

На правах рукописи



ДЬЯКОВ Илья Геннадьевич

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-
ПЛАЗМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ СТАЛЬНЫХ И ТИТАНОВЫХ
СПЛАВОВ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ**

Специальность

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре «Общая и теоретическая физика» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Костромской государственной академии техники и транспорта»

Научный консультант: – доктор технических наук, профессор
Белкин Павел Николаевич

Официальные оппоненты: **Колмыков Валерий Иванович**,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Юго-Западный государственный университет»,
профессор

Гвоздев Александр Евгеньевич,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Тулеский государственный педагогический
университет им. Л.Н. Толстого», главный научный
сотрудник

Парфенов Евгений Владимирович,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
"Уфимский государственный авиационный
технический университет", проректор по
цифровизации

Ведущая организация: ФГБОУ ВО "Рыбинской государственной
авиационной технической академии им. П.А.
Соловьева"

Защита диссертации состоится 26 октября 2021 г в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552 г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой С.В. и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/doctor/index.php?ELEMENT_ID=158293

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сковрцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Электролитно-плазменные процессы привлекают значительное внимание исследователей многих стран благодаря новым технологическим возможностям. Микродуговое оксидирование и электролитно-плазменное полирование уже получили широкое распространение в современном производстве. Анодные процессы, основанные на растворении металла, позволяют выполнять не только полирование, но и очистку поверхностей от разнообразных загрязнений или травление с формированием нанопористых структур. Другая группа анодных процессов базируется на поверхностной модификации металлов и сплавов с изменением их состава. К ним относятся электрохимическое оксидирование, создающее тонкие барьерные пленки и относительно толстые оксидные пленки, а также микродуговое оксидирование, при котором формируются анодные слои под действием электрических разрядов.

Перспективным направлением можно считать анодное электролитно-плазменное насыщение (АЭПН) металлов и сплавов азотом, углеродом или бором, сочетающее возможности поверхностного упрочнения, полирования и создания защитных покрытий. Предварительный анализ возможностей АЭПН показывает следующие преимущества данного метода:

- высокая скорость обработки, позволяющая снизить продолжительность операции до нескольких минут;
- возможность сочетания диффузионного насыщения с закалкой без повторного нагрева;
- отсутствует необходимость предварительной подготовки поверхности перед обработкой;
- возможна обработка изделий с заусенцами, удаляемыми в процессе обработки;
- удобство выполнения локальной обработки погружением в электролит рабочей поверхности или подачей на нее струи электролита;
- относительно глубокая модификация поверхности по сравнению с микродуговым оксидированием или нанесением гальванических покрытий;

– отсутствие токсичных материалов или дорогостоящего оборудования.

В настоящее время электролитно-плазменные технологии интенсивно изучаются во многих научных и производственных коллективах, что свидетельствует об актуальности исследований и востребованности их результатов промышленностью. К ним относятся Московский авиационный институт, Московский институт стали и сплавов, Уфимский государственный авиационно-технический университет, ООО НПФ «САНА-ТЕК», Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Дальневосточный федеральный университет, Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Институт металлофизики Уральского отделения РАН, Институт физики прочности и материаловедения РАН, Институт прикладной физики Республики Молдова, Приднестровский государственный университет, Beijing Normal University (Китай), Korea Institute of Materials Science (Юж. Корея), Tarbiat Modares University (Иран), Silesian University of Technology (Польша), University of Manchester (Великобритания), Harbin Institute of Technology (Китай), Gebze Institute of Technology (Турция), Sakarya University (Турция), Université de Lorraine (Франция), University of Belgrade (Сербия), Institut Jean Lamour (Франция) и другие.

Широкое внедрение данной технологии в промышленность сдерживается некоторыми пробелами в теоретических основах электролитно-плазменного насыщения металлических материалов и отсутствием стандартов оборудования для реализации метода. Известные результаты носят отрывочный характер, не имеют должного научного обоснования, режимы обработки и составы электролитов найдены эмпирическим путем и нуждаются в систематизации. Поэтому изучение механизма, а также разработка теоретических основ процесса диффузионного насыщения сталей и титановых сплавов при анодном электролитно-плазменном процессе является актуальной задачей.

Цель работы: исследование физико-химического механизма диффузионного насыщения металлов в условиях плазменного электролиза и создание основ технологии поверхностной модификации стальных и титановых сплавов для повышения их коррозионной стойкости и износостойкости.

Основные задачи, которые потребовалось решить для достижения цели:

1. Исследовать влияние условий насыщения на формирование структуры поверхностного модифицированного и оксидного слоев, в том числе:

- Установить влияние режимов нагрева на скорость растворения поверхности и ее окисления в растворах на основе хлорида аммония, а также с добавлением углеродсодержащих компонентов;

- Выявить закономерности формирования фазового и структурного состава диффузионных слоев в зависимости от состава электролита и условий анодной электролитно-плазменной обработки.

2. Определить взаимосвязь структурно-фазового состава и комплекса физико-химических свойств поверхности стальных образцов после анодного насыщения азотом и углеродом:

- Изучить кинетические закономерности формирования цементованного слоя при анодной цементации малоуглеродистых сталей;

- Исследовать влияние режимов азотирования и нитроцементации на морфологию поверхностного слоя и распределение микротвердости после анодной обработки среднеуглеродистых и легированных сталей;

- Рассмотреть влияние условий насыщения и составов электролитов на повышение износостойкости стальных образцов после их цементации, азотирования и нитроцементации, выявить изменение механизма износа поверхности на примере нитроцементации среднеуглеродистых сталей и титановых сплавов.

- Рассмотреть вопросы изменения коррозионной устойчивости сталей после их анодной цементации, нитроцементации и азотирования.

3. Изучить возможность модифицирования поверхности титановых сплавов методом анодного электролитно-плазменного нагрева:

- Рассмотреть влияние режимов обработки титановых сплавов в растворах с добавлением углеродсодержащих компонентов на фазовый и структурный состав поверхностного слоя;

- Установить зависимости режимов обработки на изменение параметров трения титановых сплавов, а также механизм износа;

- Рассмотреть вопрос изменения фазового состава и параметров трения при нитроцементации титановых сплавов.

4. Изучить теплофизические особенности нагрева стальных длинномерных образцов, а именно:

- Рассмотреть теплофизическую модель, позволяющую оценить влияние внешних факторов на толщину парогазовой оболочки;

- Изучить влияние режимов обработки на распределение температуры по длине обрабатываемой детали, проанализировать на основе полученных данных теплообмен в системе анод – ПГО;

- На основе полученных данных о распределении тепловых потоков в системе предложить варианты рабочей камеры и условия обработки, позволяющие снизить значение вертикального градиента температуры;

5. Разработать технологии поверхностной модификации сталей и сплавов на основе титана провести испытания изделий в производственных условиях.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования модифицированных слоев в сталях и сплавах на основе титана при электролитно-плазменных процессах азотирования, цементации и нитроцементации.

2. Электрохимические особенности диффузионного насыщения в парогазовой фазе с наложением процессов окисления и анодного растворения обрабатываемой детали.

3. Взаимосвязь структурных характеристик модифицированных сплавов с их свойствами, включая микротвердость, шероховатость и коррозионную стойкость.

4. Теоретически обоснованное и экспериментально подтвержденное повышение износостойкости сталей и сплавов на основе титана за счет их поверхностного упрочнения, снижения шероховатости и улучшения прирабатываемости модифицированного слоя.

5. Технологические процессы электролитно-плазменной модификации стальных и титановых сплавов для повышения их коррозионной стойкости и износостойкости.

Научная новизна

1. Разработаны и обобщены научные представления о процессах, сопровождающих анодное диффузионное насыщение металлов и сплавов азотом и углеродом. Установлено, что диффузия указанных элементов замедляется оксидами железа, которые образуются при высокотемпературном окислении сталей в парах воды при участии анионов электролита, эмитируемых в парогазовую оболочку. Показано, что толщина оксидного слоя с наноразмерными порами определяется составом электролита, компоненты которого ответственны не только за окисление, но и за анодное растворение детали, уменьшающее толщину оксидного слоя. Предложены реакции окисления железа и его анодного растворения.

2. Показано, что толщиной нитридно-мартенситного слоя, который образуется в зоне проникновения азота, снижающего температуру аустенитизации, можно управлять варьированием состава электролита и режимов обработки. Обосновано влияние концентраций компонентов электролитов, температуры и продолжительности обработки на структурные характеристики слоя, его микротвердость и шероховатость, объясняемое конкуренцией процессов окисления и анодного растворения. Установлено, что скорость растворения сталей при всех температурах превышает скорость образования оксидов железа, что приводит к уменьшению массы обрабатываемой детали в пределах десятков миллиграммов.

3. Выполненные оценки коэффициента диффузии углерода при цементации малоуглеродистых сталей показали, что скорость диффузии углерода снижается образующимися в слое оксидами железа по сравнению с процессами цементации в газовой атмосфере или в твердом карбюризаторе. Тем не менее, продолжительность анодной цементации существенно снижается за счет быстрой адсорбции монооксида углерода и углеводородов, непрерывно образующихся в парогазовой среде.

4. Предложена модель расчета собственных и перекрестных коэффициентов одновременной диффузии азота и углерода, подтверждающая повышение термодинамической активности углерода в аустените под влиянием азота.

5. Предложено теоретическое описание теплообмена при АЭПН, позволяющее объяснить характер вольт-амперных и вольт-температурных характеристик (на

восходящей ветви) зависимостью толщины парогазовой оболочки от параметров процесса, включая интенсивность обтекания образца электролитом. Впервые выявлены критерии подобия параметров процесса, представляющие собой безразмерную энергию, выделяющуюся в оболочке, и отношение плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод.

6. Установлено, что повышение износостойкости конструкционных сталей с помощью электролитно-плазменного азотирования, цементации и нитроцементации достигается сочетанием наружного слоя, обладающего хорошей прирабатываемостью за счет оксидов железа и остаточного аустенита, и твердого мартенситного подслоя. Указанная структура позволяет локализовать пластическую деформацию в относительно тонком наружном слое и обеспечить снижения коэффициента трения и интенсивность изнашивания в изученных условиях.

7. Установлено, что коррозионная стойкость образцов из конструкционных сталей после их анодного насыщения азотом и углеродом определяется защитным действием наружного оксидного слоя и содержанием нитридов железа в зоне соединений. Показано, что скорость коррозии образцов после нитроцементации снижается почти в 5 раз при испытаниях в децинормальном растворе сульфата натрия.

8. Изучено влияние режимов анодной цементации и нитроцементации на фазовый состав и свойства поверхностного слоя титановых сплавов. Выявлено положительное влияние оксидного слоя, содержащего рутил TiO_2 , на трибологические свойства титановых сплавов ВТ1-0, ВТ2-0 и ВТ6 при их анодной цементации и нитроцементации. Установлены зависимости массового износа и установившегося коэффициента трения от параметров анодного насыщения. Показано, что образующийся оксидный слой приводит к изменению износа с микрорезания на пластическое оттеснение. .

9. Изучена динамика изменения составов электролитов в процессе их эксплуатации. Установлено, что основными факторами выработки электролита являются испарение летучих компонентов, их термическое разложение и накопление продуктов анодного растворения обрабатываемых изделий. Выяснено, что ионы хлора, обеспечивающие перенос заряда от оболочки к аноду, совершают

замкнутый цикл электрохимических реакций. Изменение рН электролита отражает процессы, связанные с накоплением в растворе ионов водорода, железа и удалением ионов аммония.

Практическая значимость.

1. Созданы технологические основы для реализации электролитно-плазменных процессов азотирования, цементации и нитроцементации, включая режимы обработки, составы электролитов, для повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости ряда конструкционных и инструментальных сталей, а также титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ22 (патент РФ 2 572 663).

2. Указанные процессы диффузионного насыщения позволяют увеличить микротвердость сталей до 900 HV, снизить их поверхностную шероховатость по параметру Ra от 1 мкм до 0,2 мкм и уменьшить интенсивность изнашивания в 5 раз в условиях сухого трения и в 40 раз для трения со смазкой.

