

Влияние электролитно-плазменного полирования на шероховатость поверхности сталей после их катодного насыщения азотом и углеродом

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

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

Поступила в редакцию 06.07.2020
После доработки 26.08.2020
Принята к публикации 26.08.2020

Изучены некоторые характеристики модифицированных слоев после катодного насыщения конструкционных сталей азотом и углеродом. Структура слоев исследовалась с помощью сканирующего электронного и оптического микроскопов, элементный состав слоя определялся энергодисперсионным анализом. Микротвердость и шероховатость измерялись стандартными методами. Обнаружено образование оксидных слоев при катодных процессах цементации, азотирования и нитроцементации, сопоставимых с наблюдаемыми при анодной обработке. Отмечен некоторый азотный потенциал катодной оболочки, образующейся в растворах, содержащих хлорид аммония. Показано, что максимальная микротвердость слоя на стали 20 после катодной цементации в растворе глицерина и хлорида аммония достигает 900 HV, что превышает получаемую при анодной цементации. Шероховатость поверхности стали 20, нитроцементованной в растворе нитрата аммония и глицерина, может быть снижена в 1,3 раза последующим анодным полированием в растворе хлорида аммония.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, диффузионное насыщение, полирование, микроструктура, шероховатость, микротвердость

УДК 544.558+66.088

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.2.1>

ВВЕДЕНИЕ

Скоростные процессы электролитно-плазменной цементации (ЭПЦ), азотирования (ЭПА) или нитроцементации (ЭПН/Ц) сталей или титановых сплавов дают возможность существенно повысить их износостойкость за счет образования твердого наружного слоя. В ряде случаев указанные технологии способствуют повышению коррозионной стойкости благодаря защитным слоям, содержащим оксиды железа, его нитриды или остаточный аустенит. Катодная ЭПЦ технического железа в растворе хлорида аммония и глицерина увеличивает его твердость до 935 HV [1]. Близкие значения твердости (940 HV) получены при ЭПЦ малоуглеродистой стали в растворе ацетата калия в глицерине [2] и более высокие в растворе карбамида с карбонатом натрия (1200 НК) [3]. В данном случае следует учесть, что карбамид является источником не только углерода, но и азота, поэтому высокая твердость может считаться результатом ЭПН/Ц, а не цементации. Также повышается твердость сталей после катодного ЭПА, но здесь исследованы, как правило, легированные стали. Наиболее высокая твердость получена при ЭПА быстрорежущих сталей в растворе карбамида и карбоната натрия

(1250–1280 HV) [4] или в растворе глицерина, карбоната натрия и фторида аммония (1330 HV) [5]. Аналогичные результаты наблюдаются при ЭПН/Ц стали Н13 в растворе карбамида и гидроксида натрия (1400 HV) [6] или нержавеющей стали 304 в растворе карбамида (1380 HV) [7].

Недостатком катодных процессов является значительный рост шероховатости поверхности под действием электрических разрядов. Параметр шероховатости R_a увеличивается от 0,179 мкм у контрольного образца до 0,819 за 30 мин ЭПЦ [1] или от 0,4 до 5,6 мкм после ЭПН/Ц в растворе хлорида аммония, карбамида и карбоната натрия [8]. Очевидной альтернативой являются анодные процессы, где шероховатость поверхности часто снижается благодаря наличию анодного растворения. Примерами могут служить ЭПЦ малоуглеродистой стали 20 в растворе хлорида аммония и глицерина, где величина R_a снизилась от 0,42 до 0,08 мкм за 5 мин обработки [9]. Аналогичные результаты получены при ЭПА стали 45 в растворе аммиака и хлорида аммония [10] или ЭПН/Ц стали 20 в растворе хлорида аммония и карбамида [11], где шероховатость поверхности снизилась в 1,7 и 9,3 раза соответственно.

Таблица. Условия и результаты обработки

Состав электролита для насыщения* (материал)	Результат катодного диффузионного насыщения							Результат ЭПП	
	T , °C	U , В	I , А	g , г	R_a , мкм	h_d , мкм	h_{ox} , мкм	g , г	R_a , мкм
Хлорид аммония (10%), глицерин (10%) – ЭПЦ (г) (сталь 20)	900	82	15,5	0,299	2,35±0,28	150	65	0,027	2,65±0,73
Хлорид аммония (10%), сахароза (10%) – ЭПЦ (с) (сталь 20)	900	82	16,4	0,340	5,92±1,03	180	70	0,072	3,52±0,70
Хлорид аммония (5%), аммиак (5%) – ЭПА (сталь 45)	750	96	11,6	0,298	2,84±0,18	90	20	0,060	2,30±0,37
Хлорид аммония (5%), карбамид (20%) – ЭПН/Ц (к) (сталь 20)	850	95	15,2	0,296	3,32±0,27	100	60	0,053	1,56±0,31
Нитрат аммония (10%), глицерин (10%) – ЭПН/Ц (нг) (сталь 20)	900	92	13,0	0,197	1,06±0,10	150	140	0,028	0,80±0,08

