

Модифицирование стальной поверхности путем катодной цементации и анодного полирования в условиях электролизной плазмы

* С. А. Кусманов, И. В. Тамбовский, С. С. Кораблева, П. Н. Белкин

Костромской государственной университет,
г. Кострома, 156005, Россия, * e-mail: sakusmanov@yandex.ru

Поступила 07.11.2019

После доработки 22.11.2019

Принята к публикации 24.11.2019

Выполнена катодная цементация малоуглеродистой стали 20 с закалкой и последующим анодным электролитно-плазменным полированием. Определена структура поверхностного слоя и его элементный состав, измерены распределение микротвердости в слое и поверхностная шероховатость. Микротвердость поверхностного слоя превысила 900 HV после цементации в растворе хлорида аммония и глицерина при 900°C в течение 20 мин. Установлено, что повышение шероховатости Ra до 9 мкм после катодной цементации связано с образованием и разрушением наружного оксидного слоя. Показана возможность снижения шероховатости до 3,5 мкм с помощью анодного полирования в 3% растворе хлорида аммония в течение 180 с.

Ключевые слова: электролитно-плазменная цементация, электролитно-плазменное полирование, сталь, микроструктура, шероховатость поверхности, морфология поверхности

УДК 544.558+66.088

DOI: 10.5281/zenodo.3747845

ВВЕДЕНИЕ

Электролитно-плазменная цементация (ЭПЦ) изучается на протяжении почти 60 лет [1]. За это время исследователями разных групп получена значительная информация. Разработаны различные составы электролитов для насыщения углеродом сталей и сплавов, режимы обработки, изучены структуры и фазовый состав цементованных слоев, а также их трибологические, коррозионные и другие свойства [2]. Некоторое внимание уделено проблемам физико-химического механизма ЭПЦ, связанным с влиянием большого числа факторов по сравнению с традиционными процессами цементации. Условия диффузионного насыщения углеродом в твердом карбюризаторе или в газовой среде определяются их составом, температурой и продолжительностью обработки [3]. Базовым процессом является выделение насыщающего компонента, его адсорбция на обрабатываемой поверхности с последующей диффузией атомарного углерода. Возможное окисление стали кислородом носит второстепенный характер. Однако условия ЭПЦ определяются не только составом применяемого электролита, температурой и длительностью обработки, но и полярностью детали, гидродинамическими условиями в электролизере, а также неизбежными параллельными процессами на поверхности детали. К ним относятся анодное растворение и высокотемпературное окисление при анодной ЭПЦ, действие электрических разрядов при катодной обработке, а также сложное напряженное состояние в поверх-

ностном слое после охлаждения детали в электролите. Специфика насыщения углеродом в парогазовой оболочке, окружающей деталь, в значительной мере определяет достоинства метода (высокая скорость обработки, возможность закалки без повторного нагрева и др.), но и усложняет выявление закономерностей ЭПЦ. По этой причине результаты применения различных вариантов ЭПЦ представляют собой частные случаи, что затрудняет сопоставление полученных данных.

Более распространен катодный вариант ЭПЦ, в котором углеродсодержащим компонентом чаще всего является глицерин. Цементованный слой после ЭПЦ с закалкой обычно содержит карбиды железа или легирующих компонентов, мартенсит и остаточный аустенит, а также перлит и феррит в случае неполной закалки. Поверхностная микротвердость после катодной ЭПЦ выше получаемой традиционными методами, что объясняется высокими скоростями нагрева и охлаждения с образованием мартенсита повышенной тетрагональности. Микротвердость армко-железа после ЭПЦ при 750°C в растворе хлорида аммония (10%) и глицерина (10%) достигает 935 HV за 30 мин насыщения [4], но снижается до 850 HV после обработки при 850°C в том же электролите [5]. Здесь и далее указаны массовые проценты. Высокая твердость 940 HV наблюдается после ЭПЦ малоуглеродистой стали (0,15% C) при использовании раствора ацетата калия в глицерине (950°C, 10 мин) [6]. Несколько меньшие значения твердости (750–860 HV) получают после

катодной ЭПЦ инструментальной стали Н13 [7] или легированных сталей 30ХГСА [8] и 34ХН1М [9]. Особое место занимает ЭПЦ в растворе, содержащем 80% глицерина, которая приводит к микротвердости 620 НВ в цементитном слое с включениями углерода [10]. Как известно, катодная ЭПЦ способствует повышению шероховатости поверхности обрабатываемых сплавов [4, 11].