3. Разработана и создана установка анодного электролитно-плазменного нагрева, применяемая в лаборатории электролитно-плазменных методов обработки металлов Костромского государственного университета.

4. Разработанная технология электролитно-плазменной цементации нитепроводников была испытана в СКБ текстильного машиностроения (Кострома), партия обработанных деталей установлена на прядильную машину ПМ-88-Л8 Вологодского льнокомбината, что подтверждено соответствующим патентом.

5. Разработанная технология электролитно-плазменной нитроцементации была опробована при изготовлении резьбовых соединений, опытная партия которых была использована при производстве автомобильных шторок в ИП Григорьев Д.Л., что подтверждено соответствующим актом.

6. Результаты работы используются в учебном процессе Костромского университета для подготовки бакалавров по направлению 03.03.02 «Физика» в курсе «Электролитно-плазменная модификация металлов», магистров по направлению 03.03.02 «Физика конденсированного состояния» в курсе «Современные проблемы электролитно-плазменной модификации металлов» и аспирантов по направлению

22.06.01 «Технологии материалов» в курсах «Теплофизическая картина анодного нагрева в водных электролитах», «Особенности диффузионного насыщения в условиях электролитного нагрева», «Технология и оборудование для электролитного нагрева».

Апробация результатов работы и личный вклад автора

Основные научные и практические результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 41 международных и всероссийских научных конференциях. В частности, на IV–V международном научно-практическом семинаре «Современные электрохимические технологии в машиностроении» (Иваново, 2003 – 2004), международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (г. Кострома, 2003, 2007, 2010), XXXIV международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2004), V и VI Всероссийских научно-технических конференций «Теплофизика процессов горения и охрана окружающей среды» (Рыбинск, 2005), 4–15 Всероссийских с международным участием научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2005–2016, 2020), международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2008), International conference dedicated to the 50th anniversary from the found of the Institute of Chemistry of the Academy of Science of Moldova (Кишинев, 2009), I–VIII Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2008–2019), 5th–7th International Conference on “Materials science and condensed matter physics” (2010, 2012, 2014, Кишинев, Молдова), 6th International conference on material science and condensed matter physics (2012, Кишинев, Молдова), VII International Scientific Conference (Каунас, Литва, 2013), 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014) (Гармиш-Партенкирхен, Германия, 2014), Corrosion and Treatment in industry (Липтовский Микулаш, Словакия, 2015), 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of

Metal Surfaces (Кострома, 2016), IV Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Тиват, Черногория, 2016), 21st International Conference on Wear of Materials (Лонг Бич, США, 26–30 марта 2017), 2nd International Conference on Applied Surface Science (Дайлян, Китай, 12–15 июня 2017), 25th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering (Сиань, Китай, 11–14 сентября 2018), 6th International Symposium BULK NANOMATERIALS: from fundamentals to innovations (Уфа, 25-27 сентября 2019).

Автором сформулированы цели и задачи исследования, выполнен критический анализ литературных данных по теме диссертации. Представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии на всех этапах исследования. Автору принадлежат постановка большинства задач, связанных с электрохимическими и трибологическими исследованиями, а также их реализация, включая разработку методики, выполнение измерений и их анализ.

Обоснование и достоверность результатов.

Обоснованность полученных в диссертационной работе результатов основана на использовании апробированных научных данных и согласовании новых результатов с известными теоретическими положениями. Достоверность полученных результатов и выводов работы подтверждается комплексом независимых экспериментальных исследований и результатами имитационного моделирования. Надежность экспериментальных результатов обеспечивается применением современных средств измерения свойств поверхности, использованием сертифицированной и аттестованной измерительной аппаратуры, корректной статистической обработкой данных эксперимента.

Работа выполнена в Костромском государственном университете при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-08-99069-р_офи «Механизм образования оксидного слоя и его влияние на электрохимико-термическую обработку металлов и сплавов»), заданий Министерства образования РФ («Управление характеристиками электрохимико-термического упрочнения металлов и сплавов изменением гидродинамических

условий анодного нагрева» за 2010–2011, «Изучение транспортировки насыщающих компонентов при электрохимико-термической модификации металлов и сплавов» за 2012–2013 гг.), и Российского научного фонда (гранты 15-13-10018 «Механизмы транспортировки углерода, азота, бора и закономерности формирования модифицированных слоев при электролитно-плазменном насыщении конструкционных сталей», 15-19-20027 «Поверхностная модификация титановых сплавов с помощью электролитно-плазменного насыщения «легкими» химическими элементами», а также 18-79-10094 «Разработка комбинированной технологии обработки поверхности стальных изделий электролитно-плазменным химико-термическим упрочнением и полированием»).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 120 работ, в том числе 23 статьи в ведущих научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ, получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, выводов по работе, библиографического списка из 249 наименований и приложений. Работа изложена на 403 страницах, содержит 235 рисунка и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, представлена цель и задачи исследования, изложены основные положения и результаты, выносимые на защиту и определяющие научную новизну и практическую значимость работы.

Глава 1. Анализ вопросов современного состояния и подходов к исследованиям анодного электролитно-плазменного насыщения сталей и сплавов на основе железа и титана

Аналитический обзор методов поверхностной модификации металлов и сплавов показал, что электролитно-плазменная обработка успешно развивается во многих странах, при этом некоторое внимание исследователей уделяется механизму явления. Рассмотрение вольт-амперных характеристик, измеренных при

прохождении тока через водные растворы, позволило выявить основные режимы существования трехфазной системы электролит – парогазовая оболочка – металлический электрод. При анодной полярности электрода с малой поверхностью ими являются режимы электролиза, прерываний тока, стационарного нагрева и полирования. Также установлено, что при анодной полярности электрода прохождение тока зависит от типа оксидов, образующихся на поверхности анода, поэтому для переходных металлов характерна иная вольт-амперная характеристика.

Исследование теплофизических аспектов электролитно-плазменной обработки выполнено в основном для анодного варианта. Показано, что состояние системы в режиме стационарного нагрева является аналогом пленочного кипения, отличающегося наличием внутренних источников тепла в парогазовой оболочке за счет выделения в ней энергии проходящего электрического тока. Сделан обзор существующих теоретических моделей режима стационарного нагрева, которые позволяют рассчитать вольт-амперные и вольт-температурные характеристики системы, включая зависимость толщины оболочки от напряжения. Показано, что согласование экспериментальных данных с теоретическими наблюдается на восходящей ветви вольт-температурной зависимости, что объясняется изменением характера электропроводности в системе.

Проведен анализ современного состояния электрохимической картины анодного ЭПО. Выявлено влияние состава электролита на скорость диффузии азота и углерода, объясняемое насыщением поверхностного слоя образца оксидами железа, но закономерности их образования не изучены. Составы электролитов подобраны эмпирически, имеются частные сведения о механизмах выделения насыщающих компонентов из электролита, их превращениях в парогазовой оболочке и адсорбции активных атомов на обрабатываемой поверхности с последующей диффузией.

Анодные процессы электролитно-плазменного насыщения представляются более перспективными благодаря снижению поверхностной шероховатости изделия и стабильности условий, но физические и электрохимические особенности явления требуют дополнительных исследований. В конце главы приводятся выводы по

аналитическому обзору, обоснован выбор объекта исследования, сформулированы цель и задача исследования.

Анализ источников показал, что на данный момент накоплен большой объем экспериментальных данных по применению метода анодного электролитно-плазменного насыщения. Достаточно хорошо проработаны теплофизические аспекты нагрева деталей в электролитной плазме. Существующие модели позволяют оценить значения температуры образца, обосновать влияние внешних факторов на ее изменение. В то же время в вопросах повышения комплекса механических и коррозионных свойств существует перекоп количества публикаций в сторону процесса азотирования. Данные по цементации получены для разных групп материалов и разных условий, что не позволяет сформулировать общие закономерности анодной цементации и разработать на их основе технологические рекомендации. Для титановых сплавов приводятся данные о возможности реализации анодного нагрева, без анализа фазового состава и свойств сплавов после обработки. В области электрохимической картины анодного нагрева сформулирован ряд зависимостей, которые были также получены в разных условиях, что затрудняет формулирование общих закономерностей влияния процессов растворения и окисления поверхности на формирование диффузионных слоев и получаемых на их основе свойств. В связи с этим существует необходимость проведения исследований процессов анодной цементации и нитроцементации мало и среднеуглеродистых сталей в схожих условиях для дальнейшего теоретического обобщения полученных результатов, формулирования электрохимической картины процесса, взаимосвязи состава и свойств слоев для дальнейшего обоснования технологических режимов обработки различных деталей машин и механизмов.

В заключение первой главы сформулированы цель и задачи работы, подлежащие решению.

Глава 2. Экспериментальное оборудование и методы исследования

Обработке подвергались малоуглеродистые стали 10 и 20, среднеуглеродистые 35, 45 и 40Х, инструментальные У8 и ХВГ, а также нержавеющей аустенитная сталь 12Х18Н10Т как наиболее распространенные

конструкционные материалы. Кроме того, изучение материалов различных классов позволяет выявить новые возможности метода. Из этих же соображений выбраны титановые сплавы с различным фазовым составом: технический титан ВТ1-0 (α -титан), а также двухфазный ($\alpha + \beta$) сплав ВТ-6. Применяемыми рабочими электролитами служили многокомпонентные водные растворы, содержащие хлорид аммония в качестве электропроводящего компонента, который не образующий на поверхности анода слабо проводящий слой в отличие от солей натрия и легко разлагающийся термически.

Азотирование образцов проводилось в растворах, содержащих аммиак и нитрат аммония. Углеродсодержащими добавками были ацетон, глицерин, сахароза, этиленгликоль. Указанные органические вещества после испарения в парогазовую оболочку (ПГО) разлагаются до различных соединений. Положительным признаком цементации при АЭПН является тот факт, что углеродистый потенциал всех перечисленных веществ не превышает 0,9 %, то есть после обработки не образуется сетки третичного цементита в отличие от классической печной цементации, ухудшающей свойства слоя. Здесь и далее указаны массовые проценты, если не оговорено другое. Кроме того, применялись растворы карбамида, способного служить источником азота и углерода одновременно.

Образцы металлов и сплавов обрабатывались на лабораторных установках в условиях контролируемой гидродинамики. Для этого применялось продольное обтекание цилиндрических образцов электролитом, который подавался в электролизер насосом и охлаждался в отдельном теплообменнике.

Для изучения состава и свойств поверхностного слоя использовались методы рентгеноструктурного анализа и EDX-анализа, методы электронной микроскопии, обратного ядерного рассеяния протонов, поляризационных кривых и импедансной спектроскопии, методы классического оптического металлографического анализа, измерения микротвердости и шероховатости. Исследование математических моделей и обработка экспериментальных данных проводились на основе программ для персональных ЭВМ, таких как MathCad, EC-Lab.

Большинство электрохимических исследований проводилось методом поляризационных кривых. В качестве рабочих сред были выбраны следующие

растворы: 1) 0,1 н сульфат натрия, который имитировал щадящий режим коррозии в атмосфере и условиях почвы; 2) 3% раствора хлорида натрия – модель агрессивной морской воды; 3) раствор Рингера – как модель среды человеческого тела. Электродом сравнения во всех случаях выступал насыщенный хлор-серебряный электрод, а в качестве противоэлектрода использовалась графитовая пластина площадью 50 см², которая предварительно выдерживалась в необходимом растворе в течение суток.

Трибологические испытания производились на установке УМТ-01 двумя вариантами: с использованием схемы трения «палец по диску», где в качестве контртела выступал диск из стали 45, закаленный до величины 50–55 HRC, или по схеме «шарик по диску», где в качестве контртела использовался шарик диаметром 9,5, выполненный из стали ШХ15. Скорость скольжения варьировалась от 0,1 м/с до 1,1 м/с при величинах нормальной нагрузки от 35 до 100 Н. В качестве параметров трения определялись массовый износ, как разность масс до и после трения, и коэффициент трения.

