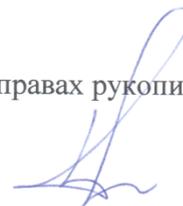


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Костромской государственной университет»

На правах рукописи



**ДЬЯКОВ Илья Геннадьевич**

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

**Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и  
сплавов**

**Диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук**

**Научный консультант:**

**Белкин Павел Николаевич**

**доктор технических наук, профессор**

**Москва – 2021**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЯМ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА.....	17
1.1. Классификация методов повышения свойств поверхности деталей...17	17
1.2. Обобщенная вольт-амперная кривая процессов ЭПО.....20	20
1.3. Анализ состояния исследования физико-химических процессов АЭПН.....24	24
1.3.1. Условия выделения тепла в трехфазной системе «раствор – ПГО – металлической анод».....24	24
1.3.2. Теплофизические особенности анодного электролитно-плазменного нагрева.....37	37
1.3.3. Химические и электрохимические процессы в ПГО и на поверхности обрабатываемой детали.....51	51
1.4. Особенности диффузионного насыщения сталей и титановых сплавов азотом и углеродом при анодной ЭПО.....58	58
1.4.1. Влияние режимов обработки и составов электролитов на структурные характеристики модифицированных слоев.....59	59
1.4.2. Возможности повышения износостойкости стальных и титановых сплавов с помощью электролитно-плазменных процессов азотирования, цементации и нитроцементации.....70	70
1.4.3. Коррозионная стойкость стальных сплавов после их диффузионного насыщения азотом и углеродом.....83	83
1.5. Результаты обработки титановых сплавов.....87	87
1.6. Выводы по главе 1, цель и задачи исследований.....90	90
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ.....	94

2.1. Оборудование и методика электролитно-плазменного нагрева образцов из стальных и титановых сплавов.....	94
2.2. Методы и аппаратура исследования морфологии, структуры и фазового состава поверхностного слоя.....	100
2.3. Методы и аппаратура исследования трибологических свойств.....	103
2.4. Методы и аппаратура исследования коррозионного поведения.....	112
2.5. Методы анализа состава электролита.....	113
Глава 3. Особенности процессов на поверхности раздела анод – парогазовая оболочка.....	117
3.1. Окисление поверхности анода в ходе ЭПН.....	117
3.2. Влияние концентрации электропроводящего компонента на скорости растворения и окисления.....	130
3.3. Влияние напряжения и температуры на процессы растворения и окисления.....	136
3.4. Особенности формирования диффузионного слоя при насыщении поверхности углеродом.....	144
3.5. Влияние условий обработки на скорость растворения стальных деталей.....	157
Выводы по главе 3.....	162
Глава 4. Особенности и результаты анодной электролитно-плазменной цементации.....	165
4.1. Распределение углерода и кинетика диффузионного насыщения...	166
4.2. Влияние параметров обработки на фазовый состав и распределение микротвердости.....	172
4.2.1. Температура и продолжительность нагрева.....	172
4.2.2. Микротвердость.....	178
4.3. Прочность, пластичность и трибологические характеристики образцов после ЭПЦ.....	181
4.4. Коррозионные свойства малоуглеродистых сталей после анодной электролитно-плазменной цементации.....	185

Выводы по главе 4.....	188
Глава 5. Особенности и результаты анодных электролитно-плазменных процессов азотирования и нитроцементации.....	191
5.1. Влияние параметров обработки на фазовый состав и распределение микротвердости при азотировании.....	191
5.2. Влияние параметров обработки на фазовый состав и распределение микротвердости при нитроцементации.....	199
5.2.1. Малоуглеродистая сталь.....	200
5.2.2. Среднеуглеродистые стали.....	205
5.2.3. Легированная сталь.....	208
5.3. Кинетические закономерности диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом одновременно.....	215
5.4. Трибологические характеристики стальных образцов после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом одновременно..	222
5.5. Коррозионные характеристики стальных образцов после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом.....	239
Выводы по главе 5.....	249
Глава 6. Особенности электролитно-плазменной обработки титановых сплавов.....	252
6.1. Особенности фазового состава и структуры титановых сплавов после их электролитно-плазменного насыщения углеродом.....	255
6.2. Влияние состава сплава и насыщающего углеродом компонента на свойства поверхностного упрочненного слоя.....	262
6.3. Влияние температуры электролитно-плазменного насыщения титанового сплава ВТ2-0 на трибологические характеристики.....	268
6.4. Влияние донора углерода при электролитно-плазменном насыщении титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 на их трибологические характеристики.....	272
6.5. Насыщение титановых сплавов азотом.....	274

6.6. Влияние температуры ЭПО на фазовый состав и свойства титанового сплава ВТ6 при одновременном насыщении азотом и углеродом.....	279
6.7. Влияние условий скольжения на трибологические свойства пары трения титановый сплав ВТ6 и сплав ШХ15.....	286
6.8. Влияние условий электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом технически чистого титана.....	295
Выводы по главе 6.....	301
Глава 7. Теплофизические особенности электролитно-плазменного нагрева и его технологические применения.....	304
7.1. Расчет толщины ПГО на основе модели пленочного кипения.....	304
7.2. Моделирование температурного поля длинномерной цилиндрической обрабатываемой детали.....	311
7.3. Особенности теплообмена при анодной электролитно-плазменной обработке цилиндрических деталей.....	322
7.4. Влияние условий обтекания образца и размеров электролизера на распределение температуры образца .....	332
7.5. Повышение однородности распределения температуры при распределенной подаче электролита в прианодной области.....	344
Выводы по главе 7.....	350
Глава 8. Технологические решения для анодной ЭПО.....	351
8.1. Влияние выработки электролита при анодной электролитно-плазменной цементации на параметры диффузионного слоя.....	351
8.2. Разработка технологии упрочнения нитепроводников прядильных машин.....	357
8.3. Разработка технологии упрочнения резьбовой пары «болт-гайка»..	359
Выводы по главе 8. ....	364
Основные выводы.....	365
Список литературы.....	370
Приложение А. (обязательное). Документы, подтверждающие результаты внедрения результатов диссертационной работы.....	398

## Введение

**Актуальность работы.** Электролитно-плазменные процессы привлекают значительное внимание исследователей многих стран благодаря новым технологическим возможностям. Микродуговое оксидирование и электролитно-плазменное полирование 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 АН 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.

**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. Исследование физического механизма образования и существования электролизной плазмы в различных режимах, включающее закономерности теплообмена в трехфазной системе металлическая деталь – парогазовая оболочка – раствор электролита.

2. Анализ влияния процессов окисления и анодного растворения на диффузионное насыщение стальных и титановых сплавов азотом и углеродом.

3. Изучение структурных и фазовых особенностей среднеуглеродистых сталей, азотированных в различных водных растворах.

4. Исследование закономерностей анодной нитроцементации малоуглеродистых сталей в зависимости от режимов обработки и составов электролитов.

5. Изучение трибологических свойств стальных деталей после их азотирования, цементации и нитроцементации.

6. Исследование коррозионных свойств стальных деталей после их анодного насыщения азотом и углеродом.

7. Особенности анодного насыщения титановых сплавов азотом и углеродом.

## **Основные защищаемые положения**

1. Закономерности формирования модифицированных слоев при электролитно-плазменных процессах азотирования, цементации и нитроцементации стальных и титановых сплавов азотом и углеродом с последующей закалкой в том же электролите.
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 стальных и титановых сплавов 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. Выявлено положительное влияние оксидного слоя, содержащего рутил  $TiO_2$ , на электрохимическое поведение титанового сплава ВТ1-0 после АЭПН в растворе Рингера. Установлена зависимость плотности тока коррозии от толщины оксидного слоя, которая определяется температурой и продолжительностью обработки, а также условиями охлаждения обрабатываемого образца. Наибольшее снижение плотности тока коррозии (в 2,5 раза) и смещение потенциала коррозии в положительную область было установлено после цементации в ацетоновом электролите.

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 была опробована при изготовлении нитепроводников в СКБ текстильного машиностроения (Кострома), партия обработанных деталей установлена на прядильную машину ПМ-88-Л8 Вологодского льнокомбината что подтверждено соответствующим актом.

5. Разработанная технология электролитно-плазменной нитроцементации была опробована при изготовлении резьбовых соединений, опытная партии 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», что подтверждено соответствующим актом.

### **Апробация результатов работы и личный вклад автора**

Основные научные и практические результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 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 50<sup>th</sup> 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), 5<sup>th</sup>–7<sup>th</sup> International Conference on “Materials science and condensed matter physics” (2010, 2012, 2014, Кишинев, Молдова), 6<sup>th</sup> International conference on material science and condensed matter physics (2012, Кишинев, Молдова), VII International Scientific Conference (Каунас, Литва, 2013), 14<sup>th</sup> 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), 21<sup>st</sup> 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), 25<sup>th</sup> 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»).

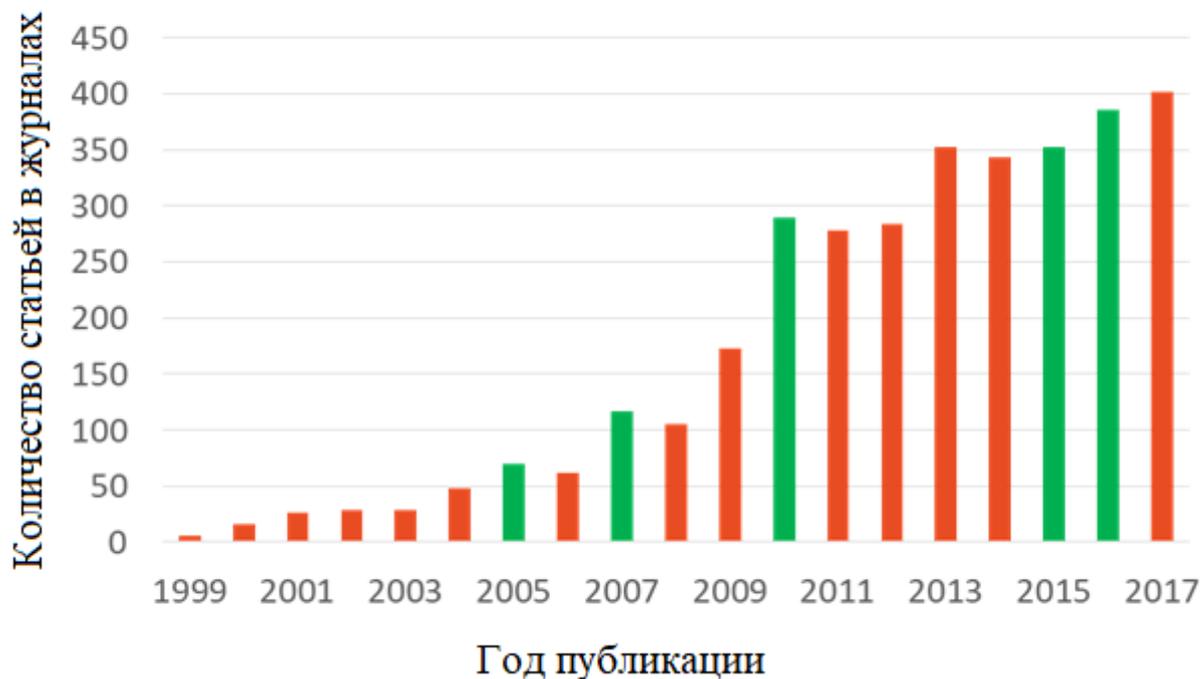
Автором лично поставлены цели и задачи исследования, проведен анализ литературных данных по теме диссертации, получены экспериментальные результаты, а также теоретические обобщения и расчеты, представленные в работе.

# Глава 1. Современное состояние и подходы к исследованиям анодного электролитно-плазменного насыщения сплавов на основе железа и титана

## 1.1. Классификация методов повышения свойств поверхности деталей

Современное развитие технологий и связанных с ними методов обработки деталей для повышения комплекса физико-химических свойств сместилось от классических методов термической и химико-термической обработки в сторону методов упрочнения, влияющих только на тонкий поверхностный слой. Примером может служить показывает рост числа публикаций издательства Elsevier, связанных с группой электролитно-плазменных методов обработки с 1999 года (рис. 1.1) [1]. Все методы, связанные с обработкой поверхностного слоя путем изменения ее фазового и элементного состава, условно подразделяются на следующие группы:

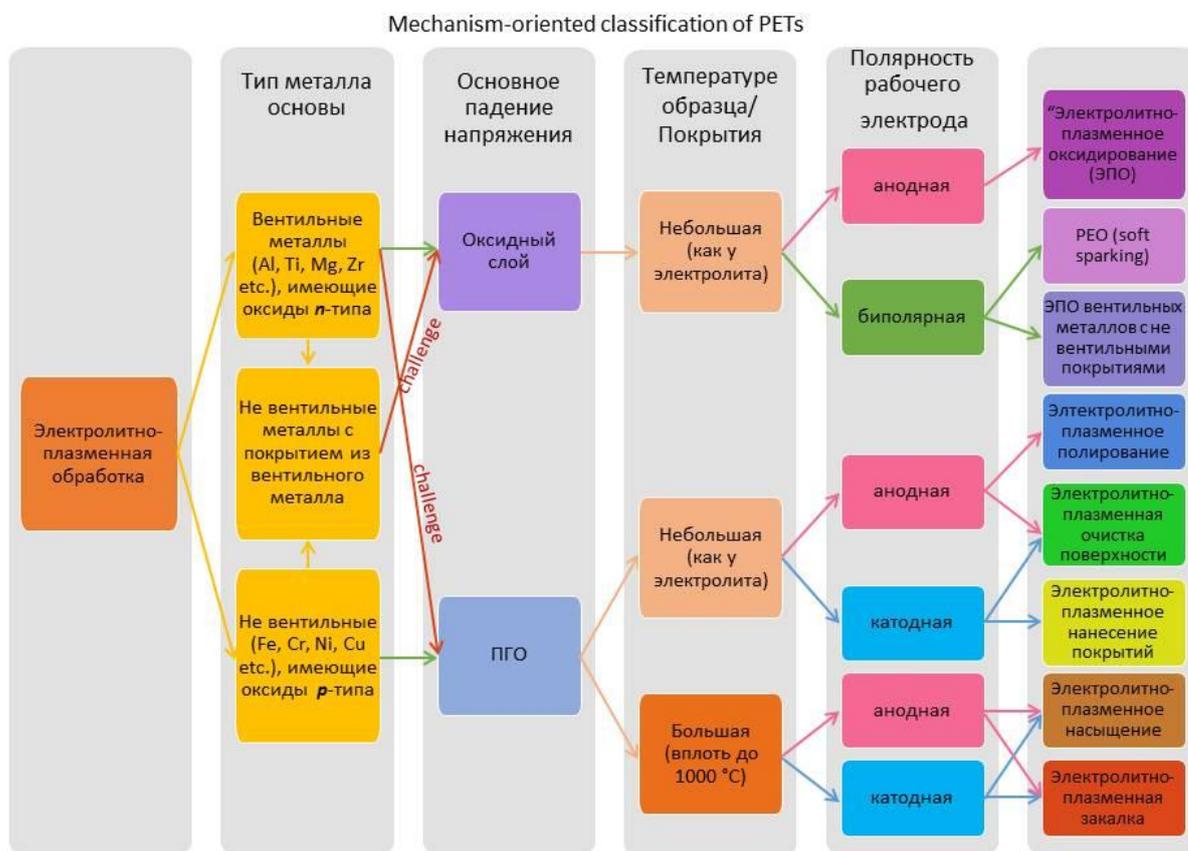
1. Нанесение защитных и/или декоративных покрытий. Эта группа в большей степени включает в себя методы, связанные с протеканием анодных электрохимических процессов на металлических поверхностях [2];
2. Методы, связанные с газотермическим напылением [3-5];
3. Холодное газодинамическое напыление, которое отличается от предыдущих методов отсутствием высокой температуры и давления [6, 7];
4. Методы наплавки, которые наиболее часто применяются при ремонтно-восстановительных работах [8, 9];
5. Вакуумное напыление, получившее в английской литературе название physical vapor deposition (PVD), связанное с прямой конденсацией паров наносимого материала на поверхность изделия [10, 11].
6. Группа с общим название электролитно-плазменные методы (ЭПО). Это название объединяет большое количество разных по механизму протекания и особенностям реализации технологических процессов.



**Рисунок 1.1.** Количество публикаций в издательстве Elsevier при поиске по ключевым словам PEO, MAO.

Наиболее общей чертой всех методов ЭПО является наличие парогазовой оболочки (ПГО) между электролитом и электродом с меньшей площадью поверхности, которым является обрабатываемая деталь. Второй противоэлектрод, необходимый для приложения разности потенциалов к системе, расположен в растворе. Отметим, что здесь применяются напряжения порядка сотен вольт, в отличие от классических электрохимических процессов, где перенапряжение редко достигает 10 В. Название конкретного варианта определяется составом электролита, полярностью подключения и типом используемого напряжения. Одна из классификаций методов ЭПО дана в работе [1] (рис. 1.2.). Микродуговое окисление (МДО) возникает при обработке вентильных металлов (сплавы титана, алюминия, циркония). В этой области работают научные коллективы не только в России, но и за рубежом. Так в работах Суминова и

соавторов рассмотрены теоретические основы процесса МДО, а также связанные с ними вопросы автоматизации процесса [12-14]. Разработке подходов к получению коррозионностойких защитных покрытий с использованием методов ЭПО посвящена работа [15]. Группа авторов под руководством Гордиенко П.С. занимается процессом МДО сплавов легких элементов [16, 17]. В Великобритании большое внимание уделяется работам по применению электролитно-плазменного оксидирования для создания теплозащитных покрытий, в том числе с применением импульсных режимов, установлены механизмы воздействия микрозарядов на обрабатываемую поверхность [18].



2

**Рисунок 1.2.** Классификация процессов ЭПО в зависимости от условий их реализации.

Другим вариантом ЭПО является электролитно-плазменное полирование поверхности (ЭППО). Это явление возникает в водных электролитах с меньшей удельной электропроводностью. Примером может служить часто применяемый 3% раствор сульфата аммония [19]. Обрабатываемая деталь при этом является анодом. Для этого метода обработки поверхности хорошо разработаны режимы и составы для полирования различных металлов, а также выяснены физико-химические аспекты протекания процесса [20, 21].

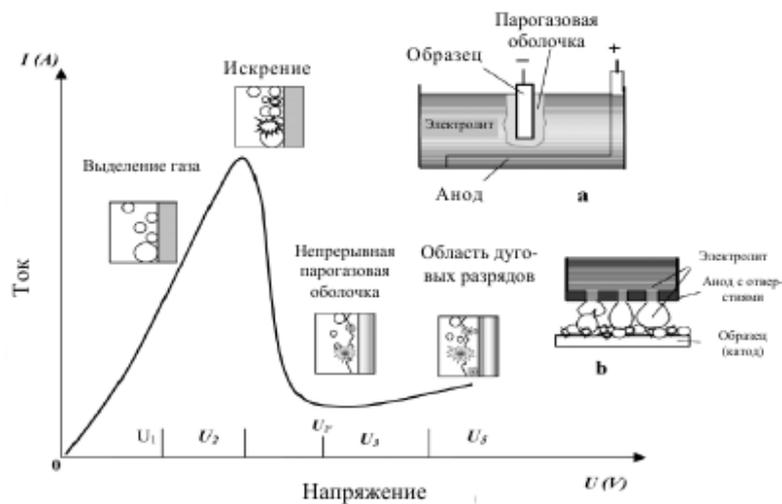
К вариантам ЭПО с высокой температурой обрабатываемой детали относится катодный вариант ЭПО. Впервые данные по прохождению тока через электролизер, в котором обрабатываемая деталь является катодом, описал И.З. Яснорогодский [22, 23]. В настоящее время работы по катодной ЭПО проводятся во многих странах. Наиболее активно работают исследователи Манчестерского университета в Великобритании, Тегеранского университета в Иране и Пекинского национального университета в Китае под руководством Wenbin Xue [24–27].

## **1.2. Обобщенная вольт-амперная кривая процессов ЭПО**

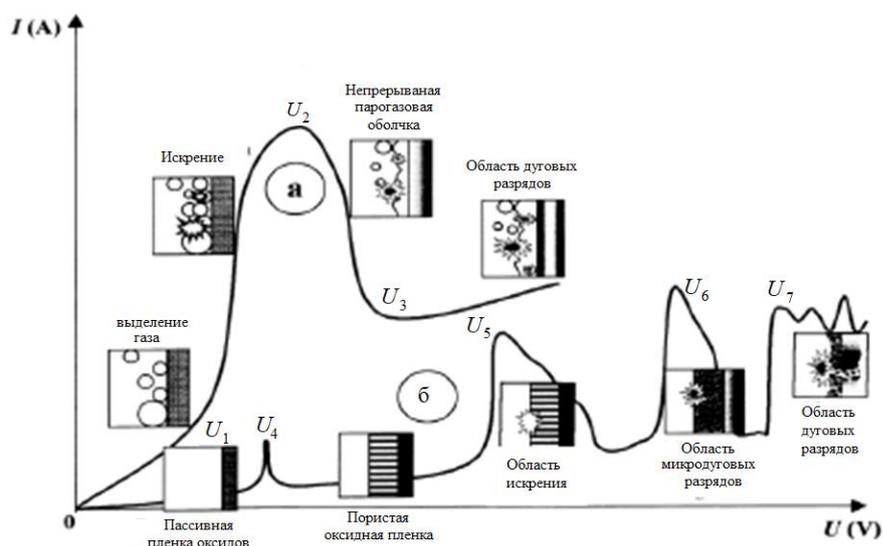
Процессы ЭПО удобно рассматривать с помощью их вольт-амперной характеристики (ВАХ). Для катодного варианта процессов наиболее общий вид кривой был опубликован в работе [18] (рис. 1.3.). На ВАХ процесса наблюдается ряд областей. Диапазон напряжений от 0 до  $U_1$  характеризуется низкими значениями перенапряжения, а процессы, протекающие на электродах, подчиняются закону Фарадея. В диапазоне разности потенциалов от  $U_1$  до  $U_2$  наступает режим прерываний, сопровождающийся колебаниями тока в системе и участками свечения на катоде. В этом режиме образуется сплошная, но неустойчивая ПГО. На участке напряжений от  $U_2$  до  $U_3$  происходит стабилизация ПГО, которая отделяет катод от раствора. Напряженность электрического поля в оболочке достигает значений в

диапазоне от  $10^6$  до  $10^8$  В/м. Этих значений достаточно для ионизации ПГО. На участке  $U_3 - U_5$  наблюдается быстрый рост температуры катода до значений, позволяющих проводить насыщение поверхности обрабатываемой детали элементами, образующими растворы внедрения. ВАХ анодных процессов отличается от приведенной выше кривой. На рисунке 1.4 (нижняя зависимость) представлена ВАХ для анодов из переходных металлов. На кривой появляются дополнительные участки, связанные с образованием на поверхности анода оксидных пленок. Если на аноде образуется неэлектропроводная оксидная пленка или пленка с полупроводниковой проводимостью, то характер протекания тока описывается нижней кривой рисунка. На участке напряжений  $U_1 - U_4$  происходит процесс пассивации поверхности сплава. Дальнейшее увеличение напряжения до  $U_5$  приводит к образованию пор в оксидной пленке при нелинейном росте силы тока в системе. В области напряжения  $U_5$  напряженность электрического поля в порах оксидной пленки достигает критического значения. При этом происходит пробой оксида за счет туннельной и далее ударной ионизации. На образце появляются области искрения. При достижении напряжения  $U_6$  происходит усиление ударной ионизации за счет термоэлектронной эмиссии. Точечные разряды на поверхности переходят в микродуговые. За их счет поверхностная оксидная пленка начинает интенсивно расти и уплотняться. Если температура в канале пробоя превышает 9000 К, то оксидная пленка может легироваться элементами, содержащимися в составе электролита. Рост напряжения свыше значений  $U_7$  приводит к ее пробую по всей толщине с последующим разрушением.

Если же пленка обладает собственной проводимостью n-типа, то ВАХ процесса несколько отличается (рис. 1.5 и 1.6.) [28]. К таким пленкам относятся оксиды железа и титана. Общий характер ВАХ схож с катодной характеристикой, но при другом механизме проводимости ПГО.



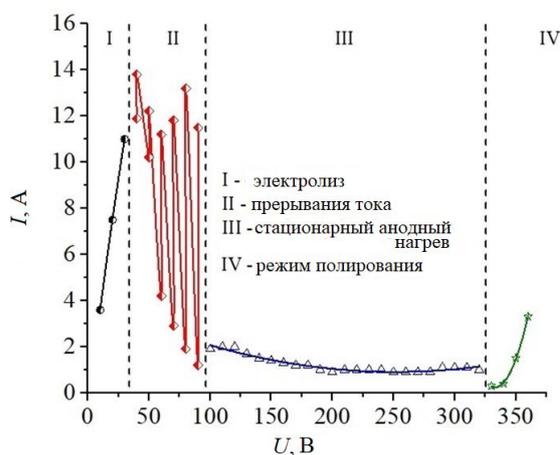
**Рисунок 1.3.** Обобщенная ВАХ для катодных вариантов процессов ЭПО [27].



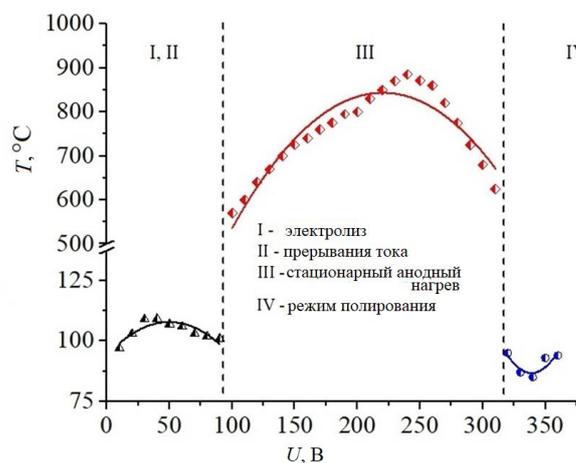
**Рисунок 1.4.** Варианты ВАХ для процессов ЭПО [18]: а) катодный нагрев; б) анодный нагрев для пленок с полупроводниковой проводимостью или диэлектрических.

На начальном этапе наблюдается анодное растворение поверхности, описываемое процессами классической электрохимии. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к росту температуры в прианодной области. Следует отметить, что для возникновения анодного и катодного ЭПО поверхность обрабатываемой детали должна быть существенно меньше

размеров противоиэлектрода [29]. При этом у меньшего электрода при протекании электрического тока в системе будет выделяться большее количество лент-джоулевого тепла. Наиболее распространена точка зрения, что режим прерываний на участке напряжений  $U_1 - U_2$  связан с локальным вскипанием электролита вблизи поверхности анода, а не с газами, выделяющимися за счет электрохимических реакций в прианодной области [30]. Дальнейший рост вводимой мощности приводит к образованию стабильной ПГО, которая отделяет образец-анод от раствора. Удельная электропроводность раствора на 2 – 3 порядка ниже удельной электропроводности ПГО, поэтому именно оболочка является нагревающим элементом в системе. Участок стабильного анодного ЭПО находится в диапазоне напряжений  $U_2 - U_3$  и характеризуется диапазоном температур детали от 500 до 1100 °С. Дальнейший рост напряжения в системе приводит к восстановлению контакта детали с электролитом и резкому снижению ее температуры до температуры насыщения раствора. В этом режиме осуществляется электролитно-плазменное полирование металлов и сплавов.



**Рисунок 1.5.** Вольт-амперная характеристика прохождения тока через электролит, содержащий 10% хлорида аммония и 10% глицерина, со стальным анодом.



**Рисунок 1.6.** Вольт-температурная характеристика прохождения тока через электролит, содержащий 10% хлорида аммония и 10% глицерина, со стальным анодом.

## **1.1. Анализ состояния исследования физико-химических процессов АЭПН**

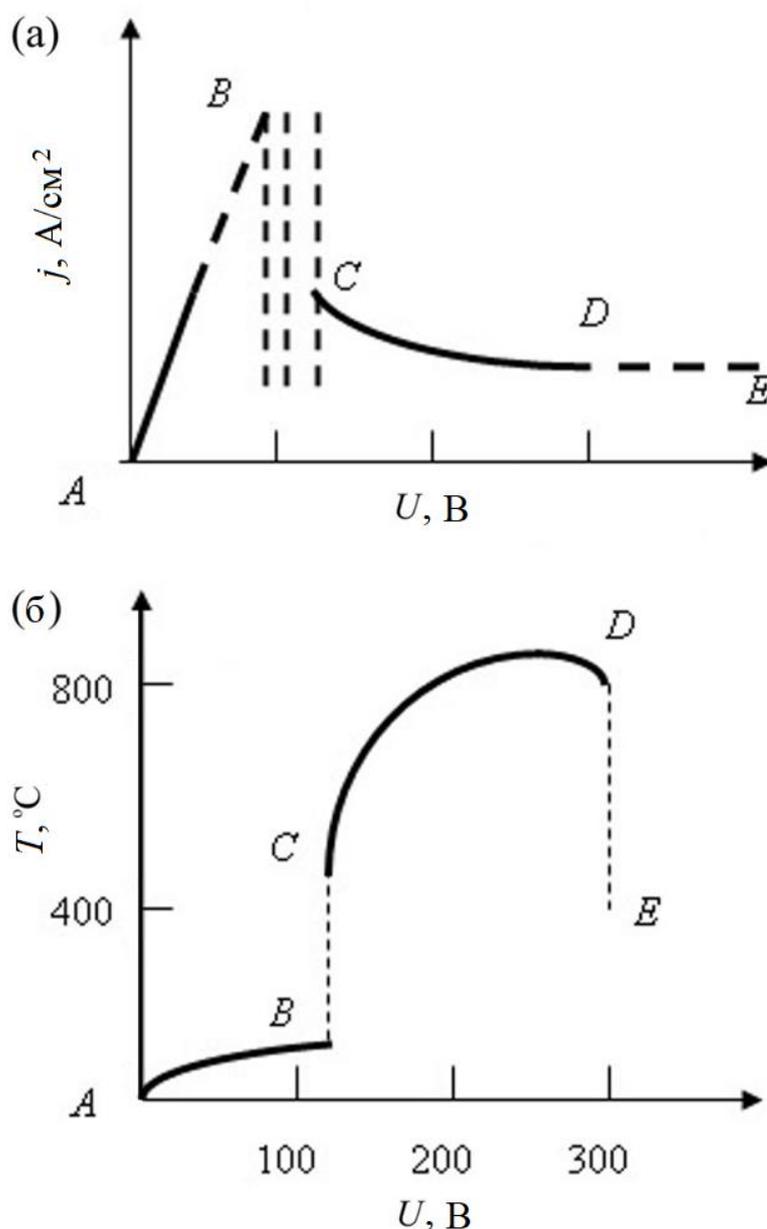
### **1.1.1. Условия выделения тепла в трехфазной системе «раствор – ПГО – металлической анод»**

Рассмотрим более подробно вопрос возникновения ПГО при АЭПН. На рисунке 1.7. показаны условные ВАХ и вольт-температурная (ВТХ) характеристики нагрева. На участке АВ сила тока в системе подчиняется закону Ома, а растворение материала анода – закону Фарадея. При этом не наблюдается никаких акустических или оптических эффектов. Напряжение в точке В называется первым критическим напряжением, так как в этой точке начинаются пульсации тока. Температура электролита в прианодном пространстве достигает величины насыщения, поэтому создается возможность для локального вскипания электролита на поверхности образца. Нестабильность ПГО связана с ее разрушением электрическими импульсами и последующей конденсацией пузырьков пара. В прианодной области наблюдаются искровые разряды, а возникновение и конденсация оболочки сопровождается шумом и треском. Пунктирные линии ВАХ указывают, что сила тока на этом участке ВАХ очень сильно осциллирует, поэтому на этом участке сложно использовать средние значения тока.