Обозначения: T – температура насыщения; U – напряжение; I – сила тока; g – убыль массы образца; R_a – шероховатость; h_{ox} – толщина оксидного слоя; h_d – толщина диффузионного слоя.

*Здесь и далее указаны массовые проценты.

Достоинством катодных процессов является более высокая микротвердость поверхности, которая предположительно достигается за счет кратковременного локального повышения температуры под действием электрических разрядов. Например, при катодном ЭПН/Ц технического титана [12] или сплава Ti6Al4V [13] образуются карбонитриды титана, но при анодной ЭПН/Ц они не выявляются. Представляется целесообразным сохранение преимуществ катодной обработки путем дополнительного анодного электролитно-плазменного полирования (ЭПП) в том же электролизере. Поэтому цель данной работы – изучение свойств поверхностного слоя конструкционных сталей после катодного насыщения азотом и углеродом с последующим ЭПП. Предметом исследования выбраны малоуглеродистая сталь 20 для ЭПЦ и ЭПН/Ц, а также среднеуглеродистая сталь 45 для ЭПА с измерением распределения микротвердости в слое и поверхностной шероховатости. Указанные варианты оказались наиболее эффективными процессами повышения поверхностной твердости и износостойкости малоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей. Для ЭПЦ и ЭПА использовались режимы обработки и составы электролитов, показавшие наилучшие результаты в ранее выполненных исследованиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Катодному электролитно-плазменному насыщению подвергались цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 15 мм из сталей 20 и 45 после их зачистки наждачной бумагой до R_a , равной $1,0±0,1$ мкм, и промывания ацетоном в ультразвуковой ванне. Обработка выполнялась в цилиндрическом электролизере с симметричным продольным обтеканием образца электролитом, подаваемого через патрубок в дне электролизера. Вверху электролизера электролит переливался в поддон, откуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,5 л/мин, контролируемой ротаметром РМФ-0,16 ЖУЗ с точностью 2,5%. Температура электролита измерялась термопарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной $30±2$ °C. В качестве электролитов были использованы водные растворы, указанные в таблице. После подачи напряжения 230 В образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялись вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов определялась термопарой МУ-К2 с мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур 400–1000°С). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности. После полного погружения образца напряжение плавно снижалось до значения,

которое соответствовало оптимальной температуре для ЭПА, ЭПЦ и ЭПН/Ц в зависимости от состава электролита (таблица). Продолжительность насыщения составляла 20 мин, после чего напряжение отключалось и образец закаливался в электролите.

После насыщения образцы подвергали последующему анодному электролитно-плазменному полированию (ЭПП) в том же электролизере при обратной полярности электродов. ЭПП проводилось в водном растворе хлорида аммония (3%) при напряжении 300 В в течение 3 мин. Этот состав рекомендован для ЭПП конструкционных углеродистых сталей [14]. 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. Подача электролита через теплообменник с нагревателем со скоростью 1 л/мин позволяла поддерживать температуру раствора $80 \pm 2^\circ\text{C}$.

Морфология поверхности и структура модифицированного поверхностного слоя исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i с энергодисперсионным элементным анализом (EDX) и оптического металлографического микроскопа. Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере Falcon 503 при нагрузке 50 г. Шероховатость поверхности исследовалась на приборе TR200. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Убыль массы образцов после их диффузионного насыщения связана с электрической эрозией, скорость которой составляет $(1,6-2,1) \times 10^{-5}$ г/Кл для всех процессов, кроме ЭПН/Ц в растворе нитрата аммония и глицерина, где она снижается до $1,26 \times 10^{-5}$ г/Кл. Корреляции с плотностью тока, температурой обработки или напряжением не обнаружено. Убыль массы образцов при ЭПП, объясняемая анодным растворением, существенно ниже, что доказывает кратковременность процесса по сравнению с насыщением и относительно низкой концентрацией хлорида аммония. Скорость растворения при ЭПП зависит от структуры наружного оксидного слоя, поскольку режимные параметры для всех вариантов были одинаковы. Следовательно, наиболее рыхлыми оказались слои, полученные при ЭПЦ в сахарозном

растворе и ЭПА в аммиачном растворе. Самые плотные оксидные слои образовались после ЭПЦ и ЭПН/Ц в глицериновых электролитах. Тем не менее скорость растворения при полировании не коррелирует с достигаемой шероховатостью.

