

УДК 621.719.048.4

О. В. КАЛЕНЧУКОВА, П. К. НАГУЛА, Д. Л. ТРЕТИННИКОВ

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ
НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ**

*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, e-mail: kalenchukova@gmail.com*

Приводятся результаты исследований процессов электролитно-плазменной полировки (ЭПП) при помощи анализа 3–6 %-ного электролита водного раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и твердого осадка при электролитно-плазменной обработке (ЭПО) нержавеющей сталей 12Х18Н10Т (AISI 321) и 03Х16Н15М3 (AISI 316L). Приведены экспериментально полученные вольт-амперные и вольт-температурные характеристики анода при ЭПП. Предпринята попытка с помощью физико-химических моделей и закономерностей объяснить процессы, происходящие в парогазовой оболочке при ЭПП. Проведенные исследования химического состава электролита и осадка подтвердили физико-химическую природу съема материала при ЭПП.

Ключевые слова: обработка, анодный нагрев, полировка, электролитно-плазменная полировка, шероховатость поверхности, химический анализ.

O. V. KALENCHUKOVA, P. K. NAGULA, D. L. TRETINNIKOV

**SOME FEATURES OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OCCURRING DURING
ELECTROLYTIC-PLASMA PROCESSING OF STAINLESS STEELS**

*The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus, e-mail: kalenchukova@gmail.com*

The results of research of the processes of electrolytic-plasma polishing using analysis of 3–6% of the electrolyte aqueous solution of ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and the solid residue in the EPO of stainless steels AISI 321 and AISI 316L are presented. Based on research and experience, a model analyzes the origin, development of vapor-gas shell in time, formation of a solid precipitate and changing of the chemical composition of the electrolyte. The results of studies of the chemical composition of the electrolyte and sludge confirm the physicochemical nature of material removal at electrolytic-plasma polishing.

Keywords: processing, anode heating, polishing, electrolytic-plasma polishing, surface roughness, chemical analysis.

Введение. Одним из самых распространенных способов обработки поверхностей деталей является полировка. Данный способ придает изделиям декоративный блеск, а также используется при подготовке поверхностей для нанесения покрытий.

Известные способы поверхностной обработки металлов можно разделить на три группы: механическая, химическая и электрохимическая. Среди электрохимических методов обработки поверхности особо выделяют ЭПО [1]. В настоящее время технология процесса обработки деталей этим методом до конца не изучена и находится на стадии исследований.

В [1] рассмотрены явления катодного и анодного нагрева токопроводящих материалов в водных растворах электролитов, процессы локального вскипания электролитов в окрестности электрода с малой поверхностью, формирования сплошной и устойчивой парогазовой оболочки, ее электрическая проводимость, теплофизические и электрохимические аспекты анодного варианта нагрева.

В [2–4] изучены явления катодного нагрева металлических деталей для удаления с их поверхностей различных видов загрязнений и смазочных веществ для дальнейшего упрочнения

поверхностей деталей и нанесения разного рода металлических покрытий (Zn, Ni, Zn–Ni, Ni–Cu и т. д.). В [5, 6] обобщены результаты исследований, проведенных за последние годы в области ЭПО металлов и сплавов. Приводятся основные особенности технологии ЭПП и представлены новые научные и практические результаты по исследованию обработки различных материалов данным методом.

Несмотря на неоспоримый прогресс в этой области, исследователи еще не имеют четкого представления о механизме удаления микрошероховатости с металлической поверхности детали в процессе ЭПП, а также нет точного представления, что же является «рабочим инструментом», за счет чего проявляется эффект сглаживания металлической поверхности.

В Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси проводится комплекс исследований в теоретической и экспериментальной областях по изучению физическо-химического воздействия слабых водных растворов электролитов на металлы и сплавы под действием постоянного электрического напряжения.

В данной статье приводятся результаты исследований процессов ЭПП при анализе 3–6 %-ного электролита водного раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и твердого осадка при ЭПО нержавеющей стали 12X18H10T и 03X16H15M3. На основе результатов исследований [1–7] анализируются модели развития паровой оболочки во времени, образования твердого осадка и изменения химического состава электролита.

