

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2024.11.17

电解等离子表面热处理工艺研究

牛辰睿, 代锋先, 张俊杰, 塔尔多夫·亚历山大, 赵军军*

浙江巴顿焊接技术研究院, 浙江 杭州 311200

摘要: 采用电解等离子表面处理技术对3Cr13不锈钢进行表面处理, 利用金相组织观察、显微硬度测试等手段探究了不同处理时间下试样的组织变化和硬度分布。研究结果表明, 该技术能够在短时间内完成指定区域硬化处理, 经电解等离子表面处理后形成球冠状硬化区域, 完全硬化区为马氏体组织以及残余奥氏体, 晶粒尺寸约为基体尺寸的2~3倍, 向深处平滑过渡。不完全硬化区组织为粒状组织, 晶粒细化区则为粒状珠光体组织。硬化层最高显微硬度值可达717.9 HV0.1, 硬化层深度可达7.5 mm以上, 其中500 HV0.1以上硬化层深度>3 mm。处理时间的增加能够提升最高硬度值以及硬化层深度, 硬化层深度受时间因素的影响更为明显, 500 HV0.1以上硬化层深度由0.4 mm可提升至3.5 mm。

关键词: 电解等离子技术; 表面处理; 不锈钢; 硬化; 高效

中图分类号: TG156; TG178 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2024)11-0128-05

Research on Electrolytic Plasma Surface Heat Treatment Technology

NIU Chenrui, DAI Fengxian, ZHANG Junjie, TARDOV A G, ZHAO Junjun*

Zhejiang E.O. Paton Welding Technology Research Institute, Hangzhou 311200, China

Abstract: The electrolytic plasma surface treatment technology was used to treat 3Cr13 stainless steel, and the microstructural changes and hardness distribution of the samples under different treatment times were investigated using metallographic structure observation and microhardness testing. The research results show that this technology can complete the hardening treatment of the specified area in a short time. After electrolytic plasma surface treatment, a spherical crown-shaped hardened area is formed, with the fully hardened area consisting of martensite structure and residual austenite, and the grain size is about 2-3 times that of the base material, transitioning smoothly towards the depth. The incompletely hardened area has a granular structure, while the grain refinement area has a granular pearlite structure. The highest microhardness value of the hardened layer can reach 717.9 HV0.1, and the depth of the hardened layer can exceed 7.5 mm, with the depth of the hardened layer above 500 HV0.1 being greater than 3 mm. Increasing the treatment time can increase the maximum hardness value and the depth of the hardened layer, with the depth of the hardened layer being more significantly affected by time factors, and the depth of the hardened layer above 500 HV0.1 can be increased from 0.4 mm to 3.5 mm.

Keywords: electrolytic plasma technology; surface treatment; hardening; stainless steel; high efficiency

引用格式: 牛辰睿, 代锋先, 张俊杰, 等. 电解等离子表面热处理工艺研究[J]. 电焊机, 2024, 54(11): 128-132.

Citation: NIU Chenrui, DAI Fengxian, ZHANG Junjie, et al. Research on Electrolytic Plasma Surface Heat Treatment Technology[J]. Electric Welding Machine, 2024, 54(11): 128-132.

0 引言

早在一个多世纪前, 俄罗斯学者 Sluginov 就观

察了与电解相关的放电现象, 之后经过几十年的发展, 利用表面放电在各种金属上沉积氧化物, 形成了电解等离子体加工技术(Electrolytic plasma pro-

收稿日期: 2024-10-15

作者简介: 牛辰睿(1996—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事表面处理专业相关研究工作。

通讯作者: 赵军军(1974—), 男, 博士, 主要从事堆焊、表面工程、再制造工程专业相关研究工作。E-mail: zhjj@zjpaton.com。

cessing technology)。电解等离子技术的应用不断发展,衍生出了多种电解质等离子体的加工方法。这些方法根据阴极和阳极发生反应的理论基础不同,可将其分为溶解、氧化、还原、加热、蚀刻等类别,分别对应涂层制备、热处理或化学处理、清洁、抛光以及其他技术手段^[1-7]。