Глава 3. Особенности процессов на поверхности раздела анод – парогазовая оболочка

Насыщающей средой при электролитно-плазменном диффузионном насыщении является парогазовая оболочка. Установлено, что ее состав определяется эмиссией анионов электролита в оболочку, испарением компонентов электролита, реакциями их разложения в оболочке, электрохимическими реакциями на поверхности анода и переносом компонентов обрабатываемого материала вследствие его анодного растворения.

На рисунке 1 представлена схема процессов, протекающих на поверхности образца, которые реализуются при АЭПН применительно к процессу цементации малоуглеродистой стали. Элементарные взаимодействия в изучаемой системе представляют собой основу трех процессов, протекающих на поверхности образца параллельно. Диффузионное насыщение углеродом достигается после адсорбции углеводородов и монооксида углерода на стальной поверхности, разложение которых обеспечивает диффузию атомарного углерода. Параллельное действие

анионов электролита, в частности, иона хлора, приводит к анодному растворению стали. Кроме того, поверхность стали окисляется под влиянием паров воды и гидроксид-ионов с учетом высокой температуры среды (сотни градусов Цельсия).

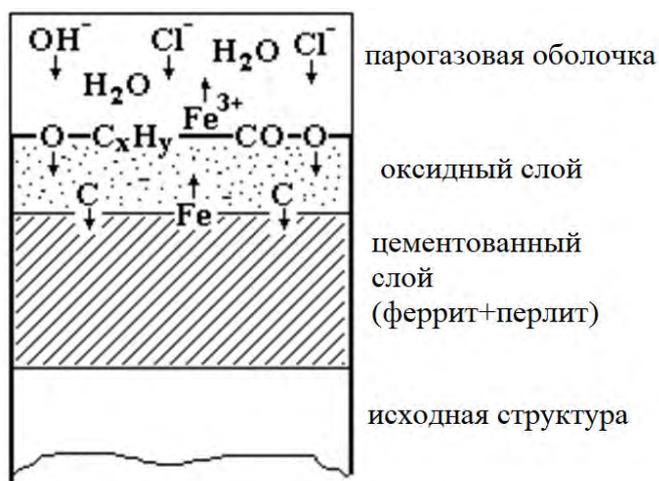
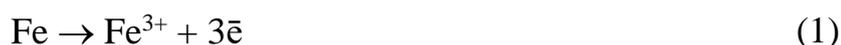
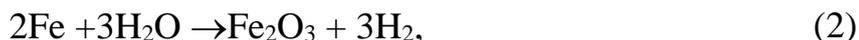


Рисунок 1 – Схема цементации, окисления и анодного растворения образца-анода, нагреваемого в водном электролите

можно использовать закон Фарадея, а сам процесс рассмотрен с позиции аналогии электрохимического растворения



Полученные значения выхода железа по току в растворе 2 М хлорида аммония при температуре образца 950 °С составили 22 %. Следовательно, большая часть тока в системе расходуется на реакции окисления поверхности и выделение кислорода по реакции кислородного электрода. Процесс образования поверхностных оксидов может быть связан как с протеканием в системе химической реакции окисления поверхности железа парами воды:



так и с электрохимическими процессами на поверхности обрабатываемого образца:



Обнаружено, что при нагреве стали 20 в растворе 2 М хлорида аммония на поверхности формируется оксидный слой, толщина которого возрастает от 38 ± 4 до

Закономерности процессов растворения и окисления поверхности, сопутствующие диффузионному насыщению, изучены экспериментально при обработке малоуглеродистой стали 20 в растворах на основе хлорида аммония.

Было установлено, что накопление ионов железа в растворе линейно зависит от времени обработки образца. Поэтому для характеристики процесса растворения

85±6 мкм при увеличении времени обработки от 2 до 15 минут. По данным рентгеноструктурного анализа и SEM изображений поперечного шлифа оксидный слой состоит из трех частей: внешнего тонкого слоя оксида железа (III), внутреннего слоя оксида железа Fe₃O₄ и внутреннего слоя оксида железа (II) FeO. Толщина внешнего оксидного слоя Fe₂O₃ не превышает 5 мкм. Ее рост замедляется одновременно процессами растворения поверхности и диффузией кислорода вглубь образца. Так же на дифрактограммах обнаружены пики, соответствующие фазе Fe₄N. Данные EDX анализа показывают наличие азота с массовой долей 0,4 % на глубине до 20 мкм

Увеличение концентрации хлорида аммония приводит к росту скорости растворения поверхности образца и увеличению выхода железа по току (рис. 2). Одновременно с этим происходит уменьшение шероховатости поверхности образца в ходе обработки (рис. 3.). По данным рентгеноструктурного анализа обнаружено уменьшение интенсивности линий оксидов железа, соответствующих внутренним слоям оксидной пленки. Полученные закономерности подтверждают основную роль ионов хлора в процессе растворения поверхности материала анода. Увеличение доли ионов хлора в растворе приводит к росту их концентрации в ПГО.

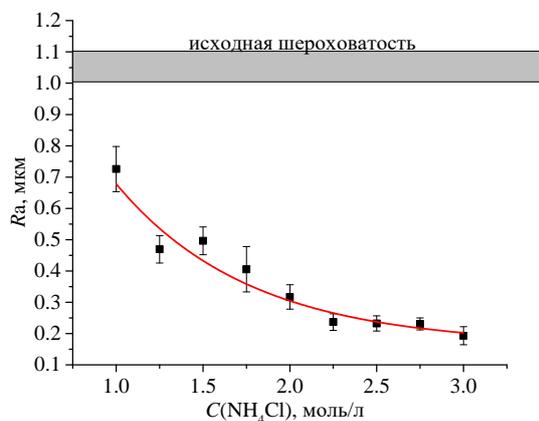
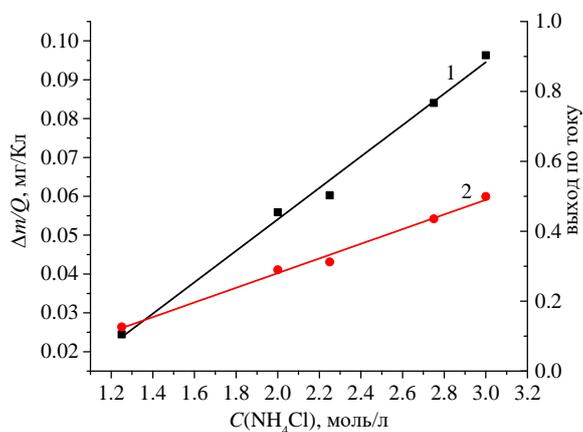


Рисунок 2 — Зависимость скорости растворения (1) и выхода по току (2) от концентрации хлорида аммония при анодном нагреве образцов ст 20 при температуре 950 °С в течение 5 минут

Рисунок 3 — Зависимость итоговой шероховатости поверхности оксидного слоя стали 20 от концентрации хлорида аммония. Температура обработки 950 °С, время насыщения 5 минут.

Рост приложенного напряжения приводит к снижению плотности тока, что объясняется расширением парогазовой оболочки и увеличением ее сопротивления. Зависимость температуры от напряжения имеет максимум в диапазоне от 240 до 260 В. Дальнейший рост напряжения в системе приводит к снижению температуры, что, вероятно, связано с изменением характера проводимости оболочки. На возрастающей ветви ВТХ обнаружено повышение скорости растворения образца и рост убыли его массы. Эти закономерности связаны с изменением состава ПГО: при росте напряжения происходит повышение концентрации ионов хлора. На основе полученных данных накопления массы железа в растворе и убыли массы образцов после анодного нагрева были сделаны оценки величин парциальных токов в системе, соответствующих электрохимическим реакциям растворения и окисления поверхности, а так же реакции кислородного электрода. Было установлено, что парциальный ток растворения и ток окисления в 4–5 раз меньше, чем ток, расходуемый на выделение кислорода из паров воды.

Добавление в раствор углеродсодержащих компонентов приводит к дополнительным процессам, происходящим в системе. По данным рентгеноструктурного анализа после обработки стали 20 в растворе с добавлением 10 % (масс.) сахарозы наблюдается снижение интенсивности пиков оксидов. А при использовании в качестве углеродсодержащего компонента (УСК) глицерина в той же концентрации на поверхности формируется рентгеноаморфный оксидный слой толщиной 1,5 – 3,0 мкм.

Установлено, что монооксид углерода, образующийся при термическом разложении органических компонентов электролита, приводит не только к насыщению поверхности образца углеродом, но и к восстановлению оксидов железа на поверхности:



Реакция (4) в широкой области температуре имеет отрицательные значения потенциала Гиббса, что косвенно подтверждает возможность такого процесса.

Добавление УСК не только приводит к изменению характеристик оксидного слоя, но и повышает выход железа по току в 3 раза – до 60 %. Повышение скорости растворения материала анода в 3 раза при снижении силы так в системе на 40 %

может быть связано с изменением структуры оксидного слоя. Наиболее вероятно, что в указанном диапазоне концентраций глицерина образование большей части оксидного слоя происходит во время закалки образца в электролит от температуры насыщения. Высокие скорости охлаждения и малая толщина слоя приводят к формированию рентгеноаморфной структуры слоя. Более высокие скорости растворения значительно уменьшают шероховатости поверхности после обработки. Увеличение времени обработки от 1 до 20 минут снижает шероховатость поверхности Ra от 0,55 до 0,2 мкм.

Выход железа по току растет от 24 до 80 % при повышении концентрации хлорида аммония от 0,75 до 3,25 моль/литр в растворах с содержанием УСК 10 % (масс.). Увеличение напряжения в системе приводит к появлению максимума скорости растворения при напряжениях, соответствующих температурам нагрева 800–850 °С. Такая зависимость объясняется конкуренцией процессов окисления и восстановления поверхности при росте интенсивности растворения.

Глава 4. Структурные и кинетические особенности анодной электролитно-плазменной цементации.

Анодная цементация с последующей закалкой в электролите приводит к образованию наружного оксидного слоя и мартенситного подслоя, постепенно переходящего в мартенситно-ферритный слой. Охлаждение образца на воздухе после его насыщения углеродом также сопровождается образованием оксидного слоя, ниже которого выявляется цементованный слой, содержащий перлит без цементитной сетки (рис. 4а), что подтверждает измеренный ранее углеродный потенциал, равный 0,8% для глицеринового электролита. Концентрация зерен перлита монотонно убывает по мере удаления от поверхности вплоть до исходной структуры (рис. 4б).

Влияние концентрации компонентов на толщину диффузионного слоя отражает специфику анодного насыщения в водных электролитах (рис. 5). При повышении концентрации УСК от 0,2 до 2 % толщина диффузионного слоя монотонно возрастает, далее снижается, что связано с действием двух конкурирующих процессов – окисления и растворения. Увеличение концентрации

глицерина от 0 до 2 % (масс.) повышает скорость растворения от 137 мг у образца до 388 мг после 5 минут цементации. Максимальная толщина диффузионного слоя 160 мкм так же достигается при концентрации УСК в 2 % (масс.). Дальнейшее увеличение доли глицерина в растворе приводит к снижению скорости растворения и уменьшению толщины модифицированного слоя за счет роста оксидного слоя, тормозящего диффузию углерода.

