

Влияние выработки электролита на характеристики анодного электролитно-плазменного азотирования титанового сплава ВТ22

А. А. Смирнов, *С. А. Кусманов, И. А. Кусманова, П. Н. Белкин

*Костромской государственный университет,
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, *e-mail: sakusmanov@yandex.ru*

Рассмотрено изменение насыщающей способности водного электролита, содержащего хлорид аммония и аммиак, в процессе азотирования двухфазного титанового сплава ВТ22. Изменение состава электролита связано с испарением воды, аммиака, продуктов разложения хлорида аммония и эмиссией ионов из кипящего раствора в оболочку под действием электрического поля. Установлено, что толщина слоя повышенной твердости (до 460 НВ), достигающая 20 мкм при обработке в свежем электролите, уменьшается на 40% при использовании раствора, эксплуатируемого в течение 5 часов. Показана возможность повышения долговечности электролита возвращением в него паров и газов из оболочки. Применение электролизера с возможностью возвращения отходящих при обработке паров и газов в электролит позволяет сохранять его насыщающую способность в течение 5 часов эксплуатации с образованием примерно такого же слоя, что и в свежем электролите. Обнаружено увеличение удельной электропроводности раствора и парогазовой оболочки по мере выработки электролита за счет преимущественной убыли диэлектрических компонентов.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, азотирование, титановый сплав, выработка электролита.

УДК 621.785.53

ВВЕДЕНИЕ

Традиционное азотирование широко применяется для повышения износостойкости и выносливости сталей и титановых сплавов благодаря повышению твердости поверхностного слоя. Электролитно-плазменное азотирование (ЭПА) дает возможность существенно снизить продолжительность технологического цикла за счет интенсификации процесса и совместить насыщение с закалкой без повторного нагрева. Большинство электролитов разработано для катодного азотирования сталей. К ним относятся раствор ацетата калия в формамиде [1], а также водные растворы карбоната аммония [2], карбамида [3], карбамида с добавкой гидроксида калия [4] или карбоната натрия [5]. Анодное азотирование может быть выполнено в растворах хлорида аммония с аммиаком или нитратом аммония [6]. В указанных примерах ЭПА получены упрочненные слои толщиной до 0,55 мм с микротвердостью до 1000 НВ, которые обеспечивают повышение износостойкости различных сталей [7].

Меньшее число публикаций относится к ЭПА титановых сплавов. Установлено, что анодная обработка технического титана в аммиачном электролите (850°C, 5 мин) приводит к образованию наружного оксидного слоя (TiO₂ – рутил) толщиной до 20 мкм и твердого раствора азота в титане с повышением микротвердости до 220 НВ

[8]. Согласно данным спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов, концентрация азота достигает 15 ат.% после азотирования при 780°C в течение 5 мин [9]. Кроме того, анодное ЭПА сплава ВТ1-0 способствует снижению коэффициента трения более чем в 4,5 раза и интенсивности изнашивания на два порядка [10]. Достоинством анодного ЭПА титана является отсутствие хрупкой нитридной пленки, тормозящей диффузию азота и ухудшающей трибологическое поведение материала.

Имеются также положительные результаты анодного ЭПА двухфазного титанового сплава ВТ22. Насыщение азотом в аммиачном электролите при 800°C в течение 5 мин приводит к повышению твердости до 520 НВ и снижению поверхностной шероховатости в 4 раза благодаря анодному растворению титана [11]. Коэффициент трения азотированных образцов может быть снижен в 4,4 раза в условиях скольжения со смазкой, а интенсивность изнашивания – на 3–4 порядка.

Данная статья посвящена продолжению исследований анодного ЭПА сплава ВТ22, в частности, анализу выработки аммиачного электролита в процессе его эксплуатации. Динамика изменения состава аммиачного электролита изучалась только при азотировании сталей. Для условий неконтролируемой гидродинамики установлено, что концентрация аммиака снижа-

лась на два порядка при прохождении заряда 110 А·ч/л [12]. Применительно к стабильным условиям продольного обтекания образцов 10% раствором хлорида аммония (здесь и далее указаны массовые проценты) показано, что концентрация ионов аммония снижается более чем в 2 раза в течение одного часа [13]. Концентрация ионов хлора убывает гораздо медленнее, чем ионов аммония, и практически независимо от природы углеродсодержащего компонента рабочего электролита. Признаков выделения молекулярного хлора на аноде не наблюдается. Предполагается, что хлор совершает замкнутый цикл электрохимических превращений.