传统马氏体不锈钢如 1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13 等合金含量较低^[8],其成本是不锈钢制造成本中最低的,在多种环境中都有一定的耐腐蚀能力,而且具有热处理成不同硬度的能力,因而具有极为广泛的应用场景^[9]。这类不锈钢一般经过调质处理,组织为回火马氏体和分布弥散的碳化物。马氏体组织和弥散的碳化物提供了很高的强度,却显著影响了材料的塑性和韧性,因此这类钢往往延展性欠佳,一定程度上限制了这类不锈钢在工业生产中的应用。在传统的热处理过程中,为确保不锈钢零件加热均匀、防止淬火后产生形变以及得到均匀良好的组织,往往需要对不锈钢零件进行预热、控制升温速率、较长的保温时间以及快速冷却等工艺控制,这使得处理周期较长^[10]。

电解等离子表面处理技术是利用非自持电解等离子对产品表面进行改性和热处理(化学处理)的加工技术。通过该技术可使不锈钢零件快速完成表面硬化处理,硬化区域与原始基体交替分布,能够在保留零件原有性能的基础上提升产品的耐用性和可靠性,同时其硬化处理效果和低形变等方面均优于传统热处理。

1 试验方法

1.1 电解等离子表面处理原理

电解等离子表面处理设备如图 1 所示,该设备处理方式主要以单点处理、多次重复的形式进行,单点处理尺寸直径为 18~100 mm,通过更换阳极喷嘴尺寸调节。每个点的处理工艺为多段脉冲的形式,通过程序设定处理点位路径从而达成对整个面的表面改性。电解等离子表面处理加热初期能够在短时间内形成稳定的等离子层从而积累热量快速升温,其电流-电压变化如图 2 所示。该原理主要分为五个阶段,如图 3 所示^[11]。



图 1 电解等离子表面处理设备

Fig. 1 Electrolytic plasma surface treatment equipment

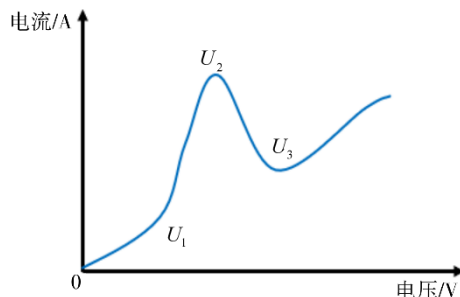


图 2 在近电极区域放电现象过程中的电流-电压特性

Fig. 2 Current-voltage characteristics during the discharge phenomenon in the near electrode region

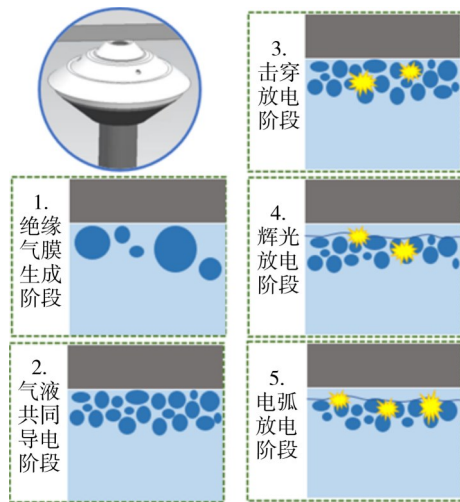


图 3 放电现象示意

Fig. 3 Schematic diagram of discharge phenomenon

第一阶段:电流的热效应使得电极附近的溶液温度急剧升高并气化,而电极的作用会使部分溶液发生电解,电解产生的气体和气化的气体体积聚在电极表面形成气泡,电极周围形成了液体低密度区域,成为一层溶液和电极之间的绝缘气膜。

第二阶段:随着电压的升高,液体温度急剧升高,离子运动加速。在热电离和外电场的作用下气体发生电离,产生大量二次电子。所以这一阶段气



泡密度很高,气体膜层很厚。

第三阶段:电极周围的气泡密集到一定程度,在溶液和电极之间形成的气体绝缘层足够厚,当电压达到临界值后,足以击穿绝缘的气膜,就会在强电场的作用下发生击穿放电现象,液相下产生辉光放电等离子体,产生电火花。

