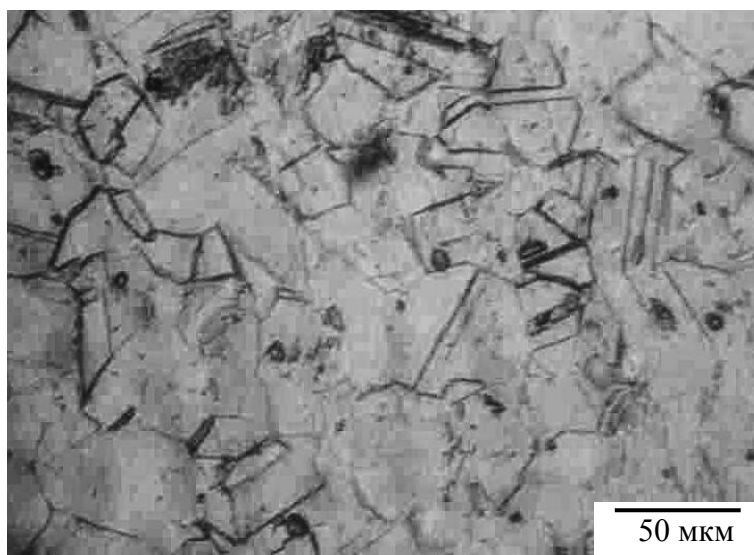


Рисунок 4.14- Микроструктура поверхности стали 12X18H10T до обработки

Крупные зерна являются причиной появления выпуклостей и вздутий на поверхности тепловыделяющего элемента. После электролитно-плазменной цементации при температуре 950 °С течение 7 минут границы зерен обогащены карбидами железа (рисунок 4.15) [122,129]. Известно, что образование карбидов по границам зерен аустенита оказывает непосредственное влияние на механические свойства стали. Микроструктура модифицированной поверхности образцов представляет собой мелкозернистую структуру с дисперсными включениями нерастворимых карбидов. Модифицирование поверхности стали способствует измельчению зерен матрицы.

Поверхность образца после электролитно-плазменной нитроцементации при температуре 850 °С в течение 7 минут представлена на рисунке 4.16 [141, 153,165]. Видно, что после обработки на границах зерен образовались карбонитриды железа. Известно, что образование карбонитридов по границам зерен аустенита оказывает непосредственное влияние на механические свойства стали.

На рисунке 4.17 представлена микроструктура после электролитно-плазменного азотирования при температуре 750 °С в течение 7 мин, где видны частицы нитридов [141,153,165].

Микроструктура модифицированной поверхности после цементации, нитроцементации и азотирования представляет собой смесь структуры мартенсита и остаточного аустенита.

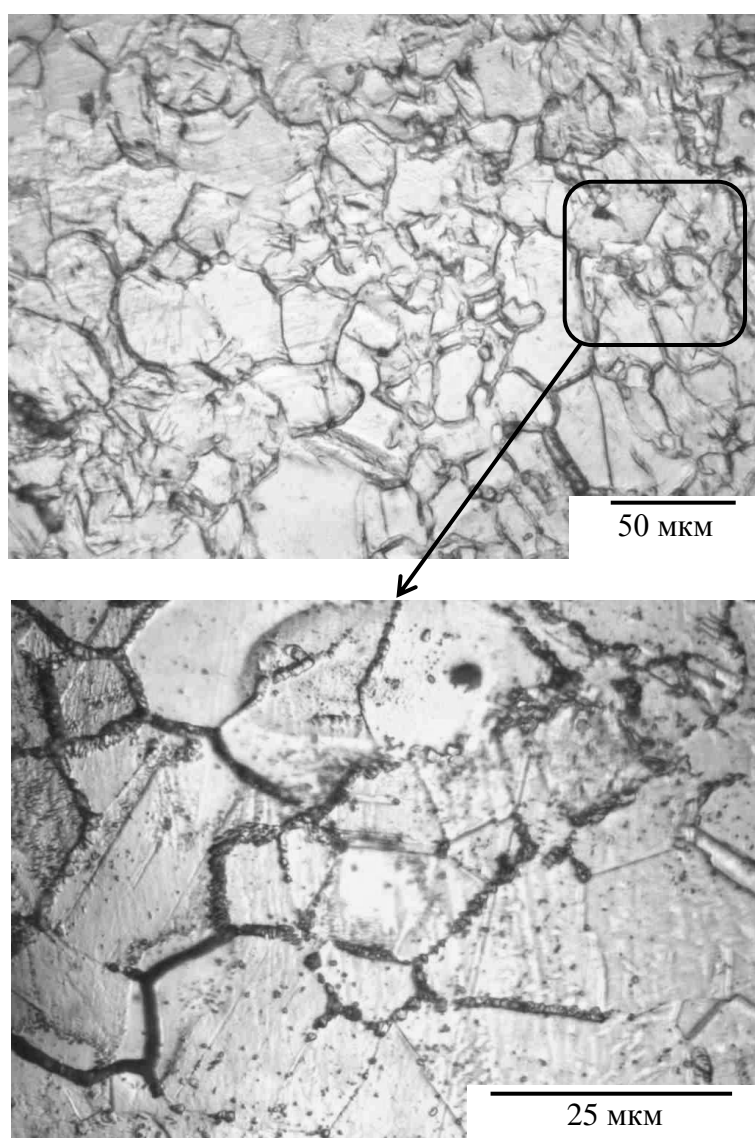


Рисунок 4.15 – Микроструктура поверхности стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации при температуре 950 °С в течение 7 мин

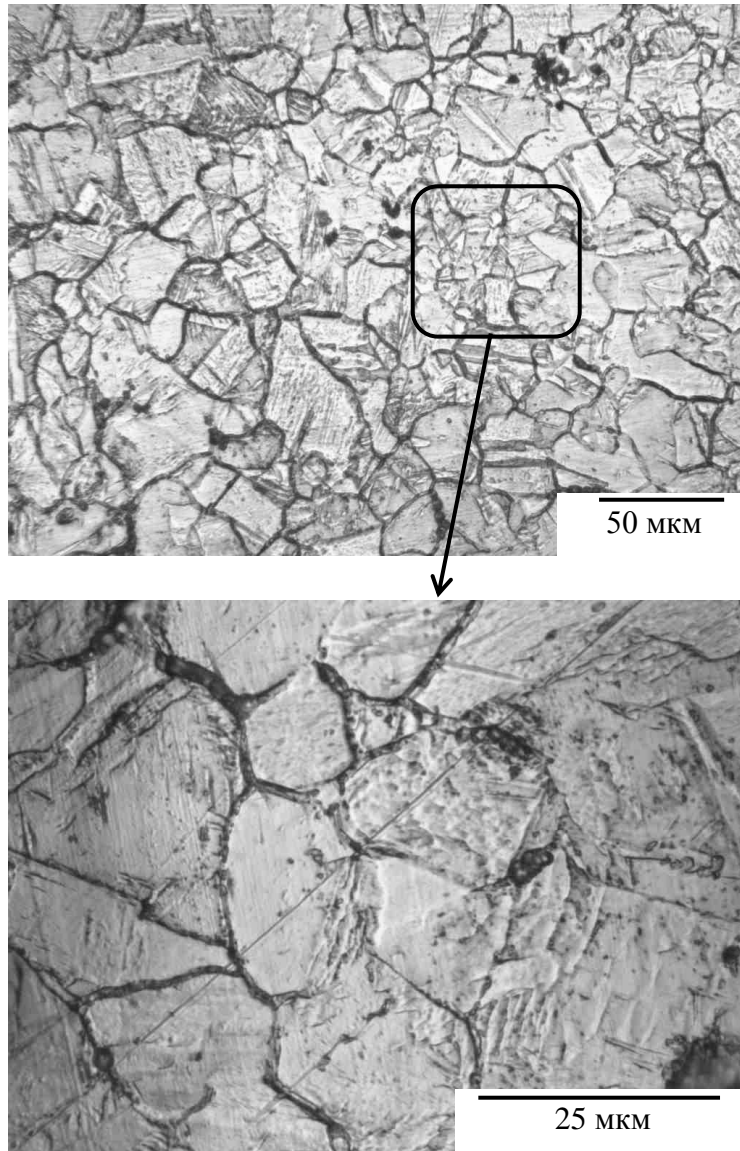


Рисунок 4.16 – Микроструктура поверхности стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменной нитроцементации при температуре 850 °С в течение 7 мин

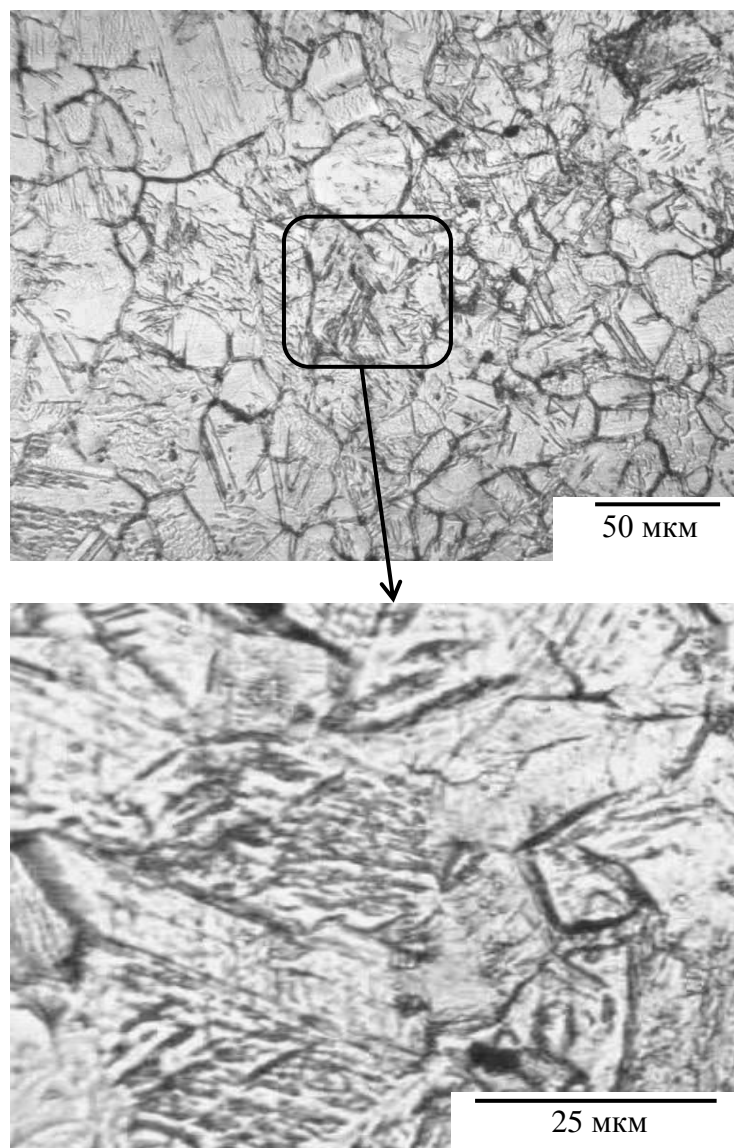


Рисунок 4.17 – Микроструктура поверхности стали 12X18H10T после электролитно-плазменного азотирования при температуре 750 °С в течение 7 мин

Исследование микроструктуры модифицированного слоя нержавеющей стали 12X18H10T методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что для основного металла характерна невысокая плотность дислокаций. Это свидетельствует о равновесности исходного структурного состояния металла, обусловленного предшествующей высокотемпературной обработкой. Во внутренних объемах зерен наблюдаются дисперсные фазовые выделения частиц упрочняющих фаз – карбидов и нитридов.

Отметим также, что в аустенитной стали твердость поверхностного нитридного слоя (14 ГПа) почти в 2 раза превышает твердость сплава 40Х. Что в соответствии с [81] дает нам возможность предположить наличие в нержавеющей стали дисперсных частиц нитридов хрома и титана. В частности, в [166] указывается, что в аналогичных по составу сталях выделение

специальных карбидов и нитридов происходит при $t = 500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$, так что диффузионная подвижность атомов Cr и Ti достаточна для образования нитридов этих элементов. Действительно, результаты электронно-микроскопического исследования на различной глубине от поверхности образцов подтверждают высказанное предположение.

При ЭПО поверхности нержавеющей стали достигается идеальная депассивация поверхности, образуются карбиды, нитриды [153], и происходят сложные физико-химические процессы в поверхностном модифицированном слое, приводящие к изменению тонкой структуры металла. При упругом соударении ионов углерода и азота с атомами кристаллической решетки в тонком поверхностном слое металла возрастает плотность дефектов. Возникновение дефектов типа дислокаций было экспериментально обнаружено при исследовании фольги нержавеющей стали 12X18H10T методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунки 4.18- 4.22).