Анодная ЭПЦ повышает твердость сталей в несколько меньшей степени. Примерами могут служить ЭПЦ стали 20 в ацетоновом электролите (900 НВ) [12], стали 3 в глицериновом электролите (700 НВ) [13] или стали 10 в глицериновом электролите с добавкой изоамилового спирта (550 НВ) [14]. Преимуществом анодной ЭПЦ является снижение шероховатости поверхности. Исходная шероховатость Ra стали 10, равная 1,01 мкм, может быть уменьшена до 0,22 мкм после ЭПЦ при 900°C в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% глицерина [15], и даже до 0,08 мкм при повышении концентрации хлорида аммония до 10% [16]. В обоих случаях микротвердость слоя составляет 700 НВ.

Снижение шероховатости поверхности эффективно достигается анодным электролитно-плазменным полированием (ЭПП), которое проводится в похожих на ЭПЦ условиях, но при более высоких напряжениях с подогревом электролита. Этот процесс широко распространяется в современной промышленности, причем для полирования конструкционных сталей рекомендуется раствор хлорида аммония [17]. Комбинированная обработка может объединить достоинства катодной и анодной ЭПЦ с возможностью их реализации в одном электролизере. Цель данной работы – изучение возможности повышения твердости малоуглеродистой стали с помощью катодной ЭПЦ, закалки в том же электролите и последующего анодного ЭПП обработанной поверхности. Кроме того, исследование цементованного слоя после катодной ЭПЦ даст информацию о наличии или отсутствии окисления поверхности стали, которому не уделялось должного внимания в известных публикациях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 15 мм из стали 20 обрабатывались в цилиндрическом электролизере в условиях симметричного продольного обтекания образца электролитом, подаваемым через патрубок в дне электролизера. Перед обработкой образцы зачищались наждачной бумагой до шероховатости Ra (1,00±0,01) мкм и промывались ацетоном в ультразвуковой ванне. В качестве

электролита использовался водный раствор глицерина (10%) и хлорида аммония (10%). В верхней части электролизера электролит переливался через край в поддон и оттуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,5 л/мин. Расход электролита измерялся ротаметром РМФ-0,16 ЖУЗ с точностью 2,5%. Температура раствора измерялась термопарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной 30±2°C. Для реализации катодной ЭПЦ образцы подключались к отрицательному полюсу источника питания постоянного тока, а электролизер – к положительному. После подачи напряжения 230 В образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялись встраиваемыми вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов измерялась термопарой МУ-К2 с мультиметром АРРА109N (точность 3% в интервале температур 400–1000°C). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности. После полного погружения образца напряжение плавно снижалось до 82 В, что соответствовало температуре нагрева образца 900°C и значению тока в системе 15,5 А. Продолжительность насыщения углеродом составляла 5, 10, 15 и 20 мин, после чего напряжение отключалось и образец закаливался в электролите.

Цементованные образцы, имеющие наилучшие результаты по насыщению поверхности, подвергали последующему анодному ЭПП в том же электролизере при обратной полярности электродов. ЭПП проводилось в водном растворе хлорида аммония (3%) при напряжении 300 В. Глубина погружения верхнего торца образцов составляла 5 мм. Погруженная в электролит часть токоподвода изолировалась тефлоновой втулкой, чтобы предотвратить характерное для ЭПП разбрызгивание электролита и растворение токоподвода. Электролит прокачивался через теплообменник, содержащий нагреватель, со скоростью 1 л/мин. Температура электролита составляла 80±2°C. Продолжительность полирования – 30, 60, 120, 180 и 300 с.

Морфология поверхности и структура поверхностного слоя после цементации и полирования исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i с энергодисперсионным элементным анализом (EDX). Микротвердость образцов после цементации и полирования измерялась на микротвердомере Falcon 503 при нагрузке 50 г. Шероховатость поверхности исследовалась на приборе TR200 до и после цементации и полирования.

Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах Citizen CY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

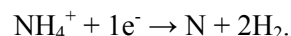
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате катодной ЭПЦ происходит изменение поверхности стального образца с формированием пористого оксидного слоя и диффузионного слоя под ним (рис. 1). С увеличением продолжительности насыщения до 10 мин толщина оксидного слоя растет, превышая 100 мкм, и далее снижается (табл. 1). Такая динамика может быть связана с отслаиванием оксидного слоя при закалке или в процессе роста из-за различных коэффициентов термического расширения. Удаление оксидного слоя, также возможное в процессе ЭПЦ за счет протекания разрядов, характерных для катодной обработки [4], подтверждается линейной динамикой убыли массы образцов (табл. 1). Вероятное откалывание слоя во время закалки могло стать причиной снижения его толщины в 1,5 раза после обработки в течение 20 и 30 мин. Оставшийся слой толщиной около 60 мкм будет иметь более высокую плотность и прочность.