При достижении напряжением точки С, значение к которой называется вторым критическим напряжением, вокруг анода возникает сплошная и устойчивая ПГО. Участок ВАХ и ВТХ *CD* называется анодным электролитно-плазменным нагревом. Температура анода зависит от приложенного напряжения и варьируется в диапазоне от 400 до 1000 °С. Достижение таких значений температуры позволяет эффективно проводить не только диффузионное насыщение поверхностного слоя легкими элементами (азотом и углеродом), но и проводить закалку от температуры нагрева простым отключением напряжения в системе. ВТХ имеет максимум, положение который на кривой зависит от состава электролита, конструкции

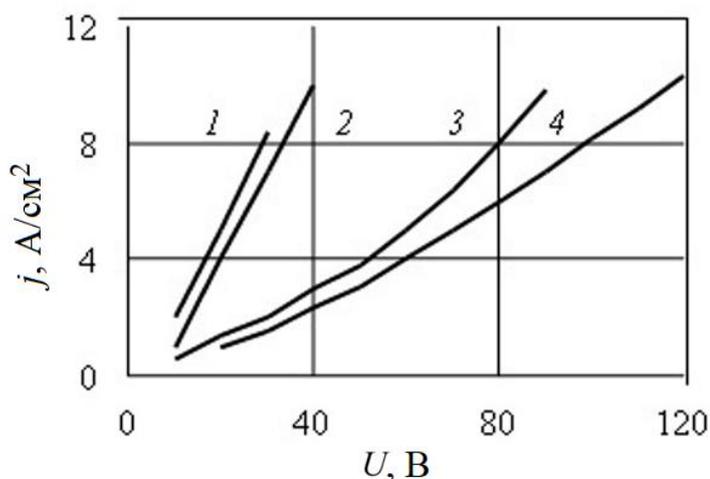
электролизера и ряда других факторов. Для большинства наиболее распространенных составов электролита находится в диапазоне от 250 до 270 В. Снижение температуры нагрева наиболее часто связывают с образованием в ПГО микроскопических капель электролита, которые достигая анода, охлаждают его.

В точке *D* наблюдается резкое снижение температуры анода до значений, характерных точкам кипения электролита [29].



**Рисунок 1.7.** ВАХ и ВТХ образца при АЭПН стали 45 в 10 % (масс.) водном растворе хлорида аммония.

Для образования сплошной и устойчивой ПГО необходимо обеспечить введение в систему количества энергии достаточного для вскипания массы электролита в прианодной области. В работе [31] авторы исследовали ВАХ цилиндрической ячейки с линейной разверткой напряжения (рис. 1.8.). Полученные зависимости линейные. Незначительные нелинейности характеристики появляются при малой скорости развертки напряжения и связаны с ростом температуры в электролизере.



**Рисунок 1.8.** ВАХ цилиндрической ячейки в растворе нитрата аммония. Концентрации соли % (масс.): 1, 2 – 25; 3,4 – 5. Скорость роста напряжения (В/с): 1 – 1,3; 2 – 10,9; 3 – 4,0; 4 – 25,0. [31]

Для оценки влияния параметров системы на первое критическое напряжение был выполнен расчет, в основе которого положен баланс тепла в цилиндрической ячейке [32]. Согласно полученной модели время наступления прерываний описывается соотношением:

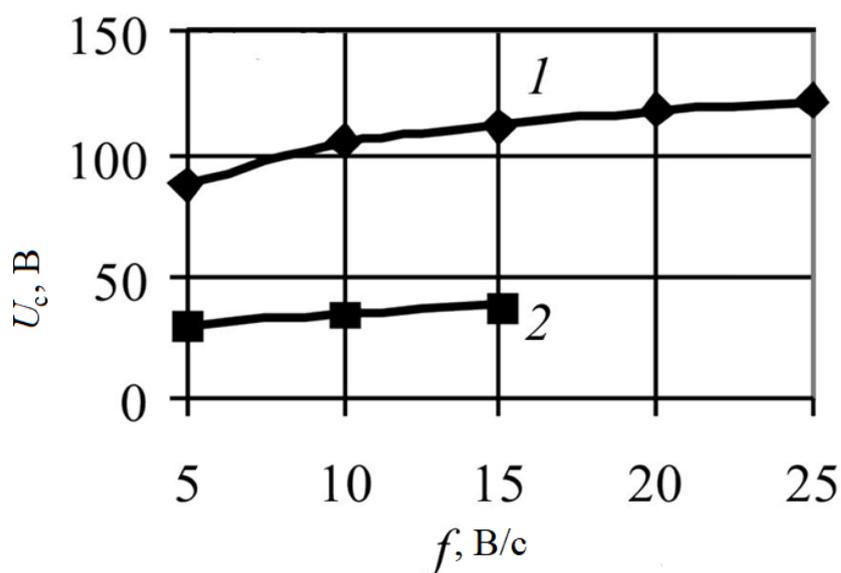
$$\Delta t = \frac{\rho R_A^2 (c \Delta T + \psi) \ln^2 (R_K / R_A)}{\chi U^2}, \quad (1.1)$$

где  $\rho$  – плотность электролита,  $R_A$  и  $R_K$  – радиусы анода и катода соответственно, где  $c$  – удельная теплоемкость раствора,  $T_s$  – точка кипения раствора,  $T_0$  – начальная температура,  $\psi$  – удельная теплота парообразования,

$\chi$  – удельная электропроводность раствора. Полученное выражение позволяет объяснить часть экспериментально наблюдаемых закономерностей. Например, из (1.1) следует, что увеличение напряжения в системе уменьшает время вскипания раствора в прианодной области. Однако в расчете не учитывается отвод тепла из прианодной зоны, поэтому из (1.1) следует, что при любом, даже малом напряжении вскипание наступит. Таким образом, полученное выражение нельзя использовать для оценки времени вскипания при малых напряжениях. Если предположить, что разность потенциалов в системе увеличивается линейно со временем, то величина первого критического напряжения  $U_c$  будет равна

$$U_c = \sqrt[3]{\frac{f\rho R_A^2 (C\Delta T + \psi) \ln^2(R_K / R_A)}{\chi}}. \quad (1.2)$$

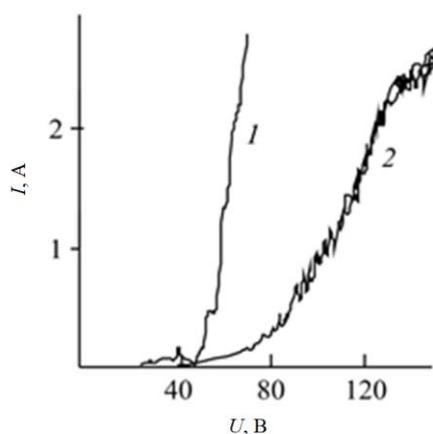
Проверка уравнения (1.2) по экспериментальным зависимостям первого критического напряжения от скорости роста напряжения показала качественное совпадение (рис. 1.9.).



**Рисунок 1.9.** Зависимость первого критического напряжения от скорости роста. Удельная электропроводность раствора: 1 – 60 мСм/см; 2 – 300 мСм/см [31].

После образования сплошной и устойчивой ПГО процесс нагрева не прекращается, так как оболочка обладает собственной электропроводностью, позволяющей протекание тока плотностью около  $1 \text{ А/см}^2$ . Вольт-амперные характеристики оболочки снимались при моделировании анодного нагрева пленочным кипением [33, 34]. Для этого через нихромовую проволоку диаметром 2 мм и длиной 90 мм, погруженную в раствор нитрата аммония, пропускали переменный ток для ее разогрева до температур 800–900 °С. После формирования при этих условиях вокруг проволоки ПГО на нее и дополнительный электрод подавалось постоянное напряжение. Так как при прохождении тока через оболочку выделяется дополнительное тепло, которое может привести к росту ее толщины, то для стабилизации размеров ПГО использовали схему стабилизации. Схема обеспечивала постоянную яркость проволоки путем изменения переменной составляющей напряжения. Оказалось, что характер прохождения тока через ПГО существенно зависит от полярности подключения проволоки (рис. 1.10). При катодном варианте подключения пульсации тока возникают уже при 30 В в 30 %-ном растворе нитрата аммония. Резкое увеличение силы тока наблюдается при достижении напряжения значений 56-58 В. Дальнейшее увеличение напряжения приводило к срыву пленочного кипения.

Для анодного варианта подключения начало проводимости не сопровождалось никакими изменениями свечения в ПГО. Прохождение тока в системе начинается после достижения напряжением порогового значения, которое зависит от состава электролита и объясняется эмиссией анионов раствора в ПГО. Незначительные пульсации тока при анодном варианте подключения наиболее вероятно связаны с колебаниями границы раздела пар-жидкость [35].



**Рисунок 1.10.** Вольт-амперные характеристики катодной (1) и анодной (2) ПГО при стабилизации ее толщины.

Величина второго критического напряжения, обеспечивающего эмиссию ионов в оболочку может быть определена из расчета, опубликованного в [36]. В основе модели лежит предположение о том, что вблизи границы раздела пар-жидкость концентрации катионов и анионов в зависимости от потенциала подчиняются распределению Больцмана (рис. 1.11.). Если предположить, что в растворе и оболочке устанавливается распределение потенциала  $\varphi(x)$ , а концентрация ионов в равновесии  $N_0$ , то распределение концентрации анионов и катионов в растворе у границы с ПГО будет определяться следующим выражением:

$$N_+ = N_0 \exp\left(-\frac{e\varphi(x)}{kT}\right) \text{ и } N_- = N_0 \exp\left(\frac{e\varphi(x)}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T = 373$  К – температура раствора на межфазной границе.

Зависимость потенциала от горизонтальной координаты задается уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{\rho_e(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{2eN_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh} \frac{e\varphi(x)}{kT}, \quad (1.4)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора,  $\varepsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11}$  Ф/м – электрическая постоянная.

Решение уравнения (1.4) позволяет найти не только распределение потенциала в растворе, но и значение напряженности электрического поля на межфазной границе. Для этого необходимо учесть, что эмиссия ионов с заряженной поверхности кипящего электролита в ПГО наступает при достижении критического значения поверхностной плотности заряда [37]:

$$q_{e0} = \sqrt[4]{4g\sigma\rho\varepsilon_0^2}, \quad (1.5)$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\sigma$  – поверхностное натяжение электролита,  $\rho$  – его плотность.

Тогда величина второго критического напряжения будет определяться выражением:

$$U_2 = \frac{b}{e} \sqrt[4]{g\sigma\rho} \sqrt{\frac{kT}{2\varepsilon N_0}}. \quad (1.6)$$

Построенная по экспериментальным данным зависимость второго критического напряжения от концентрации нитрата аммония приведена на рисунке 1.12 [34]. Согласно полученным данным рост концентрации нитрат-ионов приводит к снижению порогового напряжения по зависимости  $U_2=f(N^{-1/2})$ . При этом следует отметить, что в ПГО находятся ионы обоих знаков. Это косвенно подтверждается наличием азота в поверхностном слое образца при его нагреве в растворах хлорида аммония.

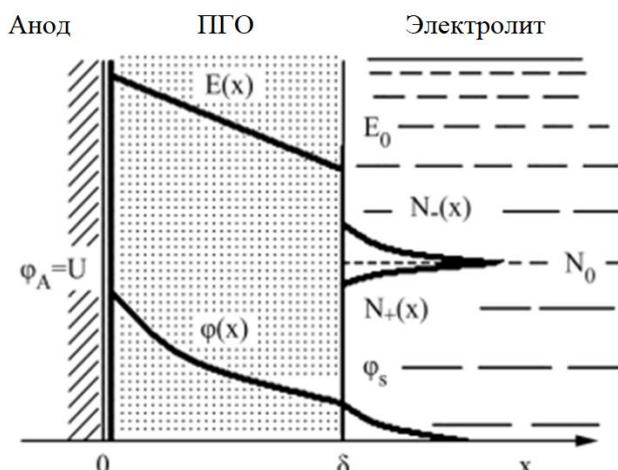
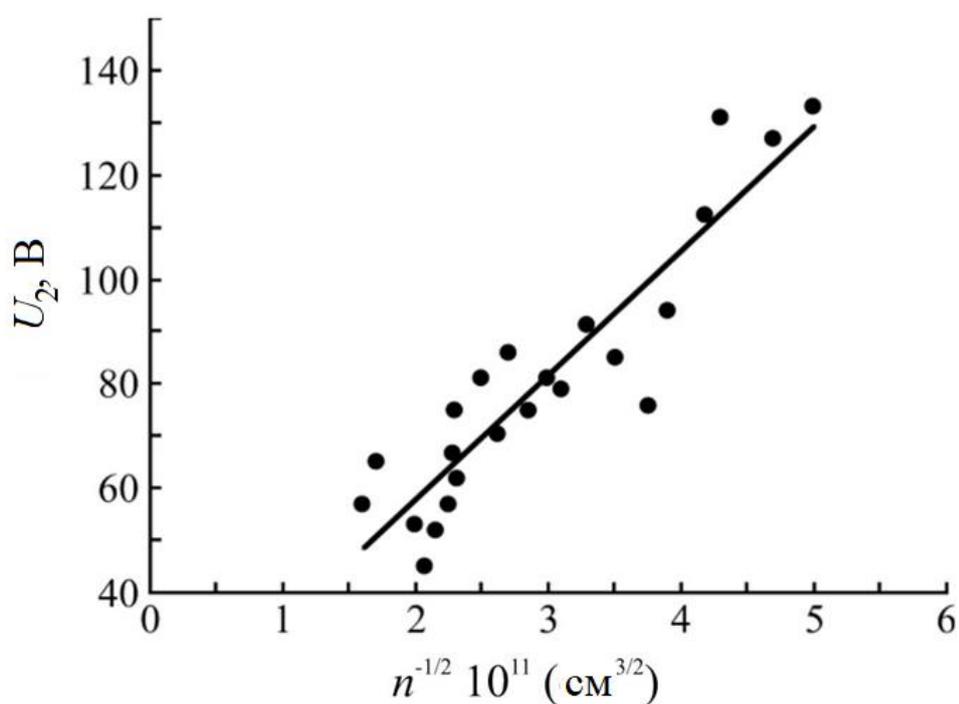


Рисунок 1.11. Модель расчета напряжения в системе анод-ПГО-раствор

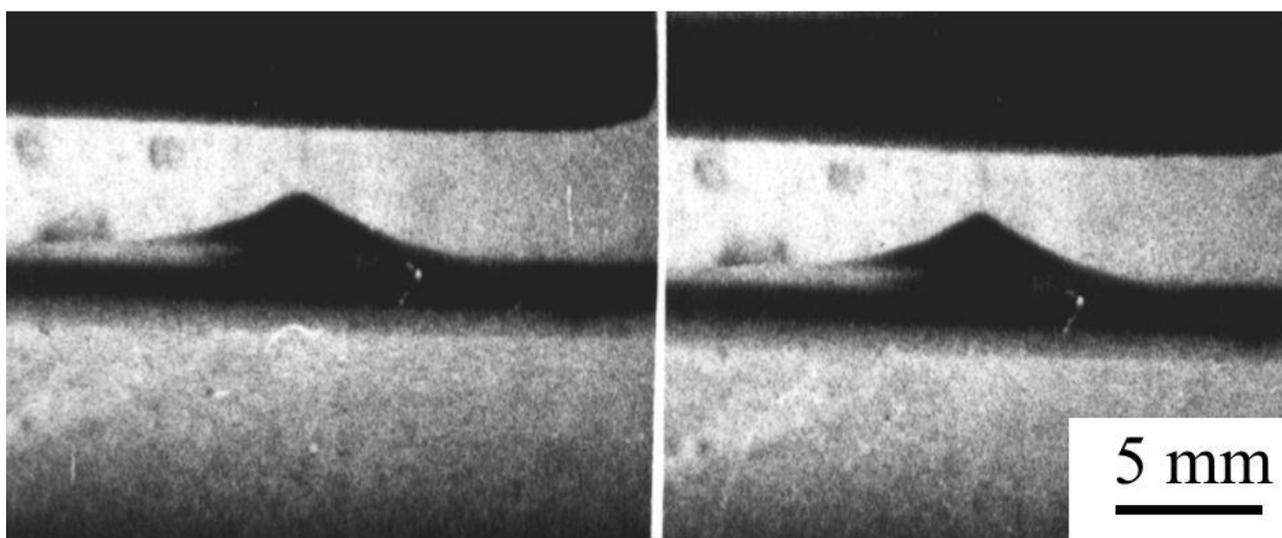
Ионная проводимость ПГО была косвенно подтверждена рядом экспериментов. В одном из них изучалась скорость дрейфа носителей заряда в ПГО [38]. Для этого между катодом и анодом подключался конденсатор емкостью 7500 мкФ, заряженный предварительно до напряжения от 10 до 100В. После нагрева анода в 20 % растворе нитрата аммония до 800 °С напряжение отключалось. От момента отключения напряжения в системе до конденсации ПГО записывались колебания тока и напряжения. Было установлено, что удельная проводимость ПГО в исследованном диапазоне не зависит от напряжений на конденсаторе. Также было установлено, что скорость дрейфа зарядов пропорциональна величине  $E/N$ , что характерно для ионной, а не электронной проводимости оболочки.



**Рисунок 1.12.** Зависимость порогового напряжения от концентрации ионов аммония.

Известно также, что эмиссия анионов в ПГО может осуществляться преимущественно с вершин возмущений поверхности раздела фаз [39], так

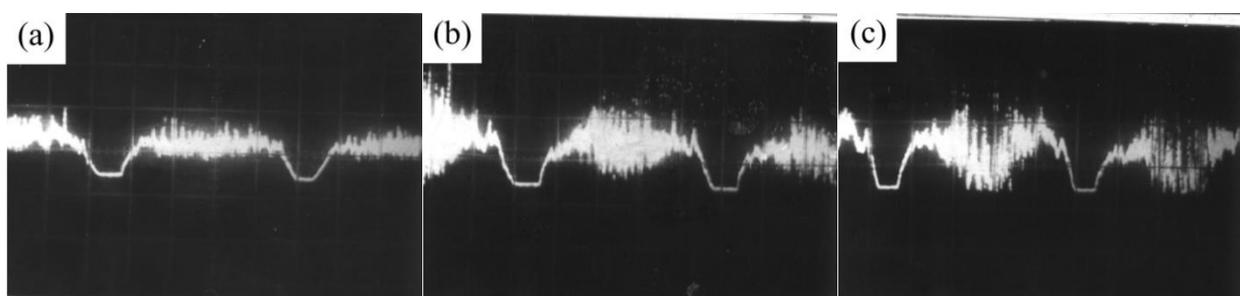
как именно на них достигается максимальная напряженность электрического поля в системе. Оценки показывают, что эта величина составляет  $10^6$  В/м, что соответствует предпробойному состоянию [40]. В пользу такого механизма свидетельствуют фотографии, на которых изображены деформации свободной поверхности отрицательно заряженной поверхности жидкости (рис. 1.13.). Избыточный заряд на поверхности конуса уравнивает сумму сил тяжести и поверхностного натяжения жидкости. Эмиссия ионов с поверхности конуса происходит за короткое время, после чего поверхность раствора на участке выброса выравнивается. Результирующий электрический ток представляет собой конечную за достаточно короткий интервал времени сумму случайных разрядов на конусах.



**Рисунок 1.13.** Фотографии деформации свободной поверхности раствора 10 % серной кислоты в электрическом поле. Напряжение между электродами 6,7 кВ, межэлектродный зазор 5 мм.

Дискретный характер прохождения тока через ПГО был установлен при записи осциллограмм при нагреве анода с малой поверхностью. Для этого нагреву подвергали спай хромель-алюмелевой термопары площадью  $0,1 \text{ мм}^2$ , а напряжение подавалось при помощи двухполупериодного

выпрямителя. Полученные осциллограммы приведены на рисунке 1.14 [41]. Так как ток в системе начинает протекать только после достижения напряжения порогового значения, поэтому имеются участки, где сила тока равна нулю. Рост величины эффективного напряжения в системе приводит к увеличению амплитуды пульсаций, но уменьшению времени эмиссии с одного выступа. Полученные кривые на осциллограммах можно разложить на сумму треугольных одиночных импульсов, что позволяет оценить время одного выброса и средний заряд, переносимый с поверхности конуса.



**Рисунок 1.14.** Осциллограммы тока при нагреве слая термопары в 15 % растворе нитрата аммония. Эффективно напряжение: а) 160 В, б) 200 В, в) 220 В.

Совокупность полученных экспериментальных данных и теоретических моделей проводимости оболочки позволяет сформулировать ряд выводов:

1. Анодная ЭПО возможна в электролитах с высокой удельной электропроводностью для обеспечения достаточного числа ионов в поверхностном слое.
2. Максимально достижимая температура анода определяется ограниченной способностью ионов к эмиссии в ПГО.
3. Для реализации стационарного анодного ЭПН при приготовления электролитов необходимо использовать компоненты с низкой температурой возгонки. В противном случае возможно образование слоевой пленки на

аноде с последующим снижением силы тока в системе и прекращением режима нагрева.

В заключении рассмотрим вопрос о количестве выделяемой мощности в ПГО. В самом общем смысле выделение тепла в ПГО описывается дифференциальным уравнением Джоуля-Ленца:

$$\omega = (\vec{j} \cdot \vec{E}), \quad (1.7)$$

где  $j$  – плотность тока в ПГО, а  $E$  – распределение напряженности электрического поля в оболочке. Непосредственные измерения этих двух величин затруднены из-за малых размеров самой ПГО, поэтому для описания зависимости тока и распределения потенциала ней существует ряд теоретических моделей, отличающихся исходными положениями.

В самом простом случае предполагается, что напряженность электрического поля в оболочке постоянна, а связь между ней и плотностью тока определяется законом Ома

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (1.8)$$

где  $\sigma$  – величина удельной электропроводности оболочки. Но согласно экспериментальным данным наблюдается убывающая зависимость тока от напряжения, поэтому для данной модели предполагается зависимость удельного сопротивления от напряжения и других внешних параметров нагрева, для получения согласующейся с наблюдаемой ВАХ.

Если предположить, что в пространстве ПГО существуют заряженные частицы, то их наличие приводит к учету распределения пространственного заряда и отражается на форме зависимости плотности тока. Тогда в основу расчета ВАХ положена система уравнений Максвелла в следующем виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \operatorname{div} \vec{E} &= -\rho_e \\ \vec{j} &= \mu \rho_e \vec{E} \\ \operatorname{div} \vec{j} &= 0 \end{aligned}, \quad (1.9)$$

где  $\rho_e$  – объемная плотность зарядов,  $\mu$  – подвижность ионов [29]. Здесь и далее предполагается, что диэлектрическая проницаемость оболочки не

сильно отличается от воздуха и может быть принята равной единицы. Решение системы позволяет получить ВАХ для ПГО постоянной толщины в неявном виде:

$$U = \frac{\mu\varepsilon_0 E_0^3}{3j} \left[ \left( 1 + \frac{2j\delta}{\mu\varepsilon_0 E_0^2} \right)^{3/2} - 1 \right], \quad (1.10)$$

где  $E_0$  – значение напряженности электрического поля на поверхности ПГО.

В ряде случаев выполняется условие  $2j\delta \gg \mu\varepsilon_0 E_0^2$ , которое позволяет упростить выражение (1.10) и получить зависимость плотности тока от напряжения в явном виде:

$$j = \frac{9\mu\varepsilon_0 U^2}{8\delta^3}. \quad (1.11)$$

В ряде случаев используется нелинейная зависимость плотности тока от напряженности поля:

$$j = k\rho_e \sqrt{E}, \quad (1.12)$$

где  $k$  – некоторая константа. В этом случае решение системы уравнений приводит к ВАХ, аналогичной зависимости Богуславского-Ленгмюра [42]:

$$U = \frac{2k\varepsilon_0 E_0^{5/2}}{5j} \left[ \left( 1 + \frac{3j\delta}{2k\varepsilon_0 E_0^{3/2}} \right)^{5/2} - 1 \right]. \quad (1.13)$$

Если, как и в предыдущем случае, выполняется условие  $3j\delta \gg 2k\varepsilon_0 E_0^{3/2}$ , то выражение (1.13) может быть упрощено до ВАХ в явном виде:

$$j = \frac{10k\sqrt{5}\varepsilon_0 U^{3/2}}{9\sqrt{3}\delta^{5/2}}. \quad (1.14)$$

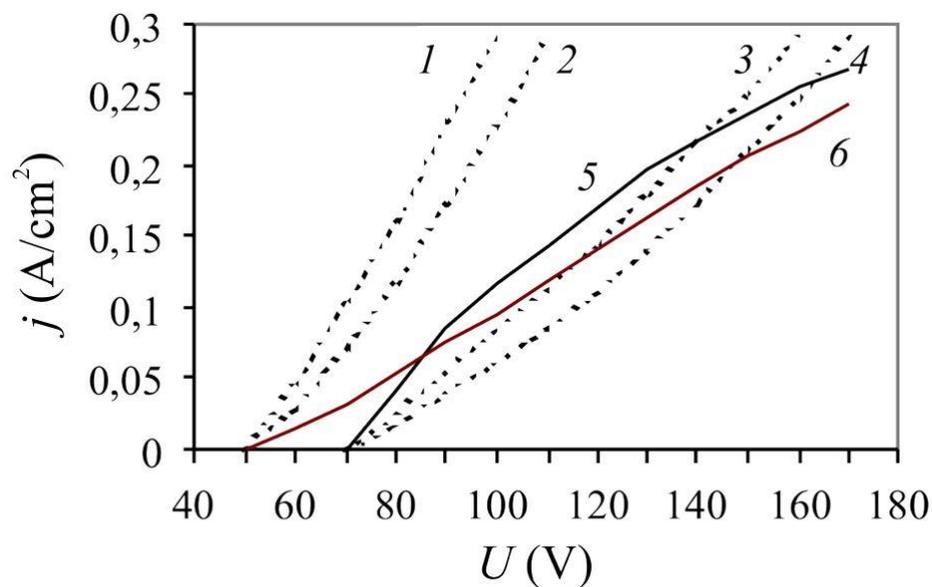
Для сравнения полученных теоретических выражений ВАХ с экспериментальными используют следующие значения используемых констант. Подвижность ионов среды описывается выражением [43]:

$$\mu_i = \frac{36\sqrt{1+m/m_i}}{P\sqrt{(\beta/a_0^3)M}}, \quad (1.15)$$

где  $M$  – молярная масса газа,  $m_i$  – масса иона,  $\beta$  – поляризуемость молекулы,  $a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2$  – боровский радиус. Для ионов наиболее часто используемых электролитов эта формула дает следующие значения:  $\mu[\text{Cl}^-] = 3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $\mu[\text{OH}^-] = 3,9 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $\mu[\text{NO}_3^-] = 3,08 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Пороговое значение напряженности электрического поля, необходимое для возникновения разряда на конусах электролита, определяется выражением для неустойчивости Тонкса-Френкеля [44]:

$$E_0 = \sqrt[4]{64\pi^2 g \rho \sigma}, \quad (1.16)$$

где  $g = 9,8 \text{ м/с}^2$  – ускорение силы тяжести,  $\rho = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  – плотность 20 %-ного раствора нитрата аммония,  $\sigma = 58,85 \text{ мН/м}$  – коэффициент поверхностного натяжения раствора при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для построения ВАХ использовалась оценка коэффициента  $k=0,755 \text{ м}^{3/2}/(\text{В}^{1/2}\cdot\text{с})$  [29]. На рисунке 1.15 приведены ВАХ, полученные как по экспериментальным данным, так и по формулам 1.10 и 1.13.



**Рисунок 1.15.** ВАХ анодного нагрева для условий постоянной толщины ПГО: 1, 3 – расчет по (1.10); 2, 4 – расчет по (1.13); 5, 6 – эксперимент. Концентрация  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$  (%): 1, 2, 6 – 26; 3, 4, 5 – 10.

Видно, что теоретические модели на данный момент дают только качественное совпадение с экспериментальными кривыми. Лучшее согласие теории и экспериментальных данных наблюдается для растворов с меньшей концентрацией электропроводящего компонента, при этом учет распределения пространственного заряда не улучшает картину. Очевидно, что при росте напряжения на экспериментальных кривых наблюдается снижение скорости роста, что может свидетельствовать о наличии предельного значения тока в системе. Наиболее вероятно, что такое ограничение тока связано с эмитирующей способностью раствора. Этот факт никак не учитывался в теоретических моделях. На данный момент вопросы, связанные с переносом заряда с поверхности жидкости при анодном ЭПО изучены не достаточно.

### **1.1.2. Теплофизические особенности анодного электролитно-плазменного нагрева**

Тепло, выделяющееся в ПГО, разделяется на тепловые потоки направленные: в анод, в электролит и в атмосферу (рис.1.16). Соотношение между ними при заданных внешних условиях нагрева (напряжение процесса, условия гидродинамики) определяет распределение температуры в обрабатываемой детали.

Рассмотрим тепловой поток в анод и влияние факторов на температуру анода. Первые оценки величины этого потока были выполнены методом регулярного теплового режима первого рода с количественной зависимостью по закону Ньютона-Рихмана [45, 46]. В определенном диапазоне времен скорость остывания или нагревания тела будет описываться экспонентой, а в полулогарифмических координатах зависимость будет линейной:

$$\ln(T - T_0) = -\tau t + \text{const}, \quad (1.17)$$

где  $T$  – температура тела в момент времени  $t$ ,  $T_0$  – начальная температура тела. По экспериментальным данным определяется величина  $\tau$ , которую называют темпом или скоростью охлаждения. Коэффициент теплоотдачи определяется уравнением вида:

$$\alpha = \lambda \beta \frac{J_1(\beta)}{R_A J_0(\beta)}, \quad (1.18)$$

где  $R_A$  – радиус детали-анода,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности материала образца,  $J_0$  и  $J_1$  – функции Бесселя,  $a$  – коэффициент температуропроводности материала. Коэффициент  $\beta$  определяется по формуле:

$$\beta = \frac{\tau R_A^2}{a}. \quad (1.19)$$

Для определения коэффициента теплоотдачи от ПГО в анод использовались цилиндрические образцы диаметром от 10 до 30 мм. Скорость продольного обтекания образцов составляла от 0,2 до 0,6 см/с, а в качестве электролита использовался водный раствор 11 % (масс.) хлорида аммония и 11 % (масс.) нитрата аммония [47]. После нагрева образца до определенной температуры напряжение в системе изменялось скачкообразно, и производилась запись изменения температуры. По полученным данным было установлено, что в режиме регулярного теплового потока коэффициент теплоотдачи в анод составляет  $1400 \pm 200$  Вт/м<sup>2</sup>.