Повышение плотности дислокаций увеличивает проводящую способность диффузионной зоны, приводя к росту доли объемной диффузии [114,176]. При ЭПО диффузия углерода и азота на начальных этапах развивается по границам зерен. Карбидные фазы, располагающиеся преимущественно по границам зерен, при диффузии углерода и азота увеличиваются в объеме и блокируют граничную диффузию, что сопровождается уменьшением скорости образования диффузионного слоя. Методом микроструктурного анализа это выявляется в виде карбидных и нитридных полос вдоль бывших границ аустенитных зерен, расположенных параллельно поверхности. При ЭПО роль граничной диффузии уменьшается. На начальных стадиях процесса значительная часть углерода и азота диффундирует не по границам, а по объему зерен, главным образом по дислокационным каналам. При этом не наблюдается укрупнения пограничных карбидов и значительно подавляется образование карбонитридной сетки по границам первичных аустенитных зерен.

В исходном состоянии сталь 12X18H10T представляет собой поликристаллический агрегат, состоящий из γ -фазы. Внутри зерен наблюдается дислокационная субструктура, также наблюдаются карбиды типа TiC (рисунок 4.18 а, б). Кроме того, присутствуют микродвойники. Как известно [114], появление микродвойников связано с более низкой энергией дефекта упаковки. Наблюдаемая плотность дислокации равномерно распределена по всей поверхности. Структура в поверхностном модифицированном слое стали 12X18H10T, при ЭПО кардинально изменяется. Резко увеличивается плотность дислокаций, достигая величины $\sim 2,8 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ для образцов, прошедших электролитно-плазменную цементацию; $\sim 3,1 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ для образцов, прошедших электролитно-плазменную нитроцементацию; $\sim 2,6 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ для образцов, прошедших электролитно-плазменное азотирование, при исходной плотности дислокаций $\sim 3,3 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$. Во внутренних объемах зерен формируется субструктура различного типа.

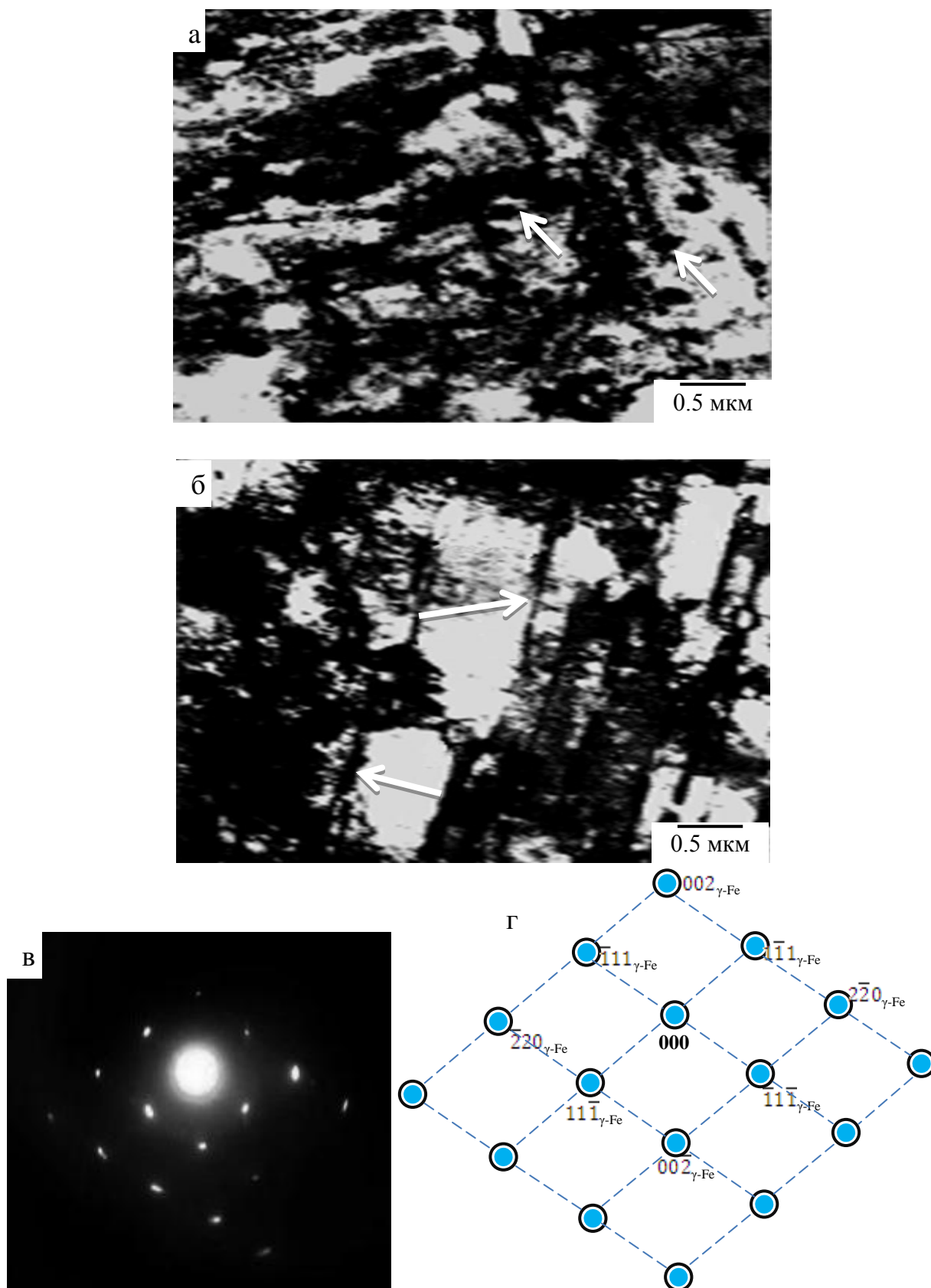


Рисунок 4.18 – Микроструктура стали 12X18H10T в исходном состоянии: светлополюсные изображения (а, б), соответствующая картина микродифракции и её расшифровка (в, г)

Субграницы «рыхлые», некомпенсированные, что свидетельствует о неравновесном состоянии модифицированного слоя. Последнее подтверждается и сложным видом микродифракционных отражений от исследуемых структур, на которых проявляются радиальные и азимутальные размытия основных рефлексов. Наряду с повышением плотности объемно распределенных дислокаций и измельчения субструктуры в поверхностном слое наблюдаются активное множественное скольжение дислокаций, а также интенсивное двойникование.

Электронно-микроскопический микродифракционный анализ поверхностного слоя образцов стали после электролитно-плазменной цементации показал многофазную составляющую стали, представленную α - и γ -фазами на основе железа, а также карбидом железа (цементит). Основной является γ -фаза, имеющая следующие морфологические разновидности. Во-первых, кристаллы мартенсита пакетной и пластинчатой морфологии, сформировавшиеся в результате закалки стали. По границам кристаллов мартенсита выявляются тонкие прослойки аустенитной составляющей.

Из анализа многочисленных литературных источников следует, что закалка нелегированных и малолегированных углеродистых сталей приводит к формированию двух морфологически различных типов мартенсита – пакетного и пластинчатого [167,168]. Под пакетным мартенситом понимается структурная организация некоторого количества кристаллов, расположенных параллельно друг другу и сгруппированных в пакеты. Под пластинчатым мартенситом понимают отдельно расположенные (не объединяющиеся в пакеты) кристаллы мартенсита, формирующие «молнии», «зигзаги», «тупоугольные пары», «сростки» и «фермы».

Следует отметить, что термины «пакетный мартенсит» и «пластинчатый мартенсит» не являются общепризнанными. В многочисленной литературе, посвященной данному вопросу, встречается целый ряд терминов. Так мартенсит, имеющий морфологию пакета, называют еще и речным, массивным, низколегированным, высокотемпературным, дислокационным, бездвойниковым, ненаправленным; мартенсит пластинчатой морфологии называют также игольчатым, высоколегированным, низкотемпературным, двойниковым, многонаправленным, линзообразным. В настоящей работе мы, для определения морфологии мартенсита, будем придерживаться терминов – «пакетный (речной)» мартенсит и «пластинчатый» мартенсит. Исследования показывают, что относительное содержание пакетного и пластинчатого мартенсита определяется в основном концентрацией углерода в материале [167,168].

Электронно-микроскопические исследования [169,171] показали, что ε -мартенсит имеет вид плоских пластин правильной геометрической формы с четкими границами. Пластины располагаются параллельно друг другу в определенном направлении, ε -мартенсит образуется на плоскостях (111) аустенита вследствие того, что эти плотноупакованные плоскости и плоскость

(0001) ϵ -мартенсита параллельны между собой, а плотноупакованные направления $\langle 110 \rangle_\gamma$ и $\langle 1120 \rangle_\epsilon$ в этих плоскостях совпадают [163].

В работах [172,173] установлено, что размеры пакетов и кристаллов пакетного мартенсита увеличиваются с ростом зерна исходного аустенита. Кроме этого, величина зерна аустенита оказывает сильное влияние на однородность структуры пакета: с ростом размера зерна заметно возрастает разброс по ширине кристаллов в пакете.

В пакетном и пластинчатом мартенсите уже в процессе закалки образуются частицы цементита Fe_3C (так называемый мартенсит самоотпуска). При этом, как показано в работе [174], размеры частиц цементита в пластинах больше, чем в кристаллах пакетного мартенсита.

При исследовании образцов из стали 12X18H10T, прошедших электролитно-плазменную цементацию, приготовленных методом фольг, были выявлены частицы карбидной фазы (рисунки 4.19, 4.20) [175]. Карбиды располагаются вдоль границ зерен и пакетов мартенсита. Карбиды глобулярного вида располагаются в стыках зерен и пакетов. Карбиды, расположенные внутри зерен мартенсита имеют пластинчатую форму. На картинах микродифракций появляются дифракционные кольца, свидетельствующие о модификации поверхности. Фазовый анализ, проведенный нами, показал, что карбидная фаза, независимо от расположения в структуре стали, имеет химический состав Fe_3C (цементит) (рисунок 4.19 а, б). Морфологический тип карбидной фазы напоминает аустенитную составляющую. Этот факт позволил нам предположить, что этот цементит образуется в результате растворения аустенита по границам зерен в модифицированном слое в процессе последующей закалки в электролите от температуры начала мартенситного превращения до комнатной.

Закалка в данном электролите не приводит к полному мартенситному превращению. В структуре наблюдается аустенитная составляющая (рисунок 4.20). Таким образом, сталь 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации с последующей закалкой представляет собой поликристаллический агрегат, находящийся в неравновесном состоянии и характеризующийся следующими особенностями: высокой концентрацией атомов углерода в твердом растворе на основе γ - и α -железа, большой плотностью дислокаций, присутствием частиц карбидной фазы и прослоек аустенитного составляющего.

Электролитно-плазменная цементация сопровождается фрагментацией полосовой субструктуры и образованием субзеренной структуры. В объеме фрагментов и субзерен наблюдается сетчатая дислокационная субструктура. По границам субзерен обнаруживаются частицы карбида железа Fe_3C (рисунок 4.20).