Диффузионный слой имеет стандартный состав для ЭПЦ с последующей закалкой. Его структура содержит игольчатый мартенсит и остаточный аустенит вблизи оксидного слоя, далее находится зона мартенсита с ферритом и под ней твердый раствор углерода в кристаллической решетке железа [16]. Толщина диффузионного слоя растет с увеличением продолжительности обработки до 20 мин и далее не изменяется (рис. 1). Прекращение роста может быть связано с тормозящим действием оксидного слоя, ранее выявленного при анодной цементации [18]. Распределение микротвердости в поверхностном слое отражает диффузионный процесс насыщения углеродом (рис. 2) [16]. Максимальная твердость практически не зависит от времени ЭПЦ и несколько превышает величину, характерную для мартенситной фазы. Это может быть связано с дополнительной диффузией азота, образующего твердый раствор в решетке железа. Увеличение толщины зоны повышенной твердости с ростом продолжительности обработки соответствует данным металлографического анализа.

Результаты EDX-анализа показали наличие азота в поверхностном слое, концентрация которого достигает $0,4 \pm 0,1\%$ у поверхности, с динамикой снижения до глубины 50 мкм.

В данном случае источником азота следует считать ионы аммония, которые мигрируют на поверхность образца из электролита при его катодной полярности с последующей диссоциацией до атомарного азота:



Здесь предполагается, что адсорбция иона аммония на поверхности стали сопровождается его диссоциацией по аналогии с адсорбированным аммиаком [3]. Атомарный азот образует твердый раствор внедрения в железе. Анализ шероховатости поверхности обнаружил неравномерность параметра Ra по высоте образца: в его верхней части, находящейся вблизи поверхности электролита, параметр Ra увеличивается в 2–2,5 раза, а в нижней части – практически на порядок (табл. 1). Это связано с активным окислением поверхности стали в парах воды при отсутствии анодного растворения, наблюдаемого при анодной ЭПЦ [16, 18].

Для ЭПП были выбраны образцы, цементованные в течение 20 мин. На рис. 3 и 4 показана морфология поверхности образцов до и после ЭПП. Поверхность верхней части образца не изменяется, как и ее шероховатость (табл. 2). Наоборот, морфология нижней части образца претерпевает значительные изменения: в первые 2 мин происходит отслаивание непрочных частей оксидного слоя за счет действия микро-разрядов, далее наблюдается постепенное электрохимическое растворение выступов (рис. 4). Оба процесса, характерные для ЭПП [19], происходят одновременно, но их действие проявляется во временной динамике. Результаты профилометрических исследований отражают данные процессы. Через 30 с полирования шероховатость нижней части образца снижается приблизительно на 1 мкм, а после 60 с увеличивается из-за удаления внешней части оксидов, при этом наблюдается незначительная убыль массы образца. ЭПП в течение 2 мин и более обеспечивает снижение шероховатости, когда вся рыхлая часть оксидного слоя удаляется, что отражается на значительном снижении массы образца. Линейная динамика убыли массы образца подтверждает электрохимический механизм процесса.

Структура диффузионного слоя после ЭПП не изменилась, по данным металлографического анализа, микротвердость имеет незначительную тенденцию снижения с увеличением времени обработки (рис. 5). Результаты EDX-анализа показали, что после ЭПП в течение 60 с наблюдается снижение концентрации азота до $(0,3 \pm 0,1)\%$ у поверхности и с увеличением продолжительности полирования не изменяется.