Описание процесса электролитно-плазменного полирования. Суть метода ЭПП заключается в том, что к погруженному в водный раствор электролита обрабатываемому металлическому изделию прикладывается положительный полюс источника тока повышенного напряжения, а отрицательный полюс – к металлической ванне, в которой находится электролит. Вокруг изделия, погруженного в электролит, образуется тонкая парогазовая подушка, а величина напряженности электрического поля резко возрастает до уровня, когда химические, ковалентные, металлические и другие связи разрушаются и возникают знакопеременные окислительно-восстановительные процессы, которые переводят элементы, находящиеся в поверхностном слое, в соединения, легко отделяющиеся от поверхности [6].

Зависимость плотности тока от приложенного напряжения приводится на рис. 1, а [1, 7]. При небольших напряжениях прохождение тока в объеме раствора описывается законом Ома, а процессы на электродах – законами Фарадея (участок *AB*) без каких-либо оптических или акустических эффектов. Рост величины напряжения приводит к разогреву электролита преимущественно в прианодной зоне. На участке *BC* имеет место режим прерываний тока. Прохождение тока приобретает неустойчивый характер из-за того, что слой пара, окружающий анод, периодически конденсируется или выходит вдоль анода на поверхность и снова образуется. Причиной разрушения оболочки является электрический пробой пара, вызывающий ее взрывное расширение и последующую конденсацию. Искровые разряды создают прерывистое свечение, возникновение и исчезновение оболочки сопровождаются шумом. В точке *C* парогазовая оболочка становится устойчивой, через нее проходит постоянный ток с небольшими пульсациями. Температура анода резко возрастает. Участок *CD* представляет собой режим высокотемпературного нагрева. С повышением напряжения плотность тока падает, поскольку толщина парогазовой оболочки увеличивается, следовательно, ее электросопротивление возрастает. На участке *DE*

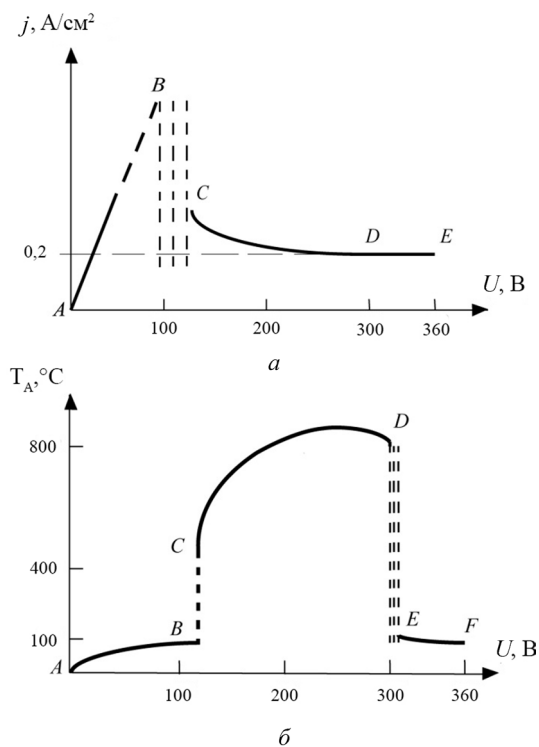


Рис. 1. Вольт-амперная (а) и вольт-температурная (б) характеристики процесса ЭПП на аноде

происходит стабилизация плотности тока и начинается процесс ЭПП. При этом значение плотности тока находится в интервале от 0,2 до 0,5 А/см², в процессе обработки деталей эта величина постепенно уменьшается.