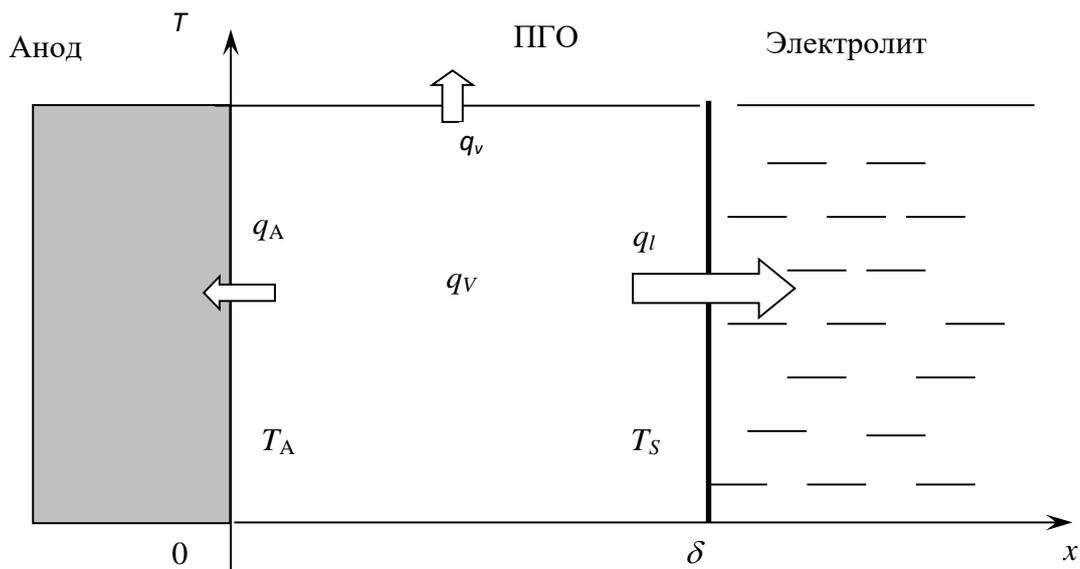
Дальнейшее изучение теплового потока в анод при стационарных условиях описывается в работе [48]. Так как результирующий тепловой поток из ПГО в анод будет отведен из выступающей над раствором части образца, то в рассматриваемой работе определяется тепловой поток из верхней необрабатываемой части анода в атмосферу. Для его определения решается задача о распределении тепла в полубесконечном цилиндрическом теле, в котором на торце действует тепловой поток, а отвод тепла через боковую поверхность описывается условиями третьего рода, то есть законом

Ньютона-Рихтера. Поставленная таким образом задача имеет аналитическое решение, позволяющее по экспериментальным данным распределения температуры в выступающей части образца найти тепловой поток, действующий на торце (рис. 1.17).

Особый интерес вызывает определение величины теплового потока в анод в условиях разогрева образца. Первые результаты были получены в [49] для случая нагрева цилиндрического длиномерного образца диаметром 10 мм и высотой 230 мм. Тепловой поток в образец можно представить в виде конечного суммы одночленов вида:

$$q_A(t) = \sum_{n=-1}^p A_n t^{n/2}, \quad (1.20)$$

где  $t$  – время,  $A_n$  – коэффициенты разложения [50].



**Рисунок 1.16.** Схема распределения тепловых потоков в системе «анод – ПГО – раствор»:  $q_v$  – объемная мощность источников,  $q_A$  – плотность теплового потока из ПГО в анод,  $q_l$  – плотность теплового потока из ПГО в электролит,  $q_v$  – плотность теплового потока из ПГО в атмосферу,  $T_A$  – температура анода,  $T_S$  – температура насыщения электролита.

Тогда распределение температуры по длине стержня для разных моментов времени будет определяться согласно принципу суперпозиции выражением:

$$T_A(x,t) = \sum_{n=1}^p A_n T_n(x,t). \quad (1.21)$$

где ось  $x$  направлена от торца вверх вдоль нагреваемого стержня,  $T_n(x, t)$  – температурные поля, создаваемые элементарными потоками тепла, плотность которых  $q_n(t)$  пропорциональна  $t^{n/2}$ . Функции  $T_n(x, t)$  являются решениями нестационарного уравнения теплопроводности для стержня с изолированной боковой поверхностью. Решение этой задачи приводится в [51] и имеет вид:

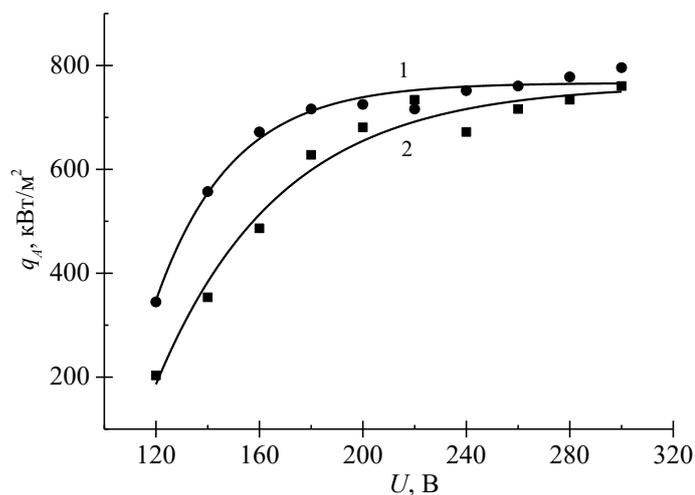
$$T_n(x,t) = \frac{\sqrt{a}}{\lambda} \Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right) (4t)^{(n+1)/2} i^{n+1} \Phi^*\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right). \quad (1.22)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности стержня,  $\Gamma$  – гамма-функция,  $i^{n+1} \Phi^*$  –  $(n+1)$ -кратный интеграл функции ошибок. Значения неопределенных коэффициентов  $A_n$  в (1.21) находится по методу наименьших квадратов с учетом экспериментальных значений распределения температуры по длине стержня. Определенные по данной методике коэффициенты теплоотдачи при нестационарном нагреве равен  $2500 \pm 500$  Вт/м<sup>2</sup>, что значительно превышает величину стационарного теплового потока.

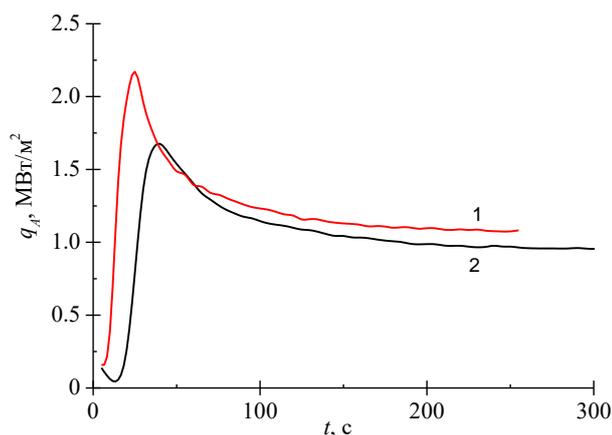
В другом варианте для нахождения зависимости теплового потока в анод при нестационарном нагреве так же решалась задача нестационарной теплопроводности [48]. Но далее, для решения обратной задачи использовался метод шаговой регуляризации [52, 53]. Результаты для торцевого нагрева образца в 2 М растворе нитрата аммония приведены на рисунке 1.18.

Далее остановимся на рассмотрении теплового потока из ПГО в раствор. С точки зрения теплофизики АЭПН представляет собой аналог пленочного кипения, отличающийся тем, что источники тепла сосредоточены

в ПГО. Поэтому для существования устойчивой ПГО необходим поток тепла в раствор, превышающий второй критический. Согласно литературным данным величина такого теплового потока для воды, нагреваемой горизонтальной теплоотдающей поверхностью составляет 20 – 50 кВт/м<sup>2</sup> [45].



**Рисунок 1.17.** Зависимость плотности теплового потока из ПГО в цилиндрический анод (диаметр 12 мм, длина 70 мм) от напряжения. Электролит – нитрат аммония: 1 – 2 моль/л; 2 – 1 моль/л.



**Рисунок 1.18.** Зависимость плотности теплового потока из ПГО в анод (длина 70 мм, диаметр 12 мм) от времени при торцевом нагреве. Напряжение нагрева: 1 – 240 В, 2 – 200 В. Электролит – нитрат аммония (2 моль/л).

Отметим, что практическое применение АЭПН связано с особенностями конструкции установок, в том числе реализацией гидродинамических условий. Поэтому в работе [54] была установлена зависимость минимального теплового потока в электролит, при котором происходит переход от режима прерываний к образованию сплошной и устойчивой ПГО. Для измерений использовали цилиндрический электролизер диаметром 98 мм с центральным расположением подачи раствора в основании и переливом электролита через край в поддон. Температура раствора в входе в рабочую камеру стабилизировалась на уровне  $25 \pm 2$  °С, а скорость движения варьировалась от 0,5 до 0,85 см/с. В качестве электролита использовался нитрат аммония с концентрацией от 20 до 30 % (масс.). Согласно полученным данным величина критического теплового потока, при которой происходит переход от режима прерываний к стационарному анодному нагреву находится в интервале от 2 до 8 МВт/м<sup>2</sup>. Отметим, что эти результаты в большей степени являются оценкой диапазона значений, так как в работе для их получения сделан ряд упрощающих предположений. Например, считалось, что 90 % от вводимой мощности расходуется на нагрев раствора.

Другим вариантом описания теплового потока в раствор является следующая зависимость [55]:

$$q_l = \frac{\lambda_l}{h} (T_s - T_l) \left\{ 1,43 - 1,3 \exp \left[ -0,35 \frac{\lambda_v (T_A - T_s)}{\lambda_l (T_s - T_l)} \right] \right\} Ra^{1/3}, \quad (1.23)$$

где  $Ra = gh^3(T_s - T_l)/\nu_l a_l T_l$  – число Рэлея,  $\lambda_l$  – теплопроводность раствора,  $\lambda_v$  – теплопроводность пара,  $h$  – глубина погружения анода,  $T_A$  – температура анода,  $T_s = 100$  °С – температура насыщения раствора,  $T_l$  – температура раствора,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\nu_l$  – кинематическая вязкость раствора,  $a_l$  – коэффициент температуропроводности раствора. Эта зависимость была получена для случая сильно недогретой до кипения

жидкости, когда большая часть тепла расходуется на подогрев жидкости, а образованием пара на поверхности раздела пар-жидкость можно пренебречь.

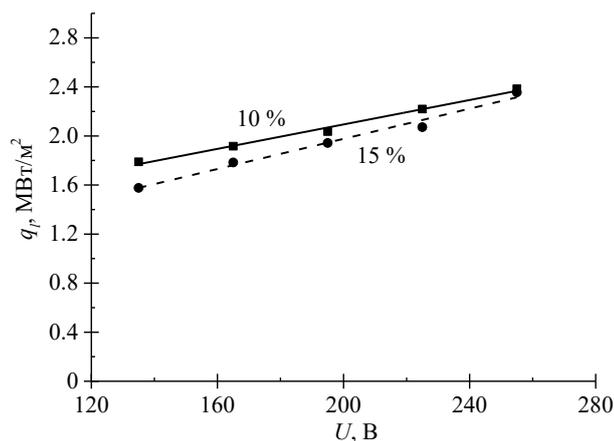
На данный момент наиболее части для описания плотности теплового потока в электролит в условиях вертикального обтекания жидкости используется экспериментально полученная зависимость [54]:

$$q_l = q_0 + (\beta + \gamma w) U, \quad (1.24)$$

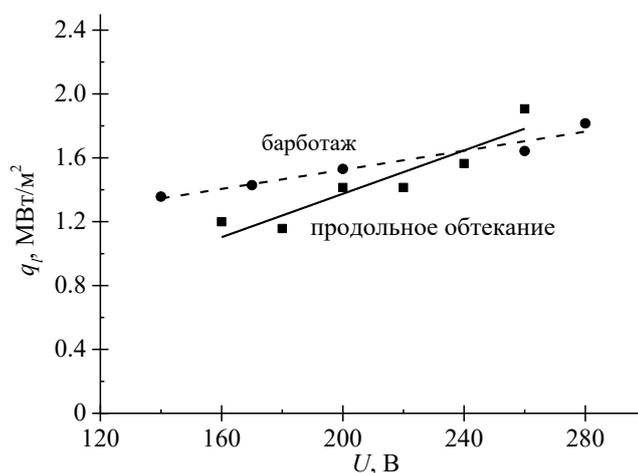
где  $q_0 = 0,9 \text{ МВт/м}^2$ ,  $\beta = 3 \text{ кА/м}^2$ ,  $\gamma = 1,26 \cdot 10^5 \text{ Кл/м}^3$ ,  $w$  – скорость течения раствора (м/с),  $U$  – напряжение нагрева (В).

Дальнейшее развитие анализа влияния условий на величину теплового потока в раствор было основано на измерении разности температур электролита на выходе из рабочей камеры и на входе в нее. В условиях стационарного нагрева можно предположит, что все количество теплоты, полученное от ПГО электролитом, забирается теплообменником. На рисунке 1.19 представлены зависимости теплового потока в электролит от напряжения в системе [48]. Из полученных данных следует, что рост напряжения приводит к линейному увеличению теплового потока в раствор, а сами данных хорошо согласуются с зависимостью (1.24).

Еще одним перспективным вариантом АЭПН является применение ячеек малого объема, в которых перемешивание электролита осуществляется при помощи барботажа, а теплообменник расположен в рабочей камере и служит одновременно катодом [48, 55]. На рисунке 1.20 приведено сравнение тепловых потоков в раствор в зависимости от используемой гидродинамической схемы. Как и в случае продольного обтекания в условиях перемешивания электролита пузырьками воздуха тепловой поток так же линейно зависит от приложенного к системе напряжения. В случае режима естественной конвекции тепловой поток в раствор составляет от 0,43 до 2,14  $\text{МВт/м}^2$  [56].



**Рисунок 1.19.** Зависимости плотности теплового потока из оболочки в раствор хлорида аммония (10% и 15%) от напряжения.

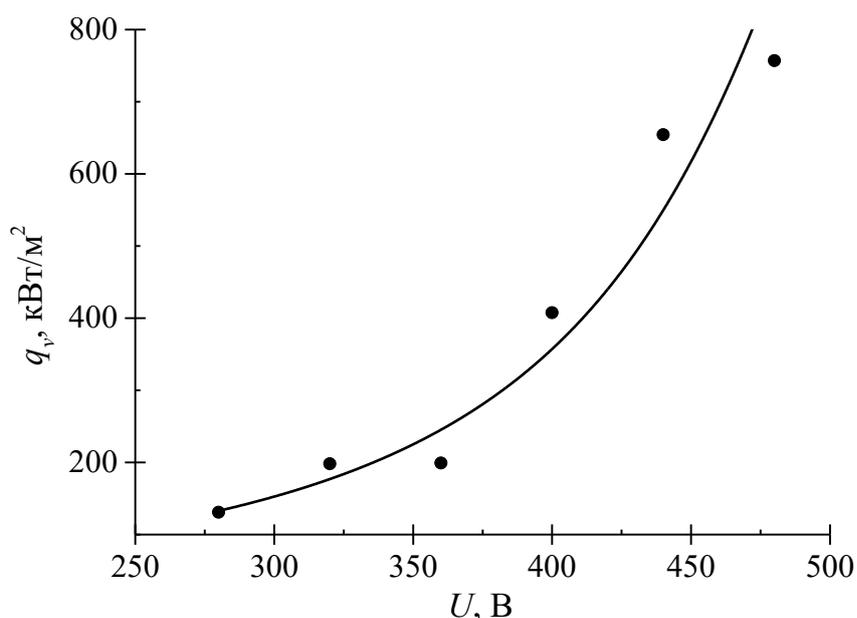


**Рисунок 1.20.** Зависимости плотности теплового потока из оболочки в электролит от напряжения при перемешивании раствора продольным обтеканием образца или барботажем. Электролит – нитрат аммония (3 моль/л)

Из полученных данных следует, что при малых напряжениях тепловой поток в раствор в условиях барботажа превышает поток в условиях продольного обтекания образца. Но при дальнейшем росте напряжения эти различия уменьшаются. Наиболее вероятно, что при малых напряжениях

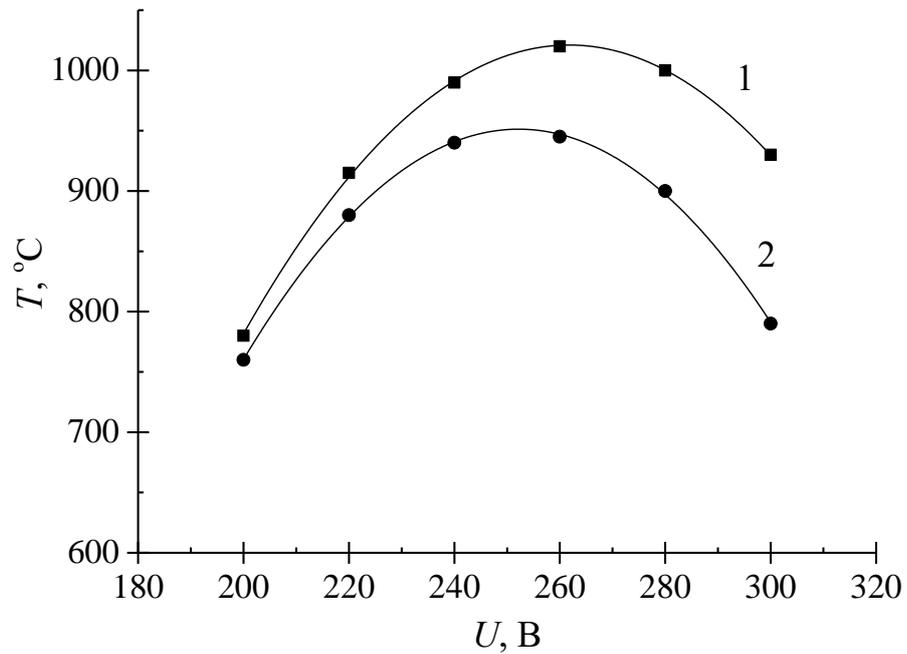
нагрева отвод тепла при барботаже более эффективен, чем при продольном обтекании, но с ростом напряжения эффективность отвода тепла из перегретой верхней части электролита воздухом, подаваемым спрейером из нижней части электролизера, уменьшается.

Третьим тепловым потоком является отвод тепла на испарение перегретого раствора с межфазной поверхности ПГО-электролит. Величина этого потока может быть найдена по тепловому балансу в рассматриваемой системе [57]. Недостатком такой методики является низкая точность определения теплового потока в раствор со стороны оболочки. Другим вариантом нахождения теплового потока на испарение электролита является длительный стационарный анодный нагрев с измерением убыли электролита [48]. Измерения убыли электролита проводилось во время процесса нагрева путем взвешивания рабочей камеры. По полученным данным была найдена зависимость теплового потока на испарение раствора [57]. При этом, так же учитывалось тепло, затрачиваемое на нагрева данной массы испарившегося раствора до средней температуры пара в ПГО. Было установлено, что в широком интервале напряжений нагрева плотность теплового потока практически не зависит от приложенного к системе напряжения и составляет примерно  $100 \text{ кВт/м}^2$ . Наиболее вероятно, что расширение ПГО при росте температуры анода практически не увеличивает площадь поверхности оболочки, которая в первом приближении совпадает с площадью обрабатываемой поверхности анода. Рост этого теплового потока при увеличении напряжений свыше 250 В связан с изменением характера проводимости ПГО, в частности с эмиссией в ПГО микрокапель раствора. Это приводит к разбрызгиванию раствора из ПГО и завышению значений потока, связанного с эвакуацией паров электролита в атмосферу (рис. 1.21.).

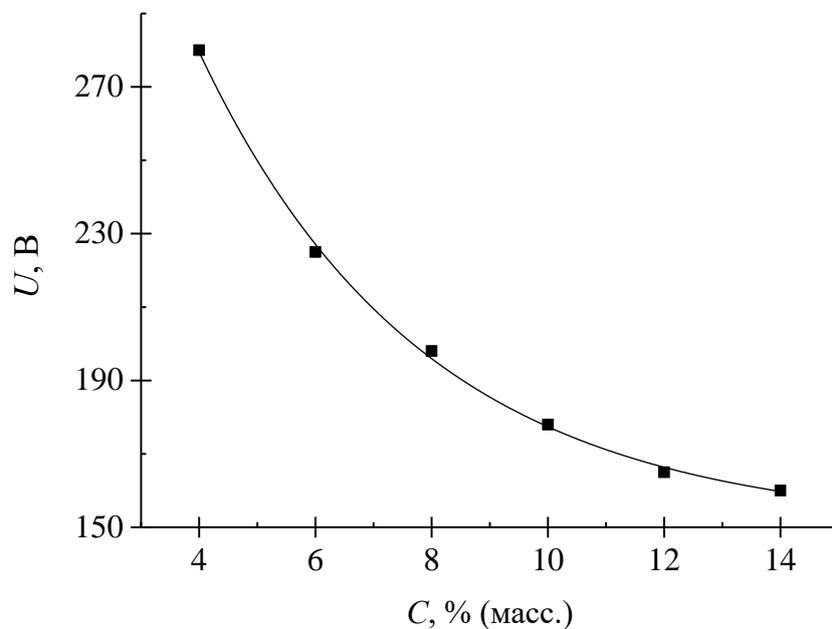


**Рисунок 1.21.** Зависимость плотности теплового потока из оболочки в атмосферу от напряжения. Электролит – хлорид аммония (10 %).

Изменение соотношения этих тепловых потоков в трехфазной системе «анод – ПГО – электролит» при варьировании внешних параметров процесса приводит к изменению температуры анода. Особенностью ВТХ процесса АЭПН является наличие максимума температуры от приложенного напряжения нагрева (рис. 1.22.) [58]. Рост температуры при повышении напряжения связан с увеличением вводимой в систему мощности, рассеиваемой в ПГО. Снижение температуры, наиболее вероятно, вызвано изменением характера проводимости ПГО. Так же на температуру образца влияет и его материал. Использование анодов с меньшим коэффициентом теплопроводности позволяет достичь более высоких температур при прочих равных условиях [59]. Существенное влияние на температуру образца оказывает состав электролита. Увеличение концентрации электропроводящего компонента снижает напряжение, необходимое для достижения заданной температуры [58].



**Рисунок 1.22.** ВТХ анодного нагрева в растворе хлорида аммония и глицерина. Длина образцов 15 мм, диаметр (мм): 1 – 10; 2 – 16. Материал: 1 – сталь 08 кп; 2 – ЖГр 0,5 Д2 [58].



**Рисунок 1.23.** Зависимость напряжения от концентрации хлорида аммония (% масс.) при температуре нагрева 900°C.

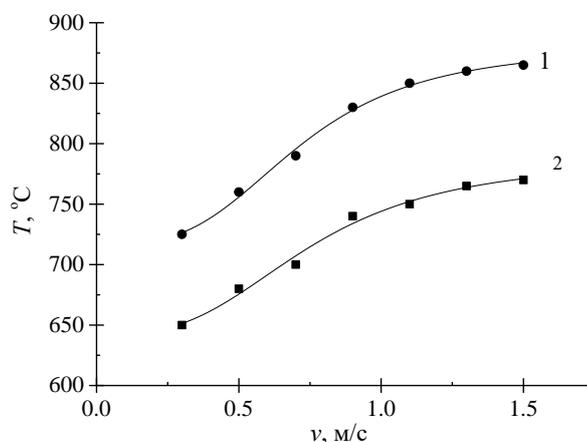
Так же на температуру образца влияют и его собственные размеры [60]. Было установлено, что увеличение длины обрабатываемой части приводит к росту тока в системе, а, следовательно, и выделяемой в ПГО мощности. При этом сечение отвода тепла в атмосферу остается неизменным. Рост диаметра образцов в большей степени увеличивает отвод тепла в атмосферу и, как итог, значительно снижает температуру анода [61]. По полученным данным была установлена следующая зависимость между максимальной температурой образца и площадью нагреваемой поверхности:

$$T = \frac{a}{\sqrt{S}} + b \quad (1.25)$$

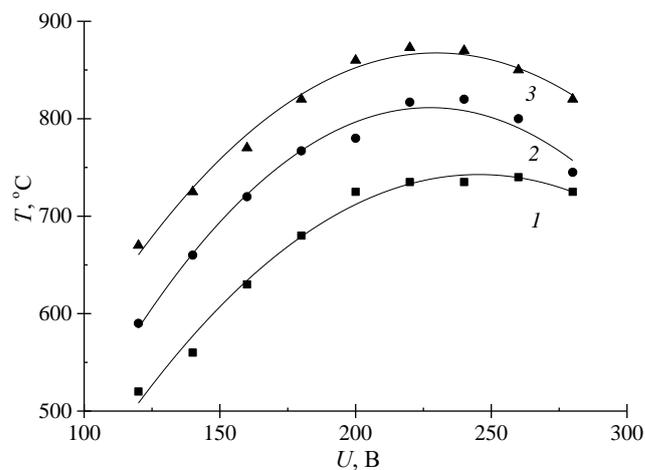
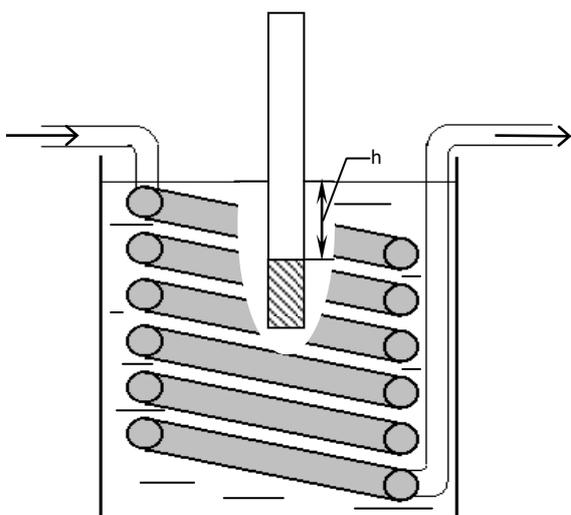
Следующим важным режимным параметром являются гидродинамические условия реализации АЭПН. Охлаждение электролита необходимо для поддержания стационарных условий нагрева. Рост средней объемно температуры электролита существенно снижает температуру анода, вплоть до прекращения стационарного режима АЭПН [62, 63]. Поэтому во всех установках используются различные способы охлаждения электролита [63 – 70]. Чаще всего применяется схема установки с переливом перегретого электролита через край электролизера в поддон. Далее перегретый электролит поступает в теплообменник, охлаждается в нем и возвращается в рабочую камеру. Рост скорости обтекания электролитом ПГО приводит к повышению температуры образца (рис. 1.24) [54]. Наиболее вероятно, что увеличение скорости отвода теплых масс электролита в прианодной зоне способствует сжатию ПГО, росту тока в системе и, как следствие, увеличению температуры анода.

В ряде случаев теплообменник располагают внутри электролизера [55]. В этом случае на ВТХ оказывает влияние расположение образца по глубине (рис. 1.26) [71]. Максимально достигаемая температура деталей несколько ниже, чем в условиях с продольным обтеканием, но остается достаточной для проведения азотирования и нитрозакалки. Стабильный режим нагрева для

этого случая удалось достичь для деталей, обрабатываемой площадью до 20 см<sup>2</sup>.



**Рисунок 1.24.** Зависимость температуры анода от скорости течения 15 %-ного раствора хлорида аммония. Диаметр анода 8 мм, длина 90 мм. Напряжение (В): 1 – 200; 2 – 160



**Рисунок 1.25.** Рабочая камера с вертикальным нагреваемым анодом и змеевиком-теплообменником. Стрелками показано движение охлаждающей воды.

**Рисунок 1.26.** ВТХ нагрева образца длиной 25 мм в 10%-ном растворе хлорида аммония. Глубина погружения (мм): 1 – 0; 2 – 45; 3 – 90

При нагреве длинномерных деталей, для которых длина погруженной части превышает диаметр образца более чем в 2-3 раза, наблюдается вертикальный градиент температуры [72]. Первоначальные измерения этой величины дали значения от 5 до 15 °С/мм [73]. Причина неравномерного нагрева детали состоит в расширении ПГО в вертикальном направлении и уменьшении выделения тепла в ее верхней части. Для снижения разницы температуры анода в верхней и нижней частях используют различные методы. Повышение расхода электролита в камере с продольным обтеканием способствует не только повышению температуры нагрева, но и уменьшению величины вертикального градиента [74]. Повышение расхода с 0,2 до 2 л/мин позволяет уменьшить значения вертикального градиента температуры с 11 до 5 °С/мм.

Другим эффективным способом изменения распределения температуры по высоте обрабатываемой детали является применение «затопленной струи» электролита, когда используется сосредоточенная вертикальная подача охлажденного электролита на отдельный участок анода [75 – 78]. В этом случае происходит локальное повышение температуры нагрева, пропорциональное скорости подачи электролита. Локальный рост температуры обусловлен сжатием оболочки, но до сих пор остается открытым вопрос о том, что больше влияет на локальное сжатие ПГО: отвод тепла за счет подачи холодного раствора или механическое действие струи на межфазную поверхность. С теплофизической точки зрения действие затопленной струи эквивалентно дополнительному источнику тепла, действующему в ПГО на этой же высоте [69]. Одним из вариантов дальнейшего развития установок с целью снижения разности температуры по длине образца стало совмещение вертикального обтекания и радиальных затопленных струй [74]. В результате удалось добиться снижения разброса распределения твердости по длине образца из стали 45 после ее цементации в растворе хлорида аммония и глицерина.

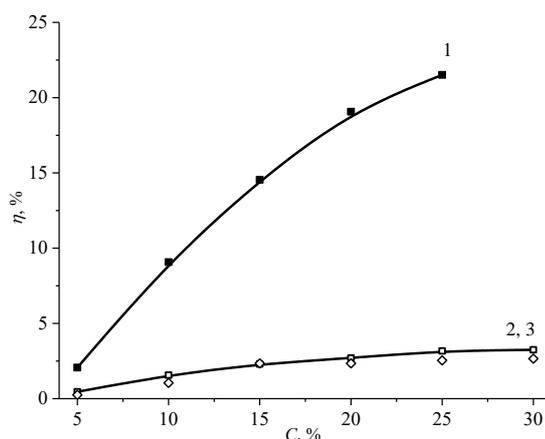
### **1.1.3. Химические и электрохимические процессы в ПГО и на поверхности обрабатываемой детали**

Как уже отмечалось выше, АЭПН относится к электрохимическим процессам. Формальным признаком для этого является наличие межфазных реакций, сопровождающиеся растворением поверхности анода. Положительным эффектом растворения является снятие заусенцев, скругление кромок детали и снижение шероховатости обрабатываемой поверхности. Отметим, что электрохимическим вопросам АЭПН посвящено на данный момент не более 10 работ. Как и в случае классических анодных процессов растворения в качестве электрохимических характеристик АЭПН удобно использовать выход по току и скорость растворения. Впервые эти величины были установлены при фотоколориметрическом анализе 20 % раствора хлорида аммония при анода нагреве в нем образца из Ст 3 диаметром 1 мм, погружаемый в раствор на глубину примерно 10 мм [79]. Было обнаружено, что убыль массы образца совпадает с накоплением массы железа в растворе. Все дальнейшие исследования были выполнены исходя из этого условия. В частности была установлена зависимость выхода железа по току от концентрации электропроводящих компонентов раствора (рис. 1.27).