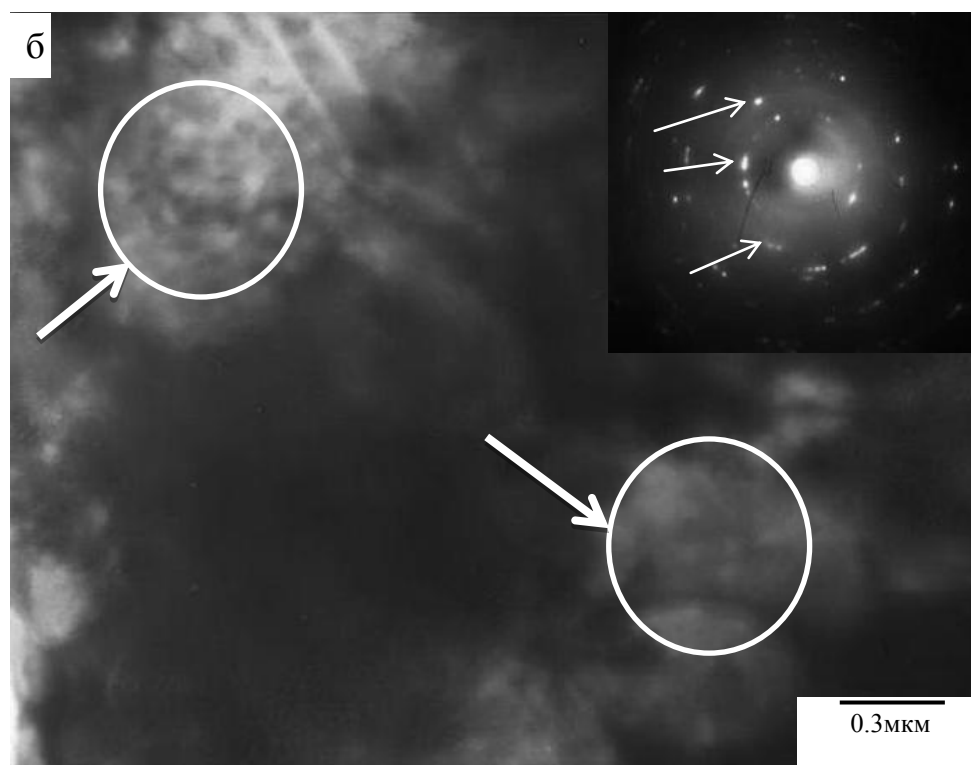
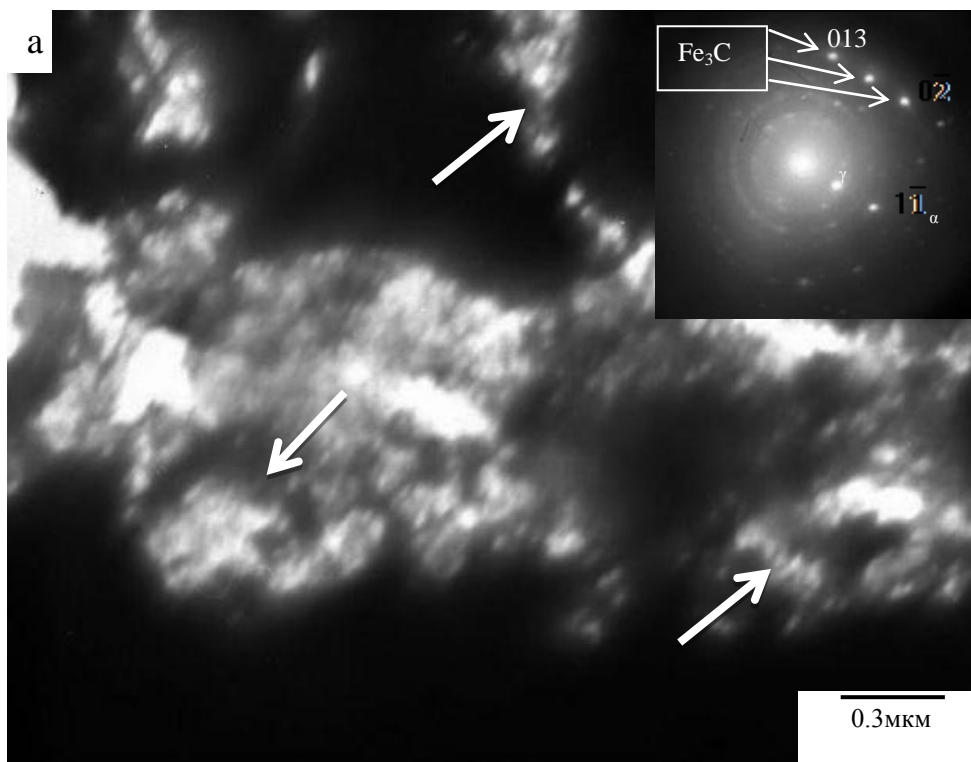


Рисунок 4.19 – Микроструктура, формирующаяся на поверхности стали 12X18H10T при электролитно-плазменной цементации при 950 °С в течение 7 минут (окружностями обведены частиц Fe_3C расположенные по границам зерен аустенита): а,б – светлопольные изображения и их микроэлектроннограмма (стрелками указаны рефлексы $[211] \text{Fe}_3\text{C}$)

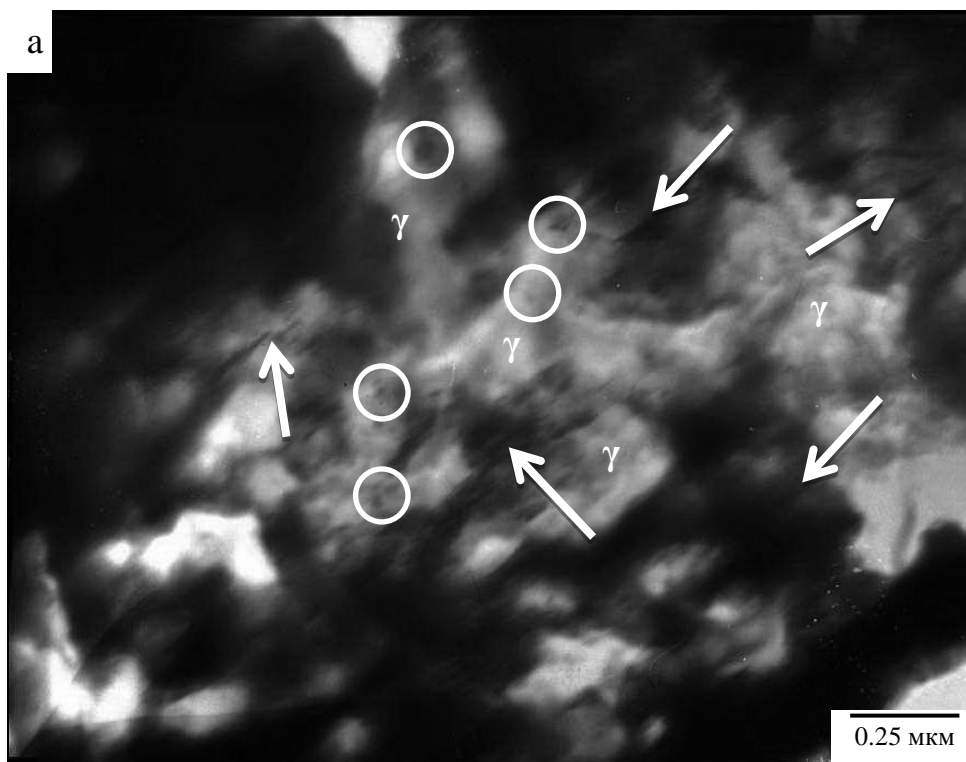


Рисунок 4.20 – Микроструктура, формирующаяся на поверхности стали 12X18N10T при электролитно-плазменной цементации при 950 °С в течение 7 минут (стрелками указан пластинчатый мартенсит, окружность обведен карбид Fe_3C)

Исследование образцов из стали 12X18N10T, приготовленных методом фольг, прошедших электролитно-плазменную нитроцементацию, показали большое количество выделений разной дисперсности и формы [175].

Как правило, ЭПО стали сопровождается формированием частиц игольчатого цементита, расположенных в кристаллах мартенсита [172].

Известно, [114,176] что появление тяжей вызывается присутствием тонкодисперсных выделений, когерентных с матрицей. Наиболее отчетливо тяжи выявляются, если плоскость фольги совпадает с плоскостями (100), (120), (111). С повышением азота в слое происходит увеличение его содержания и в выделяющихся избыточных фазах, и в твердом растворе. При повышении содержания в слое углерода количество азота уменьшается в обеих фазах. На количество азота в фазах влияет содержание углерода в нитроцементированном слое. Содержание азота увеличивается при уменьшении содержания углерода в слое.

В результате периодического нарушения равновесия происходит изменение потоков атомов из атмосферы в аустенит, изменяется их скорость в диффузионном слое, увеличивается концентрация азота, растет растворимость азота в аустените. Это приводит к увеличению градиента концентрации азота по толщине диффузионного слоя и способствует изменению взаимодействия между азотом и углеродом, диффундирующими в аустенит одновременно.

Взаимодействие потоков сопровождается изменением взаимодействия между диффундирующими атомами и элементами, находящимися в аустените, и приводит к повышению плотности дефектов кристаллического строения и к выделению в аустените избыточных фаз. В результате этих процессов аустенит переходит в неравновесное состояние.

В условиях нитроцементации в аустенитной области имеет место повышенная растворимость элементов внедрения нитридной фазы, как в ее объеме, так и особенно по границам зерен. Как показали проведенные исследования (рисунки 4.21, 4.22), общая объемная доля α -фазы на поверхности нитроцементованной стали составляет величину равную 85 %, объем аустенитных зерен составляет 10 %, остальное – карбиды и карбонитриды. Из величины объемной доли карбидов и карбонитридов одна треть находится в виде легированного цементита на границах зерен, остальное – в виде частиц карбонитрида $M_{23}(C,N)_6$ крупных размеров в стыках зерен и на их границах, а более мелких частиц $M_{23}(C,N)_6$ – в объеме зерен. Это означает, что в ходе нитроцементации границы зерен активно работают как места развития потоков углерода и азота; от границ зерен происходит диффузия вглубь материала. Одновременно происходит фронтальная диффузия вглубь материала по субграницам (границам мартенситных реек, пластин, пакетов), дислокационным трубкам и, наконец, по объему кристаллической решетки. Диффузия углерода и азота, прежде всего, протекает по границе аустенитного зерна. Это происходит вследствие того, что энергия активации по границам зерен примерно в 2 раза меньше, чем в теле зерна. Границы аустенитных зерен, которые образуются после нитроцементации, практически не оказывают влияния на процесс нитроцементации.

В модифицированном слое стали 12X18H10T при электролитно-плазменной нитроцементации углерод в основном сосредоточен в цементите и карбонитриде $M_{23}(C,N)_6$, а также в α -фазе, а азот сосредоточен в нитриде $Fe_{2-3}N$, α -матрице и в карбонитриде.

Исследуемая сталь является дисперсионно-упрочняющимся материалом. Упрочняющими фазами являются: в закаленном состоянии – выделения цементита, образовавшиеся в результате «самоотпуска» при закалке стали, при отпуске – выделения цементита и специальных карбидов типа M_2C , M_6C , $M_{23}C_6$ [172,177,178]. Этот факт подтверждает предположение о механизме образования прослоек цементита «самоотпуска», т.к. температура растворимости в аустените частиц специальных карбидов типа $M_{23}C_6$, образующихся в стали в пределах 1000-1050 °С и более, а температурный интервал 850-950 °С является наиболее предпочтительным для выделения и роста частиц данной фазы [176].

На рисунке 4.23 видно, что образовавшиеся после электролитно-плазменной нитроцементации частицы карбонитрида $M_{23}(C,N)_6$ располагаются не только по границам зёрен, но и внутри мартенситных пластин, часто со строчечным расположением внутри кристаллов мартенсита. Средняя скалярная

плотность дислокаций распределена неравномерно: встречаются места с большой скалярной плотностью дислокаций и места, совершенно свободные от дислокаций. Средняя скалярная плотность дислокаций в модифицированной поверхности в стали 12X18H10T после электролитно-плазменной нитроцементации составляет $3,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

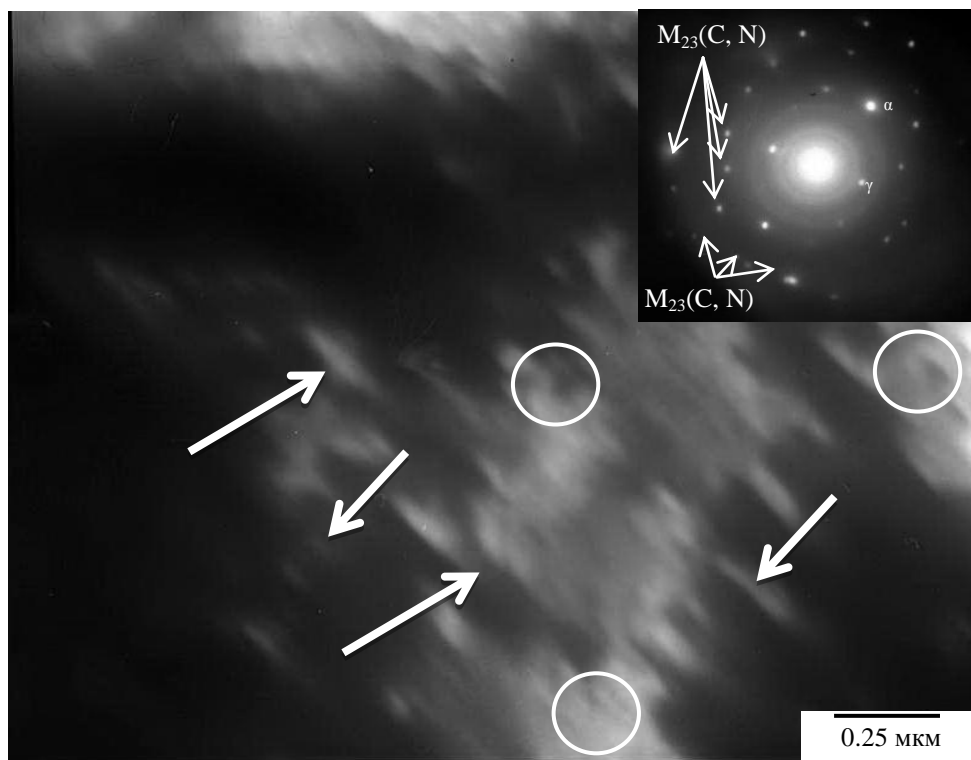


Рисунок 4.21 – Микроструктура стали 12X18H10T, формирующаяся на поверхности при электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 7 минут: светлопольное изображение, где стрелками указаны частицы пластинчатого мартенсита, окружность обведены частицы карбонитридов