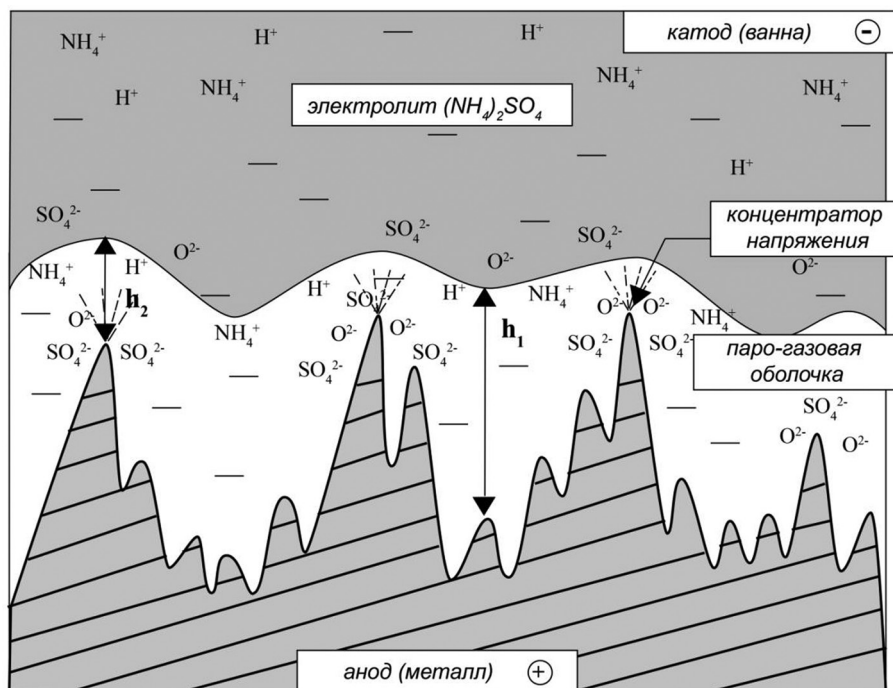
Зависимость температуры на аноде от напряжения (вольт-температурная характеристика) имеет максимум при напряжениях 260–280 В (рис. 1, б). При меньших значениях напряжения возрастание температуры анода объясняется увеличением мощности, выделяемой в парогазовой оболочке. В точке *D* температура анода резко снижается. На участке *EF* происходят уменьшение температуры, выравнивание ее значения, которое стремится к температуре электролита, возникает устойчивый режим полировки изделия, следовательно, сильного разогрева обрабатываемых образцов в процессе ЭПО не происходит.

Химико-физическая модель паровой оболочки. Авторы [2, 7] попытались объяснить процессы, происходящие в парогазовой оболочке при ЭПП. Ими разработана модель паровой оболочки, которая в свою очередь позволяет выявить необходимые параметры оболочки, с помощью которых можно управлять процессом. Чтобы в процессе ЭПО происходило снижение шероховатости путем съема микровыступов с поверхности детали, на аноде должен поддерживаться пленочный тип кипения электролита [7].

Авторы [2,7] предполагают, что в процессе нагрева электролита, когда происходит существенное увеличение температуры поверхности анода возможно оплавление поверхностного слоя. Исследования, проводимые в Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, не выявили оплавления поверхности в процессе ЭПП.

Согласно микроскопическому исследованию поверхности обработанных образцов [8], с их поверхности происходит съем поверхностного слоя материала с удалением α - и α' -фаз, в результате этого увеличивается количество γ -фаз в объеме материала. Напряженность электрического тока на микровыступах максимальная (рис. 2). При прохождении тока через электролит у поверхности анода образуется жидкий слой из продуктов анодного растворения, имеющий повышенную вязкость и большое электрическое сопротивление. Толщина вязкой жидкой пленки неодинакова на различных участках шероховатой поверхности: в углублениях она больше (h_1), чем на выступах (h_2).

Вследствие того что поверхность твердого тела на микроуровне является неровной, в процессе полировки происходят постоянные изменения напряженности, следовательно, и распределе-



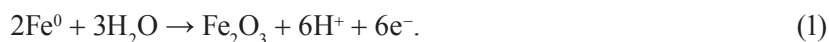
ние электрического тока на поверхности неравномерно. На выступах устанавливается более высокая плотность тока, чем на впадинах. Поэтому выступы растворяются более интенсивно, что в конечном счете ведет к выравниванию шероховатой поверхности.

Исследования [9] показывают, что процесс ЭПП имеет место, когда скорость формирования оксидной пленки можно сопоставить со скоростью ее разрушения за счет сложных гидрогазодинамических процессов, происходящих в приповерхностном слое образца. Наименьшая шероховатость поверхности детали достигается при минимальной толщине оксидной пленки, которая должна быть достаточной для предотвращения травящего действия электролита.