第四阶段:电压继续升高,进入放电稳定阶段。此时形成连续稳定的等离子区,形成气液隔离层,电流减小。

第五阶段:当电压超过 U_3 时,辉光放电转变为强烈的微弧放电,并伴有低频声发射特征。

通过控制电压使电流在纯碱电解液中从网状阳极电极流向阴极的产品表面,以放电形式在阴极产品表面形成厚度为 0.1~1.5 mm 的等离子体薄膜。电极在放电过程中产生高温且温度变化范围较广,较高的能量密度使产品表面能快速升温从而完成表面热处理。

1.2 3Cr13 不锈钢试验方法

以 3Cr13 不锈钢为例,其化学成分如表 1 所示,试样尺寸 100 mm×80 mm×12 mm,阳极喷嘴口径直径 18 mm,单点处理结果直径约 20 mm。

表 1 3Cr13 不锈钢化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of 3Cr13 (wt. %)					
C	Si	S	P	Cr	Mn
0.28	0.24	0.005	0.005	13.30	0.42

根据经验及相关试验,对 3Cr13 不锈钢表面处理单点工艺参数如表 2 所示。

表 2 电解等离子处理时间探究工艺参数

Table 2 Process parameters of electrolytic plasma treatment time						
序号	电压/V					电压脉冲段数
	320	280	320	280	320	
1	3	8	3	8	3	5
2	4	8	4	8	4	5
3	5	10	5	10	5	5
4	6	12	6	12	6	5
5	7	14	7	14	7	5

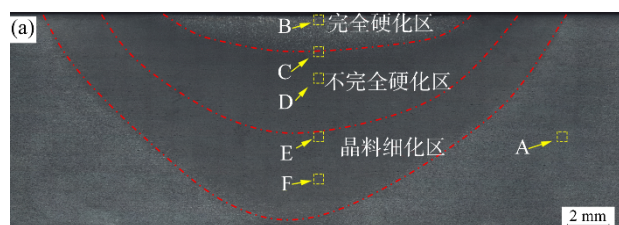
按表 2 工艺参数进行电解等离子处理后,采用 Wilson VH1102 型显微硬度计测量处理区域硬化层横截面宽度以及硬化层深度的显微硬度值,宽度测量间隔 1 mm,深度测量间隔 0.25 mm 加载载荷为 100 gf,保荷时间为 15 s;采用 Axio Imager M2m 型

显微镜进行金相分析,腐蚀液为氯化高铁盐酸水溶液,腐蚀时间为 8~10 s。

2 试验结果与分析

2.1 金相组织观察

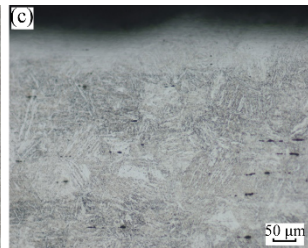
以 5# 电解等离子表面处理工艺参数结果为例,在非硬化区,即图 4 中 A 区域,3Cr13 不锈钢试样原始组织为保留马氏体位向的索氏体组织,此处晶粒