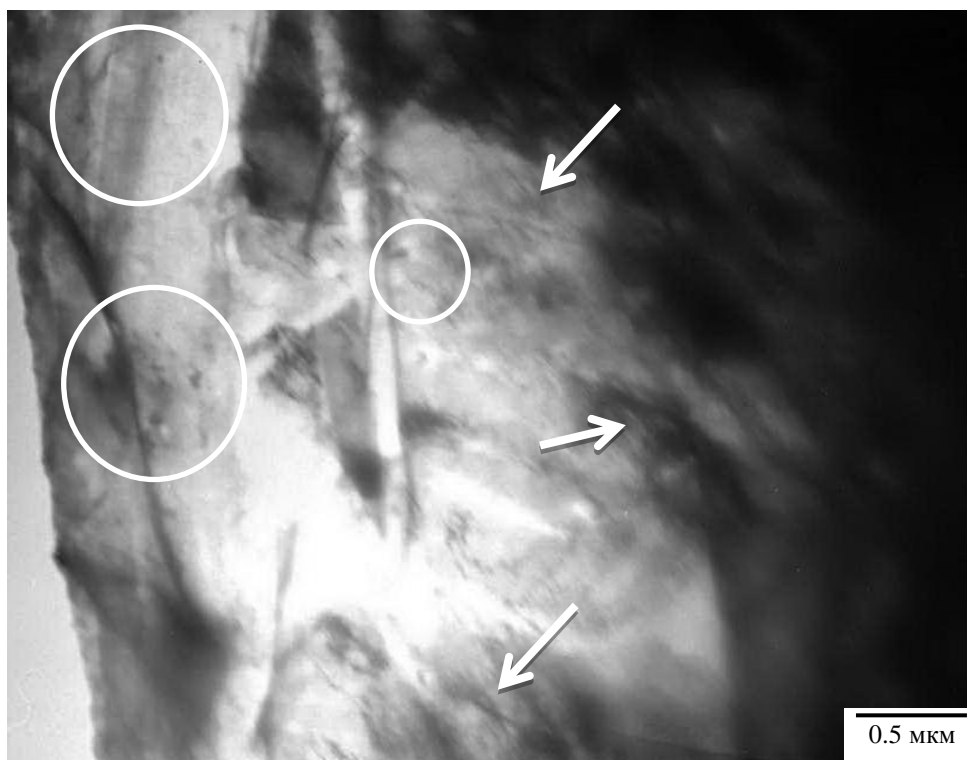


Рисунок 4.22 – Микроструктура стали 12Х18Н10Т, формирующаяся на поверхности при электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 7 минут: светлпольное изображение, где стрелками указан пластинчатый мартенсит, окружностью обведены частицы карбонитрида

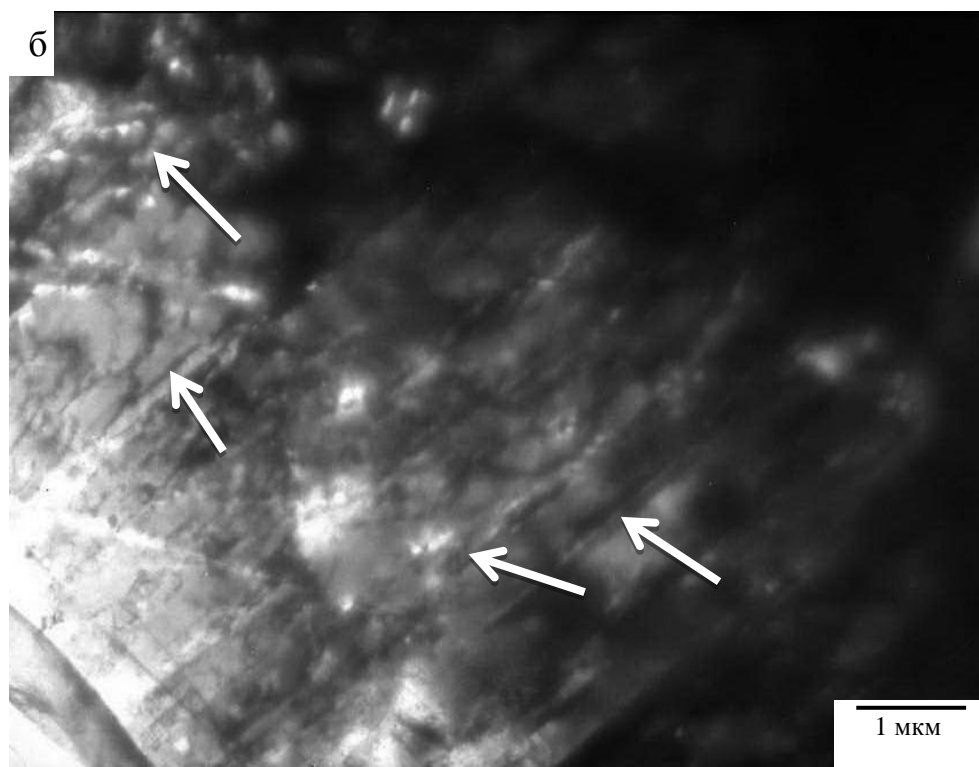
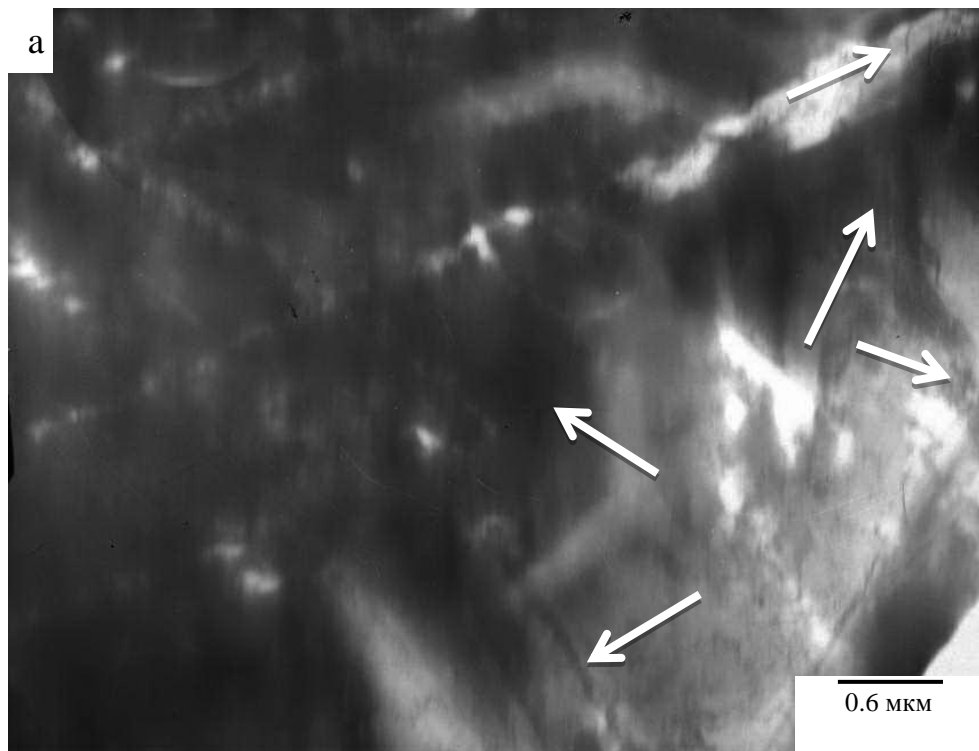


Рисунок 4.23 – Микроструктура стали 12X18N10T, формирующаяся на поверхности при электролитно-плазменной нитроцементации при 850 °С в течение 7 минут: светлопольное изображение, где стрелками указаны дислокации (а), светлопольное изображение, где стрелками указана область пластинчатого мартенсита (б)

Исследование структурно-фазового состояния образца стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменного азотирования свидетельствуют о том, что в поверхностном модифицированном слое преимущественно содержатся фазы ϵ -Fe₂₋₃N, и CrN, средний размер частиц этой фазы равен 40 нм (рисунок 4.24).

На глубине около 300 мкм от поверхности наряду с указанными выше частицами обнаружены частицы вторичных фаз (рисунок 4.24). Анализ картин дифракции (рисунок 4.24) показал, что эта фаза представляет собой нитрид хрома CrN. На микродифракционной картинке мы видим, что в матрице выделяются частицы фазы ϵ -Fe₂₋₃N и находящаяся с ней в закономерном ориентационном соотношении CrN-фаза.

По-видимому, смесь фаз ϵ -Fe₂₋₃N и α -Fe, формируется вследствие распада пересыщенного твердого раствора (Fe-N) в процессе увеличения времени азотирования.

При электролитно-плазменном азотировании сохраняется морфология аустенитной фазы и незначительно снижается скалярная плотность дислокаций. В местах стыка границ зерен, реже вдоль границ, обнаруживаются субмикронных размеров области различных форм. Внутри этих областей наблюдаются отдельно расположенные единичные дислокации. В отдельных случаях вдоль границ зерен обнаруживаются частицы вторичных фаз. Микродифракционный анализ показывает, что данные области имеют ОЦК (или ГЦК) кристаллические решетки на основе α - (или γ) – железа, и по всей видимости, являются субзернами рекристаллизованной стали. Также наблюдается игольчатый мартенсит, в котором расположены микроразмерные частицы (рисунок 4.25). Микродифракционный анализ показывает, что они принадлежат к α -фазе и нитридам (рисунок 4.26) [175].

Следует отметить, что в объеме бывших колоний аустенита, претерпевших полиморфное превращение с образованием кристаллов мартенсита, изгибные экстинкционные контуры практически не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что релаксация полей напряжений, формирующихся в стали в условиях электронно-лучевой обработки, осуществляется на уровне морфологии кристаллов мартенсита путем взаимной аккомодации полей напряжений, формирующихся при образовании кристаллов мартенсита и группировании их в пакеты. В объеме кристаллов мартенсита формируется сетчатая дислокационная субструктура, скалярная плотность дислокаций в которой составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [175].

Подобная дислокационная субструктура, как уже отмечалось, характерна для кристаллов мартенсита закаленной стали. Вдоль границ кристаллитов зеренного типа довольно часто обнаруживаются пластины α -фазы, которые являются, очевидно, кристаллами пластинчатого мартенсита (рисунки 4.25, 4.26).

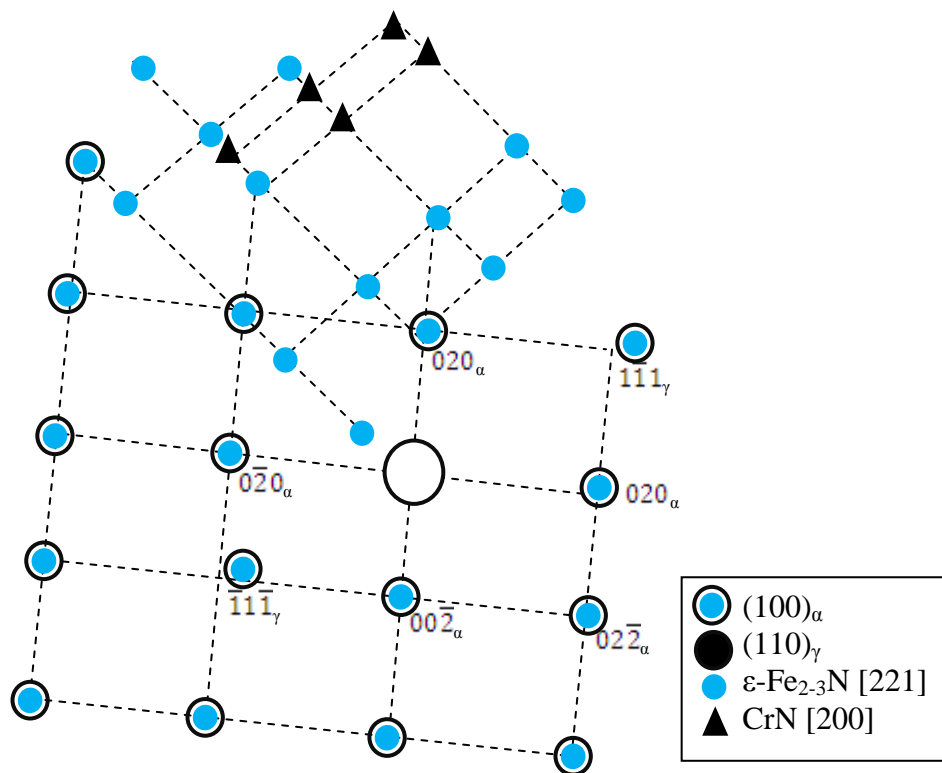
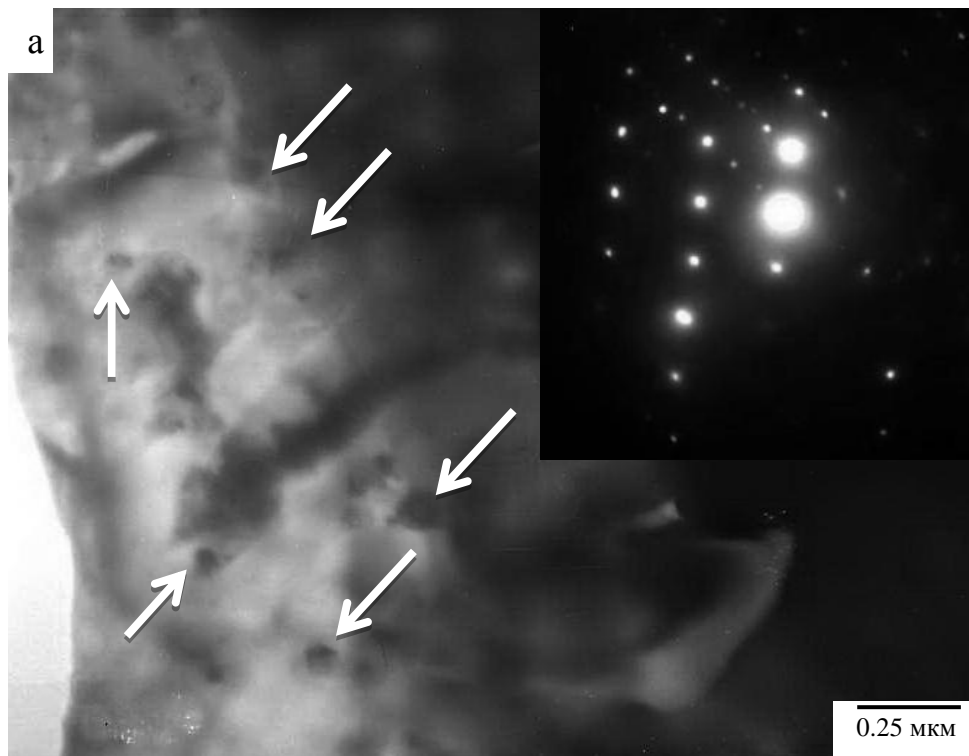