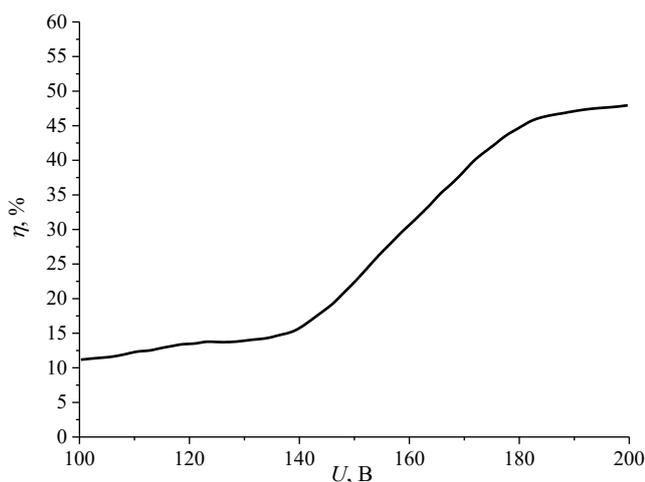
При использовании растворов на основе сульфата и нитрата аммония выход железа по току одинаковый и незначительно увеличивается с ростом концентрации компонента. При использовании хлорида аммония наблюдается практически линейное увеличение выхода по току. Схожие зависимости наблюдаются и при обычном электрохимическом растворении, но там выход по току в растворах хлоридов близок к 100 %, а в сульфатных и нитратных существенно ниже за счет протекания дополнительных реакций на аноде [80]. Меньшие значения выхода по току при анодном нагреве в

растворах на основе хлорида аммония свидетельствуют также о протекании электрохимических процессов на поверхности, не связанных с растворением.

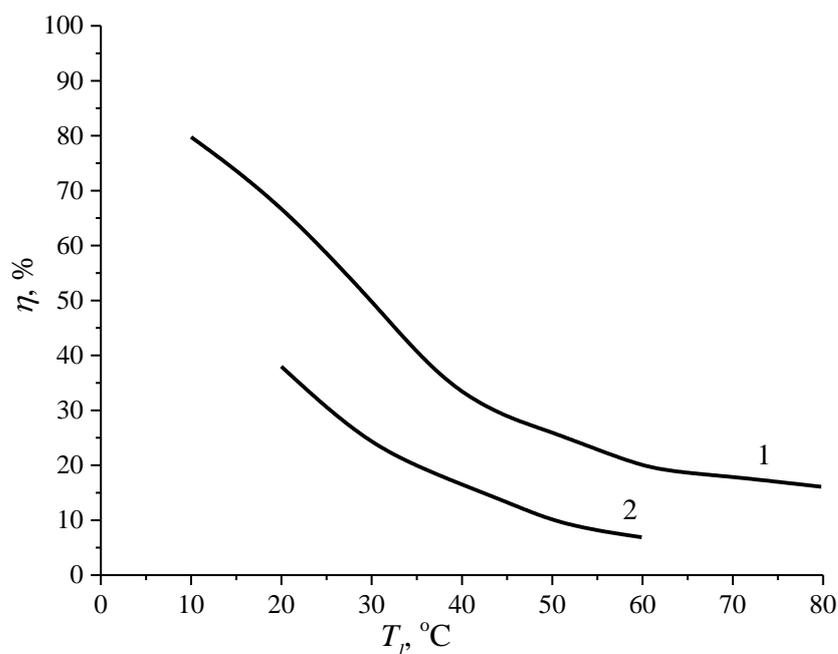
Также было установлено повышение скорости растворения с увеличением напряжения нагрева при снижении силы тока в системе (рис. 1.28). А вот рост объемной температуры электролита снижает выход по току (рис. 1.29).



**Рисунок 1.27.** Зависимость выхода железа по току от концентрации растворов при их температуре 60 °C. Напряжение 200 В. 1 – хлорид аммония, 2, 3 – нитрат и сульфат аммония.



**Рисунок 1.28.** Зависимость выхода железа по току в 13 %-ном растворе хлорида аммония от напряжения. Температура раствора 20 °C



**Рисунок 1.29.** Зависимости выхода железа по току от температуры растворов хлорида аммония. Напряжение 200 В. Концентрации растворов ( %): 1 – 20; 2 – 10

Полученные закономерности авторы объясняют влиянием параметров нагрева на избыточное содержание ионов хлора в прианодной зоне. В приведенном в работе расчете толщина ПГО уменьшается на некоторую постоянную величину 0,09 мкм, основываясь на том, что разность потенциалов между анодным и поверхностью раздела ПГО-электролит не равна приложенному к системе напряжению. Эта разница определяется падением потенциала в электролите. Полученная авторами работы зависимость избыточной концентрации ионов хлора от напряжения и температуры электролита качественно совпадает с экспериментальными закономерностями (рис. 1.28 и 1.29). Однако, основным недостатком работы следует отнести отсутствие контроля за расходом электролита, вследствие чего для одних и тех же значений напряжения анодного нагрева и температуры электролита были получены сильно отличающиеся значения силы тока в системе и температура образца.

Было установлено значительное окисление поверхности при обработке малоуглеродистой стали в 15 % растворе соляной кислоты с добавлением ацетона [81]. По данным рентгеноструктурного анализа на поверхности был обнаружен оксид железа FeO. Для определения убыли массы анода оксидный слой механически удалялся. Была установлена возрастающая зависимость убыли массы образца при повышении концентрации соляной кислоты в растворе и при увеличении напряжения в системе.

На основе данных изменения массы анода от времени насыщения в растворах на основе соляной кислоты с добавками керосина, изоамилового спирта и оксанола ЦС-100 была установлена следующая зависимость, описывающая кинетику растворения анода:

$$(\Delta m)^2 = tK_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.26)$$

где  $t$  – время нагрева,  $K_0$  – константа скорости реакции,  $E$  – энергия активации процесса окисления железа,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура нагрева [82]. Вычисленная по экспериментальным данным величина энергии активации процесса окисления поверхности стального анода при его ЭПН ( $44 \pm 3$ ) ккал/моль близка к значениям, полученным при высокотемпературном окислении железа в атмосфере кислорода, паров воды и углекислого газа [83]. На основе этих данных было высказано предположение о том, что образование поверхностного оксидного слоя – проявление смешанного коррозионного потенциала, величина которого определяется составом электролита и концентрацией ионов в ПГО [84]. Толщина оксидного слоя по данным Оже-спектроскопии после нагрева образцов в растворе хлорида аммония с последующей их закалкой в электролите от температуры нагрева составляет 2-3 мкм, а при охлаждении на воздухе до 20 мкм [85]. В более поздних работах было установлено, что оксидный слой содержит также оксиды Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [86, 58]. А использование в качестве электропроводящего

компонента ацетат аммония с концентрацией 100г/л при обработке ст 45 с последующим охлаждением на воздухе позволяет получить оксидные слои на поверхности от 50 до 80 мкм при увеличении времени обработки с 2 до 8 минут [87, 88]. Там же установлена параболическая зависимость толщины оксидного слоя от приложенного к системе напряжения. Отметим, что полученные значения толщины оксидного слоя завышена на некоторое значение, так как охлаждение на воздухе от температур 900 °С приведет при остывании к дополнительному окислению поверхности.

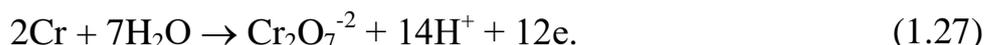
Были получены оценки массы кислорода в оксидном слое [89]. Вычисления выполнены в предположении, что оксидный слой состоит из оксида железа (II) FeO. Масса оксидного слоя определялась по изменению массы образца при механическом удалении слоя до осветления поверхности. Полученные выводы в целом подтвердили гипотезу о том, что рост напряжения в системе приводит к ускорению процесса растворения.

Была предложена модель процессов образования оксидного слоя на поверхности образца с учетом движения ионов кислорода по вакансиям вглубь поверхности. Модель учитывала внедрение анионов электролита в поверхностный слой и растворения железа через оксидный слой по аналогии с транспассивным растворением в водных растворах при обычных условиях [84].

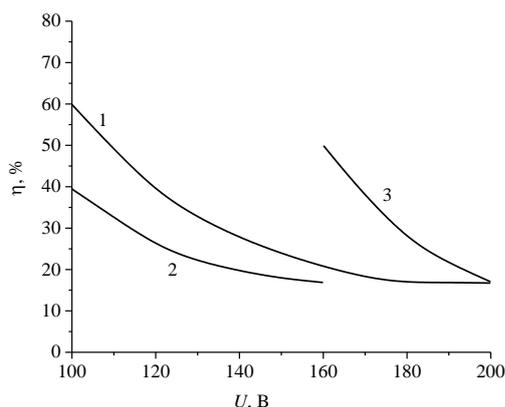
Помимо сплавов на основе железа изучались закономерности растворения других металлов [84]. Было установлено, что при АЭПН наблюдается выход по току у таких металлов, как платина, серебро и золото, существенно выше, чем при их обычном электрохимическом растворении. Выход по току у вольфрама при анодном нагреве практически равен 100 %. Такое поведение этих металлов связывается с неустойчивыми поверхностными оксидами.

При АЭПН хрома были получены закономерности выхода по току, приведенные на рисунке 1.30 и 1.31 [90]. Растворение проводилось с

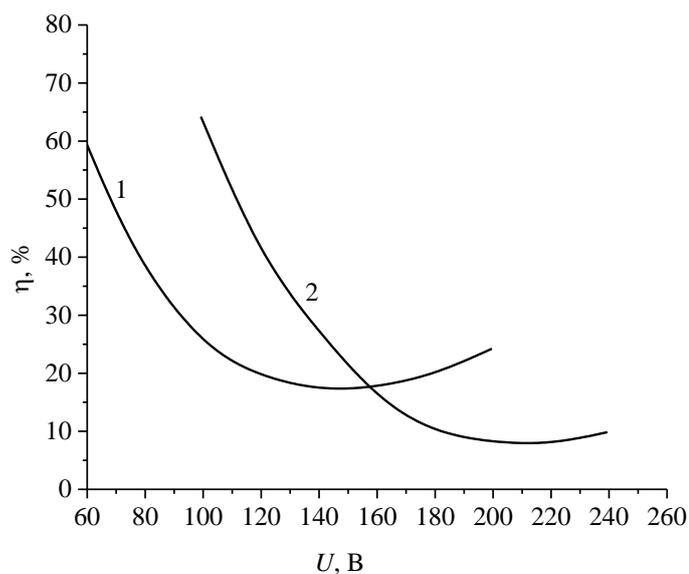
использованием гальванических покрытий на стальной основе. При использовании в качестве электропроводящего компонента сульфата аммония выход по току снижается при увеличении напряжения или при разбавлении электролита. Схожие закономерности наблюдаются и при использовании растворов на основе хлорида аммония. Эти закономерности связаны с тем, что при растворении хрома важную роль играют ионы  $\text{OH}^-$ , а реакция растворения имеет вид:



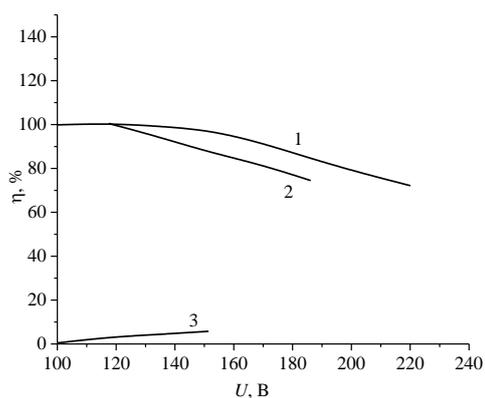
Растворение меди при АЭПН имеет ряд особенностей [91]. В частности в растворах хлорида аммония наблюдается выход потоку со значениями, близкими к 100 % (рис. 1.32). При этом в нитратных электролитах медь практически не растворяется. Использование смешанных растворов солей хлоридов и нитратов общей концентрацией 3 М или 2 М протекает с выходом по току выше 100 % или эффективной степенью окисления 0,5 (рис. 1.33). Максимальный выход по току наблюдается в растворах с соотношением хлорид-ионов и нитрат-ионов как 3:1, то есть соответствующей «царской водке». Наиболее вероятно, что в многостадийном процессе растворения преобладает химическая стадия.



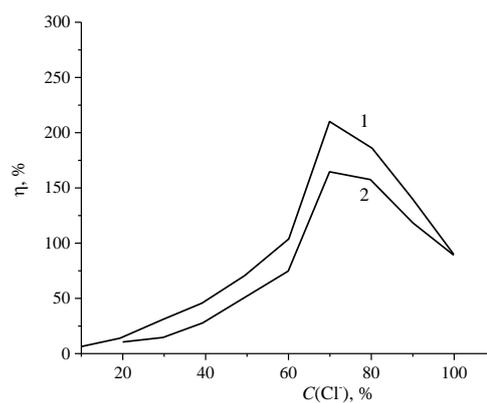
**Рисунок 1.30.** Зависимость выхода хрома по току от напряжения при нагреве в растворах сульфата аммония. Концентрации растворов (М): 1 – 1,7; 2 – 3,2; 3 – 0,5.



**Рисунок 1.31.** Зависимость выхода хрома по току от напряжения при нагреве в растворах хлорида аммония. Концентрации растворов (М): 1 – 5,2; 2 – 1,0



**Рисунок 1.32.** Зависимость выхода меди по току от напряжения нагрева в растворах 1,6 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1); 2,3 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2); 3,6 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3) .



**Рисунок 1.33.** Зависимость выхода меди по току от доли ионов хлора в хлорид-нитратном растворе с общей концентрацией 3М (1) или 2М (2). Напряжение 150 В.

## **1.2. Особенности диффузионного насыщения сталей и титановых сплавов азотом и углеродом при анодной ЭПО**

Возможность достижения высоких значений температур и большие скорости разогрева позволяют применять АЭПН для химико-термической обработки сталей [92]. Высокие скорости достижения заданной температуры при анодном процессе приводят к образованию более мелкого зерна аустенита, повышая тем самым диффузионную восприимчивость. Добавление в электролит дополнительных компонентов позволяет проводить насыщение поверхности атомами легких элементов, таких как азот, углерод и бор. К преимуществам АЭПН как метода ХТО можно отнести не только высокие скорости разогрева, но и минимальную подготовку поверхности перед обработкой. Другим достоинством является движение среды в ПГО, обеспечивающее отвод продуктов реакции и подвод новых компонентов диффузии в приповерхностной зоне оболочки. Этим же достигается постоянный состав насыщающей атмосферы, достигаемый за несколько секунд в ПГО. В то время как при печном нагреве для достижения поверхностной концентрации, обеспечивающей достаточный градиент, требуется несколько часов.

В литературе описано больше число составов электролитов, используемых при АЭПН. Условно все компоненты раствора можно разделить на электропроводящие добавки и компоненты-доноры легких элементов. Как уже было сказано выше, в качестве первых применяются соли аммония или растворы неорганических кислот [93-97]. Для анодной электролитно-плазменной цементации наибольшее распространение получили органические добавки: ацетон, глицерин и сахароза и некоторые другие соединения [98-106]. Анодное электролитно-плазменное азотирование и нитрозакалка обычно проводится в растворах с добавлением аммиака, нитрата аммония и азотной кислоты [76, 107-109]. Двухкомпонентное насыщение сталей и титана азотом и углеродом

одновременно наиболее части проводится в растворах с добавлением двух насыщающих компонентов: доноров азота и углерода. Но чаще всего при анодной нитроцементации используется карбамид [110].

### **1.2.1. Влияние режимов обработки и составов электролитов на структурные характеристики модифицированных слоев**

Рассмотрим особенности кинетики насыщения поверхностных слоев при разных видах АЭПН и получаемые структуры в поверхностном слое. Начнем рассмотрение с анодной электролитно-плазменной цементации. Структура поверхностного слоя и его фазовый состав определяются диаграммой состояния железа-углерод и термокинетической диаграммой превращения переохлажденного аустенита. То есть в нулевом приближении результат анодной цементации как ХТО не отличается от процесса науглероживания в печи. Однако, наличие анодных процессов и меньшее время обработки детали накладывает ряд особенностей.

В таблице 1.1 приведены марки сталей, условия анодной цементации и полученные результаты. Из приведенных данных следует, что, как и в случае классической цементации, процесс эффективно протекает при высоких температурах нагрева. Время насыщения варьируется от 3 до 26 минут, а получаемая толщина диффузионного слоя от 50 до 400 мкм.

Достаточно важным вопросом является определение поверхностной концентрации углерода. К основным методам, которыми определялась эта величина относятся металлографический анализ и метод ядерного обратного рассеяния протонов [111]. Металлографические оценки дают более низкие значения поверхностной концентрации углерода. Например, после насыщения стали 08кп в растворе с глицерином в тонком поверхностном слое не было обнаружено сетки третичного цементита и светлых участков феррита, поэтому считается, что обработка в данном растворе позволяет достичь углеродного потенциала 0,8% [58, 74].

Таблица 1.1 – Примеры анодного насыщения углеродом. Обозначения:  $U$  – напряжение,  $T$  – температура образца,  $\delta$  – толщина слоя повышенной твердости,  $t$  – время обработки,  $R_a$  – шероховатость (в скобках – исходная).

Состав электролита	$U, В$	$T, ^\circ C$	Материал образцов	$\delta, мм$	$t, мин$	$HV$	$R_a, мкм$	Группа
<b>Армко-железо и конструкционные углеродистые стали</b>								
15% хлорида аммония и 10% ацетона в воде		860	Армко-железо	0,22	26			Дураджи и др.
10% хлорида аммония + 10% ацетона в воде		900	Сталь 10	0,1	5	850		Дураджи и др.
5% хлорида аммония + 5% глицерина в воде	250	900	Сталь 0,2% С		5	630	0,22 (0,62)	Жиров и др.
10% ацетона и 15% хлорида аммония	220		Сталь 20	0,2	7	900		Рахимьянов и др.
12% глицерина с хлоридом аммония	240		Сталь 3	0,16	5	700		Алексеев и др.
1.5% соляной кислоты, 10% ацетона и 0.2% ПАВ	235		Сталь 38	0,1	4			Реснер и др.
Раствор глицерина в воде	220		106 steel	0,01	3			Andrei и др.
<b>Железографит</b>								
10% хлорида аммония и 12% глицерина в воде	235	950	ЖГр1Д2 Powder iron-graphite 1% С, 2% Cu;	0,4	20			Белихов и др.
<b>Нержавеющие стали</b>								
Раствор глицерина в воде	220		304 steel	0,05	3			Andrei и др.
Раствор глицерина в воде	220		403	0,4	3			Andrei и др.

После насыщения этой же стали в растворе с добавлением 4 % (масс.) ацетона на шлифе у поверхности обнаружено примерно 2 % площади, занятой третичным цементитом, поэтому для данного раствора оценка углеродного потенциала составила 0,9 %. Но применение метода ЯОР показало наличие на поверхности 9 % (ат.) углерода, что соответствует 2,1 % массового содержания этого элемента. Такое расхождение, наиболее вероятно, связано со средними значениями толщины слоя, подвергаемого анализу. Схожие с методом ЯОР значения дает и метод послойного спектрального анализа [119]. Еще одним фактором, существенно влияющим на углеродный потенциал, является выработка электролита. Было установлено, что из-за быстрого испарения ацетона из раствора концентрация углерода в поверхностном слое снижается в первые 6 – 8 минут обработки с 2,82 % и стабилизируется на значении 0,7 % [78, 119].

Зависимость квадрата толщины диффузионного слоя от времени обработки при других постоянных параметрах является линейной (рис. 1.34.) [75, 119, 120]. Такой вид зависимости позволяет предположить постоянный характер насыщающей атмосфера в оболочке и использовать известное решение диффузии для полубесконечного одномерного случая с постоянным источником углерода на поверхности [121, 58,75, 111, 112]:

$$\frac{C(x) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1.28)$$

где  $C(x)$  – концентрация углерода на глубине  $x$ ,  $C_0$  – начальная концентрация углерода в образце,  $C_s$  – поверхностная концентрация углерода (углеродный потенциал парогазовой оболочки),  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время,  $\operatorname{erf}(\eta)$  – функция ошибок Гаусса. Оценка коэффициента диффузии была выполнена для образцов, подвергнутых анодной цементации образцов из стали 08 кп в растворе на основе хлорида аммония и глицерина [58]. За толщину диффузионного слоя принималось значение, при котором концентрация углерода в образце спадала до 0,3 %. Оказалось, что при

температуре диффузионного насыщения в 950 °С коэффициент диффузии углерода в сталь равен  $2,4 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

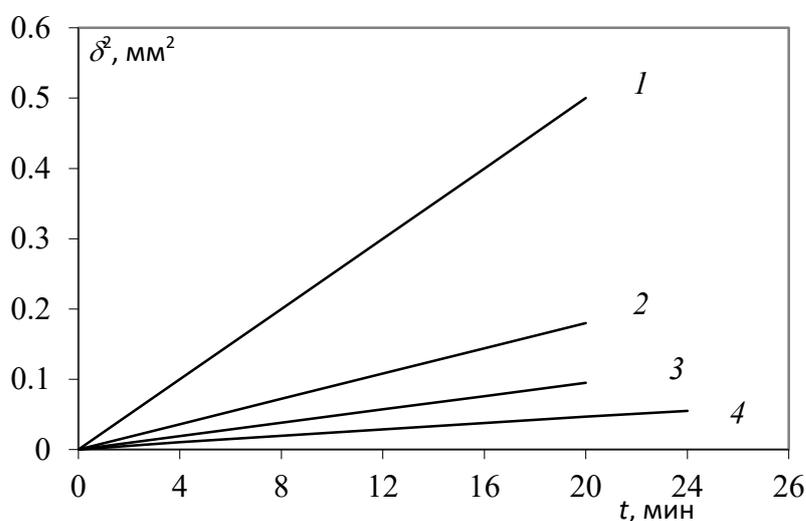
Возможен и другой способ определения коэффициента диффузии, определяемый по формуле

$$D = \frac{\pi S^2}{4 C_s t}, \quad (1.29)$$

где  $S$  – площадь, ограниченная осью абсцисс (глубина слоя, см), осью ординат (%) и кривой распределения углерода по глубине цементованного образца [119]. В этом случае при использовании в качестве углеродсодержащего компонента (УСК) ацетона были получены следующие значения коэффициента диффузии:  $1,53 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при 910 °С,  $1,12 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при 870 °С и  $0,75 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при 820 °С. Полученные значения по этому способу на порядок выше, чем предыдущие. Но, не смотря на разброс значений, по порядку величины данные совпадают с числами, полученными для насыщения углеродом в печах.

Азотирование малоуглеродистых сталей также приводит к образованию фаз, соответствующих диаграмме состояния железа-азот. В отличие от цементации анодное азотирование ведут при более низких значениях температуры. В литературе наиболее часто встречается диапазон от 550 до 850 °С, но наиболее часто азотирование происходит при 650 – 700 °С [107, 95, 122]. Толщина диффузионного слоя после анодного азотирования варьируется от 20 до 70 мкм при времени обработки 4 – 7 мин. При помощи рентгеноструктурного анализа, выполненного на дифрактометрах УРС-50И и ДРОН-3 в излучении  $\text{Co-K}\alpha$  в поверхностном диффузионном слое были обнаружены низшие нитриды железа  $\text{Fe}_4\text{N}$  все оксиды железа и остаточный аустенит [85]. Максимальное содержание остаточного аустенита наблюдается на глубине 10 – 20 мкм. С ростом температуры анодного азотирования до 700 °С образуются нитриды  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ .

Кинетические характеристики схожи с наблюдаемыми для цементации: увеличение времени нагрева приводит к линейному росту квадрата толщины нитридной зоны [78, 123]. Отклонения от прямолинейного характера зависимости приобретают при температуре 750 °С. Можно предположить, что при этой температуре происходит изменение концентрации компонентов в ПГО, что и приводит к снижению толщины диффузионного слоя. Замена аммиака в качестве азотсодержащего компонента на нитрат аммония приводит к снижению толщины нитридной зоны [123].



**Рисунок 1.34.** Зависимости квадрата толщины цементованного слоя от времени обработки. 1 – 950 °С, сталь с 0,15 % углерода; 2 – 950 °С, Жгр0,5Д2; 3 – 950 °С, сталь 08 кп; 4 – 860 °С, техническое железо.

Для процесса анодного азотирования отсутствуют какие-либо достоверные данные по коэффициенту диффузии азота в стали. Наиболее вероятные причины связаны с тем, что нет удовлетворительных данных по распределению азота в толщине слоя, а так же отсутствуют данные по концентрации азота на поверхности, то есть азотного потенциала. Были получены следующие оценки:  $8,72 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для насыщения при 750 °С и

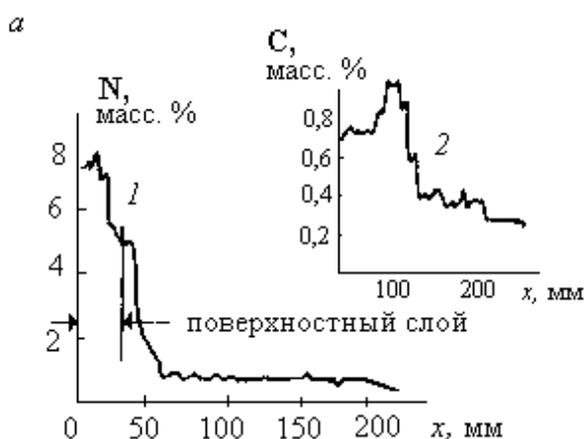
$7,31 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с при 650 °С [123]. Эти значения коэффициента диффузии азота в стали превышают справочные данные в 1,5-2 раза [124]. Были опубликованы и другие данные:  $2,0 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с при 750 °С,  $6,9 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [85]. Гипотеза об ускорении процесса азотирования при измельчении зерна аустенита при АЭПН не нашла своего дальнейшего подтверждения. Наиболее вероятно, что интенсификация может происходить за счет более быстрого достижения стационарных условий в ПГО и более высокой адсорбции активного азота на обрабатываемой поверхности.

Комбинация УСК и АСК в одном и том же электролите приводит к одновременной диффузии азота и углерода в поверхностный слой. В литературе для обозначения этого процесса наиболее часто используют термин нитроцементация, тогда как при классическом ХТО – цианирование или карбонитрация. Упрочненный поверхностный слой стали 40Х содержит следующие фазы при перечислении от поверхности вглубь образца: тонкий поверхностный слой оксидов железа. Далее сразу за ним образуется тонкая полоска карбонитридов, которая выявляется как нетравящаяся зона после обработки шлифа ниталем [125]. После нее – азотистый мартенсит с включениями цементита и остаточного аустенита. Перед материалом основы располагается мартенситно-трооститная структура [93, 78]. По данным элементного анализа было установлено, что совместное насыщение поверхности сталей азотом и углеродом при АЭПН нельзя рассматривать как сумму двух процессов. Так, при нитроцементации стали в течение 2 минут при 670 °С толщина зоны карбонитридов составляет 20 мкм. В ней доля азота достигает 7 %, а углерода – достигает лишь 0,7 % на поверхности. Далее концентрация углерода увеличивается до 1,0 % [126]. Наиболее вероятно, что при относительно низких температурах насыщения происходит вытеснение углерода из поверхностного слоя более интенсивно диффундирующим азотом. Рост температуры вызывает усиление диффузии углерода и

подавление диффузии азота. При температуре 820 °С поверхностная концентрация углерода превышает 1,0 %, а азота – не достигает 0,5 %.

Сравнение толщины нитроцементованного слоя образцов из ст 3, подвергнутых совместному насыщению азотом и углеродом при анодной и катодной обработке при одинаковых температурах обработки, позволило сделать вывод о более интенсивном насыщении легкими элементами поверхностного слоя при АЭПН [78].

Нитроцементации методом АЭПН подвергают средне- и малоуглеродистые стали, а также легированные стали [93, 78, 127, 128, 108].



**Рисунок 1.35.** Распределение азота (1) и углерода (2) в поверхностном слое малоуглеродистой стали (SAE 1020) после ее нитроцементации при температуре 670 °С в течении 2 мин.

