УДК 621.923.7+543.632

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНО ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Канд. хим. наук, доц. ИВАНОВА Н. П.¹⁾, канд. техн. наук, доц. СИНЬКЕВИЧ Ю. В.²⁾, докт. техн. наук, проф. ШЕЛЕГ В. К.²⁾, канд. техн. наук, доц. ЯНКОВСКИЙ И. Н.²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет, ²⁾Белорусский национальный технический университет

В условиях электроимпульсного полирования (ЭИП) механизм формирования топографии включает в себя комплекс взаимосвязанных физико-химических процессов, которые на сегодняшний день мало изучены. В настоящее время существует ряд экспериментально и теоретически необоснованных гипотез о механизме съема металла с поверхности в процессе ЭИП [1-3], которые базируются на опыте электроэрозионной обработки и электрохимического полирования. Авторы [1-3] полагают, что съем металла в условиях ЭИП происходит в результате воздействия на обрабатываемую поверхность искровых, тлеющих, диффузных или коронных электрических разрядов, протекающих в парогазовой оболочке (ПГО) и приводящих к испарению металла на вершинах микровыступов или к окислению поверхности анода за счет ее взаимодействия с ионами кислорода и гидроксильными группами. Образовавшийся оксидный слой удаляется с поверхности либо за счет ионно-химического и ионного распыления, либо под действием электрических разрядов, сосредоточенных преимущественно на микровыступах поверхности и сопровождающихся микровзрывами, которые отрывают оксидный слой и способствуют сглаживанию поверхности.

В связи с недостатком и противоречивостью имеющейся в литературе информации о возможных химических и электрохимических реакциях, протекающих на поверхности анода, в ПГО и электролите, значительно затруднен целенаправленный поиск электролитов для ЭИП различных по химическому составу и свойствам металлов и сплавов. Цель данной статьи – на основании анализа экспериментальных данных по химическому составу и морфологии тонкого поверхностного слоя выявить основные закономерности растворения конструкционных углеродистых и коррозионностойких сталей в условиях ЭИП.

Объекты и метолика исследования. Исследование морфологии и элементного химического состава поверхности выполняли на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенном системой энергодисперсионного химического микроанализа EDX JED-2201, производства фирмы JEOL (Япония). Наличие двух типов детекторов позволяет получать изображения в режимах вторичных и обратно отраженных электронов с разрешающей способностью 3,0-4,5 нм и увеличением 18-300000 крат. Важной особенностью сканирующей электронной микроскопии является возможность исследования топографии с разрешением и глубиной резкости, значительно превосходящими соответствующие показатели оптических микроскопов. Система химического микроанализа EDX JED-2201 позволяет производить одновременный автоматический рентгеновский энергодисперсионный химический анализ поверхности исследуемого объекта на наличие химических элементов от В (бор) до U (уран) с концентрацией от 0,1 до 100,0 ат. %.

Исследование морфологии и элементного химического состава поверхности проводили в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличениях от 100 до 5000 крат на плоских образцах размером 30×20×4 мм, изготовленных из конструкционной углеродистой стали 20 и коррозионностойкой стали 20Х13 в состоянии поставки. Определяли как общий элементный состав поверхности, так и локальный в пределах одного зерна или на границе зерен на площади ≈1 мкм². Перед ЭИП образцы предварительно шлифовали на плоскошлифовальном станке модели ОШ 224Н на чистовых режимах. ЭИП проводили в течение (5 ± 0,05) мин при напряжении (300 ± 5) В и температуре электролита (80 ± 5) °С. После ЭИП образцы промывали в дистиллированной воде и сушили фильтровальной бумагой. Для приготовления электролитов использовали дистиллированную воду и химические реактивы квалификации ХЧ.

Результаты экспериментальных исследований. Сталь 20. Исследовали образцы, объединенные в три группы:

• после ЭИП;

 обработанные в квазикоммутационном режиме;

• с переходной областью на границе раздела «электролит – воздух», полученной при ЭИП образцов, частично погруженных в электролит.