По результатам металлографического анализа во всех случаях показан положительный результат диффузионного насыщения поверхности с последующим упрочнением. После ЭПЦ и ЭПН/Ц стали 20 под оксидным слоем формируется диффузионный слой, включающий мартенсит закалки и остаточный аустенит (рис. 1). В случае ЭПА стали 45 под оксидным слоем формируются нитридная зона толщиной не более 10 мкм, состоящая из Fe_{2-3}N , и далее диффузионный слой, содержащий остаточный аустенит, мартенсит закалки и дисперсно распределенные нитриды Fe_4N (рис. 2). Аналогичные фазы образуются после анодной обработки [15, 16]. Специфика катодной ЭПЦ заключается в некотором изменении насыщающей способности электролитов. Эффективный коэффициент диффузии углерода и углеродный потенциал анодной оболочки при использовании электролита с глицерином выше, чем в растворе с сахарозой [17]. Тем не менее при катодной ЭПЦ в сахарозном электролите диффузионный слой толще, чем в растворе с глицерином. Толщина оксидного слоя после катодной ЭПЦ в этих растворах примерно одинакова. Также отличается шероховатость поверхности после ЭПН/Ц. Для анодной обработки характерно снижение шероховатости, но растворы, содержащие нитрат аммония, являются исключением. В них образуется оксидный слой, увеличивающий шероховатость. Наоборот, после катодной ЭПН/Ц в растворе нитрата аммония и глицерина шероховатость почти не изменяется. В этом случае наблюдается минимальная скорость эрозии поверхности.

Оксидный слой после ЭПН/Ц в растворе нитрата аммония и глицерина имеет плотную структуру около подложки и рыхлую у поверхности (рис. 3). В порах рыхлой части оксидного слоя обнаружена высокая концентрация углерода – до 20%, в то время как в плотной части не более 2,2%. Это свидетельствует о том, что накопление углерода в порах происходит за счет адсорбции продуктов разложения глицерина и их последующей диссоциации до атомарного углерода. Последующая стадия диффузии атомов углерода является лимитирующей и определяет кинетику процесса науглероживания в целом. Азот распределен более равномерно, его концентрация составляет 0,4% по всему оксидному слою и 0,32% в диффузионном слое.

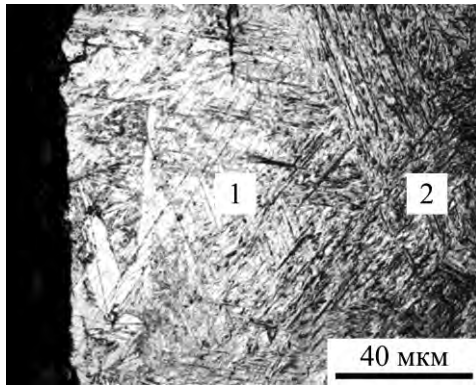


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя стали 20 после ЭПН/Ц в растворе карбамида (20%) и хлорида аммония (5%) при 850°C в течение 20 мин: 1 – диффузионный слой (твердый раствор азота и углерода); 2 – исходная структура.

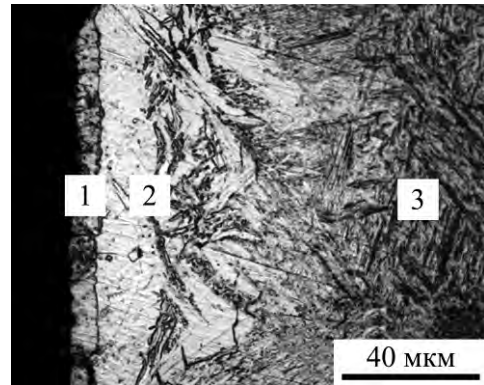


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя стали 45 после ЭПА в растворе аммиака (5%) и хлорида аммония (5%) при 750°C в течение 20 мин: 1 – нитридный слой ($Fe_{2-3}N$); 2 – диффузионный слой (твердый раствор азота и нитриды Fe_4N); 3 – исходная структура.