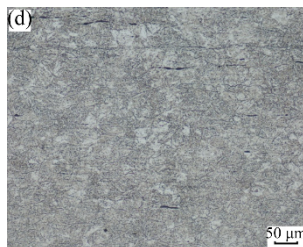
(a) 硬化层分区金相



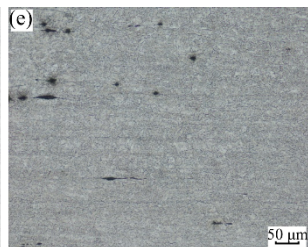
(b) A 区域: 基体组织



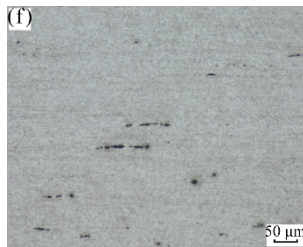
(c) B 区域: 完全硬化层表层组织



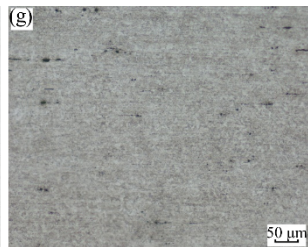
(d) C 区域: 向不完全硬化区过渡组织



(e) D 区域: 不完全硬化区组织



(f) E 区域: 向晶粒细化区过渡组织



(g) F 区域: 晶粒细化区组织

图 4 电解等离子表面处理后金相组织

Fig. 4 Microstructure after electrolytic plasma surface treatment

尺寸约为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 。经处理后, 试样表面形成了类似球冠状硬化区域, 如图 4a 所示。根据显微组织的不同, 球冠状硬化区域可分为三个区域, 分别为完全硬化区、不完全硬化区、晶粒细化区。

在完全硬化区内, 表层组织(B 区域)迅速升温至 Ac_3 以上, 实现全奥氏体化, 保温一定时间后快速冷却, 抑制其扩散性分解, 从而得到马氏体组织和残余奥氏体, 此处晶粒尺寸约 $125\text{ }\mu\text{m}$ 。在完全硬化区与不完全硬化区交界处(C 区域), 受热量传递的影响, 该处处理温度低于表面温度, 此时渗碳体和铁素体在奥氏体内不断固溶, 随后以低于表面冷却速率的速率冷却, 使得碳在过冷奥氏体内扩散再分配, 由于碳在奥氏体和铁素体内的扩散能力不同, 冷却后在晶界处形成条状铁素体和晶内形成颗粒状渗碳体, 整体呈现粒状组织, 晶粒尺寸约 $53\text{ }\mu\text{m}$ 。

在不完全硬化区内 D 区域, 处理温度低于 C 区域处理温度, 此时组织与 C 区域组织类似, 但由于冷却速度更加缓慢, 晶粒得以细化, 晶粒尺寸约为 $16\text{ }\mu\text{m}$ 。在晶粒细化区与不完全硬化区交界处(E 区域)以及晶粒细化区 F 区域, 处理温度远低于表面温度, 该位置合金元素从过饱和固溶体中析出, 弥散分布在基体上形成沉淀相, 产生时效硬化, 整体呈现为粒状珠光体组织, 此处晶粒同样得到细化, 晶粒尺寸约为 $16\text{ }\mu\text{m}$ 。通过数据分析可知, 硬化层表层区域的晶粒尺寸约为基体尺寸的 2~3 倍。

2.2 显微硬度测量

同样以 5# 电解等离子表面处理工艺参数结果为例, 对试样进行维氏硬度测量, 测量结果如图 5、图 6 所示。观察可得, 完全硬化区的显微硬度均在 $600\text{ HV}_{0.1}$ 以上, 最高硬度可达 $717.9\text{ HV}_{0.1}$; 不完全硬化区显微硬度在 $400\sim 600\text{ HV}_{0.1}$; 晶粒细化区显微硬度在 $200\sim 400\text{ HV}_{0.1}$ 。显微硬度变化范围与金相组织相对应。在硬化层深度方向, 硬度值呈现平稳缓慢降低趋势, 硬度值高于基体本身硬度(约 $220\text{ HV}_{0.1}$)的深度可达 7.5 mm 以上, 其中 $500\text{ HV}_{0.1}$ 以上硬化层的深度超过 3 mm 。