Физико-химические процессы, происходящие при образовании твердого осадка. Присутствующие на поверхности металла дефекты (свободные узлы решетки, которые должны быть заняты атомами железа; узлы, принадлежащие атомам кислорода, занятые атомами железа) облегчают диффузионную подвижность атомов железа, которые могут перемещаться к поверхности, создавать новые оксиды и ускорять процесс окисления [1, 7].

Если рассматривать состав оксидного слоя, образующегося в процессе полирования, то он весьма неодинаков по толщине. Оксид железа от внешнего слоя к внутреннему состоит из оксидов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , а у поверхности металла – из закиси FeO [10].

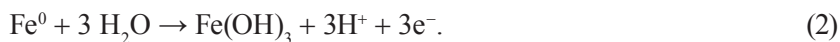
Окисление железа может проходить по следующей реакции:



Железо с поверхности анода растворяется с образованием как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} :



Предпочтительным является механизм растворения с образованием Fe^{2+} как промежуточной стадии, так как этому процессу отвечает меньшее значение электрохимического потенциала. Поскольку ионов железа Fe^{2+} в растворе не обнаружено, то необходимо учитывать одновременное протекание нескольких электрохимических реакций. В общей форме реакция растворения стального анода может быть записана таким образом:



Здесь $Fe(OH)_3$ – идеализированная запись множественных форм $Fe_2O_3(H_2O)_x$ и $FeOOH(H_2O)_x$. Образование ионов водорода в реакциях (1), (2) может служить основанием обнаруженного подкисления электролита [1].

Аналогичные реакции окисления можно записать для Ni^{2+} и Cr^{3+} . Окисление хрома может протекать по следующей реакции:



Хром с поверхности анода может растворяться с образованием как Cr^{2+} , так и Cr^{3+} . Наиболее устойчивым при высоких температурах является Cr^{3+} , т. е. в осадок выпадает оксид хрома (III) – Cr_2O_3 .

Окисление никеля протекает по следующей реакции:



Никель в процессе ЭПП чаще всего окисляется до Ni^{2+} . Оксид никеля (III) Ni_2O_3 является сильным окислителем и в кислой среде электролита существовать не может.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Метод ЭПО влияет на поверхность обрабатываемого материала, модифицирует ее и придает другие свойства. В результате обработки материал изменяет свою микроструктуру в приповерхностном слое, параметры шероховатости и микротвердости.

В настоящей работе обработке подвергались образцы, выполненные из коррозионно-стойких сталей 12Х18Н10Т и 03Х16Н15М3 (ГОСТ 5632–72), химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав сталей 12Х18Н10Т, 03Х16Н15М3

Элемент	Массовая доля элементов, %	
	12Х18Н10Т	03Х16Н15М3
Fe	67	64
Cr	17,0–19,0	15,0–17,0
Ni	8,0–9,5	14,0–16,0
Mn	Не более 2,0	Не более 0,8
Si	Не более 0,8	Не более 0,6
Cu	Не более 0,3	–
Ti	5·С–0,8	–
S	0,02	Не более 0,015
F	0,035	Не более 0,020
Mo	–	2,5–3,0
Nb	–	0,25–0,50

В процессе ЭПП, согласно приведенной выше модели, происходит съем верхнего слоя, следовательно, в раствор переходят ионы металлов. Поскольку основными компонентами сталей 12Х18Н10Т и 03Х16Н15М3 являются Fe, Cr, Ni, то в отработанном растворе и твердом осадке следует ожидать данные элементы и их соединения. При этом суммарное содержание пропорционально количеству этих элементов в стали. Исследование элементного состава твердого осадка и отработанного раствора позволило проверить достоверность предполагаемых физико-химических процессов, происходящих при ЭПП.

Перед обработкой образцов методом ЭПП и после нее измерялись значения шероховатости с помощью профилометра TR200. В результате ЭПО шероховатость Ra поверхности уменьшается с 0,2–0,3 до 0,05–0,06 мкм.