В последнее время в литературе опубликован ряд статей, посвященных анодному электролитно-плазменному насыщению сталей бором, а также совместного насыщения с ним углеродом и азотом. Анодное ЭПН бором стали 45 осуществляли в растворе тетрабората натрия (3;) и гидроксида натрия (10%) в диапазоне температуре от 940 до 1200 °С в течении 5 – 12 минут [129]. В поверхностном слое обнаруживается слой с микротвердостью 450 HV, в котором не обнаружено хрупкой фазы FeB. При замене в

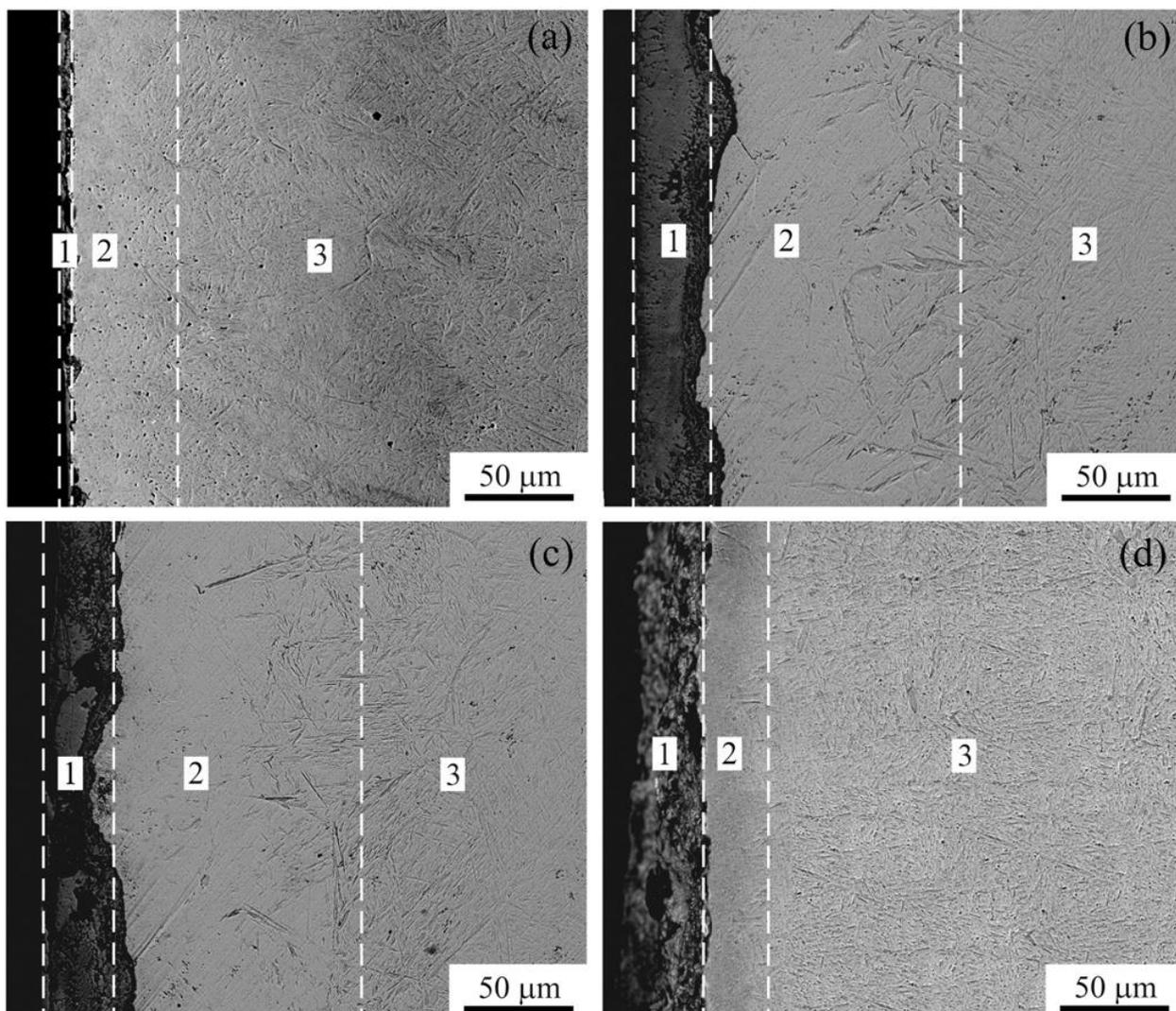
электролите гидроксида натрия на хлорид аммония удается получить более высокие значения микротвердости, достигающие 750 HV после насыщения при 950 °С в течение 10 минут [130]. Но и такие значения микротвердости не характерны для боридов железа. Еще одним вариантом электролитов для борирования является применение в качестве донора бора бората аммония или борной кислоты [131].

На основе данных металлографического анализа выполнена оценка коэффициента диффузии. Согласно полученным данным с ростом температуры насыщения от 850 до 1000 °С при времени насыщения 3 минуты коэффициент диффузии бора возрастает от  $8,4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с до  $18,8 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Увеличение времени насыщения до 5 минут приводит к снижению абсолютных значений в диапазоне от  $5,8 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с до  $9,8 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Полученные значения при температуре 1000 °С после 3 минут насыщения примерно в 2,5 раза ниже справочных данных. Одним из вариантов такого снижения может быть тормозящее влияние поверхностных оксидов железа.

По данным рентгеноструктурного анализа образцов ст 45, подвергнутых анодному борированию в растворе 5% борной кислоты и 10 % хлорида натрия, при всех температурах обработки на поверхности формируется оксидный слой, содержащий основные оксиды железа, оба бориды железа FeB и Fe<sub>2</sub>B, а также мартенсит и остаточный аустенит [132]. Структура поверхности образца на перпендикулярном шлифе после травления приведена на рисунке 1.36. Рост температуры насыщения закономерно приводит к росту толщины оксидного слоя. Толщина боридно-мартенситного слоя максимальна в диапазоне температур 850 – 900 °С, а при дальнейшем росте температуры обработки снижается. Как было ранее указано, причиной такого поведения может быть торможение процессов диффузии с ростом толщины оксидного слоя.

Положительные результаты были получены при объединении УСК и борсодержащих компонентов в электролите. Насыщение ст 20 при

температуре 850 °С проводили в растворе, содержащем 5 % борной кислоты, 8 % глицерина и 10% хлорида аммония [133].

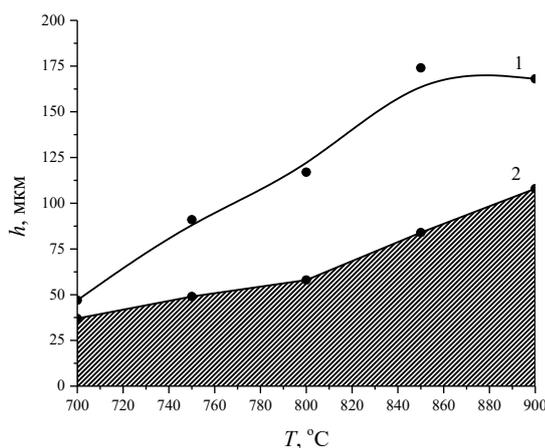


**Рисунок 1.36.** Микроструктура упрочненного слоя поперечного шлифа образцов стали 45 после их анодного борирования при 800 °С (а), 850 °С (б), 900 °С (в) и 950 °С (г). Обозначения структур: 1 – оксидный слой, 2 – боридно-мартенситный слой, 3 – структура материала основы.

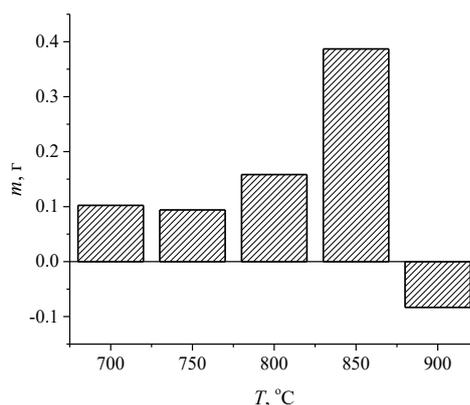
По данным рентгеноструктурного анализа в поверхностном слое образуются структуры, типичные для обработки при анодном нагреве: оксидный слой, борид железа FeB, мартенсит и остаточный аустенит. Наличие боридов железа подтверждает процесс диффузии бора в

поверхностный слой, а образование мартенсита и остаточного аустенита является признаком цементации. Рост температуры до 920 °С насыщения подавляет диффузию бора и углерода в поверхностный слой за счет образования более толстого оксидного слоя. По данным металлографического анализа толщина оксидного слоя при температуре бороцементации 800 °С составляет 20 мкм, а при температуре 920 °С уже 160 мкм. Если увеличить концентрацию хлорида аммония до 12 %, то наблюдается уменьшение толщины оксидного слоя и одновременный рост диффузионного слоя и слоя, обогащенного бором.

Было установлено, что интенсификации процессов диффузионного насыщения способствует рост плотности тока в системе с последующим уменьшением толщины оксидного слоя. Это достигается либо повышением концентрации хлорида аммония, либо уменьшением концентрации глицерина с 12 до 4 %. В качестве гипотезы о влиянии концентрации глицерина на толщину оксидного слоя авторы предполагают, что глицерин сам является оксидирующим компонентом, поэтому снижение его доли в растворе приводит к снижению толщины оксида.



**Рисунок 1.37.** Зависимость толщины диффузионного (1) и оксидного слоев (2) от температуры анодной боронитроцементации.



**Рисунок 1.38.** Зависимость изменения массы образцов от температуры анодной боронитроцементации.

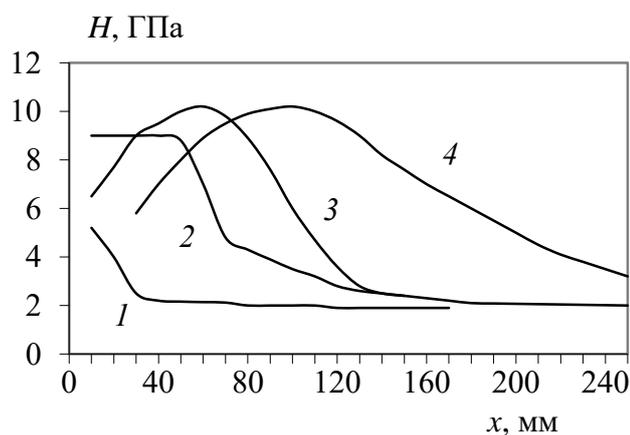
Еще одним из вариантов многокомпонентного насыщения на основе бора является процесс боронитроцементации. Сталь 20 обрабатывали в растворе 15 % хлорида аммония, 5 % борной кислоты и 15 % карбамида при температуре от 700 до 900 °С [134]. По данным металлографического анализа увеличение температуры насыщения приводит к росту толщины оксидного слоя за счет интенсификации процессов окисления, а толщина модифицированного слоя растет при росте температуры насыщения до 850 °С, а далее несколько снижается (рис.1.37). Поверхностная концентрация азота, определенная методом EDX-анализа, составила 0,65 % (масс.). Анализ на углерод и бор этим методом затруднен из-за наложения пиков излучений этих элементов, кроме того, сам метод имеет невысокую точность при определении легких элементов. Тем не менее, полученные с его помощью данные не противоречат другим результатам.

Была проведена обработка стали 20 в растворе с содержанием 15 % хлорида аммония, 15 % карбамида, 10 % борной кислоты и 10 % тиосульфата натрия [135]. Так как электролит имеет невысокую удельную электропроводность 146 мСм/см, то и максимально достигаемая температура анода составила всего 800 °С. Однако, этих условий обработки оказалось

достаточным для получения диффузионного слоя, содержащего на поверхности 0,8 % углерода и примерно равные концентрации азота, бора и серы 0,3 – 0,4 %.

### **1.2.2. Возможности повышения износостойкости стальных и титановых сплавов с помощью электролитно-плазменных процессов азотирования, цементации и нитроцементации**

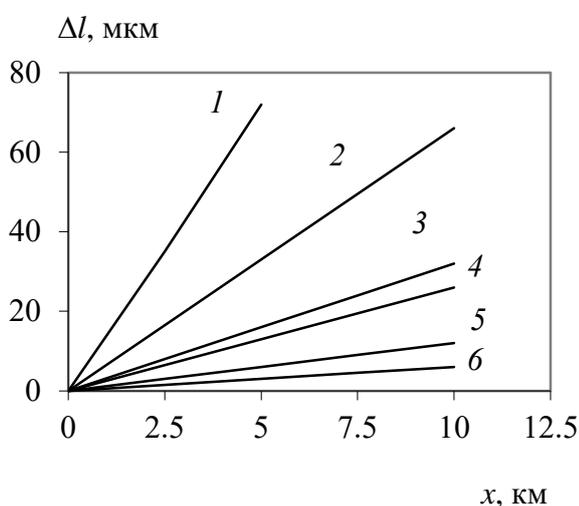
Результатом насыщения поверхности сталей легкими элементами является не только изменение их фазового состава, но и повышение комплекса механических свойств поверхности. На рисунке 1.39 приведено распределение микротвердости по толщине упрочненного слоя для образцов из технического железа, подвергнутых АЭПЦ в растворе на основе ацетона [78]. Увеличение температуры насыщения приводит к закономерному росту толщины упрочненного слоя. При этом максимальное значение микротвердости достигается при температуре насыщения 850 °С и в дальнейшем не увеличивается. Уменьшение микротвердости на краю после анодной цементации в диапазоне температур от 850 до 900 °С авторы связывают с образованием в тонком поверхностном слое остаточного аустенита. При охлаждении образцов из технического железа на воздухе максимальная микротвердость после АЭПЦ при температуре 900 °С оставляет 3,5 ГПа. Наиболее вероятно, что скорости охлаждения тонкого поверхностного слоя достаточно для протекания в нем мартенситного превращения. Схожие результаты были получены после АЭПЦ железуглеродистых сплавов в растворе на основе хлорида аммония и технического глицерина [58, 74]. После 5 минут обработки твердость поверхности железуглеродистых сплавов ЖГр0,5Д2 и ЖГр1Д2Мс3Кф0,5Б0,06 возрастает до 145 – 155 НВ при изначальной 41 – 44 НВ.



**Рисунок 1.39.** Распределение микротвердости по толщине упрочненного слоя в зависимости от температуры анодной цементации: 1 – 750 °C, 2 – 800 °C, 3 – 850 °C, 4 – 900 °C.

Насыщение поверхностного слоя железуграфитов увеличивает не только значения твердости, но и положительно сказывается на их износостойкости (рис. 1.40). Скольжение образцов осуществлялось по контртелу, выполненному из стали 45, закаленной до твердости 55 HRC при линейной скорости 11 м/с. В зону трения подавалось масло МС 20. Величина линейного износа определялась по методу искусственных баз. Согласно полученным результатам интенсивность износа на всем пути скольжения остается постоянной для всех вариантов железуграфитов, использованных при обработке. Анодная ЭПО в среднем снижает величину интенсивности изнашивания для первых двух материалов примерно в 2 раза. Для материала ЖГр1Д2Мс3Кф0,5Б0,06 интенсивность износа снижается с 0,9 до 0,7 мкм/км при нормальном давлении в 2 МПа и с 1,7 до 1,5 мкм/км с увеличением нагрузки до 4 МПа. Было установлено, что анодная цементация повышает сопротивление износу не только по сравнению с сырыми образцами, но и после из газовой цементации. Было сделано предположение, что повышение износостойкости железуграфитов подвергнутых АЭПН связано с получением более мелкодисперсной структуры зерен перлита с сохранением пластичности ферритной основы.

После АЭПН так же незначительно повышается предел прочности на сжатие [136]. Максимум прочности  $280\pm 40$  МПа достигается после 5 минут анодной цементации в растворе состава 10 % хлорида аммония и 4 % ацетона и напряжении нагрева 260 В. У контрольных необработанных образцов значение предела составило  $210\pm 20$  МПа. Дальнейшее увеличение времени насыщения до 7 минут при тех же значения остальных параметров обработки снижает предел прочности до  $250\pm 20$  МПа. Наиболее вероятной причиной снижения предела прочности называется усиление окисление материала по границам зерен.

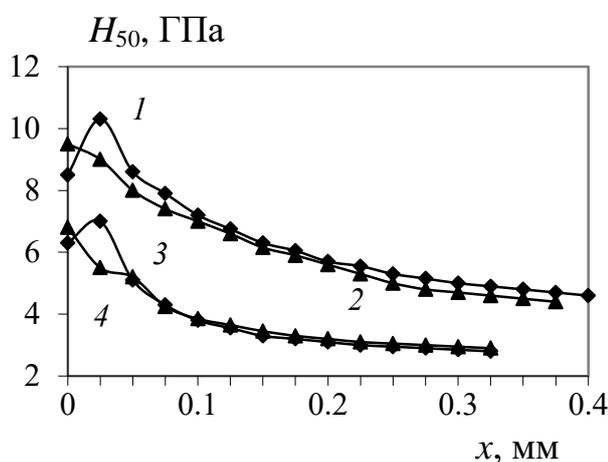


**Рисунок 1.40.** Зависимость величины линейного износа железуграфитовых образцов ЖГр0,5Д2 (1, 3), ЖГр1Д2 (2, 4), ЖГр1Д2Мс3Кф0,5Б0,06 (5, 6) от пути трения при удельной нагрузке 2 МПа. Контрольные образцы – 1, 3 и 5; образцы после АЭПЦ – 2, 4, 6.

Анодное электролитно-плазменное азотирование также приводит к повышению свойств поверхностного слоя образцов. На рисунке 1.41 приведены распределения микротвердости после анодного азотирования стали 40Х с последующей его закалкой в электролите [137]. Снижение микротвердости у образцов, обработанных в электролите с добавкой

аммиака, авторы связывают с образованием на поверхности  $\epsilon$ -фазы и остаточного аустенита, так как эта зависимость наблюдается при обоих вариантах температуры нагрева. В случае использования в качестве источника азота нитрата аммония значения микротвердости монотонно убывают от края образца. Это связывается с уменьшением образования доли мартенсита при понижении концентрации азота вглубь образца.

Влияние температуры анодного азотирования на микротвердость края образца приведено на рисунке 1.42. Интенсивный рост значений микротвердости наблюдается при повышении температуры анодного азотирования от 650 до 700 °С. Дальнейшее увеличение температуры насыщения не дает значимого роста поверхностной микротвердости. Рост микротвердости наблюдается при увеличении времени анодного азотирования от 1 до 5 минут и связан с ростом концентрации азота как в нитридной, так и в мартенситной зонах. Увеличение времени азотирования свыше 5 минут не увеличивает микротвердость поверхностного слоя.

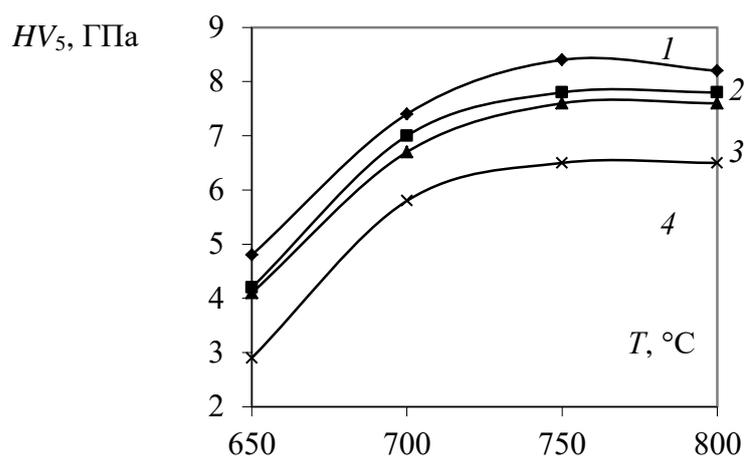


**Рисунок 1.41.** Распределение микротвердости по толщине модифицированного слоя стали 40X после анодного азотирования в течение 5 минут. Температура обработки: 1, 2 – 750 °С, 3,4 – 650 °С. Состав электролитов: 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака (1, 3); 11 % хлорида аммония и 11 % нитрата аммония (2, 4).

Для снижения хрупкости образцов из среднеуглеродистых сталей были предложены варианты обработки с подстуживанием анода перед закалкой [138, 139]. При снижении температуры образца до 650 – 600 °С перед закалкой позволяет получить значения микротвердости, как и при закалке от температуры насыщения. Еще одним вариантом обработки при анодном азотировании является трехступенчатый процесс, включающий в себя нагрев, охлаждение и последующий нагрев. Похожий вариант обработки использовался ФТИ АН БССР для совмещения нитроцементации с закалкой при индукционном нагреве [140]. Для анодного азотирования трехступенчатый процесс реализовывался следующим образом: первый этап азотирования составлял 2–5 минут при температуре образца 750 °С, далее анод охлаждался до температуры 500– 580 °С в течении 5–30 секунд в зависимости от размеров образца. На последнем этапе образец подвергался кратковременному разогреву путем скачкообразного повышения напряжения на 100–120 В от текущего значения в системе с выдержкой от 0,5 до 5 с перед отключением напряжения [141]. Обработке подвергались образцы из стали 45 в растворе 11 % хлорида аммония и 11 % нитрата аммония. Было установлено, что увеличение времени разогрева от 1,3 до 6,5 с приводит одновременно к повышению микротвердости поверхности от  $6,0 \pm 0,5$  ГПа до  $9,2 \pm 0,3$  ГПа и росту толщины упрочненного слоя с повышенной микротвердостью от 0,6 до 2,2 мм.

Далее рассмотрим влияние условий анодного азотирования на механические свойства образцов. Было установлено повышение предела прочности стали 45 после ее анодного азотирования в диапазоне температур от 650 до 750 °С в течение 5 минут [142]. В таблице 1.2 приведены данные о влиянии температуры анодного азотирования на характеристики стали 45 после обработки. Отметим, что авторы не приводят для сравнения данные по необработанным образцам. При анализе полученных результатов будем использовать опубликованные данные о механических свойствах стали 45

после закалки с отпуском [143]. Повышение температуры отпуска от 450 до 600 °С после закалки от 850 °С в воду для образцов диаметром 15 мм приводит к снижению предела прочности от 980 до 730 МПа. При этом относительное удлинение возрастает от 10 до 25 %. После анодного азотирования с последующей закалкой уменьшение температуры насыщения от 750 до 650 °С приводит к снижению предела прочности от 900 до 730 МПа, а относительное удлинение возрастает от 10 до 14 %. Таким образом, анодное азотирование, проводимое при более низких температурах позволяет достигать тех же значений предела прочности, что и традиционная закалка в воду с последующим отпуском. При этом все операции по обработке и закалке производятся за 5 минут в одной и той же установке.



**Рисунок 1.42.** Зависимость поверхностной твердости среднеуглеродистых сталей 40X (1, 2) и 45 (3, 4) от температуры анодного азотирования с последующей закалкой. Составы электролитов: 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака (1, 3); 11 % хлорида аммония и 11 % нитрата аммония (2, 4).

Замена раствора аммиака на нитрат аммония в качестве АСК не сказывается значительно на свойствах образца, за исключением относительного удлинения. Повышение температуры образца в растворе с

нитратом аммония приводит к снижению этого показателя почти в два раза, что может быть связано с большей окисляющей способностью раствора.

Авторы приводят значения толщины слоя, при этом, не указывая, какой слой они имеют в виду. Так как закалка после анодного азотирования производилась при температурах более низких, чем в случае заправки из печи, то мартенситное превращение происходит только в тонком поверхностном слое, а сердцевина материала имеет сорбитно-трооститную структуру. Поэтому за толщину слоя принимается не насыщенный азотом слой, а слой, с повышенными значениями микротвердости, толщина которого может быть в несколько раз больше диффузионного.

**Таблица 1.2** – Характеристики стали 45 после анодного электролитно-плазменного азотирования с последующей закалкой.

Температура нагрева, °С	Толщина слоя, мм	Поверхностная микротвердость, ГПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Пластичность слоя, %
Раствор 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака в воде					
650	0,4	5,0 – 6,0	730	14,0	85
700	0,8	8,0 – 9,0	820	11,0	83
750	1,0	8,0 – 9,0	900	10,0	75
Раствор 11 % хлорида и 11 % нитрата аммония в воде					
650	0,4	5,5 – 6,5	740	12,0	80
700	0,8	8,5 – 9,5	880	6,1	76
750	1,0	8,5 – 9,5	890	5,4	75

Было установлено положительное влияние анодного ЭПА на усталостную прочность. Применение газового азотирования стали 45

позволяет увеличить эту характеристику на 50% при длительном азотировании и на 36 % после 3 часов ХТО [144, 145]. Применение анодного азотирования при 800 °С стали 45 в течение 5 минут позволяет повысить предел выносливости (табл. 1.3.) [146]. Дополнительное влияние оказывает метод охлаждения. Закалка образцов в электролите позволяет получить более высокие значения предела выносливости, а охлаждение на воздухе повышает его не так сильно. Максимальные значения достигаются после анодного азотирования в растворе, содержащем 11 хлорида аммония и 11 % нитрата аммония, при температуре 750 °С.

Анодное азотирование валов из стали 35 в меньшей степени повышает усталостную прочность [147]. Обработке подвергались образцы длиной 68 мм и диаметром 7,5 мм в растворе с добавлением хлорида и нитрата аммония в равных долях. Температура закалки составляла 650 °С. Было установлено, что повышение времени азотирования с 3 до 9 минут при температуре 650 °С приводит к снижению коэффициента упрочнения с 1,94 до 1,66, а при температуре 750 °С коэффициент возрастает с 1,82 до 2,10.

Схожие результаты были получены при испытаниях образцов ст 40Х после анодного азотирования [148]. Было установлено, что повышение температуры закалки от 650 до 750 °С приводит к большему увеличению коэффициента упрочнения, чем повышение температуры насыщения в том же диапазоне. Наиболее вероятно, что такое влияние температуры закалки связано с формированием остаточных напряжений. Увеличение диаметра образца приводит к меньшим значениям усталостной прочности [149]. Для объяснения этого факта была предложена гипотеза о конкурирующем влиянии структурных и термопластических изменений, появляющихся в ходе насыщения и закалки. Так же снижает относительно максимально полученных значений коэффициент выносливости увеличение времени анодного азотирования при температуре 650 °С с одновременным

уменьшением микротвердости поверхности от 9,65 ГПа после 3 минут до 7,3 ГПа после 9 минут обработки [149].

**Таблица 1.3** – Влияние режимов анодного азотирования на предел выносливости образцов стали 45

Температура насыщения, °С	Среда охлаждения	Предел выносливости, МПа	Увеличение предела выносливости, %
Раствор 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака в воде			
650	Раствор	380	52
750	Воздух	340	36
750	Раствор	350	40
Раствор 11 % хлорида и 11 % нитрата аммония в воде			
650	Раствор	510	104
750	Воздух	320	28
750	Раствор	560	124

Известно, что применение разных способов приводит к повышению усталостной прочности у образцов с разными видами концентраторов напряжений. Было установлено, что анодное азотирование в электролите с равным содержанием хлорида и нитрата аммония образцов из ст 35 диаметром 10 мм с различными концентраторами напряжений также приводит к повышению значений усталостной прочности [147]. Во втором столбце таблицы приведены значения коэффициентов концентрации напряжений  $\alpha_\sigma$  [150, 151]. Номера концентраторов обозначают следующее:

1. V-образная круговая канавка с отношением  $d/D = 0,8$ ;  $\omega = 60^\circ$ ;  $R = 0,1$  мм;
2. U-образная круговая канавка с отношением  $d/D = 0,8$ ;  $R/d = 0,0625$ ;

3. сквозное поперечное отверстие с  $d/D = 0,3$ ;
4. канавка под призматическую шпонку с  $b \times t \times l = 4 \times 2,5 \times 20$  мм;
5. канавка под сегментную шпонку с  $b \times t = 3,5 \times 3,5$  мм; диаметр фрезы 13 мм.

Согласно полученным данным, максимальный коэффициент упрочнения достигается после насыщения при температуре 750 °С в течение 9 минут. Авторы связывают рост предела выносливости с увеличением толщины диффузионного слоя, обогащенного азотом.

**Таблица 1.4** – Влияние режимов анодного электролитно-плазменного азотирования на предел выносливости (МПа) образцов из ст 35 с разными концентраторами напряжений.

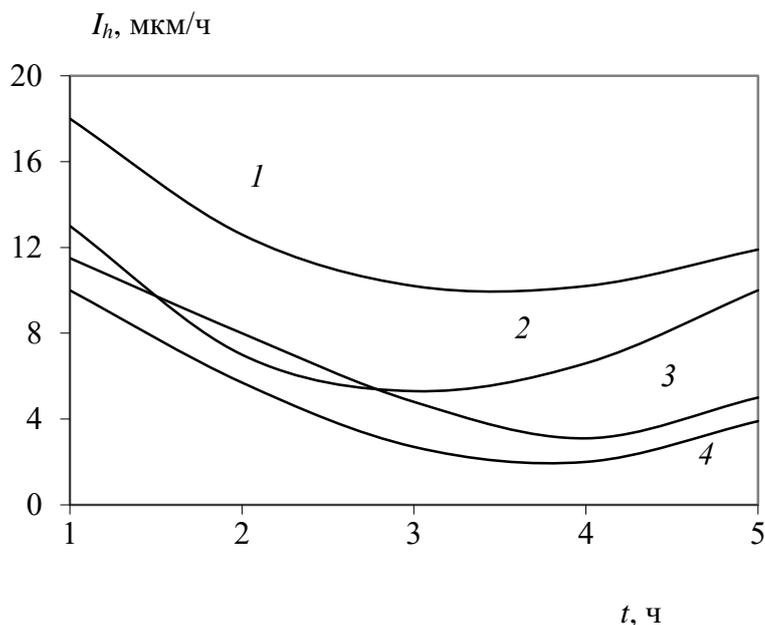
Номер концентратора	$\alpha_\sigma$	Нормализованные		Длительность азотирования, мин			Средний коэффициент упрочнения
				3	6	9	
Температура насыщения 650 °С							
1	4,6	112	236	248	226	2,11	
2	2,5	137	239	232	228	1,70	
4	2,2	200	259	248	244	1,25	
3	2,0	189	222	240	242	1,24	
5	2,0	230	244	256	258	1,10	
Температура насыщения 750 °С							
1	4,6	112	251	247	247	2,21	
2	2,5	137	276	245	259	1,90	
4	2,2	200	317	323	419	1,76	
3	2,0	189	335	300	330	1,70	
5	2,0	230	296	327	326	1,38	

Рассмотрим результаты влияния режимов АЭПА на изменение износостойкости образцов после насыщения. Образцы из стали 40X подвергались азотированию при температурах 650 или 750 °С в растворах с добавлением раствора аммиака или нитрата аммония в качестве АСК [152]. Сухое трение проводилось при нормальной нагрузке от 0,5 до 4 МПа с линейной скоростью 1,25 м/с, а в качестве контртела выступал диск из спеченного карбида титана с микротвердостью 29 ГПа.

Согласно полученным данным, коэффициент трения снижается с течением времени для всех обработанных образцов [153]. Из этого факта можно сделать вывод о том, что в зоне трибологического контакта возникают условия упругого контакта.

Было установлено, что на начальной стадии трения происходит приработка, связанная с формированием на поверхности образца рельефа дорожек трения и связанное с этим снижение скорости изнашивания. Далее наступает участок установившегося трения. По мере утонения упрочненного слоя и обнажения материала основы наблюдается рост скорости износа. Максимальные показатели износостойкости были получены при анодном азотировании при температуре 750 °С, при этом не выявлена зависимость скорости износа от времени насыщения. При этом глубина износа за все время испытаний не превышала 70 мкм, но было достигнуто состояние поверхности трения, при котором наблюдался рост интенсивности износа, то есть конец периода установившегося износа. Было высказано предположение, что повышение износостойкости связано с формированием в поверхностном слое твердого азотистого мартенсита, который предотвращает пластическую деформацию подповерхностных слоев, а также тонкий поверхностный слой нитридов железа, обогащенный остаточным аустенитом, обладающие хорошей пластичностью и, как следствие, хорошей прирабатываемостью. Удаление этих слоев с обнажением мартенситно-

ферритной зоны, не содержащей азота, приводит к росту интенсивности износа.



**Рисунок 1.43.** Зависимость интенсивности линейного износа от времени скольжения при нормальной нагрузке 3 МПа. Время азотирования 5 мин, температура (°C): 650 (1, 2) и 750 (3, 4). Растворы: 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака (2, 4); 11 % хлорида и 11 % нитрата аммония (1, 3).

Для оценки эффективности повышения антифрикционных свойств среднеуглеродистых сталей после анодного азотирования производили сравнение стали 40Х после АЭПА с образцами из стали ХВГ, подвергнутых закалке или дополнительному борированию (табл. 1.5). Было установлено, что анодное азотирование снижает линейный износ в 1,5 – 2 раза по сравнению со сталью ХВГ после классической ХТО. Наблюдается падение температуры в зоне трибологического контакта при незначительном увеличении установившегося коэффициента трения.