2.3 不同工艺性能差异

根据表 2 的不同工艺进行电解等离子表面热处理后进行性能测定, 通过改变工艺参数中的高电压和低电压处理时间, 从而获得不同的表面硬度和硬

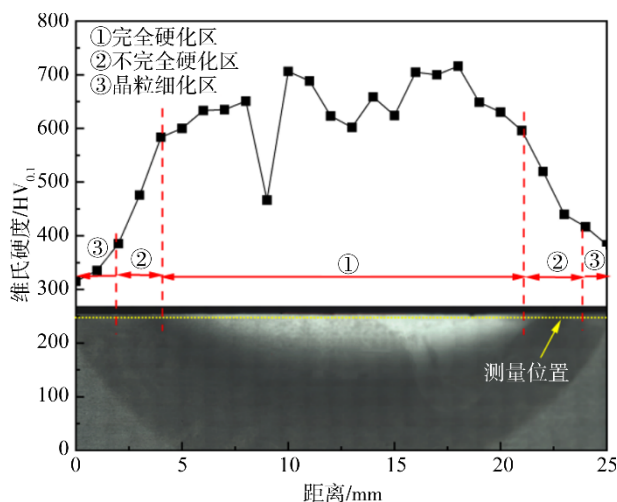


图 5 硬化层横截面宽度硬度分布

Fig. 5 Hardness distribution of cross section width of hardened layer

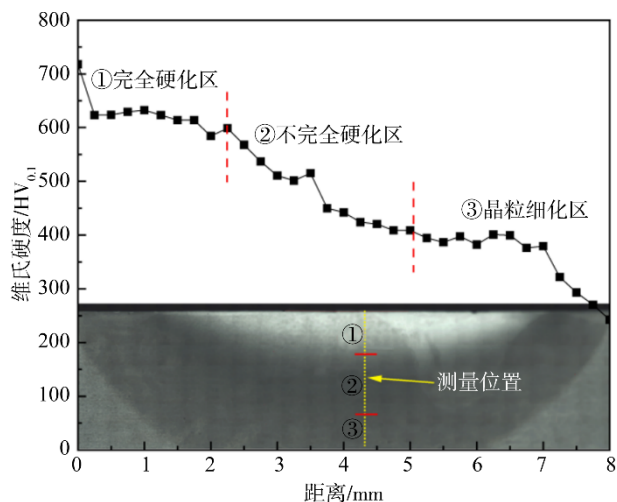


图 6 硬化层深度硬度分布

Fig. 6 Hardness distribution of hardened layer depth

化层深度。对于不同工艺, 取各工艺参数电解等离子表面处理后硬化层最高显微硬度及 $500\text{ HV}_{0.1}$ 以上硬化层深度进行对比, 结果见图 7。由图可知, 随着处理时间的增加, 硬度值和硬化层深度整体上呈增大的趋势。但对于最高显微硬度而言, 变化不大, 其变化范围在 $30\text{ HV}_{0.1}$ 左右, 而硬化层深度则具有较为明显的变化, 由 0.4 mm 提升至 3.5 mm 。

3 结论

(1) 电解等离子表面处理技术具有较快的处理效率, 单点工艺不超过 1 min 的情况下便能够得到较好的处理结果。



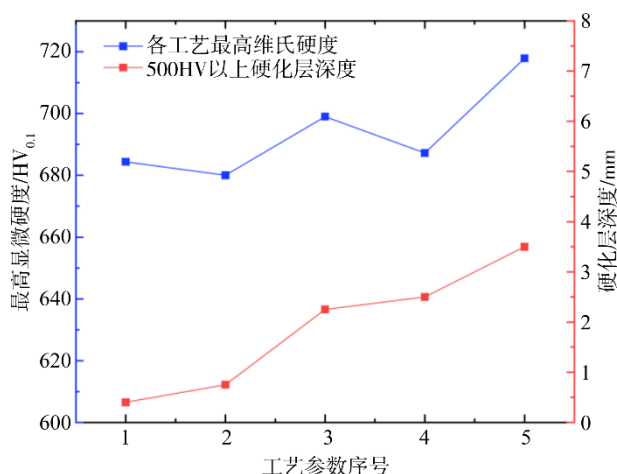


图7 各工艺参数处理后数据对比

Fig. 7 Comparison of data after processing of each process parameter

(2)经电解等离子处理后,3Cr13 不锈钢表面形成球冠状硬化区域,具有明显的分层结构。完全硬化区由马氏体组织和残余奥氏体组成,该区域晶粒尺寸约为基体尺寸的2~3倍,向深处平滑过渡;不完全硬化区组织为粒状组织;晶粒细化区则为粒状珠光体组织。