Рисунок 4.24 – Микроструктура стали 12X18N10Т, формирующаяся на поверхности при электролитно-плазменном азотировании при 750 °С в течение 7 минут: а – светлопольное изображение, где стрелками указаны частицы нитридной ϵ -фазы, и микроэлектроннограмма, б – расшифровка микроэлектроннограммы

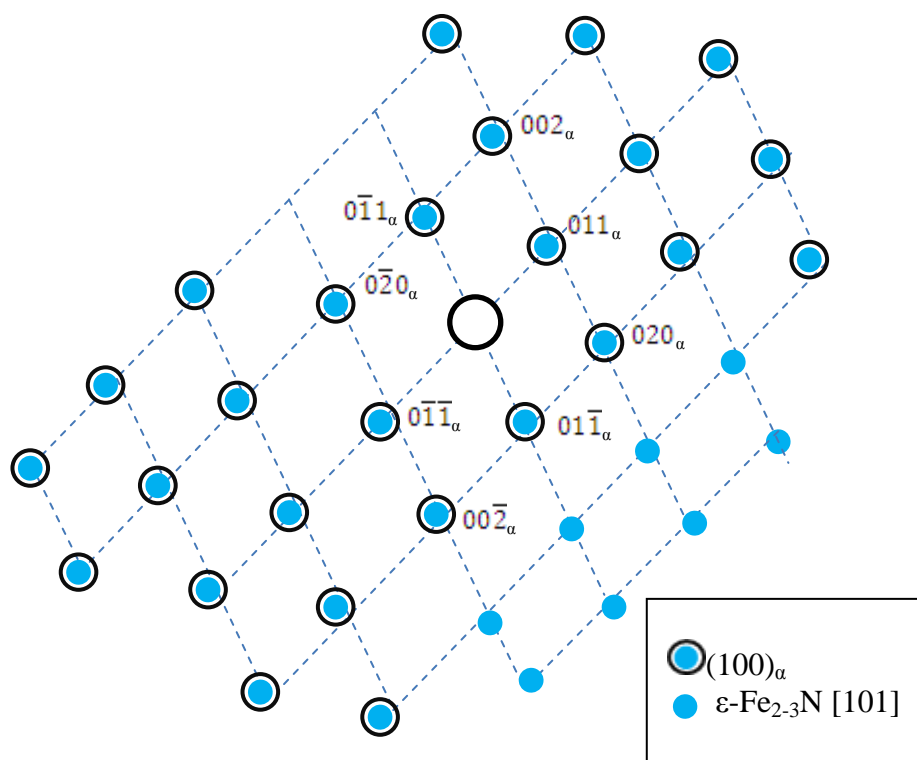
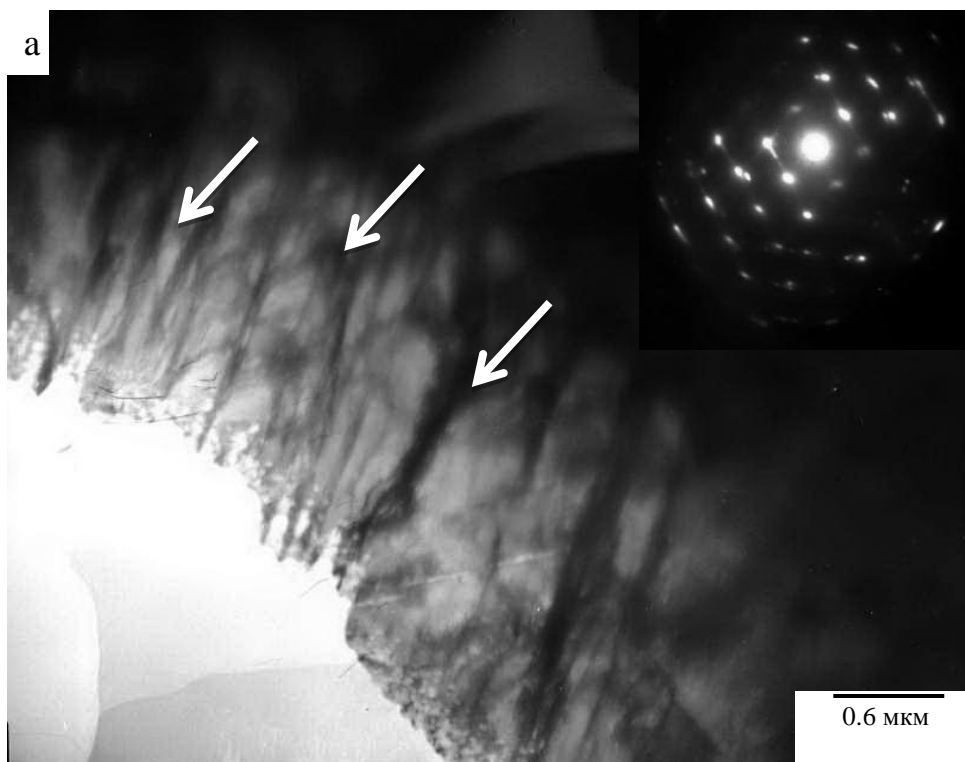


Рисунок 4.25 – Микроструктура стали 12Х18Н10Т, формирующаяся на поверхности при электролитно-плазменном азотировании при 750 °С в течение 7 минут: а – светлопольное изображение, где стрелками указана область пластинчатого мартенсита, и микроэлектронограмма, б – расшифровка микроэлектронограммы

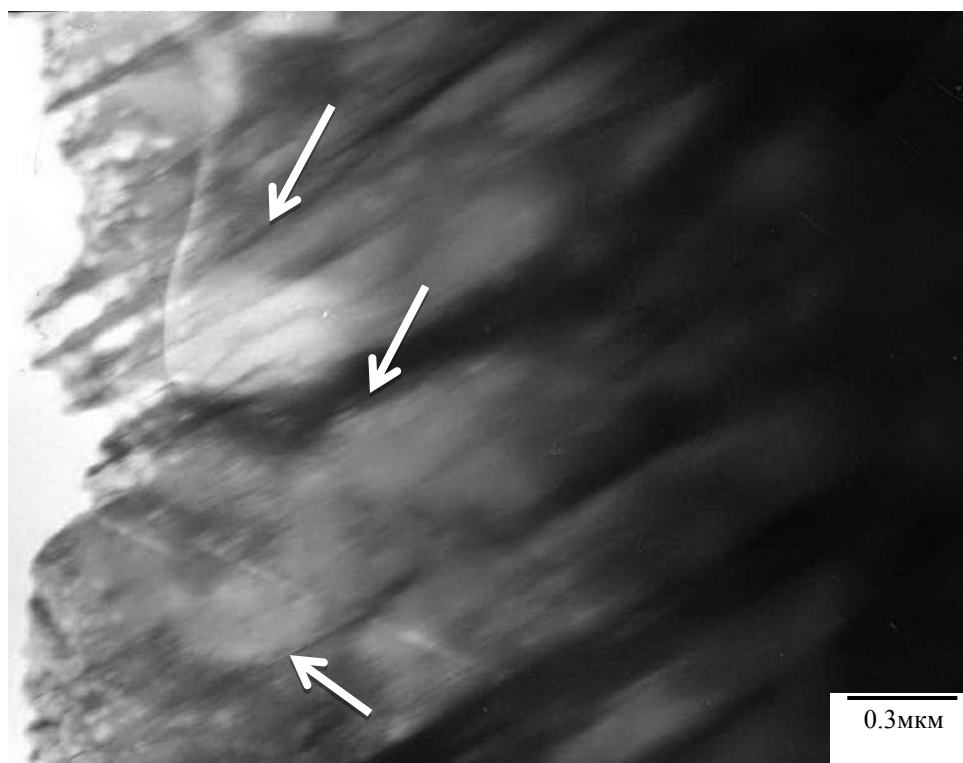


Рисунок 4.26 – Микроструктура стали 12X18H10T, формирующаяся на поверхности при электролитно-плазменном азотировании при 750 °С в течение 7 минут: светлопольное изображение, где стрелками указана область пластинчатого мартенсита

Таким образом, в результате азотирования стали наблюдается формирование на поверхности образца тонкого слоя состава $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ имеющего кристаллическое строение, за которым находится подслой, состоящий из кристаллитов α -фазы и расположенных на их границах частиц нитрида.

Упрочнение поверхности с помощью электролитно-плазменного азотирования повышает износостойкость и коррозионностойкость стали, что является следствием изменения структурно-фазового состояния упрочненного слоя. Возникновение в нержавеющей стали 12X18H10T таких структурных составляющих как нитриды, игольчатый мартенсит, становится возможным благодаря насыщению стали азотом в процессе ЭПО [141,175].

Высокая концентрация азота в нанокристаллическом подслое может быть доказана существованием частиц Fe_{2-3}N фазы. Термодинамические факторы превалируют даже в неравновесном процессе ионной имплантации [96,179]. Поэтому, чем более отрицательно нагрев действует на формирование нитридов, тем больше движущая сила, необходимая для их зарождения и роста, и как результат, эти нитриды формируются в модифицированном слое. В работах [98,180,181] сообщалось, что в азотированном Fe-Cr сплаве, нитриды железа были сформированы после того, как весь Cr соединился с азотом. Основываясь

на вышесказанном, можно ожидать, что частицы $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ могут выделяться, только когда все атомы Сг будут связаны с азотом, и будут дополнительные атомы азота для выделения $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$.

Поскольку диффузия атомов азота в γ -аустенит - очень низкая, рост модифицированного слоя контролируется диффузией азота, и реакциями на поверхности раздела между слоем и подложкой.

Формирование пересыщенных азотом твердых растворов железа проявляется в спектре секстетов $\alpha\text{-Fe-N}$, отвечающим атомам железа, в первую и вторую координационные сферы которого попадают атомы азота.

4.4 Выводы по разделу

На основании анализа полученных результатов рентгеноструктурных и электронномикроскопических исследований модифицированных поверхностных слоев вплоть до порядка 300 мкм слоя, упрочненных разными методами ЭПО можно сделать следующие выводы:

– Установлено, что после электролитно-плазменной цементации в поверхностных слоях стали 12Х18Н10Т формируется модифицированная структура, в которой основной состав представлен γ -фазой. Обнаруживаются также частицы упрочняющей фазы – карбида Fe_3C . Наряду с этим, в поверхностных слоях содержатся отдельные частицы оксидов Fe_3O_4 , и α -мартенсита. Частицы вторичных фаз обычно локализуются вокруг аустенитных зерен, препятствуя их росту. Цементация сопровождается фрагментацией полосовой субструктуры и образованием субзеренной структуры. В объеме фрагментов и субзерен наблюдается сетчатая дислокационная субструктура. По границам субзерен обнаруживаются частицы карбида железа Fe_3C ;

– Показана принципиальная возможность одновременного диффузионного насыщения стали 12Х18Н10Т азотом и углеродом при электролитном нагреве в растворе на основе карбамида. Доказано, что образовавшиеся после электролитно-плазменной нитроцементации частицы карбонитрида $\text{M}_{23}(\text{C},\text{N})_6$ располагаются не только по границам зёрен, но и внутри мартенситных пластин, часто со строчечным расположением внутри кристаллов мартенсита. В модифицированном слое стали 12Х18Н10Т при электролитно-плазменной нитроцементации углерод, в основном, сосредоточен в цементите и карбонитриде $\text{M}_{23}(\text{C},\text{N})_6$, а также в α -фазе, а азот сосредоточен в нитридах Fe_2N и α -матрице;