Образцы обрабатывали в 2%-м водном растворе хлорида аммония. Квазикоммутационный режим обработки моделировали путем принудительного срыва ПГО при быстром погружении в электролит предварительно электроимпульсно полированного образца. Продолжительность обработки в квазикоммутационном режиме составляла ≈2 с. Последние две группы образцов позволили смоделировать процесс ЭИП в «нестационарных» условиях с целью получения дополнительной информации о возможном механизме анодного растворения конструкционной углеродистой стали 20.

Спектрограмма и элементный химический состав исходной (шлифованной) поверхности образца из стали 20 приведены на рис. 1. Структура стали 20 состоит из смеси феррита и перлита, представляющего собой эвтектоидную смесь двух фаз – феррита и цементита [4]. Количественный химический анализ исход-

ной поверхности не выявил на ней наличие углерода, хотя на спектрограмме линия углерода низкой интенсивности присутствует. Этот факт объясняется обезуглероживанием тонкого поверхностного слоя при шлифовании образца.



Рис. 1. Спектрограмма и химический состав исходной поверхности образца из стали 20

На рис. 2а представлена морфология поверхности образца после ЭИП. Анализ морфологии поверхности показал, что в процессе ЭИП происходит относительно равномерное растворение феррита (светлые кристаллиты) и перлита (более темные кристаллиты). Однако количественный анализ (рис. За) выявил на поверхности образца аномально высокую концентрацию углерода (2,07 масс. %), что указывает на селективное растворение структурных составляющих перлита – ферритная фаза перлита растворяется интенсивнее. Это приводит к обогащению перлитной фазы цементитом и объясняет высокое содержание углерода на полированной поверхности. Также возможно обезуглероживание тонких приповерхностных слоев стали за счет диффузии углерода к поверхности [5] и, как следствие, накопления на поверхности избыточного углерода.

Известно [6, 7], что в естественных условиях поверхность любого металла или сплава покрыта адсорбционными, фазовыми или адсорбционно-фазовыми пленками, имеющими различную природу.



Рис. 2. Морфология поверхности образца из стали 20 (×1000): а – после ЭИП; б – после обработки в квазикоммутационном режиме; в – переходная область

Проведенный количественный анализ химического состава исходной (рис. 1) и полированной поверхностей (рис. 3а) не выявил на них наличие кислорода. Анализ спектрограмм показал, что на спектре исходной поверхности линии кислорода нет, а на спектре поверхности после ЭИП линия кислорода низкой интенсивности присутствует. Эти факты указывают на то, что на полированной поверхности содержание кислорода несколько выше по сравнению с исходной поверхностью. Однако толщина кислородсодержащих поверхностных пленок в обоих случаях столь мала, что количественное содержание кислорода в них не может быть определено системой энергодисперсионного химического микроанализа EDX JED-2201, имеющей порог чувствительности 0,1 ат. %.



Рис. 3. Спектрограмма и химический состав поверхности (а) и границы зерен (б) образца из стали 20 после ЭИП

1000

Element

CK*

SiK *

РК*

CrK*

Fe K

Total

0.00

1.50

(keV)

0.277

1.739

2.013

5.411

6.398

3.00

mass%

0.71

0.17

0.04

0.16

98 93

100.00

4.50

Error%

0.57

0.34

0.34

0.41

0.60

7.50

6.00

3.21

0.32

0.07

0.16

96 24

100.00

9.00

0.1478

0.0880

0.0319

0.1908

99 5416

At% Compound mass%K

Примеси, цементит и кремний, сконцентрированные на границах зерен, повышают дефектность кристаллической структуры стали 20. На спектрограмме дефектной границы зерен (рис. 3б) линия кислорода также отсутствует. Следовательно, адсорбция молекул воды, являющаяся первой стадией анодного растворения металлов [7–9], на дефектных границах зерен затруднена. Это приводит к снижению скорости анодного растворения структурных составляющих дефектных границ зерен по сравнению со скоростью растворения основных фаз кристаллитов. В результате дефектные границы зерен принимают вид валиков, выступающих над поверхностью кристаллитов (рис. 2а).