Спецификой анодного ЭПА является одновременное протекание высокотемпературного окисления, анодного растворения и диффузионного насыщения на поверхности металлического образца. Для титана характерно заметное меньшее окисление в парогазовой оболочке, поэтому убыль массы образца примерно соответствует содержанию растворенного титана в электролите [14]. Обработка легированного сплава может изменить состав электролита в процессе его эксплуатации и повлиять на характеристики азотирования. Поэтому целью данной работы – изучение динамики изменения состава аммиачного электролита, его электропроводности, вольт-амперной характеристики, а также структурных параметров получаемых азотированных слоев.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 15 мм из титанового сплава VT22 (4–5,5% Mo, 4–5,5% V, 4,4–5,9% Al, 0,5–1,5% Fe, 0,5–2% Cr) обрабатывались в цилиндрическом электролизере с внутренним диаметром 100 мм и высотой 210 мм в условиях симметричного продольного обтекания образца электролитом, подаваемым через патрубок в дне электролизера (рис. 1). В качестве электролита использовался водный раствор аммиака с концентрацией 5% и хлорида аммония с концентрацией 10% общим объемом 4 л. В верхней части электролизера электролит переливался через край в поддон и оттуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,6 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 $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Образцы подключались к положительному полюсу источника питания постоянного тока, а электролизер – к отрицательному.

После подачи напряжения 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 APPA109N (точность 3% в интервале температур 400–1000°C). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности.

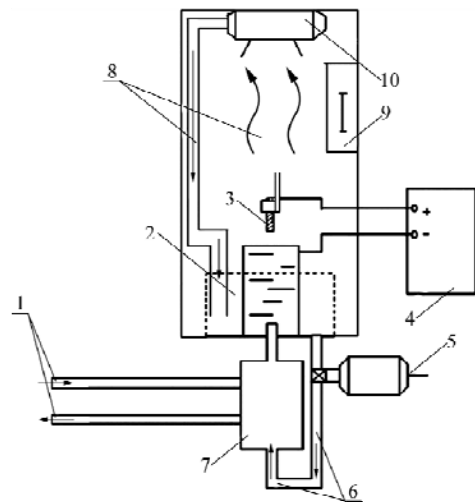


Рис. 1. Схема установки для анодной электролитно-плазменной обработки: 1 – водопроводная вода; 2 – электролизер; 3 – деталь-анод; 4 – блок питания; 5 – насос; 6 – электролит; 7 – теплообменник; 8 – цикл отходящих газов; 9 – окно герметичной рабочей камеры; 10 – насос с газопроводом.

Для определения влияния работоспособности электролита проводилась непрерывная обработка титановых образцов при постоянной температуре 850°C с отводом отходящих газов из рабочей камеры в атмосферу (открытая система) или их принудительным возвращением в раствор электролита с помощью насоса 10 на рис. 1 с целью восстановления насыщающей способности последнего (закрытая система) [15]. Продолжительность обработки каждого образца составляла 5 мин. После каждых 60 мин работы электролита отбирали 20 мл его пробы и добавляли свежеприготовленный электролит исходного состава. Во время обработки каждого 12-го образца проводился отбор отходящего газа для изучения состава. Продолжительность эксплуатации электролита составляла 5 часов, что приблизительно соответствует работе в течение одной смены с учетом замены деталей, подготовки установки к работе, промывки гидродинамической системы и др.

Структура поверхностного слоя после азотирования исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i после полирования и травления образцов в течение 1 мин в 5% растворе фтороводородной кислоты в глицерине. Микротвердость образцов после обработки измерялась на твердомере ПМТ-3М с нагрузкой 50 г.