Исследование химического состава отработанного раствора сульфата аммония. Анализ элементного состава образца отработанного раствора сульфата аммония после ЭПП проведен в Испытательном центре Института порошковой металлургии НАН Беларуси. Элементный состав данного раствора после ЭПП исследовали на аттестованном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно связанной плазмой «ACTIVA M» (Франция) (свидетельство о поверке от 20.09.2014 № 29348–50). Погрешность метода составляет 3–5%. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание элементов в отработанном растворе сульфата аммония после ЭПП

Элемент	Концентрация, мг/л
Ni	209
Cr	70
Ca	40
Si	31
Mn	26
Fe	13
K	9
Cu	4
Co	3
Zn	Менее 1

Анализ данных, полученных в результате исследования элементного состава отработанного раствора сульфата аммония после ЭПП, показывает, что в большом количестве в растворе присутствуют ионы Ni, Cr, Fe и Mn, которые поступают в него с поверхностного слоя обрабатываемого материала. Поскольку отработанный раствор имеет кислую среду ($pH = 2,2$), то, исходя из констант диссоциации ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , почти все ионы Fe^{3+} и частично ионы Cr^{3+} связываются с оксидом и выпадают в осадок. Константа диссоциации для Ni^{2+} значительно выше, поэтому ионы Ni в основном остаются в растворе в виде гидросокомплексов.

Исследование химического состава осадка. Анализ элементного и фазового составов твердого осадка, образующегося после ЭПП, проведен в Испытательном центре Института порошковой металлургии НАН Беларуси. Исследование элементного состава проводилось на аттестованном рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 (свидетельство о калибровке ВУ 01 № 451-50К БелГИМ от 26.12.2012 г.), а фазового состава – на дифрактометре рентгеновском ДРОН-3 в CuK_α -излучении.

Таблица 3. Химический состав пробы твердого осадка, образующегося после ЭПП

Элемент	Массовая доля, %	Относительная погрешность, %	
Переходящий в раствор и осадок из сталей	Fe	66,18	0,12
	Cr	11,38	0,19
	Ni	0,9	0,02
	S	18,1	0,24
	Si	0,93	0,07
	Cu	0,26	0,01
	Ti	0,58	0,02
	Mn	0,08	0,03
	Mo	1,04	0,01
Являющийся примесью к воде, сульфату аммония и т. п.	V	0,09	0,01
	P	0,23	0,05
	Ca	0,13	0,01
	Zn	0,09	0,01
	As	0,014	$1,66 \cdot 10^{-3}$
	Nb	0,014	$2,51 \cdot 10^{-3}$

В табл. 3 приведены результаты анализа химического состава осадка. При анализе данных таблицы следует отметить, что часть элементов (Fe, Cr, S, Ni, Ti, Cu, Mo, Si, Mn) переходит в раствор, следовательно, и в осадок посредством съема верхнего слоя стали в процессе ЭПП. Согласно [8], при изменении концентрации электролита (4, 6, 8%) при постоянной температуре 80 °С происходят незначительные изменения структуры и фазового состава со съемом поверхностного слоя материала от 10 до 30 мкм, глубина разупрочненного слоя 100 мкм. При увеличении температуры от 40 до 98 °С при постоянной концентрации электролита 4% происходит уменьшение количества α - и α' -фаз с увеличением глубины поверхностного разупрочненного слоя от 60 до 120 мкм. Следует также отметить, что в результате анализа выявлен ряд примесей (V, P, Ca, Zn,