Таблица 1. Значения убыли массы образцов g , толщин оксидного h_{ox} и диффузионного h_d слоев, шероховатости боковой поверхности в верхней $Ra_{верх}$ и нижней $Ra_{низ}$ частях образца после ЭПЦ различной продолжительности t

t , мин	g , мг	h_{ox} , мкм	h_d , мкм	$Ra_{верх}$, мкм	$Ra_{низ}$, мкм
5	64 ± 5	73 ± 5	95 ± 5	$2,2 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,6$
10	146 ± 4	107 ± 1	122 ± 5	$2,5 \pm 0,5$	$9,7 \pm 1,0$
20	299 ± 6	64 ± 4	152 ± 6	$2,3 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,9$
30	493 ± 5	69 ± 5	150 ± 6	$1,8 \pm 0,2$	$9,0 \pm 1,0$
до ЭПЦ	–	–	–	$1,00 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$

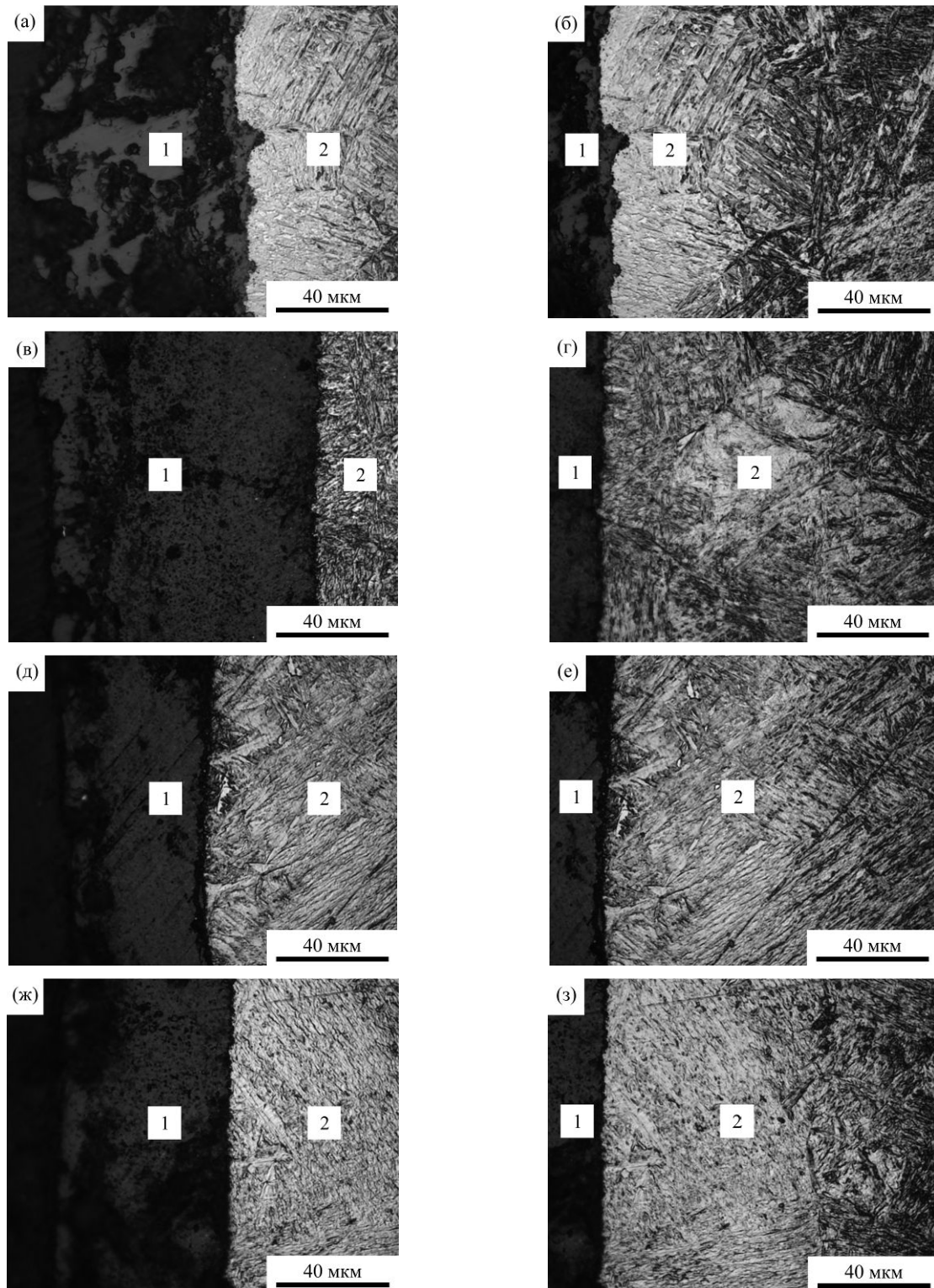


Рис. 1. Морфология поверхностного слоя стали 20 после катодной ЭПЦ при 900°C. Время обработки стали: (а), (б) – 5 мин; (в), (г) – 10 мин; (д), (е) – 20 мин; (ж), (з) – 30 мин.