– Установлено, что в результате азотирования стали наблюдается формирование на поверхности образца тонкого слоя состава $\alpha\text{-Fe}$ и $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, за которым находится подслой, состоящий из кристаллитов α -фазы и расположенных на их границах частиц нитрида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследованы основные физико-механические свойства и структурно-фазовое состояние модифицированных поверхностных слоев стали 12X18H10T после электролитно-плазменной цементации, нитроцементации и азотирования. Результаты данных исследований позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1. Разработаны технология и оптимальные режимы электролитно-плазменного упрочнения стали 12X18H10T. Предлагаемая новая технология позволяет получить поверхность материала с повышенной микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Данная технология позволяет в значительной степени сократить время, а также снизить энергозатраты и антропогенную нагрузку на окружающую среду. В сравнении с литературными данными было установлено, что преимущество процесса ЭПО перед классическими способами печной и ионной цементации, нитроцементации и азотирования заключается в интенсификации насыщения стали углеродом/азотом за счет активизации ионов в низкотемпературной плазме. Кроме того, при ЭПО возможно проведение закалки за счет охлаждения детали при контакте с электролитом после отключения напряжения, что способствует дополнительному повышению твердости слоя;

2. Установлено, что электролитно-плазменная цементация, нитроцементация и азотирование позволяют получать модифицированные слои на изделиях из стали 12X18H10T с высокими физико-механическими свойствами. Показана возможность увеличения поверхностной твердости образцов после ЭПО, без снижения, как общей антикоррозионной устойчивости, так и сопротивляемости межкристаллитной коррозии. Износостойкость и коррозионностойкость поверхности стали повышаются вследствие изменения структурно-фазового состояния поверхностного слоя. Возникновение в модифицированных слоях стали 12X18H10T таких структурных составляющих как нитриды, карбиды, игольчатый мартенсит, становится возможным благодаря насыщению стали азотом и углеродом в процессе ЭПО;

3. Впервые выявлено что, ЭПО (цементация, нитроцементация, азотирование) сопровождается фрагментацией субструктуры и образованием субзеренной структуры. В объеме фрагментов и субзерен наблюдается сетчатая дислокационная субструктура. По границам субзерен обнаруживаются частицы карбидов и нитридов железа;

4. Выбор вида ЭПО может быть сделан, исходя из эксплуатационных требований к конкретным изделиям, по следующим критериям: наибольшая эффективная толщина диффузионного слоя; наибольшая твердость слоя; равномерность распределения твердости по упрочненному слою, повышенная коррозионная стойкость слоя.

Оценка полноты решения поставленных задач

Поставленные в диссертации задачи решены в полном объеме. Проведены все намеченные, сложные в исполнении, экспериментальные работы и выполнен сравнительный анализ полученных результатов совместно с научными консультантами. Полученные результаты и выводы не противоречат основным положениям физики конденсированного состояния и термодинамики фазовых превращений металлов и сплавов. Они вносят существенный вклад в понимание закономерностей изменения фазово-структурного состояния нержавеющей стали под воздействием ЭПО, и их влияние на физико-механические свойства.

Рекомендации по использованию результатов исследований.

Результаты, полученные в ходе исследований изменений структурно-фазового состояния и физико-механических свойств поверхности стали 12X18H10T в результате ЭПО, показали, что модифицированные слои обладают повышенной твердостью и износостойкостью по сравнению с исходным материалом, в связи с твердорастворным упрочнением железа углеродом/азотом, а также дисперсионным упрочнением карбидами/нитридами. Таким образом, разработанные технологии ЭПО применимы для упрочнения деталей различного назначения из стали 12X18H10T. Экономический эффект от внедрения достигается за счет увеличения срока службы упрочненных изделий, существенного сокращения длительности процесса обработки.

Оценка научного уровня диссертационной работы. Высокий уровень выполненной работы обеспечивается тем, что экспериментальные исследования проводили с применением хорошо апробированных классических методов исследования металлов и сплавов в специализированных лабораториях ВКГТУ им. Д. Серикбаева, НИИ «Нанотехнологии и новые материалы», лаборатории инженерного профиля «ИРГЕТАС», Института материаловедения Университета им. Отто фон Гуерике и центра коллективного использования Томского государственного университета. Литературный обзор по теме диссертации охватывает современные работы ученых ведущих стран мира. Полученные результаты анализируются в сравнении с известными данными и лучшими диссертациями. Они опубликованы в известных зарубежных журналах, входящих в базу данных Thomson Reuters и Scopus, обсуждены на ряде специализированных международных конференциях, проведенных в СНГ и в странах дальнего зарубежья.

Разработанная технология и оптимальные режимы ЭПО стали 12X18H10T защищены 3 инновационными патентами на изобретения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Гуляев А.П. *Металловедение: учебник для вузов / – 6-е изд. перераб. и доп.* – М.: *Металлургия*, 1986. – 544 с.
- 2 Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. *Химико-термическая обработка металлов.* – М.: *Металлургия*, 1985. – 256 с.
- 3 Белкин П.Н. *Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов.* – М.: *Мир*, 2005. – 156 с.
- 4 Суминов И.В., Белкин П.Н. и др. *Мир материалов и технологий. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов* – М.: *Техносфера*, 2011. – Т.1. – 464 с.
- 5 Смирнов М.А., Счастливцев В.М., Журавлёв Л.Г. *Основы термической обработки стали: учебное пособие.* – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 496 с.
- 6 Смирнов М.А., Окишев К.Ю., Ибрагимов Х.М., Корягин Ю.Д. *Материаловедение: учебное пособие* – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2005. – Ч. I. – 139 с.
- 7 Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. *Surface Science: An Introduction.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – 440 p.
- 8 Попов А.А. *Теоретические основы химико-термической обработки.* – Свердловск: *Металлургиздат*, 1986. – 320 с.
- 9 Алиев А.А. Модернизация технологического оборудования для химико-термической обработки стальных деталей в кипящем слое // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – №12. – С. 40-43.
- 10 Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование.* – М.: *Наука*, 1990. 290 с.
- 11 Mehdi Karimi Zarchia, Mohamad Hosein Shariata, Seyed Abolghasem Dehghana, Soheil Solhjoob: *Characterization of nitrocarburized surface layer on AISI 1020 steel by electrolytic plasma processing in an urea electrolyte // Journal of materials Research and Technolgy.* – 2013 – №3. – P.213–220.
- 12 Aliofkhazraei M., Taheri P., Sabour A.R., Dehghanian Ch. *Systematic Study of Plasma Electrolytic Nitrocarburising of 316L Austenitic Stainless Steel for Corrosion Protection // Journal of Materials Science & Technology.* – 2007. – Vol. 23, №5. – P. 665-671.
- 13 Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. *Plasma Electrolysis for Surface Engineering // Surface and Coatings Technology.* 1999. Vol. 122. – P. 73 -93.
- 14 Kazerooni N.A., Bahrololoom M.E., Shariat M.H., Mahzoon F., Jozaghi T. *Effect of Ringer’s Solution on Wear and Friction of Stainless Steel 316L after Plasma Electrolytic Nitrocarburising at Low Voltages // Journal of Materials Science & Technology.* – 2011. – Vol. 27, №10. – P. 906-912.
- 15 Paulmier T., Bell J.M., Fredericks P.M. *Development of a Novel Cathodic Plasma/Electrolytic Deposition Technique part 2: Physico-chemical Analysis of the*

Plasma Discharge // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, №21. – P. 8771-8781.

16 Du H., Somers M., and Agren J. Microstructural and compositional evolution of compound layers during gaseous nitrocarburizing // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2000. – Vol. 31, №1. – P. 195-211.

17 Taheri P., Dehghanian C. A Phenomenological Model of Nanocrystalline Coating Production Using the Plasma Electrolytic Saturation (PES) Technique // Mechanical Engineering Transaction B. – 2000. – Vol. 16, №1. – P. 87-91.

18 Kumruolu L.C., Ozel A. Surface Modification of AISI 4140 Steel Using Electrolytic Plasma Thermocyclic Treatment // Materials and Manufacturing Processes – 2010. – Vol. 25, №9. – P. 923-931.

19 Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. – М.: Металлургия, 1989. – 454 с.

20 Kumruoglu L.C., Vecerik D.A., Ozel A. Mimaroglu, Surface Modification of Medium Carbon Steel by Using Electrolytic Plasma Thermocyclic Treatment // Materials and Manufacturing Processes. – 2009. – Vol. 24. – P. 781-785.

21 Дураджи В.Н. Химико-термическая обработка металлов с нагревом в электролитной плазме // Технологии обработки поверхности. – 2010. – №6. – С. 59-61.

22 Mizuno T., Ohmori T., Akimoto T., Takahashi A. Production of Heat During Plasma Electrolysis in Liquid // Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 39 – P. 6055-6061.

23 Белкин П.Н., Товарков А.К. Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах // Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. – 2001. – №3. – С. 8-12.

24 Ayday A., Durman M. Surface Hardening of Ductile Cast Iron by Electrolytic Plasma Technology // Acta physica polonica A. – 2013. – Vol. 123, №2. – P. 291293.

25 Лашенко Г.И. Плазменное упрочнение и напыление. – Київ. «Екотехнологія», 2003. – 64 с.

26 Шадрин С.Ю. Белкин П. Н. Анодный нагрев в условиях естественной конвекции электролита // Вестник Воронежского государственного технического университета. Сер. «Энергетика». – 2004. Вып. 7.4 – С. 107-111.

27 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 Surface // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 1997. – №2. – P. 1-15.

28 Дураджи, В.Н., Полотебнова Н.А., Товарков А.К. О регулировании распределения температуры образца при нагреве в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. – 1981. – №4. – С 40-42.

29 Мухачева Т.Л., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Особенности двухкомпонентного насыщения конструкционных сталей азотом и углеродом

при анодном электролитном нагрева // Вопросы материаловедения. – 2009. – №2. – С. 38-45.

30 Jiang Yong-feng, Bao Ye-feng, Yang Ke. Effect of C/N Concentration Fluctuation on Formation of Plasma Electrolytic Carbonitriding Coating on Q235 // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2012. – Vol. 19, №11. – P. 39-45

31 Ванин В.С. Об ускорении процессов химико-термической обработки // Электронная обработка материалов. – 1980. – №2. – С 38-39.

32 Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov, D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 8746-8760

33 Cavuslu F., Usta M. Kinetics and Mechanical Study of Plasma Electrolytic Carburizing for Pure Iron // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 4014-4020

34 Luk S.F., Leung T.P., Miu W.S., Pashby I. A Study of the Effect of Average Preset Voltage on Hardness During Electrolytic Surface-Hardening in Aqueous Solution // Journal of Materials Processing Technology. – 1999. – Vol. 91. – P. 245-249.

35 Luk S.F., Leung T.P., Miu W.S., Pashby I. Development of Electrolytic Heat-Treatment in Aqueous Solution // Journal of Materials Processing Technology. – 1988 – Vol. 84. – P. 189-192.

36 Lampman S. Introduction to Surface Hardening of Steels, Heat Treating, ASM Handbook. ASM International. – 1991. – Vol 4. – P. 259-267.

37 Grabke, H. J. Carburization, Carbide Formation, Metal Dusting, Coking // Materiali in tehnologije. – 2002. – Vol.36. – P. 297-305.

38 Rey O., Jacqot P. Kolsterising: Hardening of Austenitic Stainless Steel // Surface engineering. – 2002 – Vol. 18, №6. – P. 412-414.

39 Nie X., Tsotsos C., Wilson A., Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Characteristics of a Plasma Electrolytic Nitrocarburising Treatment for Stainless Steels // Surface and Coatings Technology. – 2001.– Vol. 139. – P. 135-142.

40 Tarakci M., Korkmaz K., Gencer Y., Usta M. Plasma Electrolytic Surface Carburizing and Hardening of Pure Iron // Surface & Coatings Technology. – 2005.– Vol. 199. – P. 205-212.

41 Рахимьянов Х.М., Еремина А.С. Цементация низкоуглеродистой стали при нагреве в электролитах // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – №3. – С. 9-12

42 Шадрин С.А. Разработка скоростной анодной цементации малоуглеродистых сталей путём их нагрева в барботируемом водном электролите. автореф. канд. техн. наук. – Кострома, 2006. – С.16.