Были получены положительные результаты повышения сопротивления абразивному износу сталей после анодного азотирования в растворе 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака [107]. В качестве показателя

износостойкости при абразивном износе определяли отношение изменения массы необработанного образца к изменению массы образца после азотирования. Коэффициент относительной износостойкости у сталей 45, 40X и 20X13 после насыщения при температуре 750 °С с последующей закалкой варьируется от 1,7 до 1,9. Снижение температуры азотирования до 650 °С при обработке стали 20X13 приводит к уменьшению износостойкости до 1,1.

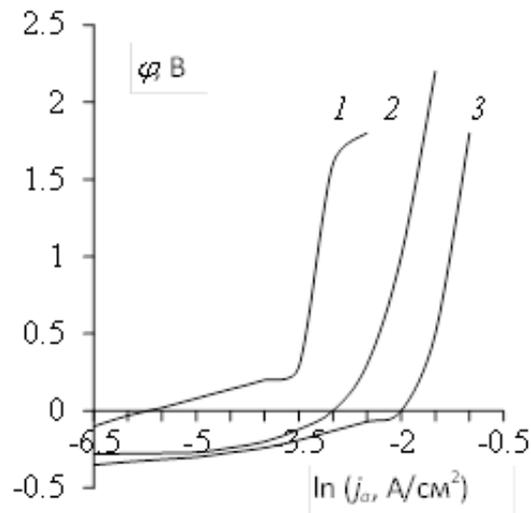
**Таблица 1.5** – Сравнение характеристик трения сталей 40X и ХВГ. Величина нагрузки 3 МПа, скорость скольжения 1,25 м/мин

Характеристики трения	Необработанная 40X	Нитрозакалка 40X	Борирование ХВГ	Закалка ХВГ
$\mu$	0,42	0,34	0,3	0,2
$I$ , мкм/км	270	18	40	32
$T$ , °С	120	70	140	100

### **1.2.3. Коррозионная стойкость стальных сплавов после их диффузионного насыщения азотом и углеродом**

Еще одним важным показателем свойств поверхности является ее коррозионная стойкость. В литературных данных наибольшее число работ по влиянию режимов обработки приведено для случая анодного азотирования, так как в большей степени именно фазы системы «железо-азот» приводит к снижению скорости коррозии [144]. Но в случае АЭПО на поверхности образца всегда формируется поверхностная оксидная пленка, схожая по свойствам с оксидными слоями, получаемыми в среде перегретого пара при 450 – 520 °С.

Исследование электрохимического поведения было проведено на образцах стали 40Х после анодного азотирования при температуре 750 °С в течение 5 минут в растворе с добавлением аммиака в качестве АСК [85]. По данным ЯОР на поверхности образцов формируется неоднородный по толщине оксидный слой, в состав которого входят оксиды железа  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  [111, 154]. Значения толщины оксидного слоя отличаются в зависимости от метода определения. Так по данным металлографического анализа толщины оксидов составляет 4 – 5 мкм, а по данным Оже спектроскопии – 2 – 3 мкм [85]. По данным ЯОР оксиды железа можно обнаружить до глубины 15 – 30 мкм. Следует отметить, что сплошной тонкий оксидный слой легко удаляется наждачной бумагой до осветления большей части поверхности. Но под ним располагаются темные пятна, которые исчезают при удалении большего внешнего слоя. Наиболее вероятно, что метод ЯОР как раз дает глубину проникновения этих оксидов в темных пятнах. Коррозионные испытания образцов проводились в среде 0,1 н. сульфата натрия методом фиксации потенциодинамических кривых со скоростью развертки потенциала 4 мВ/с. На рисунке 1.44 приведены анодные ветви поляризационных кривых этих образцов. Из представленных данных следует, что образующийся в ходе обработки слой оксидов железа снижает плотность тока коррозии не менее эффективно по сравнению с азотированным слоем. Значение потенциала коррозии у этого образца в 2 раза меньше, чем у контрольного, а ток коррозии снижается на 2 порядка. Удаление оксидного слоя приводит к незначительному движению потенциала коррозии в сторону контрольного образца, а ток коррозии снижается на порядок.

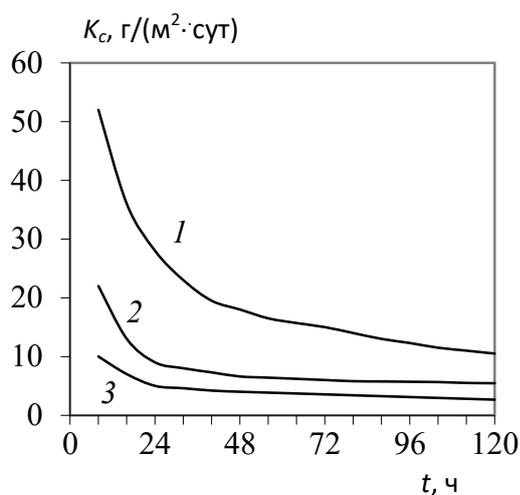


**Рисунок 1.44.** Анодные ветви поляризационных кривых стали 40X в растворе 0,1 н сульфата натрия. Образца после азотирования без удаления оксидного слоя (1), с удаленным механически слоем (2) и контрольные (3).

Проведение электрохимических испытаний образцов в других коррозионных средах показали большее различие в их поведении. Так при использовании в качестве коррозионной среды 1 н. сульфата натрия приводит к еще большему смещению потенциала коррозии у образцов после анодного азотирования с закалкой в сторону положительных значений, а анодный ток уменьшается на 2–3 порядка в широкой области изменения потенциала.

Так же проводились коррозионные испытания образцов стали 40X после анодного азотирования с измерением массовой убыли образцов при их выдержке в коррозионной среде. Проводилось два вида испытаний: 1) путем полного погружения образцов в 0,1 н. раствор сульфата натрия; 2) выдержка образцов над раствором 3 % хлорида натрия в эксикаторе для поддержания постоянной влажности газовой среды. Зависимость массовой коррозии показана на рисунке 1.45. Установившаяся скорость массовой коррозии образцов после анодного азотирования в 3 раза меньше, чем у контрольных необработанных образцов. Удаление оксидного слоя приводит к росту

скорости коррозии по сравнению с образцами, у которых слой не удалялся. После 120 часов испытаний было установлено, что у контрольных образцов площадь коррозионного поражения достигает 70 %, а после азотирования всего 20 %. У азотированных образцов, которые выдерживались над раствором 3 % хлорида натрия, не было зафиксировано потери массы. У контрольных образцов установившаяся скорость коррозии составила 0,197 г/(м<sup>2</sup>·сут).

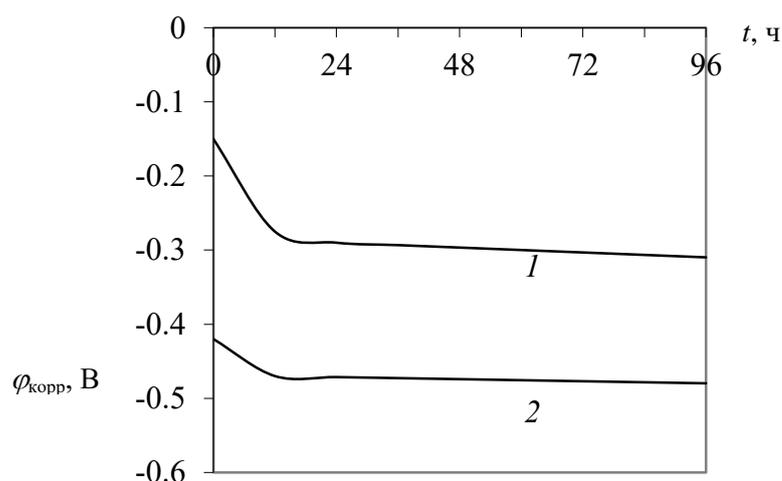


**Рисунок 1.45.** Зависимость скорости массовой коррозии стали 40 X после анодного азотирования с закалкой в растворе 0,1 н сульфата натрия при 20 °С: 1 – контрольный образец; 2 – образец после азотирования с удаленным оксидным слоем; 3 – образец после азотирования.

Схожие результаты были получены после электрохимических испытаний стали 45. Анодное азотирование проводилось с использованием раствора с добавлением 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака при температуре 750 °С в течение 5 минут [155]. В качестве коррозионных сред использовались растворы 0,1 н и 1 н. сульфата натрия, 1 % раствор серной кислоты, 0,1 н. раствор хлорида натрия и боратный буферный раствор с pH 8,4. Вместе с потенциодинамическими исследованиями проводили

потенциостатические испытания, в ходе которых фиксировался анодный ток растворения при наложении потенциала, превышающего потенциал разомкнутой цепи для данной системы. Для всех перечисленных сред у азотированных образцов плотность тока коррозии была ниже, чем у контрольных необработанных. Минимальная скорость растворения была установлена при испытаниях в боратном буфере, а максимальные – в растворах хлорида натрия и серной кислоты.

Также было установлен сдвиг потенциала разомкнутой цепи у стали 45 после ее азотирования в сторону более положительных значений (рис. 1.46.). При этом общий ход кривых как у обработанной так и у необработанной стали сохраняется.



**Рисунок 1.46.** Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени выдержки у стали 45 в растворе 0,1 н. сульфата натрия: 1 – азотированный образец, 2 – контрольный.

Было исследовано влияние режима охлаждения на коррозионные свойства стали 45 после анодного азотирования. Для этого часть образцов подвергали закалке от температуры насыщения, а часть – охлаждали на воздухе от этой же температуры [156]. По данным металлографического

анализа толщина оксидного слоя после закалки не превышает 5 мкм, а после охлаждения на воздухе достигает 20 мкм. Авторы работы также отмечают отличие в цвете слоя в зависимости от условий охлаждения. При проведении потенциодинамических испытаний было установлено, что охлаждение образцов на воздухе способствует большей защите от коррозии даже в сравнении с закалкой в раствор. Вероятным механизмом снижения скорости растворения у образцов после охлаждения на воздухе авторы называют дополнительное окисление поверхности с образованием более плотного слоя оксидов железа. Однако, после механического удаления оксидов до осветления поверхности лучшие коррозионные свойства начинают проявлять образцы после закалки в электролите.

### **1.3. Результаты обработки титановых сплавов**

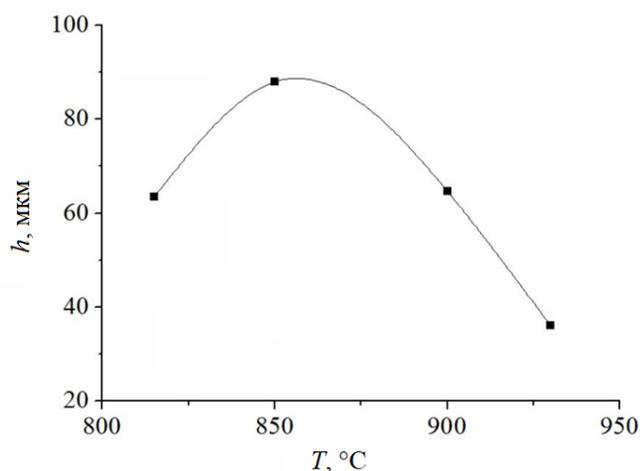
Титан и его сплавы так же возможно нагреть в диапазоне температур от 800 до 1100 °С с использованием анодного электролитно-плазменного нагрева. После анодной ЭПО сплава ВТ1-0 в растворе 5 % аммиака и 10 % хлорида аммония на поверхности был обнаружен оксидный слой, что говорит о схожих механизмах протекания электрохимических процессов на поверхности титановых сплавов и сталей [157]. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что на поверхности образуется однофазный оксид титана  $TiO_2$  – рутил, обладающий хорошими коррозионными свойствами [158]. Схожие результаты фазового анализа были получены после азотирования сплава ВТ22 [159]. Было установлено, что рост температуры насыщения приводит к увеличению интенсивности пиков рутила. Следовательно, окисление титана представляет собой преимущественно химический процесс, скорость которого контролируется температурой процесса.

При азотировании технически чистого титана по данным металлографии была установлена зависимость толщины диффузионного слоя

от температуры насыщения (рис. 1.47) [160]. Такая зависимость является следствием протекания процессов окисления и диффузионного насыщения. Оба этих процесса контролируются фактором температуры, но при увеличении температуры нагрева интенсивность окисления поверхности растет быстрее. Происходит торможение процессы адсорбции азота с последующим снижением его скорости диффузии в толщину материала основы. При этом наблюдается линейный рост толщины слоя от времени насыщения при азотировании сплава ВТ1-0 в тех же условиях.

Анодное азотирование низколегированных сплавов титана приводит к существенному увеличению микротвердости его поверхностного слоя [161]. Обработка титановых сплавов ПТ-7М и ОТ-4 в растворе 7,5 % аммиака и 10 % хлорида аммония при напряжении 220 В в течение 5 минут с последующим охлаждением в растворе приводит к повышению микротвердости на краю образца до 4,5 ГПа. Охлаждение на воздухе сплава ПТ-7М позволяет получить поверхностную микротвердость 3,7 ГПа, а у сплава ОТ-4 она достигает 3,3 ГПа. Максимум значений микротвердости после азотирования сплава ВТ-22 достигается в интервале температур 700 – 750 °С.

Увеличение напряжения обработки так же снижает шероховатость поверхностного слоя. Было установлено, что повышения напряжения, приводящее к росту температуры образца от 650 до 700 °С, приводит к уменьшению значений шероховатости  $R_a$  на 18 % от исходной [161]. При достижении температуры образца 800 °С шероховатость снижается в 4 раза за счет интенсификации процесса анодного растворения. Дальнейший рост напряжения и связанное с ним увеличение температуры анода приводит к росту толщины оксидного слоя, обладающего пористой структурой. За счет этого наблюдается рост значений шероховатости.



**Рисунок 1.47.** Зависимость толщины диффузионного слоя в сплаве ВТ1-0 после ЭПА от температуры насыщения в течение 5 мин.

Анодное азотирование снижает износ образцов титановых сплавов. Было установлено, что повышение температуры анодного азотирования сплава ВТ-22 от 750 до 850 °С приводит к снижению установившегося коэффициента трения от 0,25 до 0,15 [160]. Коэффициент трения у необработанного сплава равен 0,7, а массовый износ на пути трения составляет 37 мг. Трение производили с добавлением технического средства «ЛИТОЛ» в качестве смазочного материала. В качестве контртела выступал диск из стали 45, закаленной до 55-60 НRC. Массовый износ у обработанных образцов снижается от 1,77 до 0,88 мг соответственно.

Было установлено, что анодное азотирование сплава ВТ1-0 снижает скорость коррозии в растворе 6 % соляной кислоты с добавлением белково-витаминного концентрата (БВК) [162]. В случае непрерывных испытаний в течение 400 ч скорость коррозии образцов уменьшается на два порядка, а в случае циклических – в 8 раз по сравнению с необработанными. При этом не было обнаружено влияние способа охлаждения образцов.

Схожие результаты наблюдаются после анодного азотирования низколегированных сплавов титана [161]. В качестве коррозионной среды

использовался раствор следующего состава: 4,5 % серной кислоты, 5 % хлорида натрия, 0,2 % соляной кислоты, 0,94 % сульфата натрия [163]. Для всех сплавов ВТ1-0, ОТ-4, ПТЗВ и ПТ-7м было установлено снижение скорости коррозии на 2 порядка. В ходе испытаний было обнаружено выщелачивание некоторых элементов, легирующих сплавы. Так содержание марганца после испытаний контрольного образца в растворе составило 13,5 мг/л, а после испытаний азотированного образца – 0,25 мг/л.

Азотирование сплава ВТ-22 приводит к смещению потенциала коррозии в сторону более положительных значений при испытаниях в растворе Рингера: у необработанных образцов эта величина составляет –270 мВ, а после азотирования в диапазоне температур смещается до значения – 130мВ [159].

#### **1.4. Выводы по главе 1, цель и задачи исследований**

Анализ литературных источников показывает, что к настоящему моменту времени накоплен достаточно большой экспериментальный материал, описывающий использование анодного электролитно-плазменного процесса для обработки поверхности с целью повышения комплекса физико-химических свойств. Само явление электролитно-плазменного нагрева находится на стыке таких разделов, как теплофизика, электрохимия и материаловедение. Поэтому описание явления можно рассматривать в трех направлениях.

На данный момент наиболее полно сформулирована теплофизическая картина процесса. Предложены и реализованы экспериментальные методики для определения тепловых потоков из ПГО в анод, на разогрев раствора и испарение электролита. Установлены зависимости этих потоков от ряда факторов, например, приложенного к системе напряжения и скорости расхода электролита. Большое количество сведений накоплено для анодов

малого размера, когда глубина погружения сопоставима с диаметром образца. К слабо разработанным вопросам следует отнести нагрев длинномерных образцов, в том числе зависимость распределения температуры по длине от режимных параметров. Отсутствуют модели, позволяющие рассчитать температурное поле анода с учетом градиента температуры.

Вторым направлением является электрохимическая картина анодной ЭПО. По этой теме опубликовано очень малое число работ. Определены зависимости выхода по току от режимных параметров (напряжения в системе, средней объемной температуры раствора) и состава электролитов без учета процессов окисления поверхности анода. Так же выдвинуты предположения о кинетике окисления поверхности стальных образцов в растворах соляной кислоты с добавками ОЦС-1. Установлено, что разность масс между накопленным в растворе железом и изменением массы образца за это же время соответствует накоплению кислорода в поверхностном слое. При этом отсутствуют сведения о структуре и свойствах оксидного слоя. Не установлено влияние добавок УСК и АСК на процессы, притекающие на поверхности анода. Установленные закономерности растворения и окисления получены в разных условиях, что не позволяет установить общие количественные закономерности образования и растворения поверхностных слоев. К этому же разделу можно отнести и вопрос проводимости в ПГО. Существующие варианты описания зависимости тока от напряжения лишь качественно согласуются с экспериментальными на возрастающей ветви вольт-амперной характеристики. Существует лишь гипотеза об изменении характера проводимости ПГО в области напряжений, вызывающих резкое снижение температуры нагрева.

Третье направление очерчивает круг вопросов связанных со структурой и свойствами поверхностных слоев. В этой области накоплен самый большой объем экспериментального и теоретического материала. Но следует отметить

сильную фрагментацию накопленных данных. Если провести анализ цепочки «режимы обработки, фазы и структуры, получаемые свойства», то для анодной цементации, азотирования и двухкомпонентного насыщения сталей азотом и углеродом наиболее изученными являются вопросы, связанные с фазовым составом поверхности после насыщения легкими элементами. Кинетические закономерности насыщения углеродом получены для ряда сталей в разных электролитах и режимах, что делает невозможным обобщение полученных результатов. Процессы азотирования наиболее изучены на примере обработки сталей 45 и 40Х в растворах с добавлением 5 % аммиака или 10–11 % (масс.) нитрата аммония. При этом не приводится каких-либо данных о влиянии состава раствора на параметры слоя и его свойства. Показана возможность азотирования и улучшения свойств хромистых сталей 20Х13, 30Х13 и 40Х13. Для двухкомпонентного анодного насыщения азотом и углеродом изучены вопросы фазового состава ряда марок сталей. Так же неоднородны данные по механическим и коррозионным свойствам после анодного нагрева. Большинство работ посвящено изучению изменения свойств среднеуглеродистых сталей после азотирования. При этом нет исследований по электрохимическим свойствам сталей после анодной цементации и нитроцементации. Трибологические характеристики после цементации изучены для железуглеродистых сплавов с использованием в качестве УСК глицерина и ацетона.

Для титановых сплавов показаны положительное влияние анодной ЭПО с повышением микротвердости и повышения коррозионной стойкости в специфических условиях. При этом отсутствуют изменения об изменении фазового состава поверхностного слоя, влиянии режимов ЭПО на трибологические свойства.

Таким образом, на данный момент более широкому внедрению процесса анодного электролитно-плазменного нагрева как одного из методов скоростного упрочнения поверхности сталей и титановых сплавов

препятствует фрагментарная картина явления. Существует потребность в проведении ряда экспериментов для разных составов электролитов и марок сталей в схожих условиях для сравнения результатов и определения формальных зависимостей между режимами насыщения и получаемыми свойствами.

**Целью** данной работы является 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. Исследование физического механизма образования и существования электролизной плазмы в различных режимах, включающее закономерности теплообмена в трехфазной системе металлическая деталь – парогазовая оболочка – раствор электролита.
2. Анализ влияния процессов окисления и анодного растворения на диффузионное насыщение стальных и титановых сплавов азотом и углеродом.
3. Изучение структурных и фазовых особенностей среднеуглеродистых сталей, азотированных в различных водных растворах.
4. Исследование закономерностей анодной нитроцементации малоуглеродистых сталей в зависимости от режимов обработки и составов электролитов.
5. Изучение трибологических свойств стальных деталей после их азотирования, цементации и нитроцементации.
6. Исследование коррозионных свойств стальных деталей после их анодного насыщения азотом и углеродом.
7. Особенности анодного насыщения титановых сплавов азотом и углеродом.

## Глава 2. Методы и материалы

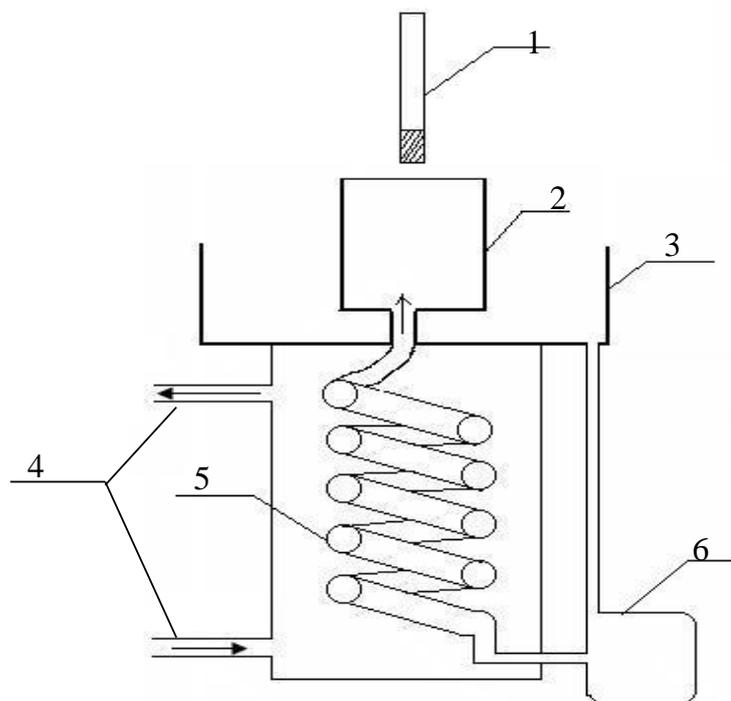
### 2.1. Оборудование и методика электролитно-плазменного нагрева образцов из стальных и титановых сплавов.

Наибольшее распространение в практике анодной электролитно-плазменной обработки деталей получили установки с вертикальной подачей электролита (рис. 2.1). В основе установки лежит цилиндрическая камера-электролизер с центральным отверстием для подачи охлажденного раствора. Охлажденный в теплообменнике рабочий раствор поступает в электролизёр, где в верхней части нагревается за счет отдачи тепла из оболочки. Далее жидкость переливается через край рабочей камеры и поступает в поддон и прокачивается насосом в теплообменник. В системе дополнительно установлены кран и расходомер для задания и контроля расхода раствора в системе. Через внешний контур теплообменника непрерывно прокачивается водопроводная вода.

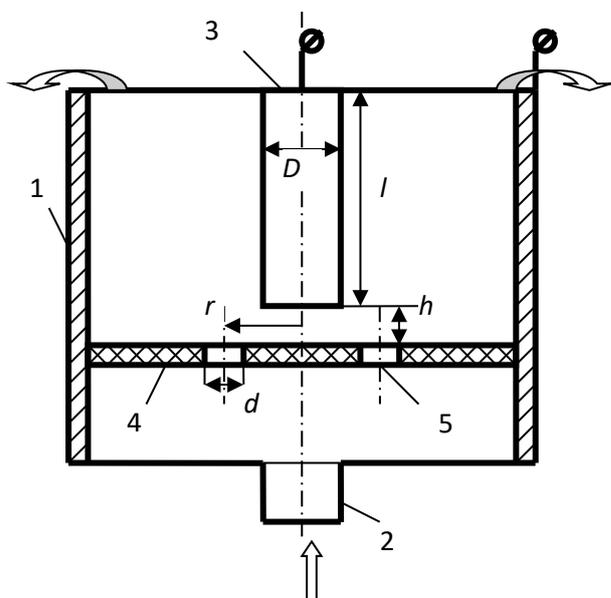
Для более равномерного движения раствора по всему объему электролизера к выходному отверстию крепится устройство, рассеивающее струю раствора. В качестве такого рассеивателя применялась мелкочаеистая сеточка в форме половины шара.

Использовались два варианта такой рабочей камеры. В первом случае диаметр электролизера составлял 210 мм, а сама рабочая камера была установлена без возможности быстрого съема с установки. Для исследования влияния диаметра рабочей камеры и величины межэлектродного зазора использовалась система с возможностью быстрой замены электролизера. В этом случае применялись цилиндрические электролизеры диаметром 70, 90 и 100 мм высотой 100 мм.

Влияние параметров затопленных струй на распределение температуры по длине образца изучалось с помощью устройства, обеспечивающего формирование 4 потоков с заданными характеристиками (рис. 2.2).



**Рисунок 2.1.** Основные конструкционные элементы установки: 1.– устройство крепления и подачи обрабатываемой детали; 2 – рабочая камера; 3 – поддон для сбора перегретого электролита; 4 – направление движения водопроводной воды в теплообменнике; 5 – змеевик для охлаждения перегретого электролита; 6 – насос



**Рисунок 2.2.** Устройство для формирования затопленный распределённых потоков: 1 – рабочая камера, 2 – патрубок подачи электролита, 3 – обрабатываемое изделие, 4 – перегородка, 5 – отверстия в перегородке,  $l$  – длина обрабатываемого изделия,  $h$  – расстояние от перегородки до торца изделия,  $D$  – диаметр обрабатываемого изделия.

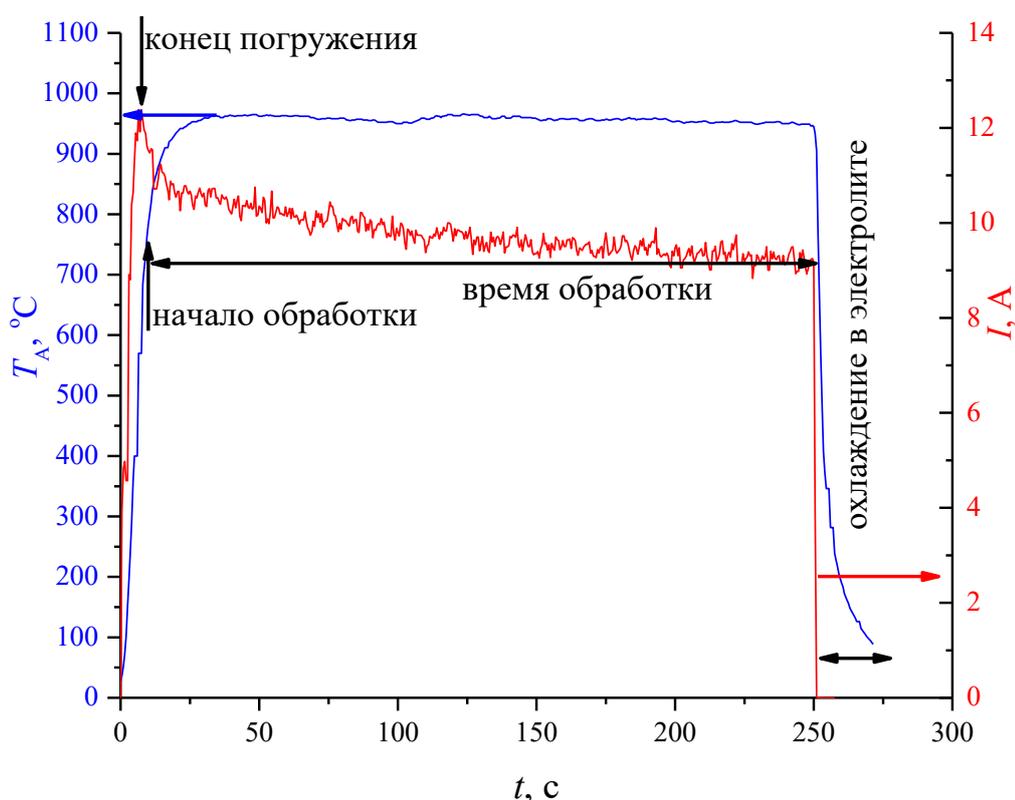
Анод закрепляется держателем, который обеспечивает погружение в раствор цилиндрических деталей длиной до 100 мм. Ограничения на размеры детали связаны не только с общей высотой электролизера, но используемым источником питания с максимальным током 40 А.

Напряжение подавалось на держатель, который крепился к тефлоновому основанию для изоляции системы вертикальной подачи анода. Напряжение на катод подавалось через кронштейн, который крепился с наружной части катода и поддона для предотвращения электрохимических и химических процессов в месте крепления.

Сила тока и напряжение в системе регистрировалось с использованием мультиметров ИЕК серии МУ61 и МУ64. В ряде случаев для записи хроноамперограмм использовался мультиметр APPA 109N с минимальной дискретизацией по времени 0,5 с. Температура измерялась с использованием хромель-алюмелевой термопары МУ-К2. Для определения температуры в образцах было сделано глухое отверстие так, чтобы толщина стенки нижнего торца не превышала 3 мм. Расход жидкости устанавливался и контролировался с использованием жидкостного расходомера РМ 0,3-ЖУЗ. Точность контроля электролита составляла 0,5 цены деления или 0,03 л/мин.

Для исследования совокупности процессов окисления-растворения использовалась малоуглеродистая сталь 20, так как при нагреве и последующем охлаждении в электролите в ней не происходят фазовые превращения мартенситного типа из-за недостаточного содержания углерода. В качестве электролита использовался водный раствор 2 М хлорида аммония. Типичные временные зависимости температуры и тока в системе на разных этапах обработки приведены на рисунке 2.3. В начальный момент времени контакт между образцом и поверхностью электролита отсутствовал. На систему подавалось напряжение 200 В, после чего образец с постоянной скоростью 1 мм/с погружался в электролизер. В момент контакта анода и электролита возникает парогазовая оболочка, а у края образца наблюдается

красное свечение. Такая технологическая схема упрощает формирование парогазовой оболочки за счет малого пятна контакта в начальный момент времени. Максимальное значение тока в системе соответствует моменту полного погружения образца в раствор, при этом температура образца не сразу достигает стационарного значения обработки. По мере погружения детали в электролит наблюдается рост тока в системе и разогрев образца. Полностью деталь разогревается до нужной температуры через несколько секунд после ее погружения. Это время зависит не только от геометрических характеристик самой детали, но и от требуемой температуры насыщения. Снижение тока в системе свидетельствует о расширении парогазовой оболочки по мере разогрева образца.