Анализ морфологии поверхности после обработки в квазикоммутационном режиме показал, что при кратковременном (≈2 с) контакте электролита с обрабатываемой поверхностью, но значительно более продолжительном по сравнению со «стационарным» протеканием процесса ЭИП, скорости растворения феррита и перлита резко возросли. Об этом можно судить по высоте валиков на дефектных границах зерен, которая существенно увеличилась (рис. 2б). При этом растворение основных фаз происходит с разными скоростями по разным кристаллографическим плоскостям – появилась «рябь» на поверхности кристаллитов.

Отметим также, что в квазикоммутационном режиме обработки происходит существенное обезуглероживание тонкого поверхностного слоя. Об этом можно судить по спектрограмме поверхности, на которой присутствует линия углерода низкой интенсивности, но концентрация углерода на поверхности образца не превышает 0,10 ат. %. На поверхности в целом и на поверхности дефектных границ зерен увеличилась концентрация кислорода. При этом на дефектных границах зерен содержание кислорода достигает значительной величины (0,89 мас. %). По мнению авторов, это связано с увеличением скорости образования оксидных или гидроксидных соединений в условиях квазикоммутационного режима обработки. На спектрограммах также появились линии хлора. Количественный анализ показал достаточно большое содержание хлора как на поверхности в целом, так и на поверхности дефектных границ зерен, которое соответственно равно 0,08 и 0,04 мас. %.

При ЭИП образца, частично погруженного в электролит, в переходной области на границе раздела «электролит – воздух» пар и газовая фаза выходят из ПГО в атмосферу. В этой области электролит стохастически замыкает ПГО. В результате целостность ПГО нарушается. При этом объем электролита, контактирующий с поверхностью анода, и продолжительность контакта занимают промежуточные значения между квазикоммутационным режимом обработки и «стационарным» режимом ЭИП. На рис. 2в представлена морфология поверхности переходной области.

Поверхность переходной области покрыта пленкой темно-серого цвета толщиной до 1 мкм. Причем наряду с пленкой темно-серого цвета на поверхности наблюдаются достаточно большие по размеру рыхлые объемные новообразования черного цвета. Структура и целостность пленки темно-серого цвета и объемных новообразований черного цвета неоднородны под пленками видны светлые участки поверхности. Видно также, что поверхность образца в переходной области покрыта множеством питтингов различного размера (рис. 2в). Количество углерода на поверхности в целом, на светлых участках и в черном новообразовании примерно одинаково и не превышает 0,1 ат. %. Эти факты указывают на обезуглероживание поверхности переходной области и на селективное растворение феррита в перлитной фазе. Центром питтингообразования является цементит перлитной фазы, вокруг которого интенсивно растворяются узкие участки ферритной матрицы, способствуя легкому удалению цементита и снижению концентрации углерода на поверхности до уровня менее 0,1 ат. %.

Характерной особенностью переходной области является очень высокое содержание кислорода и хлора в поверхностных пленках. Так, концентрации кислорода и хлора на поверхности переходной области в целом составляют соответственно 2,83 и 0,10 мас. %, а в черном рыхлом новообразовании – соответственно 6,32 и 1,51 мас. %. Следовательно, поверхностные пленки, образующиеся в переходной области при ЭИП стали 20, имеют оксидную природу и представляют собой оксид железа FeO черного цвета. При проведении ЭИП в «стационарных» условиях оксид железа FeO также образуется на поверхности, однако в незначительном количестве. Об этом говорит спектрограмма светлого участка на поверхности, показывающая наличие на нем кислорода и хлора в количестве менее 0,1 ат. %.