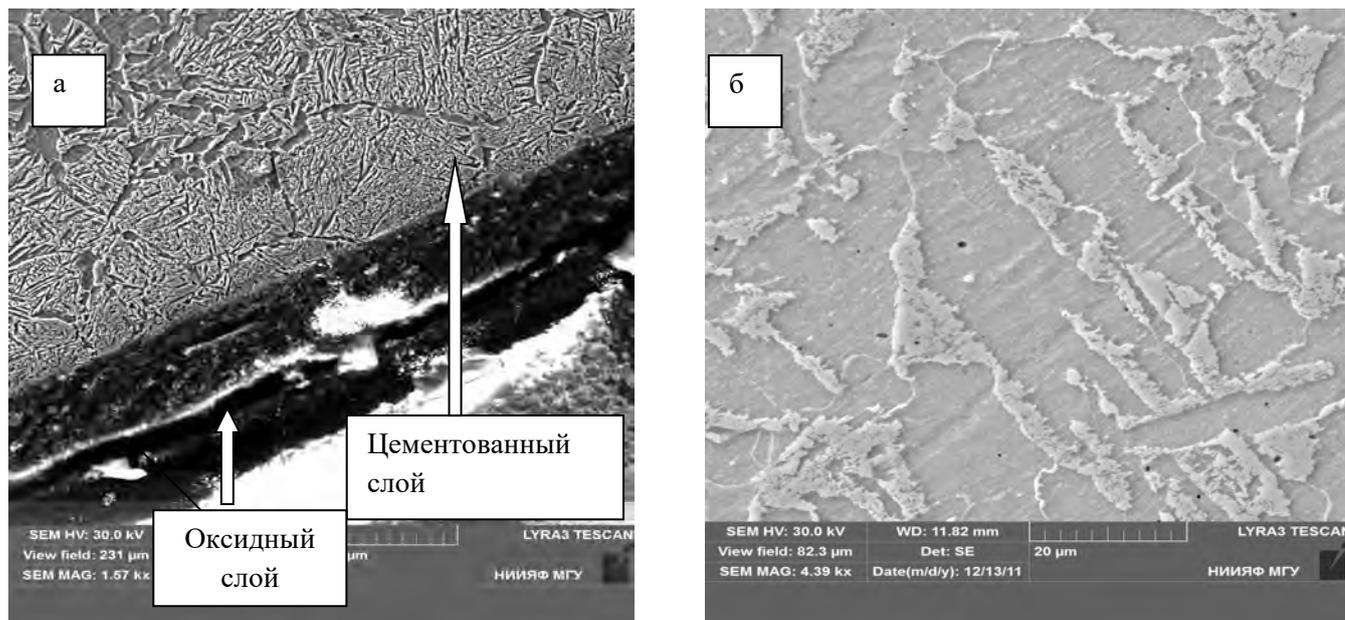


Рисунок 4 – Сечение образца из стали 20: а) после цементации в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония и 10% глицерина (850 °С, 10 мин); б) исходная структура в центре образца

Линейная зависимость квадрата толщины цементованных слоев от времени обработки позволяет использовать для описания процесса диффузии углерода решение нестационарного уравнения диффузии в приближении о постоянстве углеродного потенциала ПГО от времени и без учета растворения поверхности анода. Подстановка распределения углерода по толщине слоя позволяет найти значения среднего коэффициента диффузии углерода в зависимости от температуры насыщения и используемого науглероживающего компонента. Данные таблицы 1 получены для электролитов, содержащих 10 % хлорида аммония и 10 % одного из указанных углеродсодержащих компонентов. Существенное влияние УСК на коэффициент диффузии можно объяснить изменением среды, в которой

диффундирует углерод. Насыщение поверхностного слоя оксидами железа определяется конкуренцией двух процессов: высокотемпературного окисления железа в парах воды и процессов восстановления при разложении органических компонентов в ПГО.

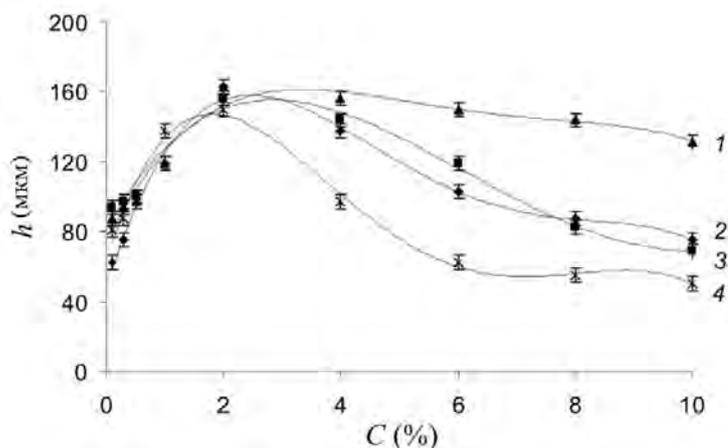


Рисунок 5 – Зависимость толщины мартенситного слоя от концентрации углеродсодержащего компонента (1 – ацетон, 2 – глицерин, 3 – сахароза, 4 – этиленгликоль) после цементации при температуре 900°C в течение 10 мин в электролите с концентрацией хлорида аммония 10%.

Таблица 1 – Значения средних коэффициентов диффузии углерода (10^{-12} , м²/с) в стали 10

Температура, °C	Углеродсодержащий компонент			
	ацетон	глицерин	сахароза	этиленгликоль
800	103±21	–	–	5±2
850	346±36	102±18	60±12	8±3
900	710±52	172±23	107±16	25±6
950	–	261±28	190±21	–
1000	–	494±38	269±24	–

Увеличение времени анодной цементации при температуре 950 °C от 2 до 7 минут в растворе с добавлением 10 % сахарозы приводит к росту значений микротвердости на краю от 1000 HV₅₀ до 1550 HV₅₀. Дальнейшее увеличение времени насыщения не повышает микротвердость, но увеличивает толщину диффузионной зоны. Полученные значения микротвердости косвенно подтверждают формирование мелкодисперсного третичного цементита. Увеличение концентрации УСК слабо влияет на рост микротвердости. Установлено, что повышение концентрации хлорида аммония от 4 до 16 % (масс.) обеспечивает

снижение толщины диффузионного слоя от 85 до 40 мкм, что связано с интенсификацией процессов растворения поверхности.

Показано, что анодная цементация снижает массовый износ малоуглеродистых сталей. Убыль массы контрольного неупрочненного образца на пути трения 100 м при нормальной нагрузке 40 Н и линейной скорости скольжения 24,2 см/с составил 9,7 мг в условиях сухого трения. Эта величина снижается до 0,25 мг после цементации при 850 °С с закалкой, но растет при дальнейшем увеличении температуры насыщения. Близкие значения массового износа наблюдаются при охлаждении на воздухе цементованного образца, что указывает на неполную закалку. Минимальные значения износа связаны с образованием значительного количества остаточного аустенита в модифицированном слое после закалки. Наличие остаточного аустенита повышает прирабатываемость сталей в ходе трения и износостойкость образцов. Рост температуры обработки приводит к уменьшению доли остаточного аустенита и росту массового износа.

Коррозионные испытания с записью потенциодинамических кривых показали возрастающую зависимость плотности тока коррозии в 0,1 М растворе сульфата натрия без влияния режима охлаждения. Плотность тока коррозии в 3%-ном растворе хлорида натрия снижается при повышении температуры обработки с последующей закалкой. Максимум плотности тока коррозии наблюдается после насыщения углеродом при 850 °С и последующего охлаждения на воздухе из-за низкой сплошности оксидного слоя.

Глава 5. Особенности и результаты анодных электролитно-плазменных процессов азотирования и нитроцементации.

Источниками азота при электролитно-плазменной обработке могут служить растворы, содержащие аммиак, нитрат аммония и карбамид. Установлено, что наибольшая толщина азотированного слоя 80 мкм на стали ХВГ достигается после насыщения азотом при 650 °С с последующей закалкой от 850 °С. Увеличение температуры насыщения до 850 °С приводит к снижению толщины слоя до 15 мкм, но не влияет на поверхностную концентрацию азота, которая составляет $2,2 \pm 0,2$ % (масс.) по данным EDX анализа. В поверхностном слое микротвердость несколько

понижена до 400 ± 25 HV₅₀ из-за образования остаточного аустенита (рис. 6). На остальных участках микротвердость образца повышается от 800 до 1300 HV₅₀ при снижении температуры насыщения от 850 до 650 °С, что связано с наибольшим проникновением азота.

Влияние температуры закалки при постоянной температуре насыщения азотом показано на примере стали 45 с использованием раствора, содержащего нитрат аммония с массовой долей 10 % (рис. 7). Уже при температуре закалки 650 °С наблюдается увеличение микротвердости поверхностного слоя, связанное с образованием азотистого мартенсита за счет снижения температуры аустенитизации при диффузии азота. В диапазоне температур 700 – 750 °С микротвердость края образца еще превышает значения материала основы, что соответствует неполной закалке в глубине образца. Дальнейшее повышение температуры закалки приводит к распределению микротвердости как и в случае азотирования стали ХВГ: на краю наблюдается снижение значений до 700 ± 50 HV₅₀. При этом микротвердость материала основы составляет 950 HV₅₀. Мартенситное превращение в тонком поверхностном слое приводит к сжимающим напряжениям, которые тормозят развитие превращения в соседних зернах, увеличивая долю остаточного аустенита. Такое распределение микротвердости при высоких температурах закалки, при которых происходит полная аустенитизация образца, не зависит от концентрации азота в диффузионном слое (рис. 7.).

Анодная нитроцементация стали 45 в растворе карбамида приводит к образованию тонкого слоя карбонитридов железа, диффузионного слоя и материал основы по данным металлографического и рентгеноструктурного анализов. Максимальная микротвердость достигает 1000 HV₅₀ на расстоянии 50 мкм от поверхности образца. В наружном слое наблюдается снижение микротвердости до 450 HV₅₀ с связи с образованием нитридов железа и остаточного аустенита после закалки.

На примере нитроцементации стали 20 в растворе, содержащем хлорид аммония, нитрат аммония и глицерин определены границы оксидного и диффузионного слоев, зависящие от режимов обработки. Установлено, что рост температуры обработки и увеличение времени насыщения приводят к

одновременному увеличению линейных размеров обоих слоев. Но скорость роста оксидного слоя превышает рост диффузионного. Увеличение концентрации глицерина в диапазоне от 4 до 12 % (масс.) не влияет на толщину слоев, а увеличение концентрации хлорида аммония приводит к незначительному уменьшению оксидного слоя и увеличению толщины диффузионного слоя. В то же время повышение концентрации нитрата аммония от 5 до 15 % (масс.) увеличивает толщину оксидного слоя от 100 до 170 мкм и снижает толщину диффузионного слоя до 80 до 50 мкм. С полученными зависимостями толщин слоев коррелирует распределение микротвердости. Наиболее вероятной причиной таких зависимостей является тормозящее действие оксидного слоя: его рост способствует снижению толщины диффузионного слоя и снижению достигаемых значений микротвердости.

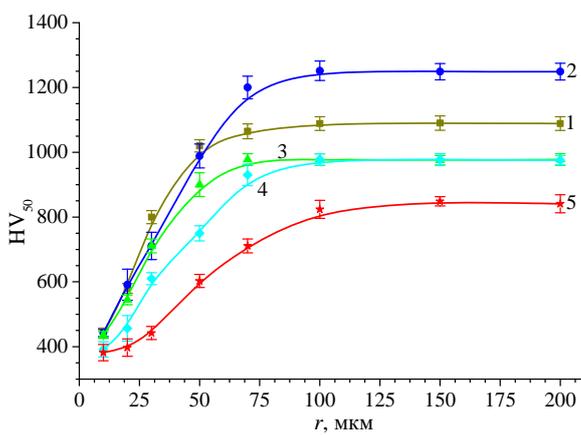


Рисунок 6 – Распределение микротвердости по толщине модифицированного слоя стали ХВГ. Насыщение в водном растворе 10 % (масс.) хлорида аммония, 5 % (масс.) нитрата аммония. Температура насыщения (°С): 1 – 650, 2 – 700, 3 – 750, 4 – 800, 5 – 850. Время обработки – 5 минут. Температура закалки 850 °С.

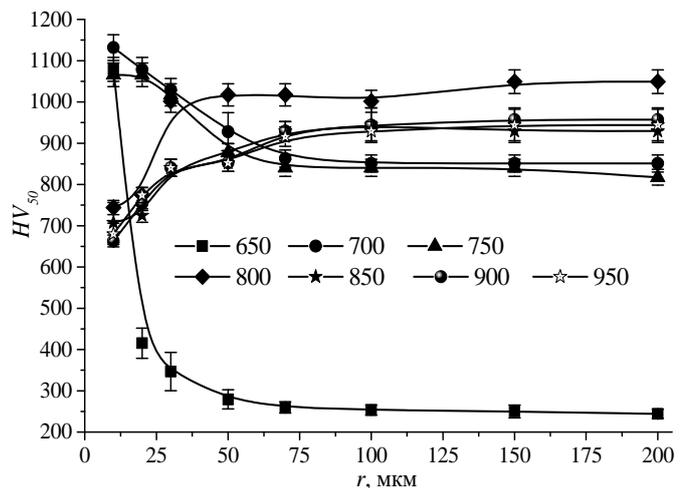


Рисунок 7– Распределение микротвердости по толщине модифицированного слоя стали 45. Насыщение в водном растворе 10 % (масс.) хлорида аммония, 10 % (масс.) нитрата аммония. Температура обработки составляла 750 °С, время обработки – 5 минут. Температура закалки указана у кривых.