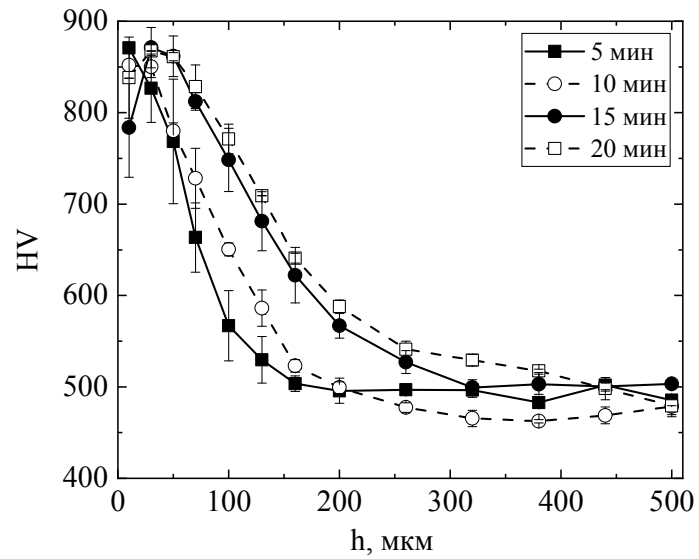


Рис. 2. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после катодной ЭПЦ при 900°C.