Сталь 20X13. Исследовали образцы, объединенные в две группы:

• после ЭИП;

• с переходной областью на границе раздела «электролит – воздух», полученной при ЭИП образцов, частично погруженных в электролит. Часть образцов полировали в однокомпонентном 6%-м водном растворе сульфата аммония, вторую часть – в двухкомпонентном водном растворе, содержащем 6,0 мас. % сульфата аммония и 1,5 мас. % лимонной кислоты. Использование второго раствора обусловлено возможностью получения дополнительной информации о вероятном механизме анодного растворения коррозионностойких сталей в связи с тем, что введение лимонной кислоты в раствор сульфата аммония в количестве 0,5–3,0 мас. % позволяет при ЭИП коррозионностойких сталей повысить величину удельного съема металла в 2,5–5,6 раза [10].

На рис. 4 приведены спектрограмма и элементный химический состав исходной поверхности образца из стали 20Х13. Основными фазами в стали 20Х13 являются феррит, цементит и карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ [11]. Именно карбидная фаза дает аномально высокую концентрацию углерода (3,62 мас. %) на исходной поверх-

ности. Большую концентрацию кислорода (0,51 мас. %) можно объяснить окислением хрома и железа на поверхности в процессе шлифования образца.



Рис. 4. Спектрограмма и химический состав исходной поверхности образца из стали 20X13

На рис. 5а представлена морфология поверхности образца после ЭИП в однокомпонентном растворе. Наблюдаемая морфология

Наук	а			
итехника,	N⁰	6,	201	2
Science & T	echr	niau	le	

является следствием неравномерного распределения на поверхности карбидной фазы, которая преимущественно сконцентрирована на границах зерен, в то время как в ферритной матрице ее концентрация значительно ниже. В процессе ЭИП вследствие меньшей скорости растворения карбидной фазы по сравнению с ферритной основой сплава происходит селективное растворение узких участков ферритной матрицы, примыкающих к карбидным частицам. В условиях интенсивного выделения газов на поверхности анода энергии взрывов электролитных мостиков, замыкающих ПГО, оказывается достаточно для удаления с поверхности карбидов хрома и карбидов железа. Они смываются с поверхности в объем раствора. На месте удаленного карбида остается кратер в виде питтинга.



Рис. 5. Морфология поверхности образца из стали 20Х13 после обработки в однокомпонентном растворе (×1000):

а – после ЭИП; б – переходная область; в – верхний торец образца (×500)

Аналогичный процесс дезинтеграции компонентов сплава характерен для ЭИП аустенитных коррозионностойких сталей [12] и для электрохимического полирования хромистых сталей [7]. Незначительное (менее 0,10 ат. %) содержание углерода и снижение концентрации хрома на 0,67 мас. % на полированной поверхности по сравнению с исходной свидетельствуют в пользу предложенного механизма, а также говорят о возможном обезуглероживании тонкого поверхностного слоя.

На рис. 5б представлена морфология поверхности переходной области на границе раздела «электролит – воздух» после ЭИП в однокомпонентном растворе. Существенных различий в морфологии переходной области по сравнению с морфологией полированной поверхности не наблюдается. Особенностью переходной области в данном случае является высокая концентрация кислорода на поверхности (1,00 мас. %), а также дополнительное на 0,33 мас. % снижение количества хрома по сравнению с полированной и на 1,00 мас. % по сравнению с исходной поверхностями. Это свидетельствует об увеличении толщины кислородсодержащей поверхностной пленки и ско-

рости растворения хрома в ферритной матрице.

При ЭИП вследствие турбулизации потоков электролита и выхода над верхним торцом образца пара и газовой фазы из ПГО структура и толщина ПГО в этой области существенно отличаются от структуры и толщины ПГО, характерных для «стационарного» протекания процесса ЭИП. В результате на верхнем торце образца образуется визуально различимая поверхностная пленка светло-желто-коричневого цвета. Морфология поверхности верхнего торца образца после ЭИП в однокомпонентном растворе представлена на рис. 5в. Видно, что структура поверхностной пленки неоднородна. На фоне относительно равномерно распределенной на поверхности основной пленки с небольшими темными включениями видны участки пленки, имеющие чешуйчатую структуру. Под основной и чешуйчатой пленками проступают светлые участки поверхности. Количественный химический анализ (рис. 6) показал наличие в составе основной пленки светло-желтокоричневого цвета в аномально больших количествах кислорода (14,54 мас. %), углерода (4,55 мас. %) и серы (1,05 мас. %). В пленке также содержатся железо (71,14 мас. %) и хром (8,37 мас. %). Следовательно, основная поверхностная пленка преимущественно состоит из гидроксида трехвалентного железа Fe(OH)₃ светло-желто-коричневого цвета, а также из оксидов и карбидов железа и хрома.