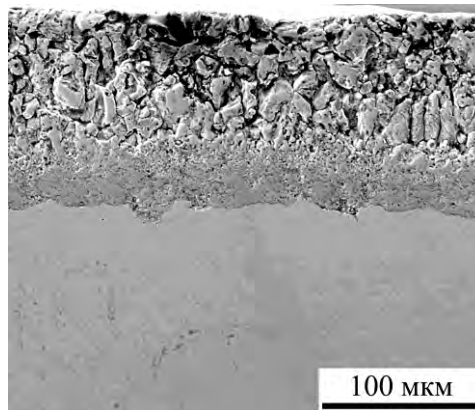


Рис. 3. Поперечное сечение оксидного слоя на стали 20 после ЭПН/Ц в растворе глицерина (10%) и нитрата аммония (10%) при 900°C в течение 20 мин.

Факт диффузии азота подтверждается данными EDX анализа (рис. 4). При обработке в растворе аммиака и хлорида аммония наблюдается наибольшее значение концентрации, соответствующее таковой при анодной обработке в аналогичных условиях [3]. Это позволяет считать, что лимитирующим фактором в транспорте азота является адсорбция молекул аммиака на поверхности стали, как при анодной обработке, а не эмиссия ионов аммония. Определенное проникновение азота в сталь подтверждает наличие некоторого азотного потенциала в катодной парогазовой оболочке, образующейся в растворах, содержащих хлорид аммония.

Фазовый состав модифицированных слоев определяет распределение микротвердости (рис. 5), которая достигает 900 HV у поверхности стали 20 и 960 HV на стали 45. Твердость слоя обеспечивается мартенситом, который образуется за счет диффузии углерода при ЭПЦ и ЭПН/Ц и последующей закалке. Наибольшая твердость после ЭПА связана с достаточно высокой начальной концентрацией углерода в стали 45, но здесь мартенсит образуется лишь в области проникновения азота, снижающего

закалочную температуру. Наличие нитридов после азотирования приводит к снижению твердости в поверхностном слое.

Результатом катодной обработки, сопровождающейся эрозией поверхности действием микроарзядов, является повышение шероховатости поверхности (таблица). Последующее ЭПП позволило снять рыхлую часть оксидного слоя (рис. 6) и снизить шероховатость (таблица).

Сравнительный анализ насыщающей способности электролитов и их влияния на морфологию поверхности показал, что при прочих равных условиях использование сахарозы для катодной цементации позволяет получить упрочненный слой большей толщины, но с более заметным повышением шероховатости поверхности, чем при использовании глицерина (таблица). Замена хлорида аммония на нитрат аммония в электролите с глицерином сохраняет шероховатость необработанного образца, а при последующем полировании снижает в 1,3 раза. В этом режиме убыль материала после ЭПП составляет 28 мг, что соответствует толщине слоя 6 мкм и заметно не снижает толщину слоя повышенной твердости. Наибольшее уменьшение шероховатости (более чем в 2 раза) происходит после

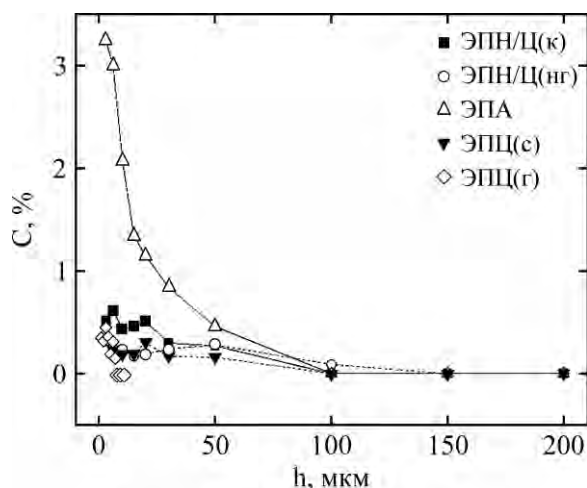


Рис. 4. Распределение концентрации азота в поверхностном слое стали после катодного диффузионного насыщения в различных электролитах (в соответствии с таблицей).