Несколько иные закономерности распределения азота и углерода наблюдаются при двухкомпонентном насыщении аустенитной стали 12Х18Н10Т в растворе, где карбамид является источником как азота, так и углерода

одновременно. В этом случае наблюдается незначительное насыщение поверхности углеродом до 0,24 % (масс.) в диапазоне температуры обработки от 750 до 850 °С (рис. 8). Дальнейшее повышение температуры насыщения приводит к снижению концентрации углерода. Массовая доля азота монотонно снижается при увеличении температуры насыщения от 2,5 до 0,5 % (масс.) на всем интервале температуры.

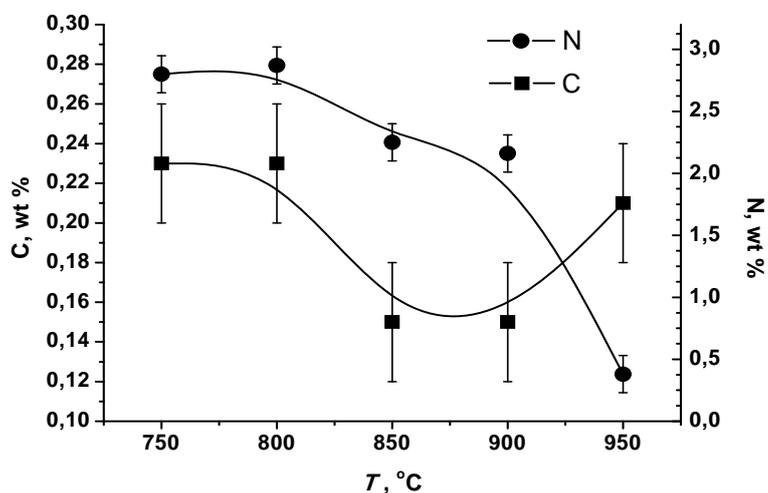


Рисунок 8 — Зависимость поверхностной концентрации азота и углерода образцов стали 12X18H10T после обработки в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) карбамида и закалки от температуры нагрева

На дифрактограммах обнаруживаются линии не только легированного аустенита, но и аустенита, насыщенного азотом, а так же мартенсит и феррит. Образование последних фаз является следствием увеличения концентрации углерода. Наибольшие значения микротвердости 370 ± 20 HV₅₀ края образца на поперечном шлифе наблюдаются при закалке от температуры 850 °С. Дальнейшее повышение температуры обработки снижает до 290 ± 20 HV₅₀. Наиболее вероятно, что такая зависимость связана с массовой долей азота в поверхностном слое, что позволяет образоваться большему количеству мартенсита. Охлаждение на воздухе увеличивает значения микротвердости до 290 ± 20 HV₅₀ при достижении температур нагрева 850 °С. Дальнейший рост температуры обработки не приводит к изменениям микротвердости на поверхности образца. Увеличение концентрации карбамида в растворе от 6 до 12 % приводит к росту содержания углерода в поверхностном слое до 0,7 %, при этом массовая доля азота незначительно возрастает при повышении содержания карбамида до 18 % (масс.). Увеличение доли карбамида не приводит к существенному росту значений микротвердости.

Концентрация азота в стали 12X18H10T также увеличивается от 0,2 до 1,6 % при повышении температуры насыщения от 650 до 900 °С в растворе хлорида и

нитрата аммония. При более высокой температуре 950 °С содержание азота в стали снижается. Максимум концентрации смещается на глубину 13 мкм, что указывает на рост оксидного слоя, тормозящего диффузию азота. Доля углерода в слое монотонно возрастает при увеличении температуры насыщения. Как следствие наблюдается рост значений микротвердости края образца. Максимальная микротвердость 450 ± 20 HV₅₀ достигается при закалке образца от температуры 950 °С. Полученные закономерности насыщения с использованием различных растворов объясняются разным составом ПГО. Разложение карбамида и глицерина осуществляется отличающимися реакциями, как и превращения нитрата аммония, являющегося источником азота.

Моделирование диффузии азота и углерода позволило учесть перекрестные эффекты взаимодействия азота и углерода, используя концентрационные профили по результатам элементного анализа с помощью ядерного обратного рассеяния протонов (рис. 9). Анализ распределения легких элементов выполнен на образцах стали 10 после ее анодной нитроцементации в карбамидном растворе. В модели учитывается взаимное влияние диффузии элементов друг на друга, поэтому система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_C}{\partial \tau} &= D_{11} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_N}{\partial \tau} &= D_{21} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где C_C и C_N – концентрации соответствующих диффундирующих элементов, D_{11} и D_{22} – собственные коэффициенты диффузии углерода и азота, а D_{12} и D_{21} – перекрестные коэффициенты. Распределение азота, углерода и кислорода в поверхностном слое были получены с использованием метода обратного рассеяния протонов. Согласно полученным данным с увеличением температуры коэффициент диффузии углерода ожидаемо повышается, как и в случае при его чистой диффузии, а диффузия азота при этом подавляется. Все перекрестные коэффициенты положительны, то есть диффузия элементов обладает синергетическим эффектом (табл. 2). Но при этом величина коэффициента влияния азота на углерод на 4

порядка больше, чем коэффициента влияния углерода на азот. Таким образом, в первом приближении можно пренебречь эффектом влияния углерода на азот.

С учетом упрощающих предположений итоговое аналитическое выражение для распределения концентрации углерода и азота по толщине диффузионного слоя имеет вид:

$$c_C(x, \tau) = c_{C,0} - \left[(c_{C,P} - c_{C,0}) + \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} (c_{N,P} - c_{N,0}) \right] \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{11}\tau}} \right) + \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} (c_{N,P} - c_{N,0}) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{22}\tau}} \right) \quad (7)$$

$$c_N(x, \tau) = c_{N,P} - (c_{N,P} - c_{N,0}) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{22}\tau}} \right) \quad (8)$$

где $c_{C,0}$ и $c_{N,0}$ – начальная концентрация углерода и азота по толщине образца, а $c_{C,P}$ и $c_{N,P}$ – науглероживающий и азотирующий потенциал системы.

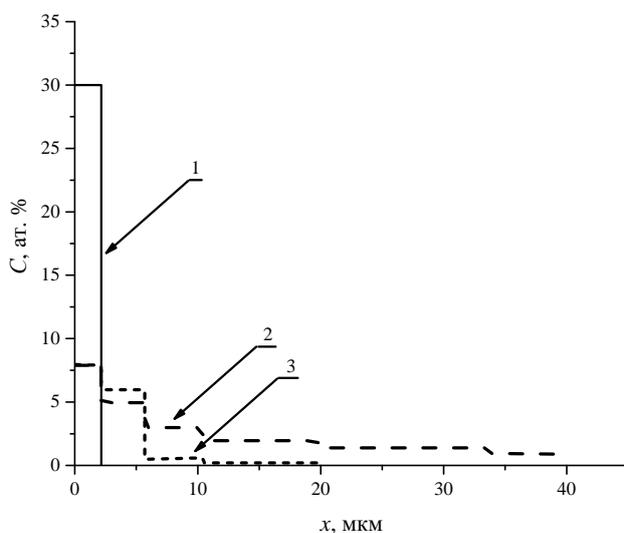


Рисунок 9 – Расчетный концентрационный профиль образца из стали 10 после нитроцементации в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида при температуре 850 °С в течение 7 мин., 1 – кислород, 2 – углерод, 3 – азот

После азотирования стали ХВГ наблюдается снижение массового износа не только по сравнению с необработанным образцом, но и при сравнении образцами подвергнутыми с закалке от 850 °С в масло и дополнительно отпущенными

(рис. 10). Минимальный массовый износ наблюдается после азотирования при температуре 700 °С с последующей закалкой от 850 °С.

Таблица 2 – Коэффициенты диффузии углерода и азота при различных температурах

Коэффициент диффузии, мкм ² /с.	Температура насыщения, °С		
	850	750	650
D_{11}	0,891929	0,712829	0,466531
D_{12}	0,096878	0,219255	0,312634
D_{21}	0,000045	0,000037	0,000009
D_{22}	0,048666	0,082530	0,091465

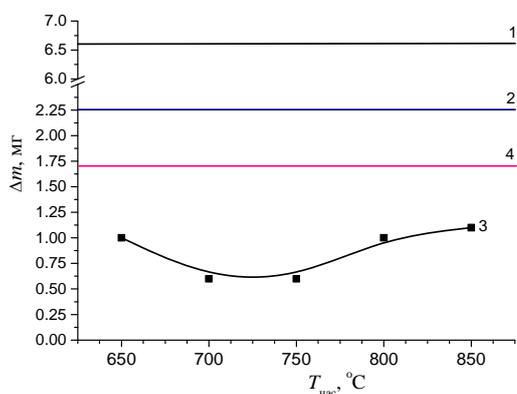


Рисунок 10 – Зависимость массового износа при трении от условий обработки для образцов стали ХВГ: 1 – необработанный, 2 – после закалки и отпуска, 3 – после азотирования, 4 – после закалки. Трение сухое, скорость скольжения 1 м/с, нормальная нагрузка 10Н, путь трения 1000 м.

прирабатывания пары трения.

Установлено, что повышение температуры насыщения приводит к росту массового износа вследствие уменьшения толщины нитридно-мартенситной зоны. Такую же зависимость от толщины диффузионно-упрочненного слоя показывает массовый износ при изменении времени насыщения. Таким образом, достичь

Близкие результаты показывает азотирование стали 45 в растворе аммиака и хлорида аммония, в этом случае наблюдается уменьшение коэффициента трения и величины линейного износа после анодной обработки. Увеличение нагрузки от 5 до 10 Н приводит к более быстрому наступлению установившегося режима трения, как для необработанного, так и для азотированных образцов. При этом для одних и тех же скоростей скольжения нагрузка в данном диапазоне не сильно влияет на коэффициент трения. Но при этом сокращает путь, необходимом для

минимального износа можно, уменьшая температуру насыщения или увеличивая время процесса азотирования.

Анализ результатов трения стали 45 после нитроцементации показывает, что после анодной ЭПО характер трения соответствует упруго-пластичному механизму изнашивания. Наблюдается линейное уменьшение установившегося коэффициента трения от скорости скольжения. Массовый износ растет в диапазоне скоростей от 0,4 до 0,9 м/с, а далее остается примерно постоянным до скоростей скольжения 1,3 м/с. Дальнейшее увеличение скорости скольжения приводит к снижению массового износа. Скорость скольжения образца по контртелу определяет температуру на фрикционном контакте. Следовательно, скорость скольжения определяет условия окисления материала в зоне трения, вид и фазовый состав окисной пленки через температуру. Фрагменты окисных пленок встречаются в меньшем количестве, чем при трении со скоростями 0,4 и 0,55 м/с. При более высокой скорости 1,5 м/с, а, значит, более высокой температуре (102,9 °С) на фрикционном контакте формируется окисная пленка Fe₃O₄, интенсивность изнашивания снова падает, глубина дорожек трения не превышает 5 мкм.

Анодная нитроцементация также приводит к повышению износостойкости аустенитной стали 12Х18Н10Т. При трении необработанных образцов массовый износ на пути трения 500 м составляет 100 мг. После нитроцементации массовый износ снижается до 3±1 мг после охлаждения образцов на воздухе. Охлаждение образцов в электролите от температуры нагрева приводит к росту массового износа до диапазона от 6 до 10 мг при тех же условиях трения. Повышение концентрации карбамида от 6 до 18 % (масс.) позволяет снизить коэффициент трения от 0,17 до 0,12. Минимальное значение массового износа 2 мг наблюдается при концентрации карбамида в растворе 16 % (масс.).