Рис. 6. Спектрограмма и химический состав поверхности верхнего торца образца из стали 20Х13 после ЭИП в однокомпонентном растворе

В составе светлых участков на поверхности верхнего торца образца содержание кислорода составляет 0,71 мас. %, хрома - 13,98 мас. % и углерода – менее 0,10 ат. %. Элементный химический состав и небольшое (на 0,17 мас. %) превышение количества хрома на светлых участках по сравнению с исходной поверхностью говорят о том, что пленка, покрывающая светлую поверхность, состоит из оксидов хрома и железа. При этом толщина пленки на светлых участках поверхности существенно меньше толщины основной пленки. Содержание карбидов хрома и карбидов железа весьма незначительно. Кроме того, превышение количества хрома на 0,84 мас. % и снижение количества железа на 1,83 мас. % на светлых участках по сравнению с полированной поверхностью указывают на селективное растворение феррита на светлых участках поверхности. Появление светлых участков на поверхности при ЭИП коррозионностойких сталей, также как и при ЭИП конструкционных углеродистых сталей, объяснятся недостаточной прочностью сцепления «толстых» основных пленок с поверхностью в условиях интенсивного выделения газов на поверхности анода и непрерывно протекающих микровзрывов электролитных мостиков, замыкающих ПГО.

На рис. 7а представлена морфология поверхности образца из стали 20Х13 после ЭИП в двухкомпонентном растворе. Сравнительный анализ химического состава и морфологии поверхностей показал, что растворение коррозионностойкой стали 20Х13 при ЭИП как в одно-, так и в двухкомпонентном растворе происходит по одному механизму. На фоне достаточно равномерного растворения основных компонентов сплава с пропорциональным переходом ионов железа и хрома в раствор электролита происходит селективное растворение узких участков ферритной матрицы, примыкающих к карбидным частицам, с последующим удалением карбидов в раствор. Однако скорость растворения феррита при обработке в двухкомпонентном растворе выше. Об этом говорит уменьшение количества железа на поверхности образца на 2,80 мас. % и увеличение концентрации хрома на 0,23 мас. % по сравнению с поверхностью образца, полированного в однокомпонентном растворе. Кроме того, непропорциональное изменение концентраций железа и хрома и высокое содержание на поверхности кислорода (2,28 мас. %) свидетельствуют о более высокой концентрации оксидов хрома на поверхности.

Анализ морфологии переходной области на границе раздела «электролит – воздух» после ЭИП в двухкомпонентном растворе (рис. 7б) показал, что в условиях «нестационарной» обработки переходной области происходит более интенсивное селективное растворение узких участков феррита, примыкающих к карбидным частицам. Размер питтингов на поверхности и на границах кристаллитов увеличился в 2–5 раз, причем питтинги, расположенные на границах зерен, слились в сплошные цепочки. Низкое содержание кислорода на поверхности

(менее 0,1 ат. %) свидетельствует о высокой скорости растворения фазовых и адсорбционно-фазовых поверхностных оксидных и гидроксидных пленок железа. По сравнению с поверхностью, полированной в двухкомпонентном растворе, количество железа на поверхности переходной области увеличилось на 2,73 мас. %, а количество хрома уменьшилось на 0,32 мас. %. Линия углерода на спектрограмме отсутствует.



Рис. 7. Морфология поверхности образца из стали 20Х13 после обработки в двухкомпонентном растворе (×1000): а – после ЭИП; б – переходная область

Следовательно, при проведении процесса ЭИП в «нестационарных» условиях в двухкомпонентном растворе происходит более интенсивное удаление с поверхности карбидов хрома и карбидов железа по сравнению с обработкой в «стационарных» условиях.