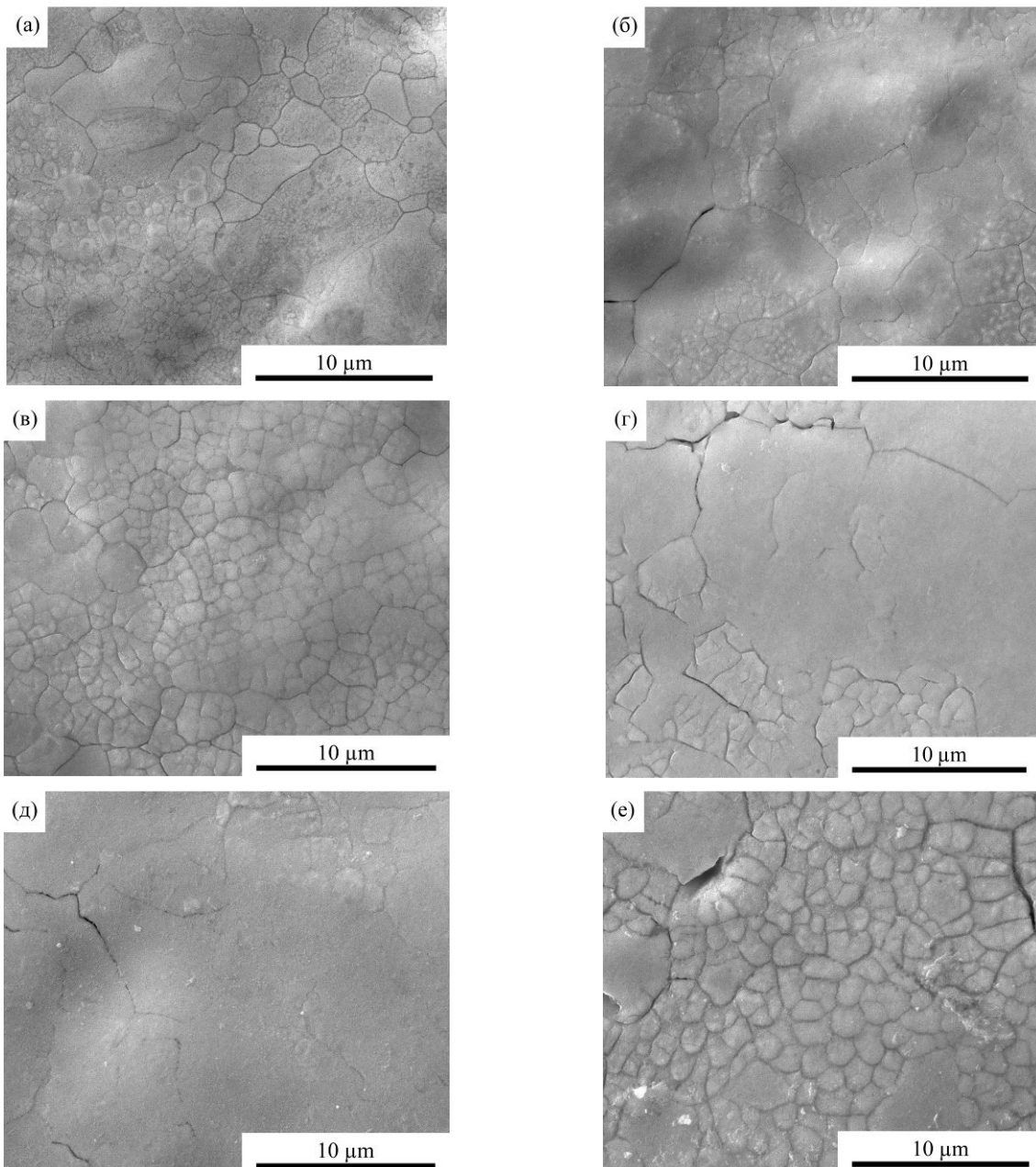


Рис. 3. Морфология поверхности стали до и после ЭПЦ в верхней части образца.

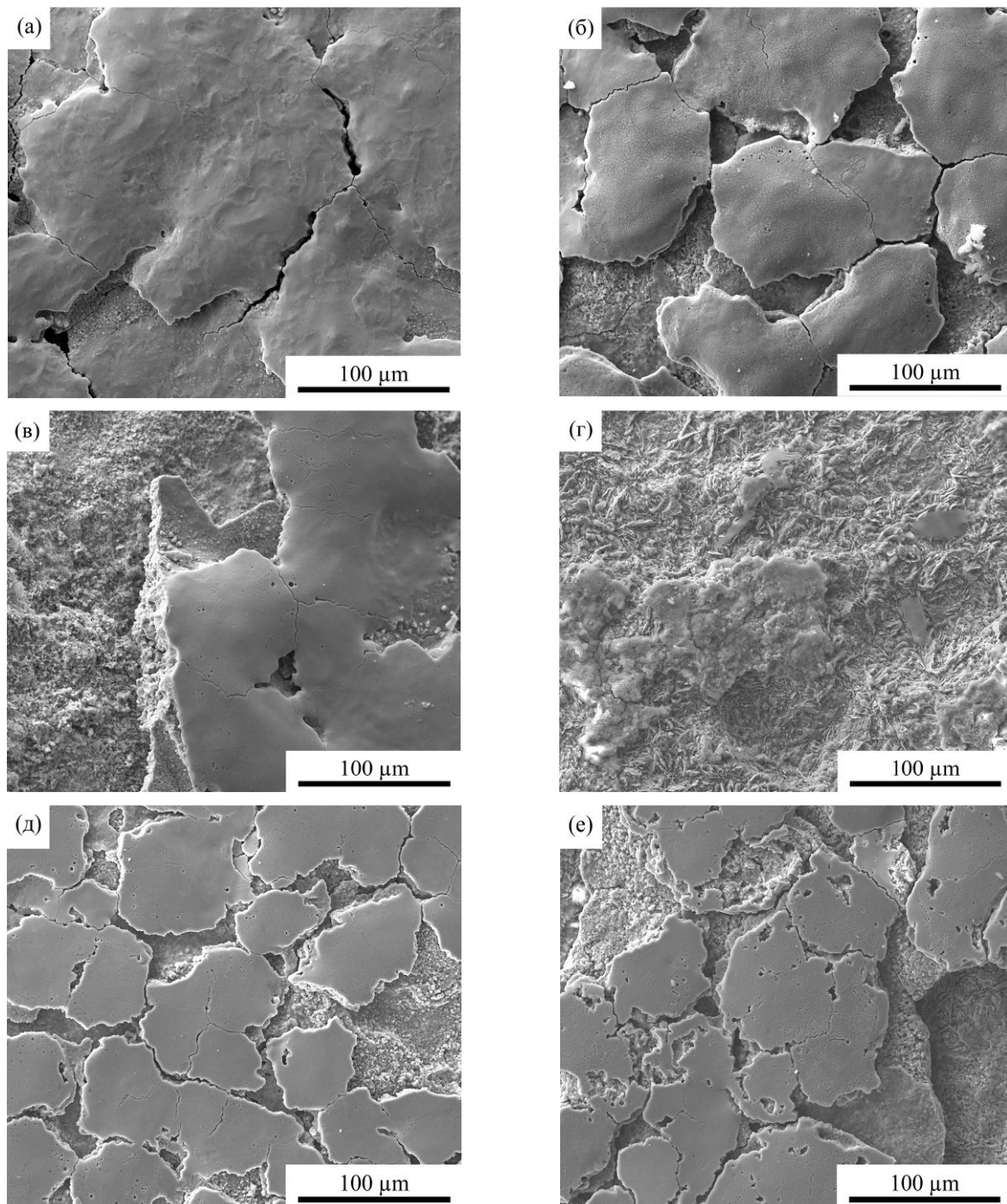


Рис. 4. Морфология поверхности стали до и после ЭПП в нижней части образца.