(3)硬度层具有优异的硬度性能,最高显微硬度可达717.9 HV_{0.1},硬化层深度超过7.5 mm,其中硬度超过500 HV_{0.1}的硬化层深度超过3 mm。

(4)处理时间增加能够提升最高硬度值以及硬化层深度。硬化层深度受时间因素的影响更明显,500 HV_{0.1}以上硬化层深度由0.4 mm增至3.5 mm。

参考文献:

- [1] 韩善果,杨永强,闫德俊. 先进等离子焊接与切割技术研究现状[J]. 电焊机,2013,43(10):6-9.
HAN S G, YANG Y Q, YAN D J. Research status of Advanced Plasma Welding and Cutting Technology [J]. Electric Welding Machine, 2013, 43(10): 6-9.
- [2] 刘瑞良,宋天宇,边城鑫,等. 等离子体电解渗入技术及其在不锈钢表面改性中的应用研究进展[J]. 材料热处理学报,2020,41(12):1-15.
LIU R L, SONG T Y, BIAN C X, et al. Research progress of plasma electrolysis infiltration technology and its application in surface modification of stainless steel[J]. Journal of Materials Heat Treatment, 2020, 41(12): 1-15.
- [3] 朱宗宁,梅德清. 钢铁表面液相等离子体电解渗氮技术研究进展[J]. 金属热处理,2019,44(12):204-209.
ZHU Z N, MEI Q, ZHAO W D, et al. Research progress of plasma electrolytic nitriding technology on steel Surface [J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(12): 204-209.
- [4] WEI B J, CHENG Y L, LIU Y Y, et al. Corrosion and wear resistance of AZ31 Mg alloy treated by duplex process of magnetron sputtering and plasma electrolytic oxidation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31: 2287-2306.
- [5] 胡益忠,孟建兵,栾晓声,等. 面向钛合金微细铣削的等离子体电解氧化膜层的制备与性能分析[J]. 表面技术,2021,50(04):376-384+401.
HU Y Z, MENG J B, LUAN X S, et al. Preparation and Properties analysis of plasma electrolytic oxide film for titanium alloy micro-milling [J]. Surface Technology, 2021, 50(04): 376-384+401.
- [6] 郭凯,于海龙,唐恩凌,等. 钛表面等离子体电解氧化制备的Ca-P-Si生物活性陶瓷膜的电化学性能[J]. 材料导报,2017,31(14):61-66+71.
GUO K, YU H L, TANG E L, et al. Electrochemical properties of Ca-P-Si bioactive ceramic films prepared by plasma electrolytic oxidation on Titanium surface [J]. Materials Review, 2017, 31(14): 61-66+71.
- [7] BELKIN P N, KUSMANOV S A, PARFENOV E V. Mechanism and technological opportunity of plasma electrolytic polishing of metals and alloys surfaces [J]. Applied Surface Science Advances, 2020, 1: 100016.
- [8] 张盛攀. 3Cr13 马氏体不锈钢的组织与性能研究[D]. 辽宁:东北大学,2013.
ZHANG S P. Study on Microstructure and Properties of 3Cr13 Martensitic Stainless Steel [D]. Liaoning: Northeastern University, 2013.
- [9] 白鹤,王伯健. 马氏体不锈钢成分、工艺和耐蚀性的进展[J]. 特殊钢,2009,30(2):30-33.
BAI H, WANG B J. Progress of composition, technology and corrosion resistance of martensitic stainless Steel [J]. Special Steel, 2009, 30(2): 30-33.
- [10] 张喆. 热处理工艺对4Cr13 马氏体不锈钢组织与性能的影响研究[D]. 辽宁:东北大学,2013.
ZHANG Z. Effect of Heat treatment Process on microstructure and properties of 4Cr13 martensitic stainless steel [D]. Liaoning: Northeastern University, 2013.
- [11] 纪刚强. 不锈钢电解质等离子体抛光界面反应机理研究[D]. 山西:太原理工大学,2023.
JI G Q. Study on interface reaction mechanism of Stainless Steel electrolyte plasma polishing [D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2023.