Коррозионные испытания азотированной стали ХВГ в растворе 1М хлорида натрия показали снижение плотности тока коррозии в 5 раз по сравнению с контрольными необработанными и закаленными образцами (рис. 11). Минимальные плотности тока коррозии 4 мА/см² наблюдаются у образцов, подвергнутых азотированию при температуре 650–700 °С. Схожие результаты наблюдаются после азотирования стали 45 в растворах на основе аммиака и нитрата аммония.

Механическое удаление оксидного слоя у образцов, азотированных в аммиачном электролите, повышает плотность тока коррозии, что подтверждает защитную роль этого слоя. Коррозионный процесс в водных средах сопровождается образованием оксидов железа и их гидратированных форм. Образование оксида железа после анодного ЭПА представляет собой «предварительную» высокотемпературную газовую коррозию в среде с водными парами. Поэтому процесс коррозии в водной среде затрагивает в первый момент только тонкий внешний оксидный слой, и продвижение окисления замедляется, так как для развития коррозии также необходим градиент концентрации кислорода в оксидном слое.

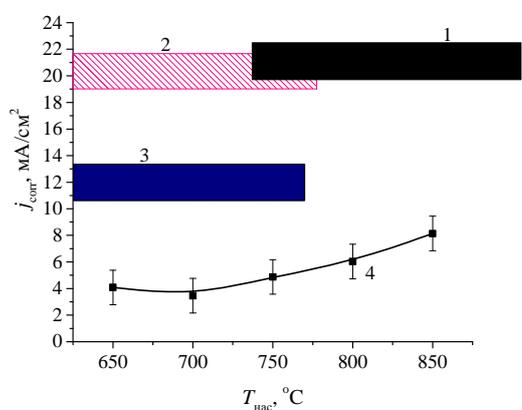


Рисунок 11 – Зависимость плотности тока коррозии от температуры азотирования для стали ХВГ после двухкомпонентного насыщения в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 5 % (масс.) нитрата аммония: 1 – необработанный, 2 – после закалки и отпуска, 3 – после закалки, 4 – после азотирования. Коррозионная среда 3 % раствор хлорида натрия. Температура среды 20 °С.

Аналогичные результаты получены после анодного азотирования стали 45. При использовании в качестве источника азота нитрата аммония величина плотности тока коррозии зависит от условий обработки и коррелирует с содержанием азота в поверхностном слое и толщиной оксидного слоя. Минимальная плотность тока коррозии в растворе 0,05 М сульфата натрия 3,8 мкА/см² наблюдается после насыщения при температуре 750 °С в течение 5 минут. Азотирование стали 45 в аммиачном растворе сопровождается образованием рыхлого оксидного слоя, но его удаление повышает плотность тока коррозии.

Процесс нитроцементации приводит к образованию несколько другого состава оксидного и модифицированного слоев. Здесь минимальная плотность тока коррозии наблюдается при температуре насыщения 850 °С. Как и в случае с азотированием в растворе нитрата аммония минимальное значение плотности тока коррозии достигается при насыщении в течение 5 мин. Увеличение концентрации

нитрата аммония положительно влияет на сопротивление коррозии. При его массовом содержании 15 % плотность тока коррозии достигает минимального значения 6,18 мкА/см². Точно так же влияет и повышение концентрации глицерина в растворе. При этом плотность тока снижается не так сильно. Кроме того, увеличение концентрации хлорида аммония приводит к значительному росту тока коррозии.

Плотность тока коррозии стали 20 после нитроцементации в растворе глицерина и нитрата аммония пропорциональна толщине оксидного слоя, то есть увеличение толщины оксидного слоя приводит к снижению коррозионных потерь.

Нитроцементация аустенитной стали 12X18H10T в растворе карбамида приводит к незначительному повышению плотности тока коррозии в 3 % растворе хлорида натрия по результатам испытаний на межкристаллитную коррозию. Максимальная плотность тока коррозии наблюдается при температуре насыщения 850 °С как при охлаждении на воздухе, так и в случае закалки образца в электролит. Повышение концентрации карбамида так же вызывает снижение сопротивления коррозии.

Глава 6. Особенности электролитно-плазменной обработки титановых сплавов

В шестой главе рассмотрены результаты поверхностной модификации титановых сплавов. Особенностью анодного нагрева титановых сплавов является более узкий диапазон рабочих температур по сравнению с обработкой сталей. Анодный нагрев титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 наблюдается в диапазоне температур от 800 градусов. Снижение температуры насыщения путем понижения напряжения в системе приводит к образованию на поверхности анода плотного оксидного слоя с низкой электропроводностью, прекращению явления нагрева с понижением температуры образца до 100 °С. Более интенсивное по сравнению с железом окисление поверхности титана приводит в ряде случаев к увеличению массы образца после анодного нагрева.

По данным рентгеноструктурного анализа по поверхности титанового сплава ВТ20 при всех температурах насыщения при обработке в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы образуется поверхностный оксидный

слой, состоящий из одной фазы оксида титана TiO_2 – рутил. Рост температуры нагрева приводит к увеличению толщины оксидного слоя. Данные EDX анализа показали, что поверхностная концентрация углерода зависит от проникновения кислорода, поскольку оксиды титана тормозят диффузию других элементов. Структурные изменения в кристаллической решетке сплава ВТ20 после электролитно-плазменного насыщения углеродом приводят к изменению механических свойств поверхности. Величина микротвердости на поверхности образца не зависит от температуры насыщения. Это может быть связано как с концентрацией углерода в приповерхностном слое, которая при увеличении температуры насыщения снижается до 1,5 % (масс.).

По данным рентгеноструктурного анализа во всех случаях обработки на поверхности сплавов формируется слой рутила (рис. 12), интенсивность его пиков отражает окисляющую способность электролитов.

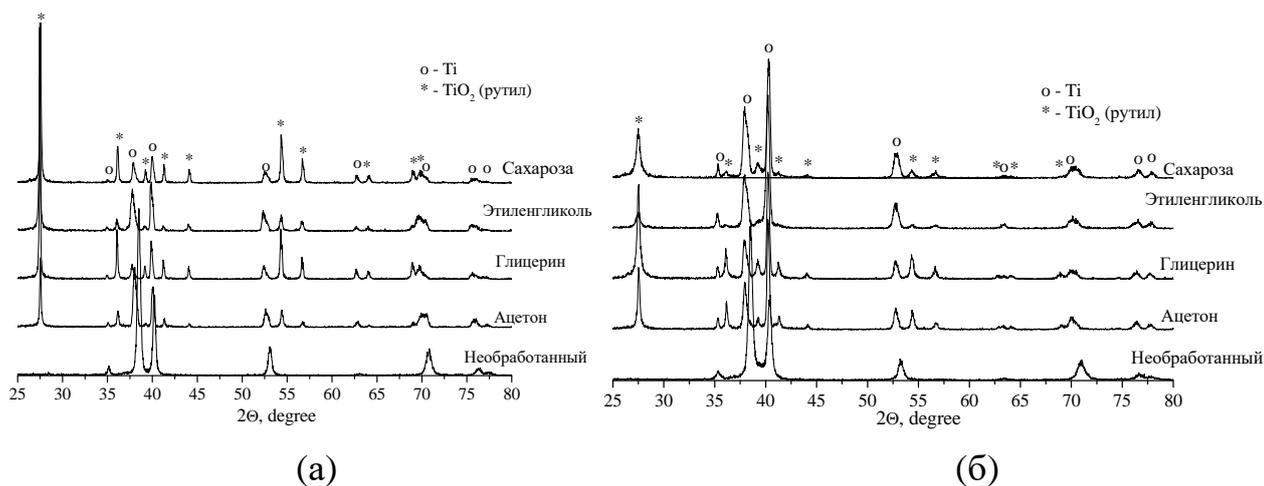


Рисунок 12 – Дифрактограмма титановых сплавов ВТ1-0 (а) и ВТ6 (б) в зависимости от используемого при анодной электролитно-плазменной обработки углерод-насыщающего компонента. Массовая доля компонентов раствора 10 %. Температура насыщения 900 °С, время обработки 5 мин. Закалка в электролит. Излучение Cu-Kα.

После оксидного слоя расположен упрочненный слой. После насыщения сплава ВТ1-0 для всех используемых УСК значения микротвердости на поверхности шлифа вырастают минимум в 2 раза по сравнению с необработанными образцами. Разброс значений, полученных в разных электролитах, не выходит за рамки диапазона от 250 до 270 HV_{50} , что не позволяет говорить о влиянии компонента на величину микротвердости. Похожее поведение наблюдается и у образцов сплава

BT6 после их насыщения углеродом в растворах с аналогичными УСК. Микротвердость на краю увеличивается в 1,5 раза по сравнению с сердцевиной.

Образование упрочненного и оксидного слоев изменяет трибологические характеристики. Обработка сплава BT2-0 в растворе с сахарозой приводит к снижению коэффициента трения от 0,5 у контрольного образца до 0,17. При этом массовый износ снижается на 3 порядка при испытаниях со смазкой. Наблюдается небольшой рост массового износа при увеличении температуры насыщения. Зависимости установившегося коэффициента трения от температуры насыщения обнаружено не было. Зависимость интенсивности массового износа от скорости скольжения имеет минимум при скорости 0,6 м/с.

Использование разных УСК во всех случаях приводит к снижению как коэффициенту трения, так и массовому износу сплавов BT1-0 и BT6. Минимальная интенсивность массового износа сплава BT1-0, равная 1,0 мкг/м, достигается после насыщения в растворе с добавлением 10 % сахарозы. При обработке сплава BT6 минимальная интенсивность изнашивания 3 мкг/м достигается в растворе с добавлением 10 % этиленгликоля.

Установлено, что анодное азотирование титана и его сплавов возможно только в растворе, содержащем аммиак. В этом случае также наблюдается насыщение образца кислородом. По данным ядерного обратного рассеяния протонов содержание кислорода в поверхностном слое достигает 13 ат. % за 5 мин насыщения, а азота – 10 ат. %. Увеличение температуры электролитно-плазменного насыщения до 780 °С приводит к интенсификации процесса азотирования и увеличивает долю азота в поверхностном слое до 15 ат. %. Распределение кислорода с ростом температуры меняется незначительно.

Нитроцементация титанового сплава BT6 в карбамидном электролите также сопровождается образованием оксидного слоя. На дифрактограммах выявляются рутил и другие нестехиометрические оксиды титана, что свидетельствует о большей окисляющей способности азотсодержащих соединений. Максимальная толщина оксидного слоя составляет $11,3 \pm 0,5$ мкм после обработки при температуре 950 °С, тем не менее, микротвердость слоя достигает 1070 HV₅. Как и в случае насыщения углеродом, с ростом температуры возрастает микротвердость поверхностного слоя.

Повышение микротвердости способствует снижению массового износа сплава при сухом трении с шариком из стали ШХ15. Интенсивность изнашивания уменьшается с ростом температуры насыщения в диапазоне от 800 до 900 °С, но после обработки при 950 °С наблюдается резкое увеличение массового износа. Кроме того, после нитроцементации возрастают значения установившегося коэффициента трения по сравнению с контрольным образцом. Такое поведение может быть связано с параметрами оксидного слоя. Снижение величины коэффициента трения после удаления оксидного слоя можно объяснить не только свойствами самого слоя, но и дополнительным изменением микрогеометрии в зоне трибологического контакта. Более пористый оксидный слой имеет большее число микровыступов, а также его повышенная микротвердость и низкая пластичность приводят к росту коэффициента трения по сравнению с образцом, у которого оксидный слой был механически удален.