Таблица 2. Значения убыли массы образцов g , шероховатости боковой поверхности в верхней $Ra_{\text{верх}}$ и нижней $Ra_{\text{низ}}$ частях образца после ЭПП различной продолжительности t

t , с	g , мг	$\Delta Ra_{\text{верх}}$, мкм	$Ra_{\text{низ}}$, мкм
30	16 ± 2	$2,6 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,8$
60	27 ± 3	$2,6 \pm 0,7$	$10,0 \pm 2,0$
120	70 ± 5	$2,4 \pm 0,3$	$7,0 \pm 1,0$
180	99 ± 9	$2,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,7$
300	150 ± 10	$2,8 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,8$
до ЭПП	—	$2,3 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,9$

Такие результаты могут быть связаны с незначительным растворением стальной подложки при анодном процессе ЭПП.

Образование оксидного слоя при катодной полярности стального образца объясняется его

высокотемпературным окислением в парах воды. В условиях анодной ЭПП оксидный слой образуется в результате протекания двух процессов [15]. Химическое образование оксидов железа, называемое высокотемпературным окислением,

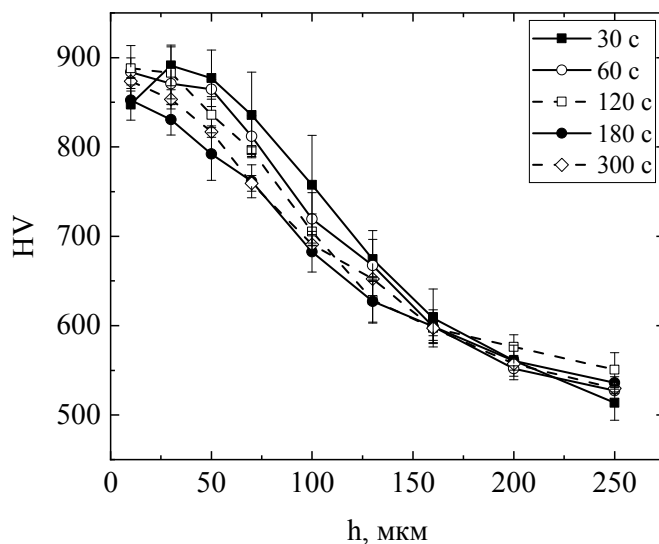


Рис. 5. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после 20 мин ЭПЦ при 900°C и ЭПП различной продолжительности.

зависит от температуры образца. Электрохимический процесс окисления поверхности, связанный с действием анионов электролита, определяется концентрацией электролита. В отличие от анодного процесса в катодной оболочке нет анионов, способных участвовать в электрохимическом окислении образца. Сопоставимые по толщине оксидные слои при катодной и анодной ЭПЦ дают основания для вывода о преобладающем влиянии именно химического окисления образцов. Следовательно, возможное электрохимическое окисление при анодной ЭПЦ играет подчиненную роль. Различная структура наружного оксидного слоя в верхней и нижней частях образца указывает на заметные различия условий катодной ЭПЦ, связанные с толщиной парогазовой оболочки. Наибольшая плотность тока, интенсивность разрядов и выделение тепла имеют место в нижней части образца, где толщина оболочки минимальная. Морфология оксидного слоя после ЭПЦ в нижней части образца резко отличается, что, вероятно, связано с их различной температурой, и в таком случае подтверждает роль химического окисления. В верхней части образца с более толстой парогазовой оболочкой этот процесс ослаблен, вероятно, из-за пониженной температуры.

Шероховатость поверхности после катодной ЭПЦ непосредственно не связана с электрической эрозией стали под действием электрических разрядов, а является следствием неравномерного разрушения оксидного слоя. Предполагается, что рост шероховатости стали после катодной ЭПЦ может быть снижен уменьшением концентрации хлорида аммония, ответственного за электропроводность электролита и парогазовой оболочки.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что на поверхности стали после катодной ЭПЦ в электролите, содержащем

хлорид аммония и глицерин, образуется оксидный слой, сопоставимый по толщине со слоем, наблюдаемым при анодной обработке. Этот факт указывает на близкий механизм образования оксидного слоя за счет высокотемпературного окисления раскаленной стали в парах воды. Следовательно, роль электрохимического окисления при анодной ЭПЦ можно считать второстепенной.