43 Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Наумов А.Р. Электрохимические особенности анодной электролитно-плазменной обработки сталей // Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. – 2013. – №5. – С.11–15

- 44 Дьяков И. Г., Наумов А. Р. К вопросу об электрохимических реакциях при анодном нагреве в водных электролитах на основе хлорида аммония // Электронная обработка материалов. – 2006. – №6. – С. 4-9.
- 45 Woehrle T., Leineweber A., Mittemeijer E. Microstructural and Phase Evolution of Compound Layers Growing on Alpha Iron During Gaseous nitrocarburizing // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – Vol. 43. – P. 2401-2413.
- 46 Campagna V., Bowers V., Northwood D., Sun X., Bauerle P. Comparison of Carbonitriding and Nitrocarburizing on Size and Shape Distortion of Plain Carbon SAE1010 Steel // Surface Engineering. – 2011. – Vol. 27, №2. – P. 86-91.
- 47 Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов: Учебное пособие-справочник / под редакцией д.т.н., проф. В.Д. Евдокимова. – Одесса; Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы, 2005. – 352 с.
- 48 Hoppe S. Fundamentals and Applications of the Combination of Plasma Nitrocarburizing and Oxidizing // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 98, №1-3. – P. 1199-1204.
- 49 Белкин П.Н., Анодная электрохимико-термическая модификация металлов и сплавов // Электронная обработка материалов. – 2010. – №6. – С. 29-41.
- 50 Белкин П.Н. Анодная электрохимико-термическая модификация металлов и сплавов на основе железа и титана // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, вып. 2. – С. 65-69.
- 51 Qiang Y.H., Ge S.R., Xue Q.J. Sliding Wear Behavior of Nitrocarburized bearing Steel // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 278. – P. 261-266.
- 52 Pereloma E.V., Conn A.W., Reynoldson R.W. Comparison of Ferritic Nitrocarburizing Technologies // Surface & Coating Technology. – 2001. – Vol. 145. – P. 44-50.
- 53 Teimouri M., Ahmadi M., Pirayesh N., Aliofkhazraei M., Mousavi Khoei M., Khorsand H., Mirzamohammadi S. Study of Corrosion Behavior for Nitrocarburized Sintered Alloy CrM+C // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 477 – P. 591-595.
- 54 Karakan M., Alasaran A., Celik A. Effect of Process Time on Structural and Tribological Properties of Ferritic Nitrocarburizing AISI 4140 Steel // Materials and Design. – 2004. – Vol. 25 – P. 349-353.
- 55 Bell T., Sun Y., Suhadi A. Environmental and Technical Aspects of Plasma Nitrocarburizing // Vacuum. – 2000. – Vol. 59. – P. 14-23.
- 56 Bell T. Gaseous and Plasma Nitrocarburizing / ASM Handbook. ASM International. Materials Park, Ohio. 1997. – Vol. 4. – 425 p.
- 57 Fattah M., Mahboubi F. Comparison of Ferritic and Austenitic Plasma Nitriding and Nitrocarburizing Behavior of AISI4140 Low Alloy Steel // Materials and Design. – 2010. – Vol. 31. – P. 3915-3921.

- 58 Krishnaraj N., Iyer K., Sundaresan S., Srinivasan P.B. Optimization of Compound Layer Thickness for Wear Resistance of Nitrocarburized H11steel // *Wear*. – 1998. – Vol. 215. – P. 123-130.
- 59 Bejar M.A., Henriquez R. Surface Hardening of Steel by Plasma-Electrolysis Boronizing // *Materials and Design*. – 2009. – Vol. 30. – P. 1726-1728.
- 60 Bayati M.R., Molaei R., Janghorban K. Surface Modification of AISI 1045 Carbon Steel by the Electrolytic Plasma Process // *Metallurgical & Materials Transactions: A*. – 2010. – Vol. 41. – P. 906-911.
- 61 De-Jiu Shen, Yu-Lin Wang, Philip Nash, Guang-Zhong Xing. A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding // *Materials Science and Engineering*. – 2007. – Vol. 458. – P. 240-243.
- 62 Мухачева Т.Л. Повышение физико-химических свойств стали 12Х18Н10Т путем анодного насыщения азотом и углеродом // *Машиностроение и техносфера XXI века: матер. XIV международной научн. – техн. конф. – Донецк: ДонНТУ, 2007. – С. 154-157.*
- 63 Гончар В.И., Товарков А.К. Образование паровой оболочки при прохождении тока через электролит // *Электронная обработка материалов*. – 1991. – №1. – С. 49-52.
- 64 Мухачёва Т.Л. Повышение физико-химических свойств стали 12Х18Н10Т при анодной электрохимико-термической обработке // *XXXIV Гагаринские чтения: в 8 т. – М.: МАТИ, 2008. – Т. 3. – С. 161-163.*
- 65 Nie X., Hao Q., Wei M. A Novel Modification Technique for Metal Surface // *Journal of Wuhan University of Technology*. – 1996. – Vol. 11. – P. 28-35.
- 66 Дурадзи, В.Н., Парсаданян А.С. Нагрев металлов в электролитной плазме – Кишинев: Штиинца, 1988. – 216 с.
- 67 Дьякова И.Г., Мухачева Т.Л. Повышение физико-химических свойств деталей при анодном электролитном нагреве в электролитах на основе карбамида // *Быстро закаленные материалы и покрытия: матер. VI Всероссийской с международным участием науч. – техн. конф. – М.: МАТИ, 2007. – С. 267-271.*
- 68 Шпис Х.Й. Контролируемое азотирование // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2004. – №7. – С. 7-11.
- 69 Czerwicz T., Renevier N., Michel H. Low-Temperature Plasma-Assisted Nitriding // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 131. – P. 267-277.
- 70 Manova D., Mandl S., Neumann H., Rauschenbach B. Wear Behaviour of Martensitic Stainless Steel after PIII Surface Treatment // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 137-140.
- 71 Barralis J., Castex L., Chaize J.C. Genese des Contraintes Residuelles de Nitruration Etude Experimentale et Modelisation, Memoires et Etudes Scientifiques // *Revue de metallurgie*. – 1986. – Vol. 43 – P. 629-642.

- 72 Pelletier J., Anders A. Plasma-Based Ion Implantation and Deposition: A Review of Physics, Technology and Application // IEEE Trans. Plasma Science. – 2005. – Vol. 33. – P. 1944-1959.
- 73 Borgioli F., Forsati A., Galvanetto E., Bacci T. Glow-Discharge Nitriding of AISI 316L Austenitic Stainless Steel: Influence of Treatment Temperature // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2474-2480.
- 74 Abd El-Rahman A.M., El-Hossary F.M., Prokert F., Negm N.Z., Schell N., Richter E., Moeller W. In-situ Stability Study of Nitrocarburized 304 Stainless Steel During Heating // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 602-607.
- 75 Cano E., Martinez L., Simacas J., Perez-Trujillo F.J., Gomez C., Bastidas J.M. Influence of N, Ar and Si Ion Implantation on the Passive Layer and Corrosion Behaviour of AISI 304 and 430 Stainless Steels // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5123-5131.
- 76 Michalski J., Tacikowski J., Wach P., Lunarska E., Tafta N., Fraczek T. The Modern Anticorrosion Nitriding // International Journal of Physico-Chemical Mechanics of Materials. – 2004. – Vol. 39. – P. 541-547.
- 77 Пастух И.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: Изд-во НИЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
- 78 Alsaran A., Kaymaz I., Celik A., Yetim F., Karakan M. A Repair Process for Fatigue Damage Using Plasma Nitriding // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 186. – P. 333-338.
- 79 Базалева, К.О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – №10. – С. 17-24.
- 80 Фунатани К. Низкотемпературное азотирование сталей в соляных ваннах // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – №7. – С. 12-17.
- 81 Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шипс Г.И., Бамер З. Теория и технология азотирования. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.
- 82 Куксенова, Л.И. Лаптева В.Г., Березина Е.В., Герасимов С.А. Структура и износостойкость азотированной стали // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – №1. – С. 31-34.
- 83 Кочарян, Е.В. Влияние химико-термической обработки пластичность электролитических осталенных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – №3. – С. 31-33.
- 84 Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Елисеев Э.А. Структура и износостойкость азотированных сталей: учебное пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 48 с.
- 85 Pinedo, C. E., Monteiro W. A. Surface Hardening by Plasma Nitriding on High Chromium Alloy Steel // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – Vol. 20. – P. 147-149.

- 86 Герасимова, С.А., Жихарев А.В., Березина Е.В. Новые идеи о механизме образования структуры азотированных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – №1. – С. 13-17.
- 87 Li C.X., Bell T. Sliding Wear Properties of Active Screen Plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel // *Wear.* –2004. – Vol. 256. – P. 1144-1156.
- 88 Krastev D., Yordanov B., Lazarova V. Microstructural Characterization of Diffusion Layer of Nitrided Steel // *Scientific Proceedings of STUME.* – 2010. – Vol. 115, №5. – P. 389-394.
- 89 Suh C.M., Hwang J.K., Son K.S., Jang H.K. Fatigue Characteristics of Nitrided SACM 645 According to the Nitriding Condition and Notch // *Materials Science and Engineering A.* – 2005. – Vol. 392, №1-2.– P. 31-37.
- 90 Петрова Л.Г., Александров В.А., Зюзин Д.М. Регулируемые процессы азотирования коррозионностойких сталей // *Вестник МАДИ(ГТУ).* – 2003. – Вып. 1. – С. 20-26.
- 91 Петрова Л.Г., Зюзин Д.М. Физико-механические свойства азотированных хромо-никелевых сталей // *Вестник МАДЦГТУ.* – 2005. – Вып. 4 – С. 43-50.
- 92 Петрова Л.Г., Зюзин Д.М. Высокотемпературное азотирование аустенитной стали // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2005. – №3. – С. 29-36.
- 93 Кидин И.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. – *Металлургия*, 1978. – 320 с.
- 94 Белл Т. Современное состояние гибридной плазменной обработки аустенитных нержавеющей сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1999. – №7 – С. 14-16.
- 95 Шпис Г.И. Вторая лекция Лахтинских мемориальных чтений // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2000. – №5. – С. 4-17.
- 96 Лахтин Ю.М. Диффузионные основы процесса азотирования // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1995. – №7. – С. 14-17.
- 97 Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Алексеева М.С., Хренникова И.А., Герасимов С.А. Влияние азотирования на износостойкость сплавов железа с разными типами решетки // *Трение и износ.* – 2011. – Т. 32, №1. – С. 30-38.
- 98 Liang W. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding // *Applied Surface Science.* – 2003. – Vol. 211. –P. 308-314.
- 99 Петрова Л.Г., Александров В.А., Демина П.Е. Химико-термическая обработка сталей в плазме гидростатического тлеюще-искрового разряда // *Материаловедение и термическая обработка металлов.* – 2012. – №6. – С. 41-46.
- 100 Петрова Л.Г., Александров В.А., Демин П.Е. Азотирование стали в парах электролита // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2010. – №4. – С. 21-24.
- 101 Cenk Kumruoglu L., Ozel A. Plasma Electrolytic Saturation of 316L Stainless Steel in an Aqueous Electrolyte Containing Urea and Ammonium Nitrate // *Materials and technology.* –2013. – Vol. 47. –P. 307-310.

102 Kong J.H., Takeda T., Okumiya M., Tsunekawa Y., Yoshida M., Kim S.G. The Study about Surface Modification of Steel by Water Plasma // 13th International Conference on Plasma Surface Engineering. – Germany: Garmisch-Partenkirchen 2012, september 10-14, – P.157-160.

103 А.с. 75478. Установка электролитно-плазменной обработки / Скаков М.К., Веригин А.А., Фурсов А.В., Парунин С.В., Сапатаев Е.Е., Курбанбеков Ш.Р.; опубл. 15.11.2012, Бюл. №11. – 3 с.

104 Приборы и методы физического металловедения. под ред. Вейнберга Ф. – Перев. с англ. – М.: Мир, – 1973. – Выпуск 1. – 427 с.

105 Практические вопросы испытания металлов. / пер. с нем.; под ред. Елютина О.П. – М.: Metallurgiya, 1979. – 280 с.

106 Салтыков С.А. Стереометрическая металлография – М.: Metallurgiya, – 1976. – 190 с.

107 Чернявский К.С. Стереология в металловедении – М.: Metallurgiya, 1977. – 240 с.

108 Попилов Л.Я., Зайцев Л.П. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов М.: Metallurgiya, 1963. – 125 с.

109 Баранова Л.В., Демина Э.Л. Металлографическое травление металлов и сплавов. Справочник.- М.: Metallurgiya, 1986. – 256 с.

110 Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления. пер. с англ. Туркиной Н.И. – М.: Metallurgiya, – 1988. – 399 с.

111 Уманский Я.С, Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Metallurgiya, 1982. – 631 с.

112 Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.

113 Практические методы в электронной микроскопии / под ред. О.М. Глоэра: пер. с англ. – Л.: Машиностроение, 1980. – 375 с.

114 Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэллан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 574 с.

115 Малиновская В.А. Распределение азота и углерода, фазовая структура градиентных слоев и механические свойства стали 20X2H4A после нитроцементации: дис... канд. техн. наук. – Томск, 2006. – 241 с.

116 ГОСТ 9450-76. Металлы. Измерение твердости по Виккерсу. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 30 с.

117 Машков, Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров: монография / Ю.К. Машков. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.

118 Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: учеб. для вузов / В.С. Золоторевский. – 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 1998. – 400 с.

119 А.с. 77757. Плазматрон для электролитно-плазменной обработки металлических поверхностей / Скаков М.К., Сапатаев Е.Е., Рахадиллов Б.К., Курбанбеков Ш.Р., Смирнов В.В.; опубл. 15.05.2013, Бюл. №5. –3 с.

120 ГОСТ 9.905-82. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: Изд-во стандартов, 1999. – 18 с.

121 А.с. 78623.Способ электролитно-плазменной цементации деталей из нержавеющей сталей / Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Заманбекулы Е.; опубл. 15.07.2013, Бюл. №7. – 3 с.