Химический анализ проб электролита в процессе его эксплуатации на содержание ионов аммония и хлора осуществлялся методом ионометрии на анализаторе жидкости рН-метр-иономере «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов. Измерение электропроводности растворов производилось с помощью кондуктометра АНИОН-4100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана структура модифицированного титанового образца, включая наружный оксидный слой, содержащий рутил, по данным рентгеновского анализа [11]. Окисление титана при температуре 850°C протекает следующим образом:

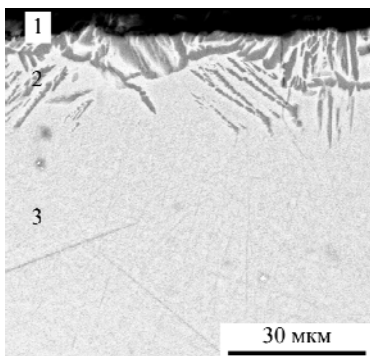
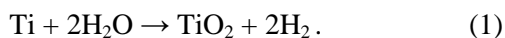
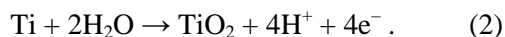


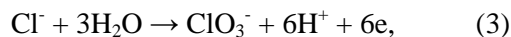
Рис. 2. Структура поверхностного слоя титанового сплава VT22 после обработки при 850°C в течение 5 мин: 1 – оксидный слой; 2 – модифицированный слой; 3 – исходная структура.

В то же время электрохимическая природа процесса не исключает следующую реакцию:



При температуре 850°C в результате диффузионного насыщения азотом и закалки в электролите структура поверхностного слоя изменяется, что соответствует неполному мартенситному превращению с выделением избыточной α -фазы.

В процессе продолжительной эксплуатации электролита происходит изменение его состава, вызванное, с одной стороны, насыщением продуктами анодного растворения и, с другой стороны, удалением исходных компонентов электролита из раствора, что ранее было выявлено при анодной электролитно-плазменной обработке стали [16]. При обработке в растворе аммиака и хлорида аммония удаление компонентов электролита происходит испарением молекул аммиака непосредственно из парогазовой оболочки, а также с поверхности электролита. Хлорид-ионы, являясь переносчиками заряда в анодном процессе, мигрируют с поверхности электролита в парогазовую оболочку, где могут участвовать в электрохимических реакциях [17]:



а также эвакуироваться в атмосферу в форме хлороводорода, рекомбинируя с молекулами аммиака:



Как и следовало ожидать, при азотировании в открытой камере аммиак испаряется гораздо сильнее, особенно в течение первого часа эксплуатации электролита, после чего его концентрация убывает медленно (рис. 3). Можно предположить, что содержание аммиака в растворе частично восстанавливается протеканием обратной реакции гидролиза. Возвращение испаряющегося аммиака при использовании закрытой камеры увеличивает насыщающую способность электролита, хотя и не обеспечивает сохранение исходного состава. Концентрация аммиака в электролите при использовании закрытой камеры также монотонно убывает, но оказывается в 1,6–2,6 раза выше, чем при безвозвратном испарении аммиака в атмосферу.

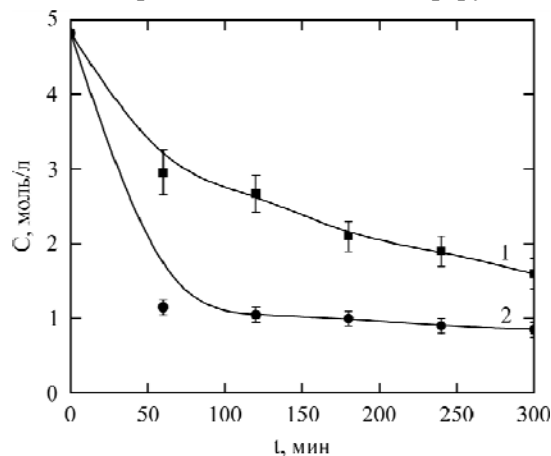


Рис. 3. Влияние продолжительности азотирования на концентрацию ионов аммония в растворе электролита в закрытой (1) и открытой (2) системах.

Аналогичная зависимость наблюдается для изменения концентрации хлорид-ионов (рис. 4). Более высокая концентрация этих ионов при использовании закрытой камеры указывает на возвращение из парогазовой оболочки не только аммиака, но и рекомбинированного хлорида аммония с его последующим растворением в электролите. Обе кривые имеют тенденцию к насыщению, подтверждающую возможность замкнутого цикла электрохимических превращений хлора.