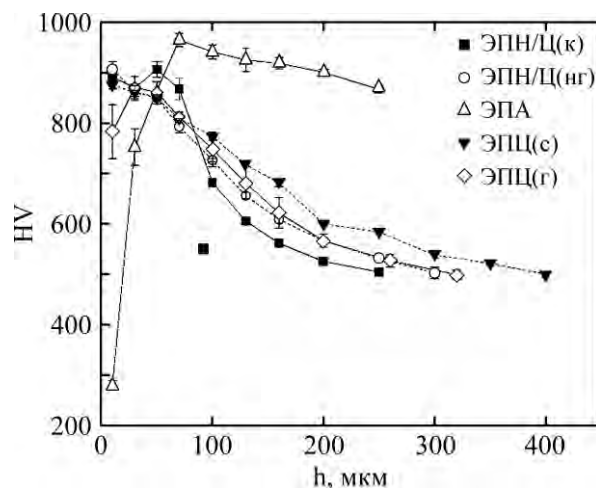


Рис. 5. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали после катодного диффузионного насыщения в различных электролитах (в соответствии с таблицей).

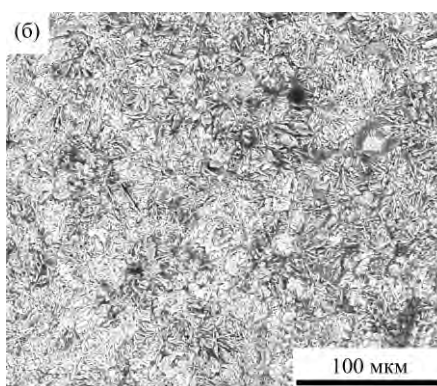
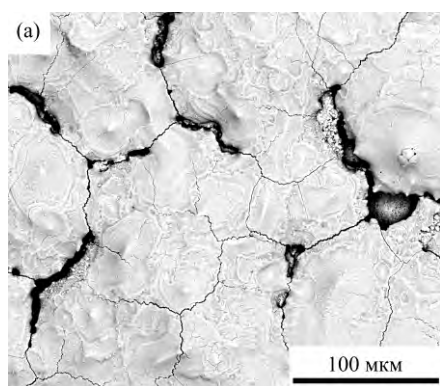


Рис. 6. Морфология поверхности стали 20 после ЭПН/Ц в растворе карбамида (20%) и хлорида аммония (5%) при 850°C в течение 20 мин (а) и последующего ЭП (б).

ЭП образцов, обработанных в растворе хлорида аммония с карбамидом.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность катодного электролитно-плазменного диффузионного насыщения сталей 20 и 45 азотом и углеродом в водных электролитах, применяемых для анодного варианта обработки.

2. Установлено, что на поверхности стали после катодного диффузионного насыщения 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 обработке можно считать второстепенной.

3. Обнаружено, что катодная оболочка, возникающая в электролите с хлоридом аммония, обладает определенным азотным потенциалом, превышающим таковой при анодном насыщении, что связано с активным участием ионов аммония в качестве донора

азота. Наличие азота в стали способно уменьшить температуру аустенитизации и повысить концентрацию диффундирующих элементов в мартенсите.

4. Микротвердость стали 20 после катодной ЭПЦ в растворе глицерина и хлорида аммония при 900°C достигает 900 HV, что выше наблюдаемой при анодной ЭПЦ (700 HV) в том же электролите [9].

5. Показана возможность снижения шероховатости поверхности стали после катодного диффузионного насыщения последующим анодным полированием.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Материалы данной статьи соответствуют тематике исследований, выполняемых в Костромском государственном университете на протяжении примерно четверти века под руководством доктора технических наук, профессора Белкина Павла Николаевича. Они охватывают преимущественно анодные варианты электролитно-плазменного насыщения металлов и сплавов азотом, углеродом и бором, а также закалку и полирование. К настоящему времени исследовательская группа КГУ подго-

товила более 200 публикаций, семь кандидатских и одну докторскую диссертацию, а также выполнила 12 проектов по грантам РФФИ, РНФ, РФФИ и Министерства науки и образования РФ на сумму, превышающую 60 млн рублей. Все без исключения результаты являются продолжением исследований, основу которых заложил академик Борис Романович Лазаренко в Институте прикладной физики АН МССР. Под его руководством впервые были выполнены работы, показавшие возможности анодного варианта электролитно-плазменной обработки для диффузионного насыщения металлов и сплавов азотом и углеродом [18], а также анодного полирования [19]. Сегодня эта тематика успешно развивается во многих странах.