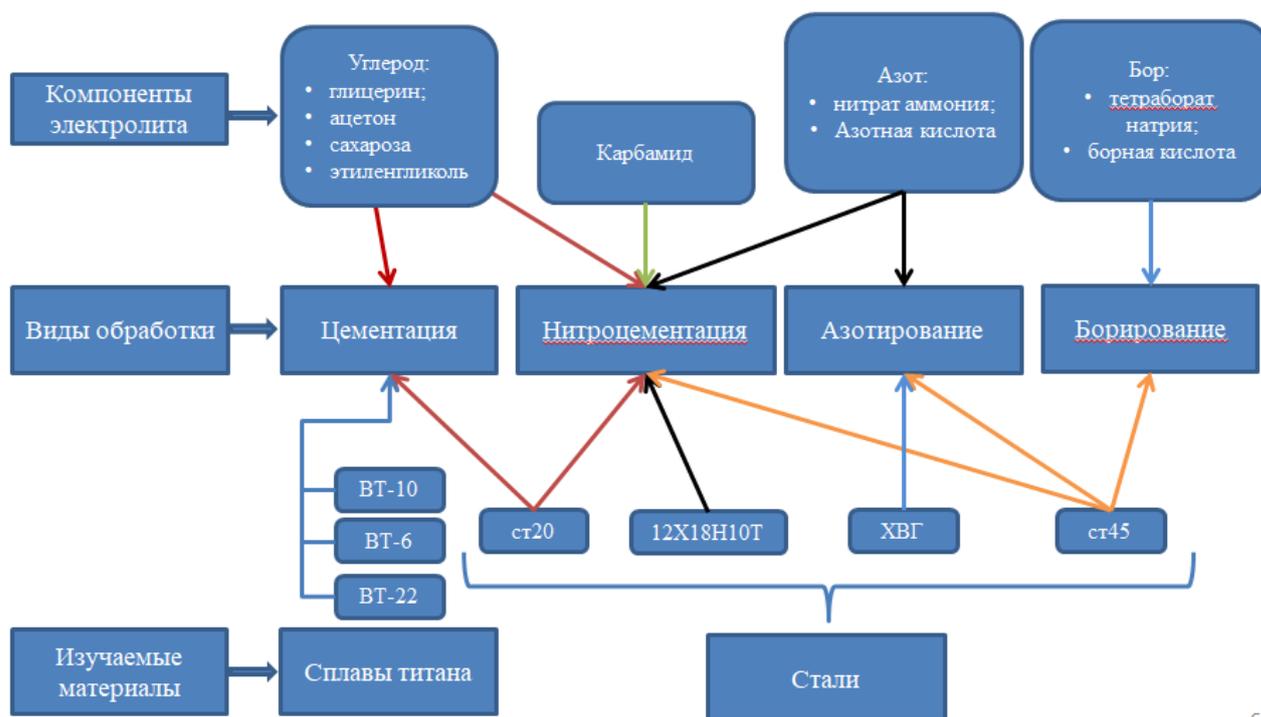
**Рисунок 2.3.** Зависимость температуры и силы тока от времени процесса анодного ЭПН в растворе 2 М хлорида аммония при постоянном напряжении.

Электролитно-плазменному нагреву подвергались следующие марки сталей и титановых сплавов. Кинетические закономерностей насыщения поверхности углеродом изучались на малоуглеродистых сталях 10 и 20. Среднеуглеродистые стали 45 и 40Х, а также инструментальная сталь ХВГ использовались для изучения влияния анодных процессов азотирования и нитроцементации на свойства поверхности. Кроме того, анодной нитроцементации была подвергнута аустенитная сталь 12Х18Н10Т, которая применяется в текстильной промышленности для изготовления нитеводителей и нитепетлителей, а также в медицине.

Титановые сплавы были представлены марками ВТ1-0, ВТ20 и ВТ6. Первый сплав относится к  $\alpha$ -сплавам, второй – к псевдо- $\alpha$ -сплавам. Сплав ВТ6 относится к группе  $(\alpha+\beta)$ -сплавов. Выбор сплавов титана был обусловлен следующими соображениями. Сплав ВТ1-0, являющийся технически чистым титаном, был выбран как представитель группы  $\alpha$ -сплавов с минимальной концентрацией легирующих компонентов. Как и в случае использования малоуглеродистых сталей, обработка технически чистого титана позволяет определить влияние режимов и составов электролита на изменение свойств поверхностного слоя. Сплав ВТ20 использовался для изучения влияния режимов анодной обработки на свойства легированных сплавов титана. Сплав ВТ6 имеет возможность мартенситного превращения при его быстром охлаждении. Титановые сплавы, относящиеся к  $\beta$ -сплавам не нашли широкого применения. Кроме того, используемые условия обработки насыщают поверхность  $\alpha$ -стабилизирующими элементами.

Как отмечалось в главе 1, при анодном варианте наиболее изучены цементация, азотирование, борирование и нитроцементация. Каждому из этих процессов насыщения соответствует группа соединений, являющаяся донором легкого элемента. Взаимосвязь между режимами обработки и используемыми материалами представлена на рисунке 2.4. Электролит для

анодной ЭПО должен содержать как минимум два компонента для проведения диффузионного насыщения. Выбор солей аммония в качестве электропроводящего компонента обусловлен следующими факторами: 1) растворимость в воде в широких пределах вплоть до концентрации 6 М; 2) легко термически разлагается, поэтому не образуют на аноде солевой плохо проводящей пленки; 3) обеспечивают нужную удельную электропроводность раствора. В качестве УСК использовались ацетон, глицерин, сахароза и этиленгликоль. Наибольшее применение нашли растворы с содержанием этих компонентов в количестве 10 % (масс.). Источником азота являются растворы на основе аммиака, азотной кислоты или нитрата аммония. Для двухкомпонентного насыщения сталей и титановых сплавов могут использоваться электролиты с отдельными донорами азота и углерода, либо растворы карбамида или ацетонитрила.



**Рисунок 2.4.** Связь между используемыми компонентами электролита, сталями и видами анодной ЭПО.

Контроль состава электролита осуществлялся по двум параметрам: по удельной электропроводности и плотности. Для этого были приготовлены стандарты всех электролитов объемом по 100 мл с фиксацией электропроводности и плотности для каждого раствора при 20-22 °С.

## **2.2. Методы и аппаратура исследования морфологии, структуры и фазового состава поверхностного слоя.**

Для исследования изменения фазового состава поверхностного слоя и определения распределения микротвердости приготавливался поперечный металлографический шлиф согласно стандартным методикам [164, 165]. Микроструктура поверхностного слоя углеродистых сталей для выявления микроструктуры подвергалась травлению раствором Курпатова (4 % раствор азотной кислоты в этаноле) [166]. Для выявления микроструктуры сплавов титана применяли 5 % раствор плавиковой кислоты в глицерине в качестве травителя. Для травления поверхности шлифа из аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т использовали раствор концентрированных соляной и азотной кислот в отношении 1:3, который предварительно выдерживали перед использованием в течение 24 часов. После травления образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались.

Изменения микроструктуры поверхностного слоя проводили с использованием оптических металлографических микроскопов Микромед МЕТ (Микромед, Россия-Китай) и МЕТАМ РВ-21 (ОАО «Ломо», Россия). Оценка линейных размеров составляющих структур на шлифе выполнялась с использованием программного обеспечения к микроскопу TourView. Абсолютная инструментальная погрешность измерения размеров при увеличении  $\times 500$  не превышала  $\pm 1$  мкм.

Величина микротвердости измерялась с помощью микротвердомеров ПМТ-3М (ОАО «Ломо», Россия) и полуавтоматического Falcon 503

(Innovatest, Нидерланды) с возможностью автоматического расчета твердости по отпечатку. Использовалась нагрузка 50 г.

Дифрактограммы поверхностного слоя образцов были получены на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием медного излучения Cu-K $\alpha$  длиной волны  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$  с шагом сканирования  $0,02^\circ$ . Так же использовался дифрактометр ДРОН-УМ1 (Россия) с кобальтовым излучением Co-K $\alpha$  длиной волны  $\lambda=1,79026 \text{ \AA}$ . Здесь шаг сканирования составлял  $0,05^\circ$  с времени набора импульсов 4 с. В этом случае фокусировка дифрактометра была по методу Зеemannу-Болину [167]. В качестве кристалла монохроматора использовался пиролитический графит. Сила тока в трубке составляла 20мкА при напряжении 30 кВ. Величина размера зерна кристаллита определялась по формуле Шеррера [168, 169]:

$$\beta = \frac{0,94\lambda}{\tau \cos\Theta} \quad (2.1)$$

где  $\beta$  – средняя ширина пика (в радианах),  $\lambda$  – длина волны излучения (в нанометрах),  $\tau$  – размер зерна кристаллита,  $\Theta$  – положение пика на дифрактограмме (в радианах).

Распределение углерода в стали определялось с использованием линейного метода Розиваля, в основе которого лежит принцип Кавальери. Использование этого метода позволяет по соотношению площадей фаз, входящих в состав сплава, определить соотношение их объемов [170]. Определение распределения углерода по толщине диффузионного слоя было основано на построении дуг окружности, равноудаленных друг от друга и концентрических с краем шлифа образца. Если предположить, что структура шлифа является равновесной, и содержание углерода в феррите соответствует 0,02 % (масс.), а в перлите – 0,8 % (масс.), тогда содержание углерода вдоль каждой линии определяется формулой:

$$C = \frac{0,02l_\phi + 0,8l_n}{l_\phi + l_n}, \quad (2.2)$$

где  $l_{\text{ф}}$  – суммарная длина участков феррита на кривой, распложенной на заданном расстоянии от края шлифа, а  $l_{\text{п}}$  – суммарная длина участков перлита на этой же кривой.

Анализ содержания других элементов выполнялся методом EDX на электронном микроскопе Quanta 3D 200i (FEI Company, Нидерланды) с кремниевым дрейфовым детектором Apollo X (Amptek Inc., США) в центре коллективного пользования «НаноЯр».

Так же для определения распределения элементов использовался метод обратного ядерного рассеяния протонов, выполненный на базе НИИЯФ МГУ [12]. В основе метода лежит явление рассеяния заряженных частиц полем ядерных сил. В основе установки лежит циклотрон, диаметр магнита которого составляет 120 см. В нем протоны ускоряются до максимальной энергии 7,8МэВ при дисперсии энергии пучка не более 60 кэВ. Ток пучка при этом не превышает 50 нА. В системе поддерживался вакуум на уровне  $10^{-5}$  мм. рт. ст. Установка угла падения осуществляется поворотом диска, на котором установлен образец-мишень, с использованием шагового двигателя. Полный оборот диска составляет 2880 шагов. Детектор также имеет возможность перемещаться на угол от 0 до  $90^\circ$  относительно направления на пучок протонов. Детектор регистрирует спектр вылетающих частиц и формирует на выходе однополярный импульс с амплитудой, пропорциональной энергии частицы, упавшей на него. Данные поступают на автономный накопитель спектрометрической информации и сохраняются в конце сеанса работы на подключенном к системе ПК. Анализ полученного спектра осуществляется с использованием программного обеспечения NBS, разработанного на кафедре ТОМПВЭ МАИ. Программный комплекс позволяет найти концентрационные профили элементов в модифицированном слое для получения совпадения теоретического спектра с экспериментально полученными данными.

Измерения параметров шероховатости поверхности образцов выполнялись с использованием профилометра TR200 (Time Group Inc., Китай). Аппаратная точность прибора составляла  $\pm 0,01$  мкм

### 2.3. Методы и аппаратура исследования трибологических свойств

Влияние режимов анодной ЭПО на изменение характеристик трения изучалось на машине трения УМТ-01 и ее модификации или на специальной установке, созданной на базе лаборатории. В оригинальном варианте машина УМТ-01 использует схему трения «палец по диску» (рис. 2.5). На подставке закрепляются симметрично 3 образца на одинаковом расстоянии от центра и углом между ними в 120 градусов. Контртелом служит диск из стали 45 закаленный до твердости 55-60 HRC или диск из титанового сплава BT20, обработанный с использованием анодной ЭПО при напряжении 250 В в растворе на основе хлорида аммония и глицерина по 10 % (масс.). На контртеле имеется вырез, через который передается на тензодатчик момент вращения, создаваемый силой трения. Сигнал с тензодатчика поступал на АЦП, подключенный к ПК и регистрируемый специальным ПО ZetLab. Зависимость выходного сигнала от прилагаемой силы на изгиб задается калибровочной формулой:

$$y = bF, \quad (2.3.)$$

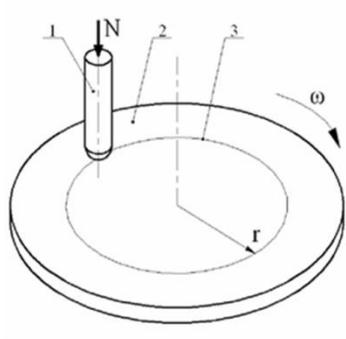
где  $y$  – значение сигнала тензодатчика в мВ,  $F$  – прикладываемая сила изгиба в Н,  $b=1,44 \cdot 10^{-3}$  мВ/Н – коэффициент преобразования АЦП. Коэффициент трения рассчитывался по формуле:

$$\alpha = \frac{F \cdot R}{N \cdot r}, \quad (2.4)$$

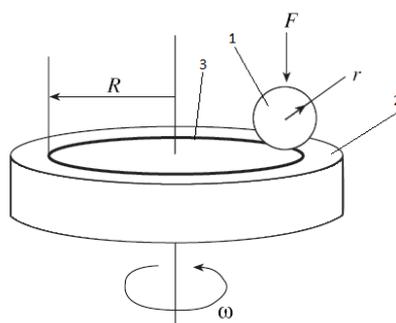
где  $F$  – величина силы изгиба тензодатчика;  $N$  – сила нормального давления;  $R$  – радиус подвижного столика;  $r$  – средний радиус окружности пути образцов.

За радиус дорожки трения выбиралось расстояние от центра контртела до середины образца. Величина силы нормального давления варьировалась в пределах от 210 до 312 Н, линейная скорость – в диапазоне от 0,27 до 0,73 м/с. Путь трения образцов в этом варианте испытаний составлял 500 м. в качестве смазочного материала использовалось техническое средство «ЛИТОЛ».

В модифицированном варианте машины трения контртело в виде диска из стали 45 было заменено на шарик от шарикоподшипника из стали ШХ15 диаметром 9,5 мм (рис.2.6). Контртело крепилось к системе тензодатчика эксцентрично, чтобы обеспечить дорожку трения, удаленную от центра образца на 4 мм. В данном варианте испытаний использовалось как сухое трение, так и трение со смазкой. Величина нормальной нагрузки составляла 51 Н, а линейная скорость скольжения – 0,214 м/с. Путь трения составлял 100 м.



**Рисунок 2.5.** Схема трения «палец по диску» для варианта машины трения УМТ-01. Используемые обозначения: 1 – образец-палец, 2 – диск, 3 – дорожка трения на контртеле,  $N$  – величина нормальной нагрузки,  $\omega$  – угловая скорость,  $r$  – средний радиус окружности пути образцов.



**Рисунок 2.6.** Схема трения «шарик по диску»: 1 – шарик, 2 – диск, 3 – путь образца,  $F$  – величина нормальной нагрузки,  $\omega$  – угловая скорость,  $R$  – радиус окружности пути образцов.

Третий вариант трибологических испытаний был реализован на машине трения, созданной на базе лаборатории «Электролитно-плазменных технологий обработки материалов» КГУ. Установка позволяла исследовать распределение характеристик трения по боковой поверхности цилиндрических образцов, что актуально для электролитно-плазменных процессов насыщения. В этом случае трибологический контакт производится на боковой поверхности на расстоянии 2 мм от нижнего края образца. Ширина контакта с контртелом составляла 2 мм. Контртело было выполнено из стали ШХ15 с последующей закалкой до твердости 60 HRC. В этой машине трения используется тензодатчик от УМТ-01.

Массовая убыль определялась по изменению массы образцов до и после трения. Образцы перед измерением массы промывались в ультразвуковой ванне в ацетоне в течении 5 минут и высушивались до стабилизации массы. Измерение масс выполнялось с использованием лабораторных весов Citizen CY 224C с точностью до 0,1 мг. Интенсивность массового износа определялась по формуле

$$k = \frac{\Delta m}{N \cdot l}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta m$  – убыль массы образцов за время трения,  $N$  – сила нормального давления,  $l$  – длина пути трения.

Для оценки типа контакта при трении использовалась следующая методика. Целью расчета является количественная оценка относительного внедрения неровностей, позволяющая различить характер контакта и механизм изнашивания. Для описания относительного внедрения поверхностей используется кривая опорной поверхности, которая представляет собой отношение площади фактического контакта образца и контртела к контурной площади. Опорная кривая одного шероховатого тела имеет смысл функции распределения материала или выступов на поверхности по их высоте [171]:

$$\eta = l_m \left( \frac{z}{R_p} \right)^v = b \left( \frac{z}{R_{\max}} \right)^v = b \varepsilon^v = \frac{A}{A_c} = \frac{P_c}{P}, \quad (2.6)$$

где  $z$  – уровень сечения профиля, отсчитываемый от линии выступов;  $R_{\max}$  – максимальная высота неровностей;  $\varepsilon = z/R_{\max}$  – относительная высота профиля;  $A$  – фактическая площадь контакта;  $A_c$  – контурная площадь контакта,  $P$  – среднее фактическое давление на фрикционном контакте;  $P_c$  – контурное давление.

Параметры опорной кривой  $v$  и  $b$  определяются экспериментально по результатам измерений параметров профиля шероховатого тела:

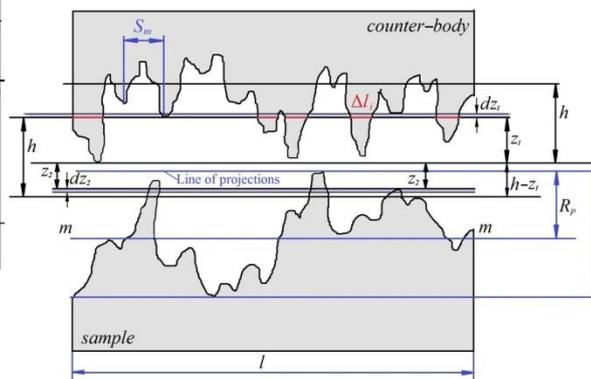
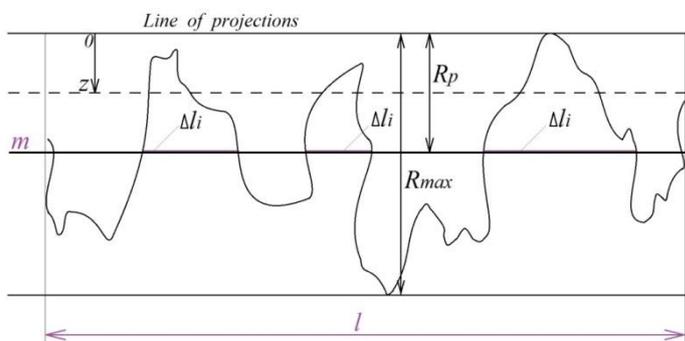
$$v = 2t_m \left( \frac{R_p}{R_a} \right) - 1, \quad (2.7)$$

$$b = t_m \left( \frac{R_{\max}}{R_p} \right)^v, \quad (2.8)$$

где  $R_a$  – среднее арифметическое отклонение профиля;  $R_p$  – высота сглаживания или расстояние от линии выступов до средней линии в пределах базовой длины (рис. 2.7) [172],  $l_m$  – относительная опорная длина профиля на уровне средней линии:

$$l_m = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta l_i}{l}, \quad (2.9)$$

где  $l$  – базовая длина,  $\Delta l_i$  – длины отрезков, отсекаемых средней линией в профиле. Параметр  $t_m$  определяется прямыми измерениями профилометром на дорожках трения не только исследуемого образца, но и контртела. Указанные величины описывают поверхность одного шероховатого тела и могут быть пригодны для описания контакта этого тела с идеализированной гладкой поверхностью в данный момент времени. Контакт двух реальных тел описывается эквивалентной опорной кривой, которая образуется композицией опорных кривых каждого тела. Для этого обозначим опорную кривую образца через  $\eta_1$  и контртела  $\eta_2$ . Аналогично все параметры, относящиеся к поверхности трения образца, нумеруются индексом 1, а контртела индексом 2, включая оси координат  $z_1$  и  $z_2$  (рис. 2.9). Здесь  $h$  – глубина взаимного внедрения образца и контртела.



**Рисунок 2.8.** Схема шероховатой поверхности.

**Рисунок 2.9.** Схема контакта двух шероховатых поверхностей.

Базовые опорные кривые образца и контртела описываются следующим образом:

$$\eta_1(z_1) = b_1 \left( \frac{z_1}{R_{\max 1}} \right)^{v_1}, \quad (2.10)$$

$$\eta_2(z_2) = b_2 \left( \frac{z_2}{R_{\max 2}} \right)^{v_2}. \quad (2.11)$$

Безразмерные функции  $\eta_1(z_1)$  и  $\eta_2(z_2)$  характеризуют распределение выступов по высоте, то есть, представляют собой отношения числа контактирующих выступов  $n$  к числу всех выступов на контурной площади  $n_c$ :

$$\eta_1(z_1) = \frac{n_1}{n_c}, \eta_2(z_2) = \frac{n_2}{n_c}. \quad (2.12)$$

Число вершин, расположенных в слое  $dz_1$  для первой поверхности, и  $dz_2$  для второй определяются как:

$$dn_1 = \eta_1'(z_1) dz_1 \quad dn_2 = \eta_2'(z_2) dz_2. \quad (2.13)$$

Тогда число контактов двух любых слоев будет равно произведению вероятности встречи пары выступов на число вершин в данном слое, т. е.:

$$\frac{dn_2}{n_c} dn_1 = \frac{1}{n_c} \eta_2'(z_2) \eta_1'(z_1) dz_2 dz_1. \quad (2.14)$$

Полное число контактов при сближении на величину  $h$  определится как:

$$n_{r_1} = \frac{1}{n_c} \int_0^h \int_0^{h-z_2} \eta_2'(z_2) \eta_1'(z_1) dz_1 dz_2. \quad (2.15)$$

Учтем, что:

$$A_1 = \eta_1(z_1) A_c = A_2, \quad (2.16)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – фактические площади трибологического контакта первой и второй поверхностей,  $A_c$  – контурная площадь.

Тогда получим:

$$\eta = \int_0^h \int_0^{h-z_2} \eta_2'(z_2) \eta_1'(z_1) dz_1 dz_2. \quad (2.17)$$

Интеграл от 0 до  $h-z_2$  определяет число контактов, образовавшихся от соприкосновения слоя  $dz_2$ , находящегося на глубине  $z_2$ , при сближении поверхностей на величину  $z$ . Опорная кривая, эквивалентная шероховатым поверхностям образца и контртела, описывает полное число контактов после интегрирования от 0 до  $h$ . Подстановка в (2.17) уравнений опорных кривых в виде (2.6) позволяет получить параметры кривой эквивалентной опорной поверхности:

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 \quad (2.18)$$

$$\eta_{12} = b_{1,2} \cdot \varepsilon_{\max}^{\nu_1 + \nu_2} \quad (2.19)$$

где

$$b_{1,2} = \frac{b_1 b_2 (R_{\max 1} + R_{\max 2})^{\nu_1 + \nu_2}}{R_{\max 1}^{\nu_1} R_{\max 2}^{\nu_2}} \cdot \left( 1 - \frac{\nu_2 \nu_1}{(\nu_2 + 1)} + \frac{\nu_2 \nu_1 (\nu_1 - 1)}{2(\nu_2 + 2)} - \frac{\nu_2 \nu_1 (\nu_1 - 1)(\nu_1 - 2)}{6(\nu_2 + 3)} + \frac{\nu_2 \nu_1 (\nu_1 - 1)(\nu_1 - 2)(\nu_1 - 3)}{24(\nu_2 + 4)} \right)$$

а  $\eta_{12}$  – новая функция распределения материала шероховатой поверхности, эквивалентная шероховатым поверхностям образца и контртела, а  $\nu_{12}$  – параметр новой функции распределения согласно [173].

Подстановка в уравнение эквивалентной опорной кривой  $z=h$  приводит к следующему выражению абсолютного сближения поверхностей:

$$h = (R_{\max 1} + R_{\max 2}) \left( \frac{P_c}{b_{1,2} P_r} \right)^{\frac{1}{\nu_1 + \nu_2}}. \quad (2.20)$$

Для расчета фактического давления на вершинах микровыступов применяется критерий Гринвуда – Вильямсона:

$$K_p = \frac{\Theta}{HB} \sqrt{\frac{R_p}{r}}, \quad (2.21)$$

где  $\Theta$  – приведенный модуль упругости:

$$\Theta = \left( \frac{1 - \mu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

а  $\mu_i$  и  $E_i$  – коэффициенты Пуассона и модули упругости взаимодействующих тел,  $r$  – радиус микронеровности, определяемый моделированием выступов телами двойкой кривизны [171]:

$$r = \frac{9R_a^2 S_m^2}{128(5,5R_a - R_p)^3}, \quad (2.23)$$

где  $S_m$  – средний шаг неровностей.

Безразмерный индекс пластичности  $K_p$  описывает деформационные свойства шероховатой поверхности. Согласно критерию Гринвуда, деформации неровностей в контакте с плоской поверхностью будут преимущественно пластическими, если  $K_p$  превышает единицу. Согласно табличным данным  $\mu_1 = \mu_2 = 0,25$ ;  $E_1 = 200$  ГПа, и  $E_2 = 211$  ГПа [174], откуда  $\Theta = 109,521$  ГПа. Твердость азотированного образца составляет 578 НВ по результатам измерений. Результаты оценки индекса пластичности приводятся в таблице 2.1.

Полученные значения индекса позволяют считать контакт пластическим и принять напряжение на контакте равным твердости [175], то есть  $P \approx \text{НВ}$ . Контурное давление задается прикладываемой нагрузкой  $N$ .

Таким образом, выражение для абсолютного внедрения примет вид:

$$h = (R_{max1} + R_{max2}) \left( \frac{N}{b_{1,2} \text{НВ}} \right)^{\frac{1}{\nu_1 + \nu_2}}. \quad (2.24)$$

Тогда число пятен фактического контакта рассчитывается следующим образом:

$$n_1 = n_c \left( \frac{N}{\text{НВ} \cdot l_m} \right)^{\frac{\nu_1 - 1}{\nu_1}}. \quad (2.25)$$

Относительное внедрение образца и контртела есть отношение абсолютного внедрения к среднему радиусу микронеровности:

$$\frac{h}{r_{1,2}} = \frac{(R_{\max 1} + R_{\max 2})}{r_{1,2}} \cdot \left( \frac{N}{b_{1,2} \cdot HB} \right)^{\frac{1}{\nu_1 + \nu_2}}, \quad (2.26)$$

Полученная характеристика позволяет различать упругий контакт, пластический и микрорезание и будет использоваться для анализа экспериментальных результатов. Нарушение фрикционных связей в результате упругого отеснения происходит при сухом трении на сталях при значениях  $h/r < 0.01$ . Пластическое отеснение металла имеет место при  $h/r < 0.1$ , а при  $h/r > 0.1$  начинается разрушение поверхностей трения в следствие микрорезания.

Кроме того, для характеристики эксплуатационных свойств поверхности вычислим безразмерный критерий Крагельского [175]:

$$\Delta = \frac{R_{\max}}{rb^{\frac{1}{\nu}}} \quad (2.27)$$

Комплекс (2.27) представляет собой наиболее полную оценку шероховатости, включающую не только геометрические, но и статистические характеристики распределения выступов по высоте, а также средний радиус закругления микровыступов.

Таблица 2.1 – Критерий Гринвуда – Вильямсона для сухого скольжения образцов из нитроцементованной среднеуглеродистой стали по диску из закаленной подшипниковой стали с различными скоростями.

Скорость скольжения (м/с)	$R_p$ (мкм)	$r$ (мкм)	$K_p$
0,4	1,18±0,03	5,3±0,1	16,3±0,4
0,7	0,86±0,02	5,0±0,1	20,3±0,5
0,9	1,08±0,02	5,9±0,2	20,5±0,5
1,3	1,10±0,02	8,6±0,2	17,8±0,5

## 2.4. Методы и аппаратура исследования коррозионного поведения

Изменение коррозионных свойств образцов после анодной ЭПО проверяли с использованием потенциодинамических испытаний. В качестве коррозионной среды использовались 0,1н. раствор сульфата натрия, 3 % (масс.) раствор хлорида натрия, а также раствор Рингера при изучении коррозионных процессов обработанных титановых образцов. Испытания проводились с использованием потенциостата-гальваностата Р-40х модулем импедансной спектроскопии FRA-2 (Россия, ООО «Electrochemical Instruments») в стеклянной термостатируемой трехэлектродной ячейке. В качестве противоэлектрода использовался графитовый стержень, а электрод сравнения – стандартный хлорсеребряный электрод ЭСр-10101 с насыщенным раствором КСl. Поверхность образцов предварительно изолировалась от коррозионной среды, кроме специального электрохимического круглого окна площадью 0,125 см<sup>2</sup>. Стальные образцы перед снятием поляризационной кривой выдерживались в коррозионной среде 60 минут для достижения равновесного потенциала. Отметим, что в литературе считается, что потенциал разомкнутой системы достиг равновесия, если его изменение не превышает 30 мВ за 30 минут [176].

После достижения коррозионной системой стационарного значения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) записывалась потенциодинамическая кривая в диапазоне от -250 мВ до +250 мВ относительно ПРЦ. Ток коррозии определялся по методу Таффеля, когда участки анодной и катодной ветви в диапазоне от 50 до 250 мВ относительно ПРЦ аппроксимируются линейными функциями [176]. При этом у аппроксимационных кривых и прямой, параллельной оси абсцисс при значении потенциала, в котором ток в системе равен нулю, должна быть общая точка пересечения. Проекция этой точки на ось абсцисс дает значение тока коррозии. В ряде случаев анодная ветвь потенциодинамической кривой не может быть удовлетворительно аппроксимирована линейной функцией. Это может быть связано с

процессами растворения анода, при которых изменяются характеристики поверхности [177]. В этом случае используется экстраполяция только катодной ветви поляризационной кривой. В этом случае значение тока коррозии определяется пересечением этой прямой и линии коррозионного потенциала.

Оценка массовой коррозии образцов была выполнена согласно ГОСТ 9.908-85. Для этого обработанные образцы предварительно обезжиривались в ультразвуковой ванне в ацетоне. Далее они погружались в 0,1 н. раствор сульфата натрия при температуре 18-20 °С в закрытом эксикаторе. Каждые 24 часа с поверхности образцов механически удалялись продукты коррозии, а образцы дополнительно промывались, высушивались и взвешивались. По полученным данным была получена зависимость убыли массы от времени испытаний. Скорость коррозии определялась по формуле:

$$K_M = \frac{m_0 - m_1}{S\tau}, \quad (2.28)$$

где  $m_0$  – первоначальная масса образца;  $m_1$  – масса образца после удаления продуктов коррозии;  $S$  – поверхность образца до испытания,  $\tau$  – время испытания.