Изменение концентрации компонентов электролита отражается на электропроводности раствора, а следовательно, на значении тока и величине подаваемого напряжения, необходимого для поддержания постоянной температуры обработки 850°C. Обнаружено, что электропро-

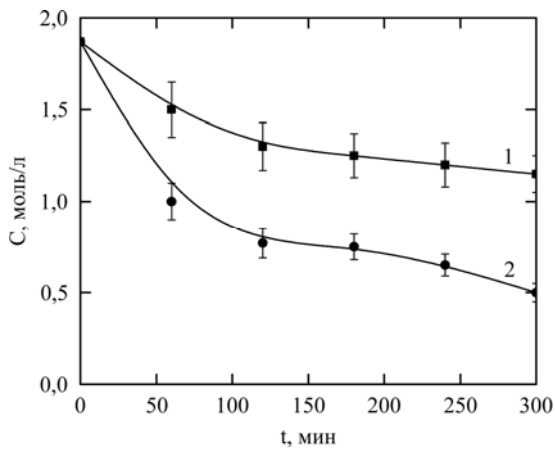


Рис. 4. Влияние продолжительности азотирования на концентрацию хлорид-ионов в растворе электролита в закрытой (1) и открытой (2) системах.

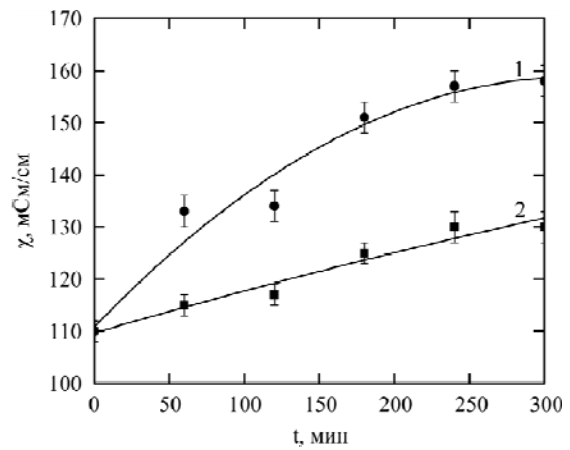


Рис. 5. Влияние продолжительности азотирования на электропроводность раствора электролита в открытой (1) и закрытой (2) системах.

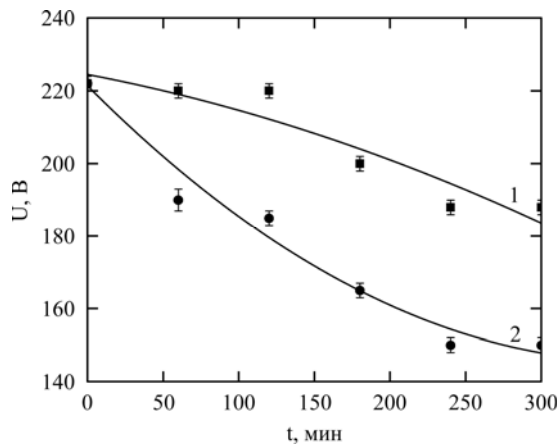


Рис. 6. Влияние продолжительности азотирования на напряжение, необходимое для нагрева образца до 850°C, в закрытой (1) и открытой (2) системах.

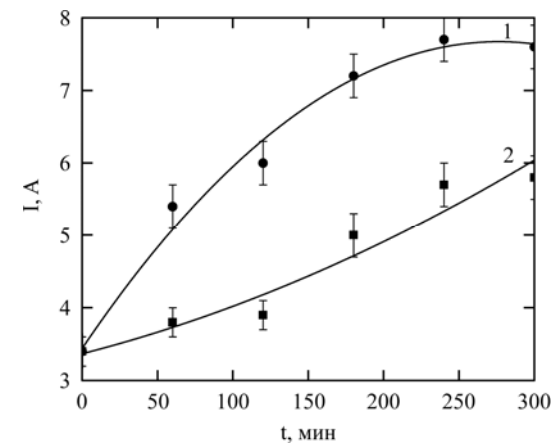


Рис. 7. Влияние продолжительности азотирования на ток в открытой (1) и закрытой (2) системах.

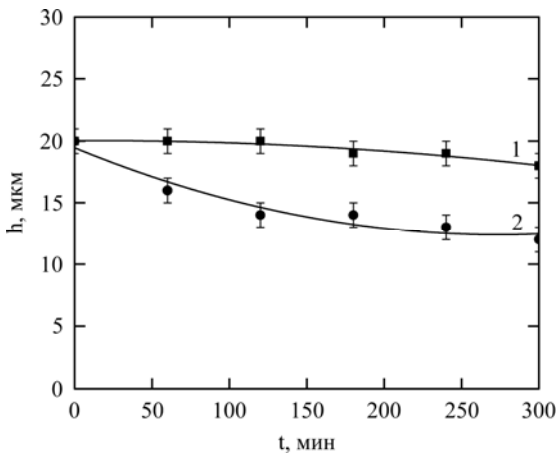


Рис. 8. Влияние продолжительности азотирования на толщину модифицированного слоя в закрытой (1) и открытой (2) системах.