выводы

1. При ЭИП конструкционных углеродистых и коррозионностойких сталей съем металла происходит за счет протекания на обрабатываемой поверхности анодных процессов, приводящих к формированию поверхностных пленок, которые в зависимости от условий проведения процесса ЭИП могут иметь различную природу и толщину. 2. Экспериментальные данные о наличии в поверхностных пленках хлора и серы свидетельствуют о том, что в условиях ЭИП анодное растворение сталей происходит с непосредственным участием анионов раствора электролита: хлорид- и сульфат-ионов при ЭИП соответственно конструкционных углеродистых и коррозионностойких сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков, В. И. Повышение эффективности изготовления сложнопрофильных деталей из легированных сталей методом электролитно-плазменного полирования: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.07 / В. И. Новиков; Санкт-Петербургский гос. политехн. ун-т. – Санкт-Петербург, 2010. – 19 с.

2. Куликов, И. С. Электролитно-плазменная обработка материалов / И. С. Куликов, С. В. Ващенко, А. Я. Каменев. – Минск: Беларуская навука, 2010. – 232 с.

3. Влияние электролитно-плазменной обработки на структуру и свойства поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т / И. В. Фоминихина [и др.] // Вести НАН Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2008. – № 3. – С. 24–29.

4. **Фиргер, И. В.** Термическая обработка сплавов / И. В. Фиргер. – Л.: Машиностроение, 1982. – 304 с.

5. Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления: а. с. 969761 СССР, МКИЗ С 21 D 8/12, С 25 F 3/06 / С. В. Земский, А. А. Факторович, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский; Ин-т прикл. физики АН МССР. – № 2904711; заявл. 20.02.80; опубл. 30.10.82 // Открытия. Изобрет. – 1982. – № 40. 6. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

7. Атанасянц, А. Г. Анодное поведение металлов / А. Г. Атанасянц. – М.: Металлургия, 1989. – 151 с.

8. Роль поверхностных пленок в анодном растворении металлов / С. А. Лилин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 289, № 2. – С. 409–412.

9. Подобаев, А. Н. Адсорбционное взаимодействие воды с металлами и его роль в процессах электрохимической коррозии: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 05.17.03 / А. Н. Подобаев; Научн.-исслед. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. – М., 2008. – 48 с.

10. Раствор для полирования металлических изделий: а. с. 1665727 СССР, МКИ5 С 25 F 3/00 / С. И. Романчук, Ю. В. Синькевич, Е. Я. Головкина; Белорус. политехн. ин-т. – № 4617566; заявл. 09.12.88. – ДСП.

11. Синькевич, Ю. В. Фазовый состав и микроструктура электроимпульсно полированной поверхности коррозионностойких сталей / Ю. В. Синькевич, И. Н. Янковский // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: междунар. сб. науч. тр. / Донецкий национ. техн. ун-т. – Донецк, 2009. – Вып. 37. – С. 233–238.

12. Исаевич, Л. А. Исследование процесса получения высокопрочной проволоки из стали 12Х18Н10Т волочением с электролитно-плазменной обработкой поверхности / Л. А. Исаевич, Ю. Г. Алексеев, А. Ю. Королев // Вестник БНТУ. – 2005. – № 6. – С. 30–33.

Поступила 19.09.2012

УДК 629.113.115

ФОРМИРОВАНИЕ РАСХОДНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОУСИЛИТЕЛЯ РУЛЯ С РОТОРНЫМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЕМ

Кандидаты техн. наук, доценты МИХАЙЛОВ В. В., СТРОК Е. Я.

ГНУ «Объединенный институт машиностроения» НАН Беларуси

Повышению эффективности, качества и безопасности движения современных мобильных колесных машин способствует применение автоматических саморегулирующих систем. К ним также можно отнести систему контроля курсовой устойчивости движения, в которой на единый электронный управляющий модуль избирательно могут быть замкнуты несколько функционально независимых контуров: системы рулевого управления, тормозной системы, включая АБС, подвески, системы активного