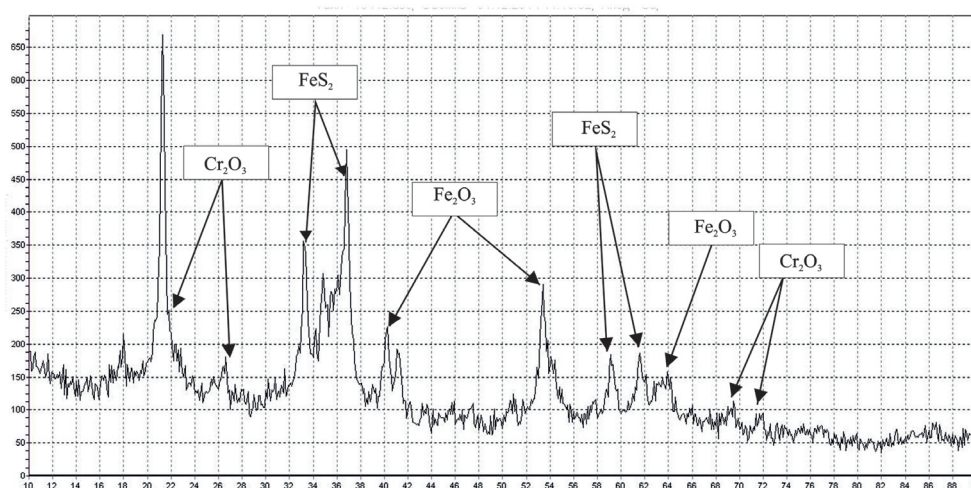


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемого образца сухого осадка после ЭПП: начальный угол перемещения детектора 10°, конечный угол 90°; шаг перемещения детектора при ступенчатом режиме 0,1; скорость вращения детектора 16 град/мин; основная аппаратная погрешность измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более 0,5%

As, Nb), попадающих в раствор из воды, соли сульфата аммония и другими способами. Погрешность метода определения составила 8–10 %.

На рис. 3 приведена рентгенограмма исследуемого образца сухого осадка после ЭПП, где обозначены наиболее интенсивные пики Cr_2O_3 , FeS_2 и Fe_2O_3 . В результате анализа элементного и фазового составов твердого осадка, образующегося после ЭПП, проведенного на рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 и дифрактометре рентгеновском ДРОН-3 в CuK_α -излучении, выявлено, что в осадок в основном выпадают Fe и Cr в связанных формах (оксид, сульфид), а также в незначительных количествах имеются Ni, Ti, Cu, Mo, Si, Mn, присутствующие в осадке в виде оксидов, сульфидов и других соединений.

Заключение. Приводятся данные о распределении основных элементов, переходящих в раствор в процессе ЭПП, между фильтратом и осадком. Найдено, что Fe^{3+} находится в основном в осадке, а Mn, Cr^{3+} распределяются между осадком и фильтратом, что свидетельствует об их большей растворимости вследствие возможного образования анионных форм. Особенно это характерно для Cr^{3+} , содержание которого в фильтрате в 20–30 раз больше, чем в осадке. Подобное явление может быть вызвано образованием коллоидов. Никель Ni^{2+} в основном находится в растворе в виде ионных форм, также возможно образование гидроксокомплексов. Результаты исследований химического состава электролита и осадка подтвердили физико-химическую природу съема материала при электролитно-плазменной полировке.

Список использованной литературы

1. *Суминов, И. В.* Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И. В. Суминов. – М.: Техносфера, 2011. – Т. I.
2. *Electrolytic plasma technology: Science and engineering / P. Gupta [et al.] // An overview, Surface & Coatings Technology.* – 2007. – Vol. 201. – P. 8746–8760.
3. *Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin [et al.] // Surface & Coatings Technology.* – 1999. – Vol. 122. – P. 73–93.
4. *Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel / E. I. Meletis [et al.] // Surface & Coatings Technology.* – 2002. – Vol. 150. – P. 246–256.
5. *Куликов, И. С.* Особенности электро-импульсного полирования металлов в электролитной плазме / И. С. Куликов, С. В. Ващенко, В. И. Василевский // *Весті НАН Беларусі.* – 1995. – № 4. – С. 93–98.
6. *Куликов, И. С.* Электролитно-плазменная обработка материалов / И. С. Куликов, С. В. Ващенко, А. Я. Каменев. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 231с.
7. *Смыслов, А. М.* К вопросу о модели электролитно-плазменного полирования поверхности / А. М. Смыслов, Н. В. Плотников, Д. Р. Таминдаров // *Сб. ст. – Уфа: УГАТУ, 2013. – Т. 17. – № 4 (57). – С. 90–95.*
8. *Исследование влияния различных температур и концентраций электролита при электролитно-плазменной обработке на состав, структуру и свойства нержавеющей стали 12X18H9 / А. Ф. Ильющенко [и др.] // Весті НАН Беларусі.* – 2009. – № 3. – С. 14–19.
9. *Гриликес, С. Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов / С. Я. Гриликес. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
10. *Пяндрина, Т. Н.* Электрохимическая обработка металлов / Т. Н. Пяндрина. – Л.: Машгиз, 1961. – 70 с.

Поступила в редакцию 15.10.2015