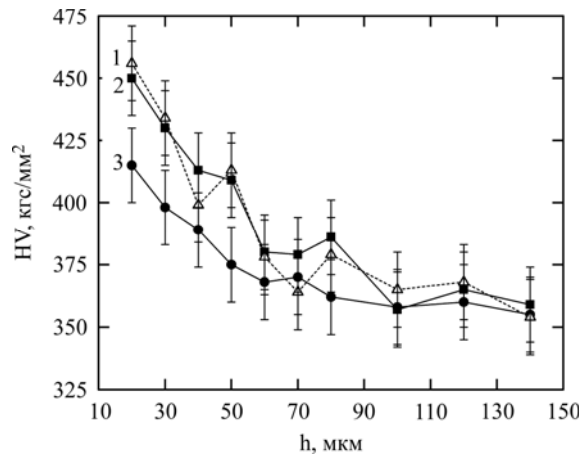


Рис. 9. Распределение микротвердости в модифицированном слое после азотирования в свежем электролите (1) и после обработки в электролите, отработавшем 5 часов в закрытой (2) и открытой (3) камерах.

водность раствора в обоих вариантах обработки увеличивается. Этот факт показывает, что ионы электролита уходят из раствора медленнее, чем вода и аммиак в процессе его эксплуатации. Очевидно, что при свободном испарении компонентов электролита в атмосферу его электропроводность выше, чем при возвращении паров и газов из оболочки (рис. 5). Монотонный рост электропроводности при использовании закры-

той камеры показывает, что при данной методике полная регенерация электролита не достигается.

Наблюдаемое снижение напряжения, требуемого для достижения заданной температуры (рис. 6), и рост тока в системе (рис. 7) по мере выработки электролита объясняются повышением удельной электропроводности парогазовой оболочки. Известно, что перенос заряда через

оболочку обеспечивают анионы электролита, доля которых среди диэлектриков (паров воды и аммиака) определяет проводимость среды. Следовательно, рост электропроводности оболочки в процессе азотирования связан с уменьшением концентрации легко испаряющихся паров воды и аммиака. Поэтому возвращение в электролизер паров и газов будет тормозить процесс их убыли, что объясняет более высокое напряжение для достижения температуры 850°C и меньшую силу тока по сравнению с азотированием в открытой камере.

Результаты металлографического анализа азотированных образцов показали, что применяемый состав обладает довольно высокой долговечностью. Эксплуатация электролита в открытой камере на протяжении 5 часов приводит к уменьшению толщины упрочненного слоя на 40% (рис. 8). Возвращение в электролит паров и газов из оболочки позволяет снизить уменьшение толщины слоя до 2–3 мкм, что соответствует погрешности измерения. Аналогичный результат показывает распределение микротвердости в слое (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ выработки электролита, содержащего 5% аммиака и 10% хлорида аммония, показал, что структура азотированного слоя двухфазного титанового сплава BT22 остается неизменной в процессе испытаний длительностью 5 часов. Толщина слоя повышенной твердости до 460 HV достигает 20 мкм после азотирования в свежем электролите при 850°C за 5 мин, что превышает твердость сердцевины почти на 30% и способствует повышению износостойкости сплава, как было установлено ранее. Изменение состава электролита в процессе его эксплуатации связано с удалением исходных компонентов раствора вследствие гидролиза хлорида аммония и испарения его продуктов (аммиака и хлороводорода) в парогазовую оболочку. Соответственно испаряется в оболочку и аммиак, непосредственно содержащийся в электролите. Кроме того, имеет место эмиссия ионов электролита (преимущественно, анионов) из кипящего раствора под действием электрического поля, которая обеспечивает электрическую проводимость парогазовой оболочки. Насыщение электролита продуктами анодного растворения титанового сплава в данной работе не рассматривалось, так как предполагается, что этот процесс не влияет на насыщающую способность электролита при азотировании. Молекулы аммиака, являющиеся источниками азота, частично адсорбируются на поверхности титанового сплава с последующим отщеплением активного атомарного азота, способного диффундировать в

сплав. Остальная часть аммиака испаряется в атмосферу. Хлорид-ионы электролита, эмитированные в оболочку, участвуют в электрохимической реакции с образованием хлорат-ионов, которые разлагаются на хлорид-ионы и кислород. Эвакуируемый в атмосферу хлороводород рекомбинирует с молекулами аммиака, образуя хлорид аммония вне оболочки, где температура среды ниже точки его возгонки, например на стенках рабочей камеры. Понижение насыщающей способности электролита вследствие изменения его состава приводит к уменьшению толщины упрочненного слоя на 40% после эксплуатации в течение 5 часов в электролизере с открытой камерой.