Максимальная интенсивность изнашивания необработанного образца составляет 65 мкг/м уже на первом участке пути в 100 м, но снижается до 60 мкг/м после 900 м пути трения. Интенсивность изнашивания нитроцементованного сплава также максимальна в самом начале пути, где достигает значений 20 мкг/м, а в дальнейшем снижается до 2 мкг/м. Соответствующая интенсивность изнашивания контртела при трении с необработанным образцом уменьшается от 6 до 5 мкг/м на всей дистанции испытаний. Наоборот, эта же величина возрастает на пути скольжения до 700 м, при трении с нитроцементованным сплавом ВТ6, после чего стабилизируется на том же уровне 5 мкг/м. Площадь зоны трибологического контакта в обоих вариантах трения возрастает монотонно на всем пути скольжения. На поверхности образца и контртела на первых 100 метрах пути трения начинают активно формироваться параллельные дорожки, характерные для микрорезания при трении. В процессе трения происходит частичный перенос материала более мягкого образца на поверхность более твердого контртела. Для пары трения обработанный образец и ШХ15 изменяется механизм износа. На поверхности контртела также формируются параллельные дорожки трения, характерные для адгезионного износа, но они имеют меньшую глубину и не так ярко выражены на поверхности. После электролитно-плазменной обработки характер взаимодействия трущихся

поверхностей меняется на механический, при котором микровыступы сохраняют остаточные деформации. На начальных участках пути происходит удаление поверхностного оксидного слоя, о чем свидетельствует увеличение более светлых участков на поверхности, максимум которых наблюдается на дистанции трения около 500 метров скольжения. Далее уже на этих оксидах начинают формироваться новые оксидные пленки.

К положительным результатам приводит насыщение азотом и углеродом сплава ВТ1-0. Оксидный слой также имеет более сложный фазовый состав, включающий дополнительные оксиды титана. На поперечных шлифах после травления выявляется модифицированная зона, имеющая более высокие значения микротвердости. Максимальная микротвердость края 850 HV_{50} достигается после насыщения при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Трение контрольного образца сопровождается схватыванием поверхностей, что приводит к значениям коэффициента трения больше единицы. Коэффициент трения нитроцементованных образцов немонотонно возрастает при увеличении температуры насыщения, но его значения ниже, чем у необработанного образца. Увеличение температуры насыщения от 800 до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к резкому уменьшению интенсивности массового износа.

Глава 7. Теплофизические особенности анодного электролитно-плазменного диффузионного насыщения

Установлено, что режим стационарного нагрева до температур диффузионного насыщения представляет собой аналог пленочного кипения водного раствора, отличающийся действием внутренних источников тепла в парогазовой оболочке за счет ее собственной электрической проводимости. На этом основании построены модели расчета температуры нагреваемых цилиндрических образцов с использованием уравнения теплопроводности в парогазовой оболочке. Удельная мощность внутренних источников тепла описывается законом Джоуля-Ленца. Из уравнения теплопроводности находится распределение температуры в тонком горизонтальном слое оболочки, а из уравнения Навье-Стокса – распределение скорости парогазовой смеси в этом же слое. Полученные теоретически вольт-амперные и вольт-температурные характеристики качественно совпадают с

экспериментальными данными и позволяют объяснить влияние режимных параметров обработки на температуру образца. Дополнительным следствием является расчетная зависимость толщины оболочки от напряжения:

$$\delta = \sqrt[4]{\frac{36\eta_v\lambda_v\sigma U^2 z}{g\rho_v(\rho_w - \rho_v)(c_v\sigma U^2 + 3\lambda_v\psi)}} \quad (9)$$

где v_v – вертикальная проекция скорости пара; η_v – динамическая вязкость пара; v_w – скорость проточного электролита в рабочей камере, g – ускорение свободного падения; ρ_v – плотность пара; ρ_w – плотность электролита, λ_v – теплопроводность парогазовой смеси, ψ – удельная теплота парообразования, σ – удельное сопротивление ПГО, U – напряжение в системе. Основным ограничением полученных моделей было согласие теоретических и экспериментальных результатов только на возрастающей ветви вольт-температурной кривой. Разработанная модель объясняет влияние напряжения, температуры электролита и скорости его течения на температуру образца изменением толщины парогазовой оболочки, которая определяет электрическое сопротивление системы и величину тепла, поступающего в образец.

Выявлены особенности обработки длинномерных образцов и разработаны методы управления распределением температуры по их высоте. Показано, что возникающий вертикальный градиент температуры обусловлен особенностями распределения тепловых потоков в системе. В основе расчета лежит уравнение теплопроводности для случая тонкого стержня с наличием тепловых потоков через боковую поверхность, где тепловой поток в анод задавался уравнением Ньютона-Рихмана. Для нахождения теплового потока в образец находилось распределение температуры в тонком горизонтальном слое. Анализ решения нелинейного уравнения позволил сделать следующие выводы:

- толщина оболочки как функция вертикальной координаты расширяется по степенному закону, что определяет неравномерное по высоте выделение тепла в оболочке;
- существует вертикальная координата, при которой поверхность максимально температуры совпадает с координатой поверхности анода, что означает изменение знака теплового потока из оболочки в образец;

– предложена методика управления распределением тепла в оболочке изменением гидродинамических условий в электролизере.

В усовершенствованной модели учтено распределение температуры в выступающей над поверхностью раствора части образца. По экспериментальным данным распределения температуры по длине детали определен тепловой поток из оболочки в обрабатываемую деталь. В рассматриваемой системе перенос тепла осуществляется двумя путями: это тепломассоперенос путем конвективного движения парогазовой смеси из нижних частей оболочки вверх и перенос тепла через сечение длинномерной детали. Профиль парогазовой оболочки расширяется к верхней части, что приводит к падению удельной мощности тепловых источников за счет снижения локальной плотности тока. Поэтому в системе происходит перераспределение тепла, при котором для стабилизации оболочки тепло переносится из нижней части вверх через деталь. Согласно полученным данным точка смены знака теплового потока находится на половине длины обрабатываемой цилиндрической детали.

Установлено, что варьирование диаметра рабочей камеры приводит к одновременному изменению двух технологически важных параметров: увеличению максимальной температуры детали и росту среднего по длине вертикального градиента. Показано, что снижение величины вертикального градиента может быть достигнуто изменением гидродинамических условий: уменьшением диаметра катода для интенсификации теплоотвода из прианодной зоны, применением сложной системы патрубков и естественной конвекции. Согласно полученным данным, уменьшение градиента температуры позволяет повысить однородность механических свойств обрабатываемой длинномерной детали.

Предложен вариант уменьшения вертикального градиента температуры с использованием распределенной подачи электролита в прианодную область через систему отверстий, формирующих вертикальные затопленные струй электролита. Для образцов меньшего диаметра характерны большие значения градиента температуры. Это может быть связано с недостаточным количеством тепла, отводимого в верхнюю часть ПГО за счет теплопроводности образца. Увеличение

площади сечения образца способствует большему тепловому потоку из нижних частей детали в верхние и, как следствие, отводу тепла в ПГО.

Глава 8. Технологические рекомендации

В разделе содержатся технологические рекомендации по использованию оборудования для анодного электролитно-плазменного нагрева, а также составы электролитов, условия погружения и режимы обработки на примере конкретных деталей, позволяющие повысить их ресурс.

Анализ выработки электролита при цементации малоуглеродистой стали показал, что концентрации органических компонентов раствора уменьшаются по линейному закону в процессе обработки. Минимальной концентрацией УСК следует считать 2 % (масс.), так как дальнейшее снижение концентрации приводит к резкому уменьшению толщины диффузионного слоя. Показано, что ток в системе зависит от удельной электропроводности раствора, на которую влияет изменение состава рабочего раствора течением времени, связанное с убылью первоначальных компонентов и накоплением продуктов растворения материала анода. Установлено, что при начальном объеме раствора 3 л толщина цементованного слоя через 10 часов работы раствора снижается менее, чем на 10 мкм.

Так же предложены технологические рекомендации по обработке нитепроводников и нитепетлителей из стали 12Х18Н10Т в электролите на основе глицерина и хлорида аммония. Срок службы деталей возрос после обработки в 10 раз по сравнению с необработанными образцами. Опытно-промышленные испытания проведены на Вологодском льнокомбинате.

Был оптимизирован режим обработки болта для повышения срока службы пары «болт-гайка». На основе сформулированных требований предложены растворы и режимы. На основе анализа убыли массы и достигаемой температуры нагрева выбран раствор на основе нитрат аммония и глицерина. Для выбранных режимов обработки было установлено повышение предела пропорциональности и временного сопротивления. Предложен алгоритм упрочнения болта для повышения количества циклов работы. Разработанный технологический процесс внедрен на малом предприятии «ИН Григорьев Д. Л.».

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Выяснены основные закономерности образования упрочненных слоев после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом. Показано, что распределение диффундирующих элементов в модифицированном слое определяется совокупностью процессов окисления поверхности парами воды и анионами электролита, анодным растворением металла и диффузией азота и/или углерода. Толщина оксидного слоя зависит от температуры обработки и концентрации активных компонентов электролита, что подтверждает участие высокотемпературного окисления в парах воды и электрохимических реакций с анионами электролита, эмитированными в парогазовую оболочку. Выполнена оценка влияния параметров нагрева на скорость электрохимического растворения и высокотемпературное окисление поверхности образца. Установлено, что при увеличении концентрации хлорида аммония растет доля процесса электрохимического растворения. Повышение температуры нагрева способствует увеличению доли высокотемпературного окисления в большей степени и ускорению растворения железа в меньшей степени. Показано, что процесс формирования оксидного слоя может быть описан в рамках модели высокотемпературного окисления при наличии растворения поверхности, что приводит к изменению соотношения фаз оксидов железа в слое. Показано, что добавление в раствор на основе хлорида аммония глицерина приводит к интенсификации процессов растворения, что связано с восстановлением окисленной поверхности образца продуктами разложения глицерина. Установлено, что повышение концентрации хлорида аммония приводит в растворах с добавлением УСК приводит к интенсификации процессов растворения и, как следствие, снижению толщины цементованного слоя.

2. На основе анализа распределения углерода в поверхностном слое образцов из малоуглеродистой стали после из анодной цементации определены углеродные потенциалы электролитов, содержащих ацетон, глицерин, сахарозу и этиленгликоль. Показана возможность управления толщиной цементованного слоя в процессе анодного электролитного нагрева изменением состава электролита и режимов науглероживания. Использование ацетона, глицерина, сахарозы и этиленгликоля в

качестве углеродсодержащих компонентов электролита для анодной цементации стальных изделий позволяет обеспечить углеродные потенциалы насыщающих атмосфер от 0,9 до 0,6 %. Это дает возможность улучшить характеристики малоуглеродистых сталей: сформировать в ходе закалки мартенситный слой толщиной от 80 до 160 мкм (за 10 мин обработки) и повысить условный предел прочности от 420 ± 20 до 930 ± 50 МПа. Наибольшее значение толщины мартенситного слоя после цементации стали 20 с последующей закалкой наблюдается при концентрации углеродсодержащих компонентов 2 % (масс). При концентрациях углеродсодержащих компонентов менее 2 % наблюдается уменьшение толщины слоя из-за снижения насыщающей способности электролитов. При концентрациях выше 2 % происходит снижение тока, определяющего интенсивность анодного растворения, вследствие чего уменьшается толщина цементованного слоя. Установлено, что повышение износостойкости малоуглеродистых сталей связано как с повышением микротвердости поверхностного слоя, так и с образованием остаточного аустенита, обеспечивающего лучшую прирабатываемость поверхности.

3. Установлено, что структура поверхностного слоя конструкционных сталей после их электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом содержит оксиды железа в наружном слое, мартенсит с нитридами или карбонитридами железа и твердый раствор насыщающих компонентов в железе. Подтверждена тормозящая роль оксидного слоя и возможность уменьшения его толщины интенсификацией анодного растворения. Показана возможность реализации поверхностной закалки управлением толщиной мартенситного слоя, который образуется только в области проникновения азота, понижающего температуру аустенитизации. Установлено влияние концентраций компонентов электролита, температуры и продолжительности обработки на структурные характеристики модифицированных слоев, включая их микротвердость и шероховатость. На основе предложенных феноменологических моделей определены прямые и перекрестные коэффициенты диффузии азота и углерода, подтверждающие взаимодействие потоков диффундирующих атомов. С повышением температуры насыщения наблюдается дополнительное ускорение диффузии углерода за счет азота, в

соответствии с этим коэффициент, описывающий влияние диффузии азота на диффузию углерода, имеет положительный знак.