122 Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р. Влияние электролитно-плазменной цементации на фазово-структурное состояние и механические свойства поверхности стали 12Х18Н10Т // Вестник КазНТУ им К.И. Сатпаева. – 2012. – №4 (92). – С. 197-201.

123 Skakov M., Sheffler M., Kurbanbekov Sh. Influence of Regimes Electrolytic Plasma Cementation on the Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti // Key Engineering Materials. –2013. – Vols. 531–532. –P 173-177. <http://www.scientific.net/KEM.531-532.173>.

124 Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р. Упрочнение стали 12Х18Н10Т электролитно-плазменной нитроцементацией и азотированием //Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: сборн.матер. 15-ймеждун. научн.-практ. конф.– Санкт-Петербург, 2013. – С. 255-258.

125 SkakovM., Scheffler M., Naltaev A., Kurbanbekov Sh. Modification of Stainless Steels Surface Layers by Nitriding and Carbonitriding // Advanced Materials Research. – 2013. – Vols. 712-715.– 12-16. www.scientific.net/AMR.712-715.12.

126 Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Исследование влияния режимов электролитно-плазменной нитроцементации и азотирования на фазовый состав и механические свойства нержавеющей стали // Мир науки: междунар. научн. конф.–Алматы, 2013. – С. 238.

127 Белкин П.Н., Крит Б.Л., Дьяков И.Г., Востриков В.Г., Мухачева Т.Л. Анодные насыщение сталей азотом и углеродом в водных растворах электролитов, содержащих карбонид // Материаловедение и термическая обработка металлов.– 2011. – №1(655). С.32-36.

128 Петрова Л.Г. Прикладное применение моделей химико-термической обработки для разработки технологий поверхностного упрочнения // Вестник ХНАДУ. –2010. – вып. 51. – С. 26-34.

129 Skakov M., Sheffler M., Kurbanbekov Sh. Influence of Electrolytic Plasma Cementation on the Microhardness and Wear Resistance of Steel 12Cr18Ni10Ti // 32th All-Polish Tribology conference Autumnal school of Tribology 2012, Wroclaw University of Technology Institute of Machine Design and Operation, Wroclaw, Poland, 18-21 September, 2012. – P. 77.

130 Комбаев К.К., Кылышканов М.К., Скаков М.К. Исследование влияния электролитно-плазменной обработки на структуру и износостойкость стали бурового инструмента // Вестник КазНТУ им. К.И. Сатпаева. – 2010. – №1(77). – С. 105-111.

131 Skakov M., Tabiyeva Y.Y., Kurbanbekov Sh., Zamanbekuly Y. Changes of Microstructure and Microhardness Stainless Steels after Nitriding and

Carbonitriding // Современные техника и технологии: сборн. матер. XIX международ. научн.-практ. конф. – Томск, 2013. – С. 299-300.

132 Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р. Повышение механических свойств и коррозионностойкости нержавеющей стали с помощью плазменной обработки // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: сборн. матер. междунар. объединенной конф.– Иваново, 2013. – С. 126.

133 Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Заманбекұлы Е. Влияние нитроцементации и азотирования плазмой электролита на фазовый состав, механические свойства и коррозионную стойкость стали 12X18H10T // Инновационные технологии и исследования, направленные на развития зеленой энергетики и глубокую переработку продукции: сборн. матер. междунар. школы семинара. – Усть-Каменогорск, 2013. – С. 59.

134 Skakov M., Zamanbekuly Y., Kurbanbekov Sh. Tabiyeva Y.Y, Modification of stainless steels surface layers by nitriding, carbonitriding and cementation with electrolyte plasma // Современные техника и технологии: сборн. матер. XIX международ. научн.-практ. конф. – Томск, 2013. – С. 297-298.

135 Денисова Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н., Волчихина Н.И., Шорина Н.С. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учебное пособие / под общ. ред. Н.Е. Денисовой. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 248 с.

136 Айрапетян Н.А. Повышение износостойкости конструкционных сталей с помощью низкотемпературного насыщения углеродом и азотом // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – №5. – С. 32-36.

137 Ящерицын П.И., Еременко И.Л., Фельцштейн Е.З. Теория резания, физические и тепловые процессы в технологических системах: учебник для вузов. М.: высшая школа, 1990. – 512 с.

138 Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Матюнин В.М., Гаврилюк В.С., Соколов В.С., Соколова Н.Х., Тутатчикова Л.В, Спирихин И.П., Гольцов В.А. Материаловедение и технология металлов. – Издательство: высшая школа, 2002. – 640 с.

139 Mahzoon F., Bahrololoom M. E., Javadpour S. Optimisation of Novel Bath for Plasma Electrolytic Nitrocarburising of 316L Stainless Steel and Study of Tribological Properties of Treated Steel Surfaces // Surface Engineering.– 2009. – Vol. 25, №8. – P. 628-633.

140 Younesi Y, Bahrololoom M.E., Fooladfar H. Development of Wear Resistant NFSS-NA Novel Biocomposites and Study of their Tribological Properties for Orthopedic Applications // Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 178-188.

141 Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р. Исследование коррозионной стойкости и фазового состава поверхностных слоев стали 12X18H10T после плазменной нитроцементации и азотирования // Вестник КазНТУ им К.И. Сатпаева. – 2013. – №4 (98). – С.115-120.

142 Liang J, Wahab M A., Guo S M. Corrosion Behavior of SS 304 with Ball Milling and Electrolytic Plasma Treatment in NaCl Solution // Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics. – 2011. – Vol 3. – P. 73-80.

143 Щербединский Г.В. Физические аспекты формирования многофазных покрытий на металлических материалах // Температур устойчивые функциональные покрытия. Тула: Изд. ТГПУ, 2001.4.1. – С. 29-33.

144 Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов – К.: Наукова думка, 1981. – 192 с.

145 Перминов В.П., Неронов В.А. Материаловедение и технология материалов. – Новосибирск: СГГА, 2008. – 173 с

146 Бахрушин В.Е. Получение и физические свойства слаболегированных слоев многослойных композиций: – Запорожье, 2001, – 248 с.

147 Шубин Р.П., Гринберг М.Л. Нитроцементация деталей машин // М.: Машиностроение, 1975. – 207 с.

148 Lei M.K., Zhang Z.L. Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Source Ion Nitrided Austenitic Stainless Steel // Journal of Vacuum Science & Technology A: – 1997. – №2. – P. 421-427.

149 Lei M.K., Zhu X.M., In Vitro Corrosion Resistance of Plasma Source Ion Nitride Austenitic Stainless Steels // Biomaterials. – 2001. – Vol. 22. – P. 641-647.

150 Pang Hua, Lv Guo-Hua, Chen Huan, Wang Xin-Quan, Zhang Gu-Ling, Yang Si-Ze. Microstructure and Corrosion Performance of Carbonitriding Layers on Cast Iron by Plasma Electrolytic Carbonitriding // Chinese Physics Letters. – 2009. – Vol.26, №8. – P. 086805-1–086805-3.

151 Семенова Л.М., Бахрачева Ю.С., Семенов С.В., Елистратова А.В. Расчет коэффициентов диффузии при термоциклической нитроцементации стали // ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ – 2011. – № 5(78). – С. 148-151.

152 Манарбекова Ж.М., Заманбекулы Е., Курбанбеков Ш.Р. Влияние электролитно-плазменной обработки на фазовый состав и микротвердость поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т // Творчество молодых инновационному развитию Казахстана: сборн. матер. XIII республиканской научн.-техн. конф. – Усть-Каменогорск, 2013. – С. 246-247.

153 Skakov M., Sheffler M., Kurbanbekov Sh. Influence of Plasma Carbonitriding and Nitriding on the Phase Composition and Mechanical Properties of the 12Cr18Ni10Ti Stainless Steel // Materials testing. – 2013 Vol. 55.– P.852-855.

154 Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах / М.: Изд-во МВТУ им. Баумана, 1999. – 400 с.

155 Гордей А.Э., Гришин В.И. Технология химико-термической обработки: Карбонитрация. Структура и эксплуатационные свойства карбонитридных слоев стали 25Х2М1Ф //Студенческая научная весна 2012: сборн. статей всероссийской научн.-техн. конф. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – С. 250-257.

156 Пейсахов А.М. Кучер А.М. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник – СПб: Изд-во Михайлова, 2003. – 407 с.

157 Williamson D.L. Ivanov I., Wei R., Wilbur P.J. Role of Chromium in High-Dose, High-Rate, Elevated Temperature Nitrogen Implantation of Austenitic Stainless Steels // Materials Research Society Symposium Proceedings – 1992. – V. 235. – P. 473.

158 Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P., Templier C., Cahoreau M., Abrasonis G., Pranevicius L. High Current Density Nitrogen Implantation of an Austenitic Stainless Steel // Surface and Coating Technology. – 2002. – Vols. 158 – 159. – P. 99-104.

159 Thaiwatthana S., Li X. Y., Dong, H. Bell, T. Comparison Studies on Properties of Nitrogen and Carbon S Phase on Low Temperature Plasma Alloyed AISI 316 Stainless Steel // Surface Engineering. – 2002. – Vol. 18 – P. 433-437.

160 Christiansen T., Somers M.A.J., Decomposition Kinetics of Expanded Austenite with High Nitrogen Contents // Zeitschrift fur Metallkunde. – 2006. – Vol. 421. – P. 181-189.

161 Reynoldson R.W., Advances in Surface, Surface and Treatments Using Fluidised Beds // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 71. – P. 102-107.

162 Sun Y., Bell T., Kolosvary Z., Flis J. Response of Austenitic Stainless Steels to Low Temperature Plasma Nitriding // Heat treatment of metals. – 1999. – Vol. 26. – P. 9-16.

163 Tsujikawa M., Yoshida D., Yamauchi N., Ueda N., Sone T., Tanaka S. Surface Material Design of 316 Stainless Steel by Combination of Low Temperature carburizing and nitriding // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 507-511.

164 Комаров О.С., Ковалевский В.Н., Чаус А.С. и др Технология конструкционных материалов – Минск : Новое знание, 2005. – 560 с.

165 Kurbanbekov Sh.R., Zamanbekuly E. Effect Electrolyte-Plasma Treatment on the Structure Steel 12Cr18Ni10Ti // Творчество молодых инновационному развитию Казахстана: сборн. матер. XII республиканской научн.-техн. конф. – Усть-Каменогорск, 2012. – С. 119-120.

166 Leutenecker R., Wagner G., Lowis T. et al. Phase Transformation of a Nitrogen-Implanted Austenitic Stainless Steel // Materials Science and Engineering: A – 1989. – Vol. 115. – P. 229–244.

167 Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. – М.: Металлургия, 1994. – 288 с.

168 Umemoto M., Yoshitake E., Tamura J. The Morphology of Martensite in Fe-C, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C Alloys // Journal of Materials Science. – 1983. – V.18, №10. – P. 2893-2904.

169 Богачев И.Н., Еголаев В.Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. – 295 с.

- 170 Ламбакахар О.О., Паскаль Ю.И. О природе деформационного упрочнения высокомарганцевых аустенитных сталей. I // Изв. вузов. Физика. – 1977. – №1. – С. 158.
- 171 Лысак Л.И., Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. – Киев: Техника, 1975. – 304 с.
- 172 Иванов Ю.Ф., Козлов Э.В. Объемная и поверхностная закалка конструкционной стали – морфологический анализ структуры // Изв. вузов. Физика. 2002. – №3. – С. 5-23.
- 173 Иванов Ю.Ф. Влияние технологических параметров на размерную однородность пакетного мартенсита // ФММ. – 1992. – №9. – С. 57-63.
- 174 Козлов Э.В., Попова Н.А., Климашин С.И., Тихонькова О.В., Подкова В.П., Тайлашев А.С., Целлермаер В.В., Громов В.Е. Влияние закалки на структуру и фазовый состав литой конструкционной стали 30ХНЗМФА // Ползуновский вестник. – 2005. – №2 – С. 153-158.
- 175 Скаков М.К., Батырбеков Э.Г., Курбанбеков Ш.Р. ПЭМ-исследования субструктуры и фазового состава поверхностных модифицированных слоев нержавеющей стали 12Х18Н10Т // Вестник КазНТУ им К.И. Сатпаева. – 2014. – №4 (104). – С. 395-401.
- 176 Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
- 177 Bhadeshia H.K.D.H., Honeycombe R.W.K. Steels. Microstructure and properties // Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier. – 2006. – P. 357.
- 178 Adamczyk J., Grajcar A. Heat treatment and mechanical properties of low-carbon steel with dual-phase microstructure // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol.22, №1. – P. 13-20.
- 179 Sun J., Tong W.P., Zhang H., Zuo L., Wang Z.B. Evaluation of Surface-Modified 20CrMo by Plasma Nitriding Coupled with Ion Sputtering and SMAT // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 213. – P. 247-252.
- 180 Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М., Дымов А.В. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения // Материаловедение. – 2001. – Т.47, №2. – С. 35-44.
- 181 Hosmani S.S., Schacherl R.E., Mittemeijer E.J. Nitrogen Absorption by Fe-1.04 at. % Cr Alloy: Uptake of Excess Nitrogen // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – P. 2618-2624.