Показана возможность повышения долговечности электролита путем отбора паров и газов из оболочки и их возвращения в электролит. Применение электролизера с закрытой камерой и насосом для подачи в электролит паров и газов позволяет получить примерно такой же упрочненный слой на поверхности титанового сплава BT22 после эксплуатации электролита в течение 5 часов.

Установлено, что изменение химического состава электролита сопровождается повышением удельной электропроводности не только раствора, но и парогазовой оболочки, а также ростом тока при неизменном напряжении или снижением напряжения, требуемого для достижения заданной температуры азотирования. Эти закономерности объясняются более высокой летучестью диэлектрических компонентов оболочки (паров воды и аммиака) по сравнению с анионами электролита, которые обеспечивают перенос заряда через оболочку и влияют на ее удельную электропроводность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kiyoshi I., Hideo K. *Solution for Electrolytic Thermal Treatment*. Japan Pat. 44–1049 (12A34, 12A31, 12A32), issued 18.01.1979.
2. Roy A. *Aqueous Electrolyte Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel* (MT thesis). Indian Institute of Technology, Kanpur, DC, 2006.
3. Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. *Surf Coat Technol.* 2005, **200**(5–6), 1745–1750.
4. Kong J.H., Okumiya M., Tsunekawa Y., Takeda T. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **232**, 275–282.
5. Skakov M., Rakhadilov B., Scheffner M., Karipbaeva G. et al. *Appl Mech Mater.* 2013, **379**, 161–166.
6. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 1989, (5), 12–17.

7. Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. *Surf Coat Technol.* 2016, **307**, 1194–1218.
8. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Грачева Л.А. и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2015, (1), 106–112.
9. Белкин П.Н., Борисов А.М., Востриков В.Г., Дьяков И.Г. и др. *Физика и химия обработки материалов.* 2006, (1), 59–61.
10. Белкин П.Н., Борисов А.М., Кусманов С.А. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2016, (5), 54–74.
11. Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Silkin S.A., Parfenyuk V.I. et al. *Surf Coat Technol.* 2016, (**307**), 1291–1296.
12. Дураджи В.Н., Полотебнова Н.А., Товарков А.К. *ЭОМ.* 1981, (4), 40–42.
13. Дьяков И.Г., Наумов А.Р. *ЭОМ.* 2006, (6), 4–9.
14. Белкин П.Н. *ЭОМ.* 2010, (6), 29–41.
15. Белкин П.Н., Кусманов С.А., Смирнов А.А. *Устройство электролитного нагрева металлических изделий.* РФ пат. 164083, 2016. Бюл. № 23. 2 с.
16. Kusmanov S.A., Parkaeva Yu.V., Frolov I.S., Naumov A.R., Belkin P.N. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 213–219.
17. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Наумов А.Р. *Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.* 2013, **19**(5), 12–16.

Поступила 16.03.16

Summary

Changing the saturation capability of an aqueous electrolyte containing ammonium chloride and ammonia during nitriding VT22 titanium alloy is considered. Changes of the electrolyte composition are due to evaporation of water, ammonia, decomposition products of ammonium chloride and emission of ions from the boiling solution into the vapour-gas envelope by an electric field. It is found that the thickness of the layer of high hardness (460 HV), reaching 20 μm at processing in a fresh electrolyte, decreased by 40% when using a solution operated for 5 hours. The possibility to improve the durability of the electrolyte by returning gases and vapors from the shell to it is shown. Using an electrolyzer with the possibility of returning the exhaust vapors and gases at processing into the electrolyte allows saving its ability to saturating during 5 hours of operation to form a layer of about the same as that formed in a fresh electrolyte. The increase in conductivity of the solution and vapour-gas envelope as electrolyte is developing due to the preferential loss of dielectric components is found.

Keywords: plasma electrolysis, nitriding, titanium alloy, electrolyte depletion.