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

- Çavuşlu, F., Usta, M., Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron, *Appl. Surf. Sc.*, 2011, vol. 257, no. 9, p. 4014.
- Ioshinori, T., Electrolytic Thermochemical treatment, *Mech. Technol.*, 1977, vol. 25, no. 8, p. 118.
- Rezaei, A., Shokuhtar, A., Asadi, M., Hosseinzadeh, M.M. et al. Carburizing of Low Carbon Steel with Plasma Electrolysis in Aqueous Solution, *Defect Diffus. Forum*, 2006, vol. 258–260, p. 26.
- Rakhadilov, B., Kurbanbekov, S., Mimiyaşov, A., The influence of electrolytic-plasma nitriding on the structure and tribological properties of high-speed steels, *Tribologia*, 2015, no. 6, p. 93.
- Skakov, M., Rakhadilov, B., Sheffler, M., Surface hardening of 18CrNi13MoA-SH with heating in electrolytic plasma, *Key Eng. Mater.*, 2013, vol. 531–532, p. 627–631.
- Alnakhaei, G.A., Dehghanian, C., Alavi, S.H., Sliding wear of spark plasma sintered CrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings: effect of aluminum addition, *Trib. Mater. Surf. Interfaces*, 2011, vol. 5, no. 2, p. 82.
- Yerokhin, A.L., Leyland, A., Tsotsos, C., Wilson, A.D. et al. Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2001, vol. 142–144, p. 1129.
- Kazerooni, N.A., Bahrololoom, M.E., Shariat, M.H., Mahzoon, F. et al. Effect of Ringer's Solution on Wear and Friction of Stainless Steel 316L after Plasma Electrolytic Nitrocarburising at Low Voltages, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2011, vol. 27, no. 10, p. 906.
- Kusmanov, S.A., Shadrin, S.Yu., Belkin, P.N., Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, vol. 258, p. 727.
- Kusmanov, S.A., Silkin, S.A., Smirnov, A.A., Belkin P.N., Possibilities of increasing wear resistance of steel surface by plasma electrolytic treatment, *Wear*, 2017, vol. 386–387, p. 239.
- Kusmanov, S.A., Kusmanova, Yu.V., Naumov, A.R., Belkin, P.N., Features of Anode Plasma Electrolytic Nitrocarburising of Low Carbon Steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 272, p. 149.
- Aliofkhaezai, M., Taheri, P., Rouhaghdam, A., Sabour, Dehghanian C., Study of nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding for CP-Ti, *Mater. Sci.*, 2007, vol. 43, no. 6, p. 791.
- Huang, J., Fan, X., Xiong, D., Li, J. et al. Characterization and one-step synthesis of Hydroxyapatite-Ti(C,N)-TiO₂ composite coating by cathodic plasma electrolytic saturation and accompanying electrochemical deposition on titanium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, vol. 324, p. 463.
- Куликов, И.С., Ващенко, С.В., Каменев, А.Я., *Электролитно-плазменная обработка материалов*. Минск: Беларуская навука, 2010. 231 с.
- Kusmanov, S.A., Kusmanova, Yu.V., Naumov, A.R., Belkin, P.N., Formation of diffusion layers by anode plasma electrolytic nitrocarburising of low carbon steel, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, vol. 24, no. 8, p. 3187.
- Belkin, P.N., Kusmanov, S.A., Plasma Electrolytic Nitriding of Steels, *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 2017, vol. 11, no. 4, p. 767.
- Kusmanov, S.A., Belkin, P.N., D'yakov, I.G., Zhironov, A.V. et al. Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, vol.50, no. 2, p. 223.
- А.С. СССР 461161. *Способ химико-термической обработки металлов*. Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Факторович А.А., Брянцев И.В. Оpubл. 25.02.1975.
- Дураджи, В.Н., Брянцев, И.В., Товарков, А.К., Исследование эрозии анода при воздействии на него электролитной плазмой, *ЭОМ*, 1979, № 5, с. 13.

Summary

Some characteristics of modified layers after cathodic saturation of structural steels with nitrogen and carbon have been studied. The structure of the layers was investigated using a scanning electron and optical microscopes; the elemental composition of the layer was determined by the energy dispersive analysis. Microhardness and roughness were measured by standard methods. The formation of oxide layers during cathodic processes of carburizing, nitriding, and nitrocarburizing, comparable to those observed during anodic treatment was found. A certain nitrogen potential of the cathode vapour-gaseous envelope formed in solutions containing ammonium chloride was noted. It is shown that the maximum microhardness of the layer on steel 20 after cathodic carburizing in a solution of glycerol and ammonium chloride reaches 900 HV, which exceeds that obtained during anodic carburizing. The roughness of the surface of steel 20 nitrocarburized in a solution of ammonium nitrate and glycerol can be reduced by a factor of 1.3 by subsequent anodic polishing in a solution of ammonium chloride.

Keywords: plasma electrolytic treatment, diffusion saturation, polishing, microstructure, surface roughness, microhardness