4. Предложены составы электролитов и режимы АЭПН, позволяющие повысить коррозионную стойкость конструкционных сталей в растворах сульфата натрия. Показано, что плотность тока коррозии стали 20 в децинормальном растворе сульфата натрия может быть снижена в 20 раз с помощью ее нитроцементации при температуре 800 – 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония, от 8 до 12 % глицерина и 10 % нитрата аммония. Установлено, что коррозионная стойкость образцов из конструкционных сталей после их АЭПН определяется защитным действием наружного оксидного слоя и содержанием нитридов железа в зоне соединений.

5. Показано, что аналогия между классическим электролизом и анодным электролитным нагревом может быть использована для качественного объяснения электрохимических закономерностей растворения железа на аноде. Преимущественное накопление железа в нерастворимых формах делает возможным регенерацию промышленных электролитов при помощи декантации. Установлено, что в интервале времени работы электролита до 60 мин основным фактором старения электролита является накопление растворенного с поверхности анода железа. Уменьшение концентраций ионов аммония и хлора не влияет на теплофизические параметры обработки. Ион хлора обеспечивает перенос заряда от оболочки к аноду, совершая замкнутый цикл электрохимических реакций. Его удаление из раствора осуществляется рекомбинацией с ионами аммония с последующей эвакуацией хлорида аммония из зоны нагрева.

6. Предложены составы электролитов и режимы АЭПН, позволяющие повысить износостойкость конструкционных сталей в условиях сухого и гидродинамического трения. Показано, что массовый износ стали 20 может быть снижен в 7 раз с помощью ее нитроцементации при температуре 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония, 10 % нитрата аммония и 8 % глицерина. Показано, что массовый износ стали 12Х18Н10Т может быть снижен в 20 раз с помощью ее нитроцементации при температуре 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония, 15 % карбамида. Установлено, что

повышение износостойкости объясняется комплексным влиянием снижения шероховатости поверхности, повышением ее микротвердости, улучшением прирабатываемости и удержанием смазки пористым оксидным слоем.

7. Установлено, что АЭПН титановых сплавов приводит к образованию наружного оксидного слоя, содержащего рутил, и твердого раствора азота и углерода в титане. При напряжениях обработки до 210 В и содержании хлорида аммония 10 % растворение титана преобладает над его окислением, т.е. наблюдается убыль массы образца. При увеличении напряжения до 260 В или повышении концентрации хлорида аммония до 15 % имеет место прирост массы, что говорит о доминировании окисления в процессе обработки при увеличении температуры образца. Обнаружена также нелинейная зависимость убыли массы от времени, что может свидетельствовать об отслоении части оксидного слоя в процессе обработки. Показано положительное влияние оксидного слоя на электрохимическое поведение титанового сплава ВТ1-0 в растворе Рингера после электролитно-плазменной обработки. Установлена зависимость плотности тока коррозии от толщины оксидного слоя, которая определяется температурой и продолжительностью обработки, а также условиями охлаждения обрабатываемого образца.

8. Предложено теоретическое описание теплообмена при АЭПН, отличающееся от известных моделей учетом рассеивания тепла в окружающую среду через выступающую из электролита часть образца. Результаты расчета качественно объясняют характер вольт-амперных и вольт-температурных характеристик (на восходящей ветви), зависимость толщины ПГО от параметров процесса и роль интенсивности обтекания образца электролитом. Выявлены критерии подобия параметров процесса, представляющие собой безразмерную энергию, выделяющуюся в оболочке, и отношение плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод. Обнаружено уменьшение средней плотности тока при увеличении глубины погружения детали в электролит, объясняемое неоднородным распределением тока по поверхности детали. Рассчитан профиль анодной парогазовой оболочки при нагреве вертикального цилиндрического образца. Обнаружено расширение оболочки при повышении напряжения нагрева и увеличении длины образца. Обнаружено снижение доли

тепла, поступающего в анод, от 16 до 1 % по мере увеличения его длины от 2 до 7 см. Измерены значения вертикального градиента температуры анода, составляющие от 2 до 20 °С/см. Установлено, что градиент температуры увеличивается при повышении напряжения и уменьшении длины анода.

9. Разработан технологический процесс повышения коррозионной стойкости и износостойкости конструкционных сталей и титановых сплавов с помощью их анодного электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом с последующей закалкой в том же электролите. Подготовлены рекомендации для совершенствования установок электролитно-плазменной обработки с целью стабилизации условий и повышения равномерности модификации деталей по их поверхности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Книги

1. *Белкин П.Н.* Электролитно-плазменная модификация металлов: учебник / *Белкин П.Н., Шадрин С.Ю., Кусманов С.А., Дьяков И.Г.*// Кострома: КГУ им. Н.А. Некрасова, 2014. – 308 с. ISBN 978-5-7591-1475-8. Тираж 250 экз.

2. *Кусманов С.А., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Теоретические основы электролитно-плазменного нагрева и его применение для диффузионного насыщения металлов и сплавов: моногр. – Кострома: Изд-во Костром. гос. ун-та, 2017. – 420 с.

Статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК:

1. *Смирнов А.А.* Повышение коррозионной стойкости и износостойкости стали 45 с помощью анодного электролитно-плазменного азотирования / *А.А. Смирнов, С.А. Силкин, П.Н. Белкин, В.С. Севостьянова, С.А. Кусманов, И.Г. Дьяков* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 81-86.

2. *Кусманов С. А.* Повышение износостойкости малоуглеродистой стали анодным электролитно-плазменным азотированием / *С. А. Кусманов, М.Н. Касаткина, И.Г. Дьяков, С.А. Силкин, П.Н. Белкин* // Вопросы материаловедения – 2017

3. *Комиссарова М.Р.* Влияние состава электролита на поверхностные свойства титанового сплава ВТ6 при анодной электролитно-плазменной цементации. / *М.Р. Комиссарова, С.А. Кусманов, П.Н. Белкин, И.Г. Дьяков, В.И. Парфенюк* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 100–105. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5416
4. *Кусманов С.А.* Электролитно-плазменное модифицирование поверхности титанового сплава ВТ 1-0 / *С.А. Кусманов, И.Г. Дьяков, П.Н. Белкин, Л.А. Грачева, В.С. Белкин* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 1. – 106–112.
5. *Кусманов С.А.* Влияние оксидного слоя на диффузию углерода при анодной электролитно-плазменной цементации / *С.А. Кусманов, П.Н. Белкин, И.Г. Дьяков, А.В. Жиров, Т.Л. Мухачева, А.Р. Наумов* // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – т. 50. – № 2. – С. 198–204.
6. *Белкин П. Н.* Анодное насыщение сталей азотом и углеродом в водных растворах электролитов, содержащих карбамид / *П. Н. Белкин., Б. Л. Крит, В. Г. Востриков, Т. Л. Мухачева, И.Г. Дьяков* // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. № 1. – С. 32–36
7. *Кусманов С. А.* Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации / *С. А. Кусманов, И.Г. Дьяков, Белкин П. Н.* // Вопросы материаловедения – 2009. – № 4. С. 7–14.
8. *Мухачева Т. Л.* Особенности двухкомпонентного насыщения конструкционных сталей азотом и углеродом при анодном электролитном нагреве / *Т. Л. Мухачева, И.Г. Дьяков, П. Н.Белкин* // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 2. – С. 38–45.
9. *Дьяков И.Г.* Особенности распределения тепловых потоков в системе анод–парагазовая оболочка при анодном электролитном нагреве / *И.Г. Дьяков, П.Н. Белкин, Т.Л. Мухачева* // Инженерно-физический журнал, 2008, – Т. 8, № 6. – С1027-1032
10. *Дьяков И.Г.* К вопросу об электрохимических реакциях при анодном нагреве в водных электролитах на основе хлорида аммония / *И.Г. Дьяков, А. Р. Наумов* // Электронная обработка материалов, 2006. – №6, – С. 4

11. *Белкин П. Н.* Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования анодной химико-термической обработки титана / *П. Н. Белкин, И.Г. Дьяков, А. М. Борисов В. Г. Востриков, Е.А. Романовский, М. В Серков* // Физика и химия обработки материалов, 2006, – №1 – С59.

12. *Белкин П. Н.* Толщина парогазовой оболочки при анодном нагреве вертикально погруженного цилиндра/ *П. Н. Белкин, А. К. Товарков, И.Г Дьяков.* // Электронная обработка материалов, 2002. – №4. – С. 43

Статьи в рецензируемых журналах, издаваемых за рубежом:

1. *Mukhacheva T.L.* Wear Mechanism of Medium Carbon Steel after its Plasma Electrolytic Nitrocarburising / *T.L. Mukhacheva, P.N. Belkin, I.G. Dyakov, S.A. Kusmanov* // *Wear* 462–463 (2020) 203516.

2. *Belkin P.N.* Influence of Plasma Electrolytic Polishing Conditions on Surface Roughness of Steel / *P.N. Belkin, S.A. Silkin, I.G. Dyakov, S.V. Burov, S.A. Kusmanov* // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 56(1) (2020) 55–62.

3. *Kusmanov S.A.* Enhancement of Wear and Corrosion Resistance in Medium Carbon Steel by Plasma Electrolytic Nitriding and Polishing / *S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, S.S. Korableva, I.G. Dyakov, S.V. Burov, P.N. Belkin* // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2019. – Vol. 28. – No 9. – pp. 5425–5432.

4. *Belkin P.N.* Plasma electrolytic polishing of steel under force convection condition /, *S.A. Silkin, I.G. Dyakov, S.V. Burov, S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy* // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2019. – Vol. 672. – P. 012020.

5. *I.G. Dyakov* Increasing wear and corrosion resistance of tool steel by anodic plasma electrolytic nitriding / *I.G. Dyakov, S.V. Burov, P.N. Belkin, E.V. Rozanov, S.A. Zhukov*// *Surface and Coatings Technology*, Volume 362, 25 March 2019, Pages 124-131 doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.107

6. *Belkin P.N. Smirnov* Increasing Wear Resistance of Titanium Alloys by Anode Plasma Electrolytic Saturation with Interstitial Elements / *P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, I. G. Dyakov, S. A. Silkin, A. A.* // *Journal of Materials Engineering and Performance*, May 2017, Volume 26, Issue 5, pp 2404–2410

7. *Belkin P.N.* Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium / *P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, I.G. Dyakov, M.R. Komissarova, V.I. Parfenyuk* // *Surface & Coatings Technology*, 2016, Vol. 307, pp. 1303–1309
8. *Komissarova M.R.* Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburizing on Tribological Properties of Titanium Alloy VT 20 / *M.R. Komissarova, Yu.P. Gladii, I.G. Dyakov* // *Materials Science Forum*, Vol. 844, pp 133-140 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.844.133
9. *Dyakov I.G.* Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium / *I.G. Dyakov, P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, M.R. Komissarova, V.I. Parfenyuk* // *Surface & Coatings Technology*, 2016, Vol. 307, pp. 1303–1309
10. *Kusmanov S. A.* Surface Modification of Low-Carbon Steels by Plasma Electrolytic Nitrocarburising / *S. A. Kusmanov, Yu. V. Kusmanova, P. N. Belkin, I. G. Dyakov* // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2016, Vol 36, No. 5, pp. 1271-1286 DOI 10.1007/s11090-016-9724-3
11. *Dyakov I.G.* Anode Plasma Electrolytic Boronitrocarburising of Low Carbon Steel / *I.G. Dyakov, S. A. Kusmanov, I. V. Tambovskiy, A. R. Naumov, P. N. Belkin* // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, No. 5, pp. 462–467. DOI: 10.3103/S1068375515050099
12. *Belkin V.S.* Peculiarities of Heat Transfer at Anodic Plasma Electrolytic Treatment of Cylindrical Pieces / *V.S. Belkin, S.Yu. Shadrin, P.N. Belkin, I.G. Dyakov* // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, No 4, pp. 346–355.

Патенты:

Пат. Российская Федерация № 2572663. Способ химико-термической обработки стального изделия с электролитным нагревом / Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Наумов А.Р., Шадрин С.Ю., Жиров А.В., Кусманов С.А., Мухачева Т.Л., – Опубл. 20.01.2016.