2. Шероховатость поверхности определяется процессами образования оксидного слоя и его разрушения электрическими разрядами, что не исключает частичное отслаивание из-за различных коэффициентов термического расширения. Катодная ЭПЦ в растворе, содержащем 10% глицерина и 10% хлорида аммония, при 900°C в течение 20 мин с закалкой и ЭПП в 3% растворе хлорида аммония при 300 В позволяет получить микротвердость около 900 HV на поверхности стали 20. Максимальная шероховатость поверхности после ЭПЦ увеличивается до 9 мкм, но может быть снижена до 3,5 мкм анодным полированием.

3. Обнаружено, что катодная оболочка, возникающая в электролите с хлоридом аммония и глицерином, обладает определенным азотным потенциалом, превышающим таковой при анодной ЭПЦ. Поверхностная концентрация азота в стали 20, составляющая 0,4% и недостаточная для образования нитридов железа, способна уменьшить температуру аустенизации и повысить концентрацию элементов раствора внедрения в мартенсите.

4. Шероховатость боковой поверхности вертикально погружаемого цилиндрического образца распределена неравномерно, что объясняется расширением парогазовой оболочки. Наиболее интенсивные разряды в нижней части

образца, где оболочка самая тонкая, приводят к максимальной шероховатости его поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации, грант № МД-1021.2019.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванин В.С. *Доповіди АН УССР*, 1960, (6), 788–790.
2. Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. *Surf Coat Technol.* 2016, **307**, 1194–1218.
3. Kunst H., Haase B., Malloy J.C., Wittel K. et al. *Metals, Surface Treatment. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 794.
4. Çavuşlu F., Usta M. *Appl Surf Sci.* 2011, **257**(9), 4014–4020.
5. Tarakci M., Korkmaz K., Gencer Y., Usta M. *Surf Coat Technol.* 2005, **199**(2–3), 205–212.
6. Ioshinory T. *Mech Tech.* 1977, **25**(8), 118–119.
7. Yaghmazadeh M., Dehghanian C. *Plasma Process Polym.* 2009, **6**, S168–S172.
8. Skakov M., Batyrbekov E., Zhurerova L., Scheffler M. *Appl Mech Mater.* 2013, **423–426**, 824–827.
9. Skakov M., Yerygina L., Scheffler M. *Appl Mech Mater.* 2014, **446–447**, 142–145.
10. Wu J., Liu R., Xue W., Wang B. et al. *Appl Surf Sci.* 2014, **316**, 102–107.
11. Wu. J., Xue W., Wang B., Jin X. et al. *Surf Coat Technol.* 2014, **245**, 9–15.
12. Рахимьянов Х.М., Еремина А.С. *Сборник трудов 2^й Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении»*. 2011. С. 406–411.
13. Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королев А.Ю., Пашуто А.Э. *Наука и техника*. 2013, (6), 20–24.
14. Комаров А.О., Белкин П.Н. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008, (2), 46–49.
15. Жиров А.В., Комаров А.О., Данилов В.В., Шорохов С.А. *ЭОМ*. 2012, (3), 117–119.
16. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. *Surf Coat Technol.* 2014, **258**, 727–733.
17. Иванова Н.П., Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н. *Наука и техника*. 2012, (6), 3–10.
18. Кусманов С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Жиров А.В. и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014, **50**(2), 198–204.
19. Kalenchukova O.V., Nagula P.K., Tretinnikov D.L. *Mater, Methods Technol.* 2015, **9**, 404–413.

Summary

Cathodic carburising of low-carbon steel 20 followed by hardening and subsequent anodic plasma electrolytic polishing were performed. The structure of the surface layer and its elemental composition were determined. The distribution of microhardness in the layer and its surface roughness were measured. The surface layer microhardness exceeded 900 HV after carburising in a solution of ammonium chloride and glycerol at 900°C for 20 minutes. It was established that an increase in the surface roughness to 9 µm after cathodic carburising is associated with the formation and destruction of the outer oxide layer. A possibility to reduce the surface roughness to 3.5 µm by anodic polishing in a 3% solution of ammonium chloride for 180 s is shown.

Keywords: plasma electrolytic carburising, plasma electrolytic polishing, steel, microstructure, surface roughness, surface morphology