## 2.5. Методы анализа состава электролита.

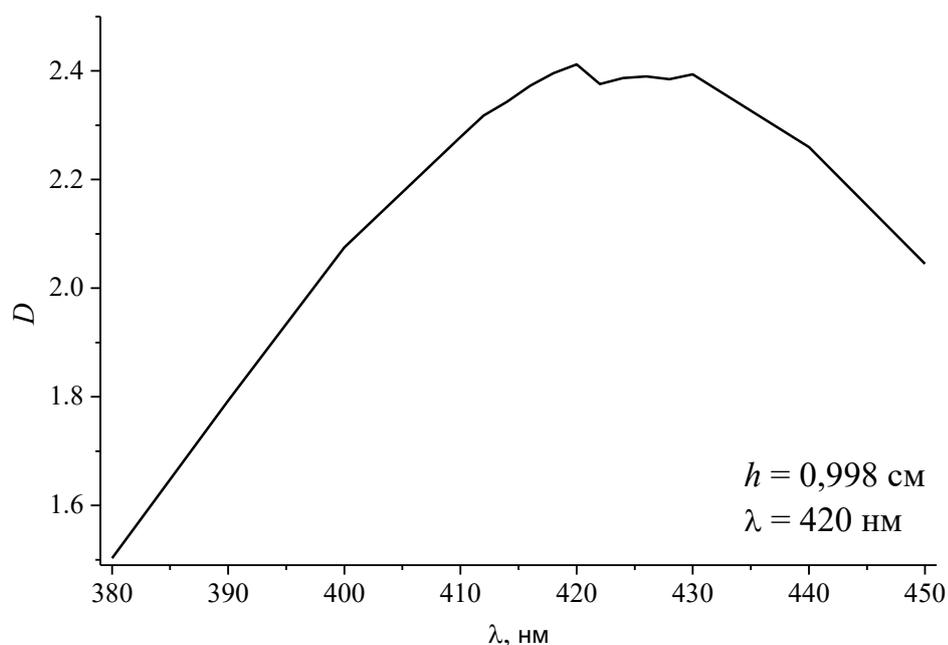
В ходе эксплуатации электролитов происходит изменение их химического состава. Количественный анализ компонентов раствора выполнялся с использованием стандартных методик:

1. броматометрическое определение карбамида;
2. определение глицерина титриметрическим методом с использованием раствора перманганата калия в качестве окислителя;
3. Определение сахарозы и этиленгликоля иодометрическим методом.

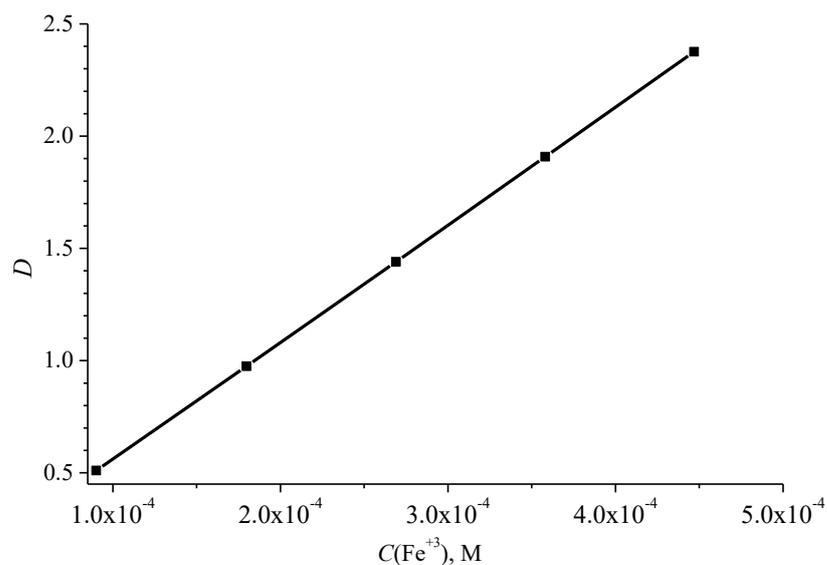
Объём отбираемой пробы составил 25 мл, для консервации и подавления процесса гидролиза ионов железа в каждую пробу добавляли 0,2 мл концентрированной азотной кислоты.

Для определения концентрации ионов трёхвалентного железа использовался фотометрический метод. Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде при  $\text{pH} = 7 - 9$ . Окраска комплекса металлоорганических соединений обусловлена  $\pi-d$  переходом электронов неподелённых пар гетероатомов переходных металлов, к которым относится железо [178]. Чем больше лигандов будет связано с металлом, тем более интенсивная окраска будет у раствора, что повышает устойчивость комплекса металл-лиганд, а значит повышается чувствительность метода. В кислой среде молярный коэффициент поглощения сульфосалицилатного комплекса  $\varepsilon \approx 1,6 \cdot 10^3$  [179], а в слабощелочной  $\varepsilon \approx 6 \cdot 10^3$  [181]. Максимальная устойчивость окрашенного комплекса наблюдается при  $\text{pH} = 7 - 9$  у трисульфосалицилата железа (III) и достаточна для проведения анализа ( $\lg \beta = 32,3$ ) [180, 181]. В ходе предварительного анализа было установлено, что в растворах электролитов отсутствуют ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , поэтому не было необходимости в отдельном определении данных ионов.

Все исследования проводились на спектрофотометре СФ-46, длина оптического пути составляла 0,998 см, размер спектральной щели 0,5 нм, раствор сравнения – вода. Вначале была определена рабочая длина волны, при которой в данных условиях наблюдается максимальное светопоглощение раствора трисульфосалицилата железа (III). Для этого был приготовлен модельный раствор, содержащий  $4,47 \cdot 10^{-4}$  М ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , что соответствует примерной максимальной концентрации данных ионов в рабочих электролитах. Было установлено, что рабочая длина волны составляет в данных условиях 420 нм (рис. 2.10), что согласуется с литературными данными [182, 183].



**Рисунок 2.10.** Зависимость коэффициента поглощения от длины волны используемого раствора.



**Рисунок 2.11.** Калибровочный график определения концентрации  $\text{Fe}^{3+}$

При данной длине волны и максимальной концентрации ионов железа в модельном растворе коэффициент  $\varepsilon = 5407$ , что хорошо согласуется с литературными источниками [183].

Далее была приготовлена серия модельных растворов для построения калибровочного графика. Концентрации приготовленных растворов составили от  $4,47 \cdot 10^{-4}$  М до  $9,01 \cdot 10^{-5}$  М. данный график представлен на рисунке. 2.11.

Была установлена зависимость оптической плотности модельных растворов от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Расчёт концентрации ионов железа(III) проводился по формуле:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = (D - 0,0364) / 5229,2389. \quad 2.29$$

Коэффициент 0,0364 обусловлен поглощением холостого раствора, не содержащего ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , что учитывалось при дальнейших расчётах при анализе проб рабочих электролитов.

Для контроля был проведён весовой анализ на ионы трёхвалентного железа, результаты которого совпали с фотометрическим методом, что подтверждает верность полученных значений и уравнения для расчёта содержания ионов железа (III). Данная методика была применена для анализа проб рабочих электролитов и определения концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

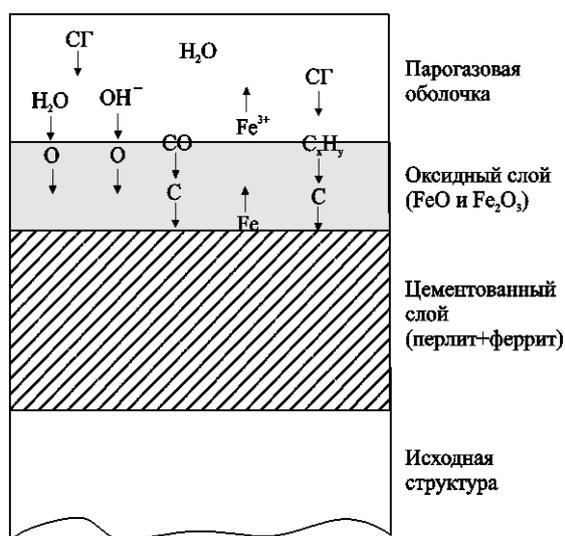
## Глава 3. Особенности процессов на поверхности раздела анод – парогазовая оболочка

### 3.1. Окисление поверхности анода в ходе ЭПН

Рассмотрим три группы процессов на поверхности раздела анод – ПГО (рис. 3.1):

1. реакции, связанные с растворением материала анода;
2. реакции, связанные с процессами формирования анодной оксидной пленки;
3. реакции, связанные с адсорбцией насыщающих компонентов, диффузией легких элементов и образованием модифицированного слоя.

Следует отметить, что реакции растворения и окисления поверхности металлов разделены на две разные категории, но в любых вариантах процесса они протекают одновременно. Третья группа реакций носит специфический характер, определяемый насыщающими компонентами электролита. Поэтому рассмотрение процессов на поверхности раздела анод – ПГО начнем именно с растворения.



**Рисунок 3.1.** Схема диффузионного насыщения углеродом, окисления и анодного растворения образца-анода, обрабатываемого в водном электролите

Для определения выхода по току использованы данные по изменению массы образцов и накоплению ионов железа (III) в растворе (рис. 3.2.). Из полученных данных можно сделать ряд выводов:

1. Зависимость накопления железа в растворе от времени обработки имеет линейный характер в интервале от 2 до 15 мин. Количество пропущенного через систему заряда так же линейно зависит от общего времени обработки. Таким образом, процесс растворения железа при АЭПН может быть описан законом Фарадея, а сам процесс растворения аналогичен стандартному электрохимическому растворению:



Здесь же следует отметить, что в литературе электрохимическая реакция растворения часто приводится с образованием двухвалентных ионов железа. Но в случае АЭПН в растворе обнаруживаются ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , так как в прианодной области температура электролита достигает 100 °С, что может приводить к ускорению окисления ионов железа (II) в трехвалентную форму в присутствии растворенного кислорода и ионов хлора:



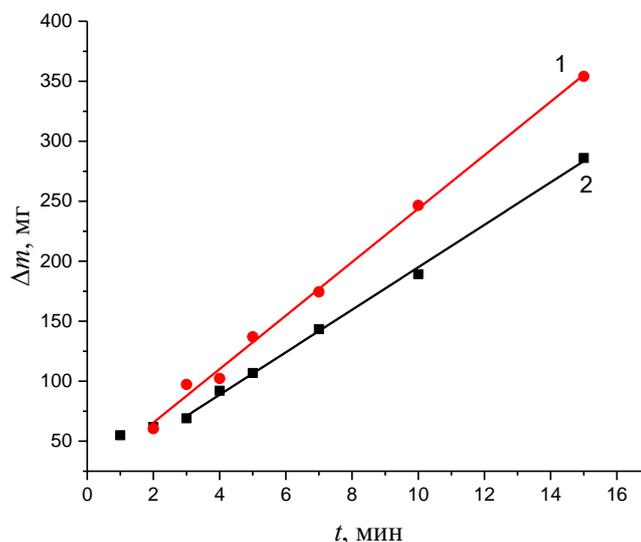
Кроме того, если растворение материала анода считать аналогичным транспассивному, то в последнем случае растворение железа с поверхности материала анода с учетом образования оксидной пленки протекает с образованием ионов в высшей степени окисления [2].

2. Уравнение аппроксимации для зависимости накопления ионов железа в 2 М растворе хлорида аммония от времени обработки в пределах от 0 до 15 мин при постоянной температуре анода 950 °С имеет следующий вид:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 22,286t + 20,9768, \quad (3.3)$$

где  $t$  – это время обработки, отсчитываемое от момента достижения образцом указанной температуры (мин), а  $m$  – общая масса ионов железа во всем объеме электролита (мг). Приведенное уравнение, как и зависимость убыли

массы образца от времени насыщения, имеют ненулевой свободный член, что объясняется особенностями методики измерения.



**Рисунок 3.2.** Зависимость накопления массы ионов железа в электролите (1) и убыли массы образцов (2). Материал анода ст 20, электролит – водный раствор 2М хлорида аммония. Температура обработки 950 °С.

Обе прямые на рис. 3.2. пересекают ось ординат в точке, которая показывает общее изменение массы образца к моменту окончания его погружения и постепенного образования ПГО по всей поверхности. То есть, эта величина массы, отсекаемая прямыми (1) и (2) на оси ординат показывает результат действия процессов растворения и окисления от момента начала протекания тока при касании образцом электролита до момента начала отсчета времени обработки при завершении погружения образца.

Так как кривая 1 на рисунке 3.2 описывает поступление массы ионов железа (III) в раствор, а кривая 2 – убыль массы образцов, то разница между значениями этих кривых для одного и того же момента времени связана с накоплением кислорода и диффузией элементов в поверхностном слое, включая, образование оксидов железа. Численные оценки показывают, что

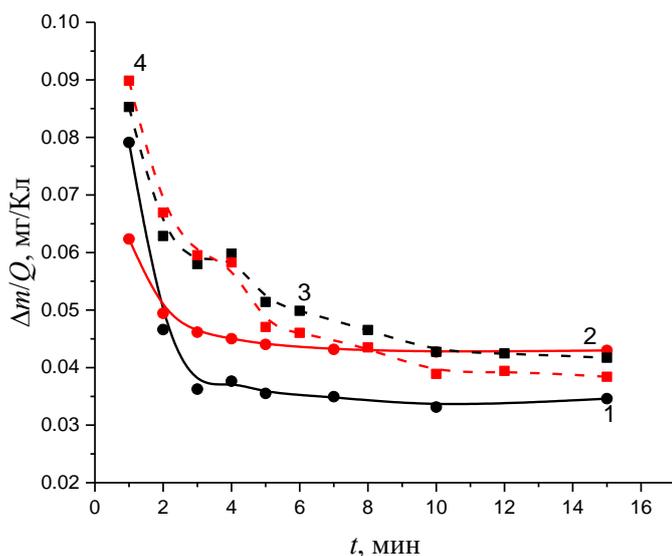
массой диффундирующих элементов можно пренебречь. Проникновение хлора или водорода не выявлено никакими анализами. Термическое разложение хлорида аммония приводит к появлению некоторого количества аммиака в ПГО, но азотный потенциал растворов хлорида аммония невелик. Нагревание в этом растворе не приводит к изменению микроструктуры поверхностного слоя, кроме окисления, и значимому повышению микротвердости в результате закалки. Отметим так же, что общая убыль массы за указанный отрезок времени составляет  $20,5 \pm 0,5$  мг, а изменение массы образца, связанное с процессами окисления и определяемое по разнице значений кривых 1 и 2, – всего 17,9 мг. Окисление образца при его нагревании происходит по всей его поверхности, а растворение – только в погруженной части, следовательно, распространяющаяся ПГО обеспечивает более интенсивное растворение погруженной части образца.

3. В первые две минуты обработки убыль массы образцов не подчиняется линейному закону из-за отслаивания и разрушения внешнего оксидного слоя. Поэтому аппроксимационная прямая не учитывает эти две точки.

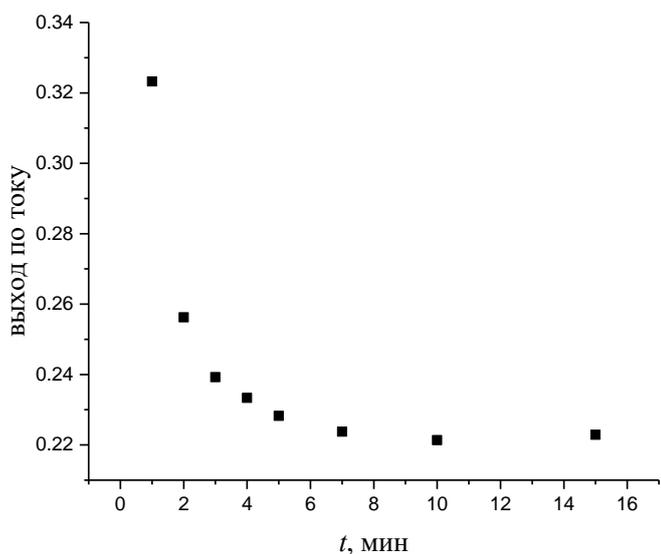
На рисунке 3.3. показано изменение массы анода и накопление ионов железа в растворе в условиях естественной конвекции охлаждаемого электролита в электролизере [184, 185]. В данном случае убыль массы анода меньше чем масса ионов железа в растворе, при этом разница данных не может быть объяснена погрешностью эксперимента. Разность масс кривых (1) и (2) связана с формированием оксидных пленок на поверхности анода.

Если рассматривать процесс растворения как электрохимический, то важнейшими его характеристиками будут выход по току и удельный съем (рис. 3.4. и 3.5). Выход по току определен для трехвалентных ионов железа

[79]. Согласно полученным данным общий характер зависимости удельного съема в рассматриваемом случае совпадает с ранее полученными данными.



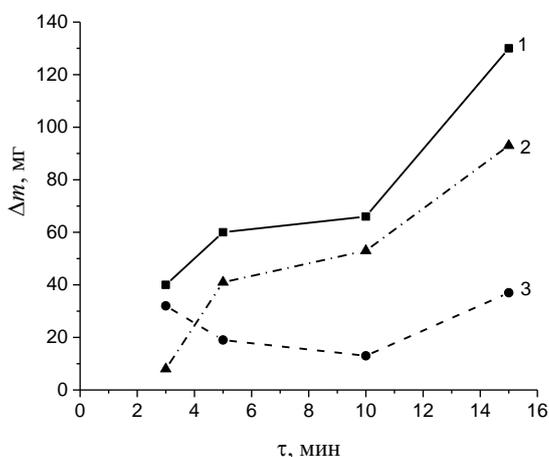
**Рисунок 3.3.** Временная зависимость скорости растворения: 1 – определение по изменению массы образцов; 2 – по накоплению ионов железа в растворе; 3 – по потере в весе по данным работы [79]; 4 – по количеству железа в растворе [79].



**Рисунок 3.4.** Зависимость выхода по току железа от времени обработки ст 20 в растворе 2М хлорида аммония при температуры 950 °С.

Но при этом количественное совпадение наблюдается только в случае определения скорости съема по изменению массы образцов. У авторов [79] получились несколько большие величины из-за использования раствора хлорида аммония с концентрацией 20 % (масс.). Учет ионов железа в растворе при большом объеме рабочего электролита и контролируемой гидродинамике приводит к более высоким значениям скорости растворения материала анода (кривая 2 рис. 3.5.).

В случае классического электрохимического растворения или ЭХРО в условиях обычного электролиза скорость растворения углеродистых сталей примерно равна 0,29 мг/Кл, что соответствует электрохимическому эквиваленту растворения железа с образованием двухвалентного иона. Ближайшим аналогом анодного электролитного нагрева с точки зрения растворения материала анода в трехфазной системе электролит – оболочка – электрод является электролитно-плазменное полирование (ЭПП). При ЭПП среднеуглеродистой стали 45 в 2%-ном растворе хлорида аммония 300 В и средней объемной температуре электролита 80 °С удельный съем материала, измеренный по убыли массы анода, составляет 0,31 мг/Кл [187]. Такая скорость растворения также свидетельствует о протекании растворения по механизму, схожему с классическим электрохимическим процессом, где, тем не менее, не исключается некоторая химическая составляющая.



**Рисунок 3.5.** Зависимость изменения массы анода от времени нагрева: 1 – содержание железа в растворе, 2 – убыль массы анода, 3 – масса кислорода в оксидном слое. Сталь 45, раствор электролита 10% (масс.)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , температура обработки 850°С.

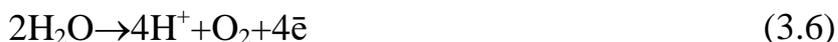
Вторым, процессом, определяющим фазовый состав поверхностного слоя образца, является процесс формирования оксидного слоя. На данный момент в литературе, посвященной исследованию процессов анодного электролитно-плазменного нагрева, по большей части, приводится лишь констатация факта его образования, но отсутствуют какие-либо закономерности его роста и строения. Внешний оксидный слой может образовываться двумя путями. Первый из них подразумевает только химический механизм образования окалина на поверхности железа парами воды [187]:



Второй, параллельно протекающий процесс окисления поверхности, имеет электрохимическую природу:



Кроме того, на поверхности анода может протекать и электрохимическая реакция разложения воды:



Выделяющиеся при этом в прианодном пространстве ионы водорода могут играть важную роль при растворении оксидной пленки на поверхности анода.

На данном этапе исследования сложно разделить вклад этих процессов. Скорость химической реакции (3.4) регулируется температурой поверхности анода, а скорость реакции (3.5) зависит от плотности тока. Вторая реакция будет давать линейный вклад в изменение массы образца. Но, как в первом, так и во втором случае процессы окисления не сводятся к простому линейному закону роста оксидной пленки, что будет рассмотрено ниже.

С учетом формирования оксидной пленки процесс растворения поверхности железного анода можно считать аналогом транспассивного растворения при классическом электролизе с учетом того факта, что средой является парогазовая смесь при высокой температуре. В современной

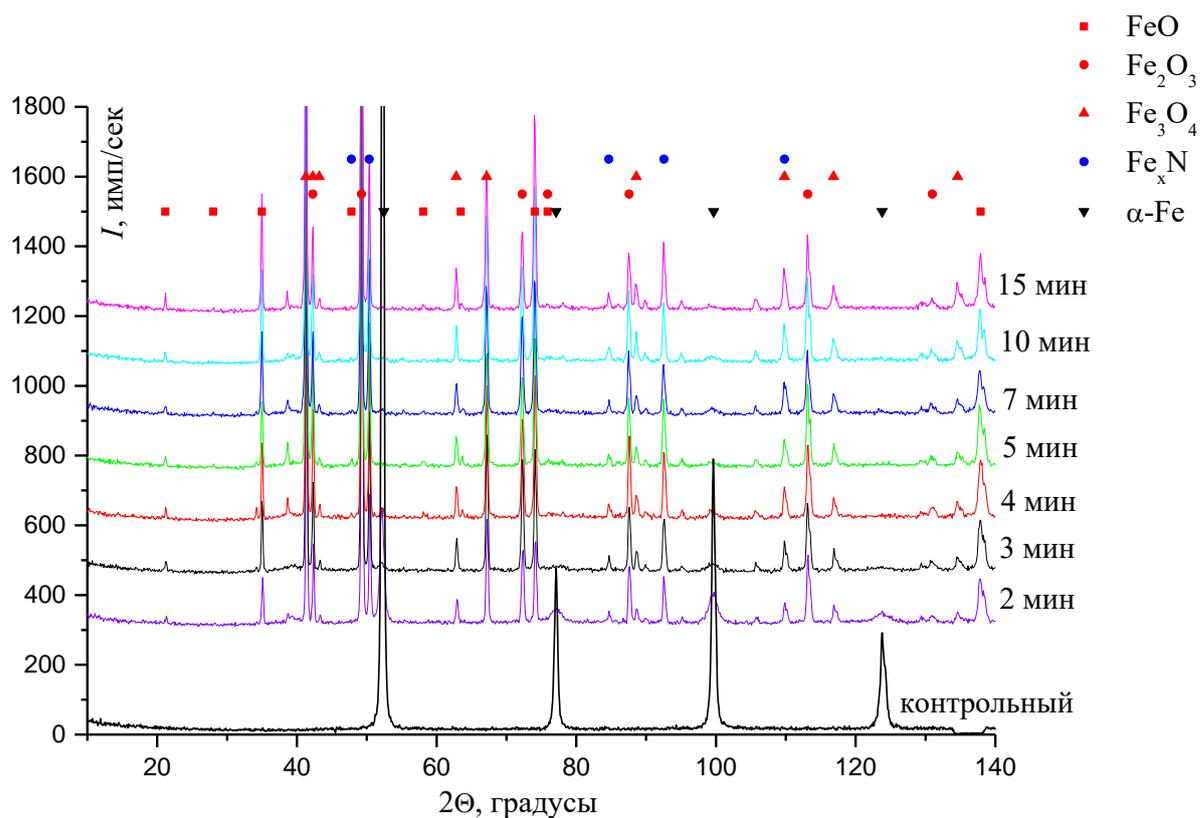
литературе до сих пор нет единого мнения о механизме транспассивного растворения поверхности анода. Одна из гипотез предполагает, что существенное влияние на скорость транспассивного растворения оксидных пленок в электролите влияет электрическое поле при увеличении плотности тока [2].

Существенное отличие АЭПН от электрохимического растворения оксидных пленок заключается в протекании реакции на границе с парогазовой средой, а не в электролите. Вторым отличием являются большие значения напряженности электрического поля в ПГО. В настоящее время не существует прямых и достоверных измерений толщины ПГО, но согласно различным теоретическим моделям и приблизительным экспериментальным оценкам ее толщина варьируется от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  м, тогда в первом приближении без учета падения потенциала в электролите можно считать, что средняя величина напряженности электрического поля в ПГО находится в пределах от  $10^6$  до  $10^7$  В/м. Такие значения напряженности поля, соответствующие при атмосферном давлении предпробойным [43], могут оказать существенное влияние на выход ионов железа из кристаллической решетки в ПГО. Еще одним существенным фактором, который оказывает влияние на снижение энергетического барьера, является температура поверхности анода. Если скорость растворения определяется уравнением Аррениуса, то увеличение температуры анода от 298 К до 1223 К должно ускорять реакцию при одним и том же значении коэффициента энергии активации примерно в 55 раз.

В случае с ЭПО следует считать, что снижение удельной скорости растворения примерно в 2 раза связано с протеканием дополнительных электрохимических процессов. Одним из таких процессов может быть образование оксидной пленки на поверхности образца, помимо выделения кислорода. Фазовый состав поверхности оксидного слоя приведен на рисунке

3.6. Согласно полученным данным его состав представлен всеми оксидами железа.

Наличие пиков нитридов железа  $Fe_xN$  связано с тем, что в парогазовую оболочку из электролита испаряется аммиак, что приводит к появлению некоторого азотирующего потенциала оболочки. Эта особенность электролита на основе хлорида аммония была отмечена и в других работах [58].



**Рисунок 3.6.** Дифрактограммы поверхности образцов из ст 20 после анодного электролитно-плазменного оксидирования в растворе 2 М хлорида аммония при температуре 950 °С.

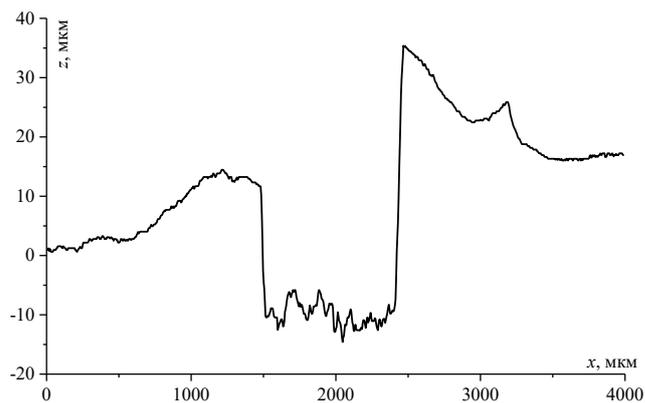
Здесь следует отметить, что оксидный слой обладает достаточной толщиной (более 50 мкм), чтобы интенсивность пика  $\alpha$ -Fe (111) при прохождении излучения уменьшилась на несколько порядков по сравнению с необработанным образцом. Интенсивность пиков нитридов железа без учета

поглощения излучения оксидной пленкой обычно пропорциональна их концентрации в объеме. С учетом максимальной концентрации азота в диффузионном слое [188, 189], которая достигает на поверхности 2,5 % (масс.) при использовании раствора 10 % (масс.) хлорида аммония и 5 % (масс.) нитрата аммония, оксидная пленка должна полностью гасить рефлексы отражения нитридов. По данным элементного анализа, концентрация азота 0,4 % (масс.) наблюдается не только по всей толщине оксидного слоя, но и в тонком, около 20 мкм, поверхностном слое материала основы. Согласно диаграмме состояния железо-азот при такой доле азота в образце возможно образование низших нитридов железа  $Fe_4N$ . Таким образом, парогазовая оболочка, характерная для раствора хлорида аммония, без дополнительного введения азотсодержащих компонентов, обладает некоторым азотирующим потенциалом, равным в рассматриваемых условиях 0,4 % (масс.).

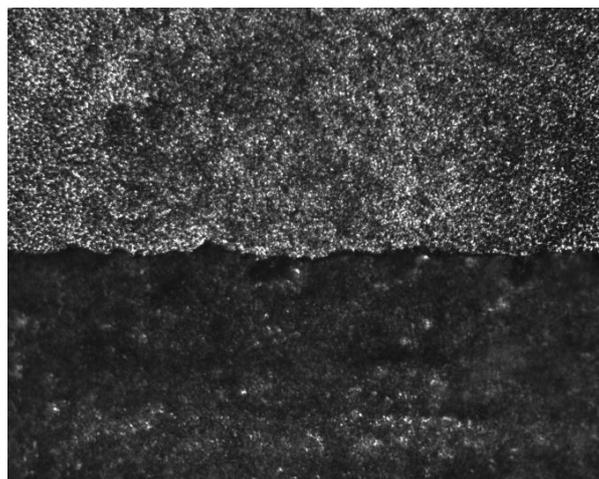
Оксиды железа после насыщения в течение 1 мин не выявляются из-за их отслаивания при закалке. Наличие трещин и отслаивание оксидного слоя при его малой толщине вероятно связано с разным коэффициентом термического расширения оксидов железа и материала подложки, особенно после резкого охлаждения при закалке. Так как температура нагрева образцов составляла в рассматриваемом случае 950 °С, то в образце происходит не только процесс термического расширения, но и фазовый переход  $\alpha \rightarrow \gamma$ , что так же связано с изменением параметров кристаллической решетки железа. После отключения напряжения образец быстро охлаждается. В тонком оксидном слое возникают поверхностные напряжения, которые приводит к его разрушению, формированию трещин и отслаиванию внешней части оксидов. Типичная профилограмма участка разрушения показана на рисунке 3.7.

Наличие большого количества паров воды и минимальное количество кислорода в парогазовой оболочке позволяет предположить, что формирование оксидов на поверхности образца представляет собой процесс аналогичный высокотемпературной коррозии во влажном воздухе. Отличием рассматриваемой системы от классической газовой коррозии при высоких температурах в парах воды является более сложный состав ПГО и протекание в системе электрохимических реакций. Так же движение среды в ПГО приводит к удалению продуктов реакции из прианодной зоны, что ускоряет процесс окисления.

На поперечном шлифе образцов (рис. 3.8) обнаружены три зоны в структуре оксидного слоя. На основании данных рентгеноструктурного анализа можно предположить, что в парах воды образуется сложный оксидный слой по аналогии с процессом газовой коррозии. Толщины слоев, определенные при помощи оптического микроскопа, приведены на рисунке 3.9, а временные зависимости интенсивности главных максимумов линий оксидов на рисунке 3.10. Пренебрегая поглощением излучения внутренними слоями, можно считать, что интенсивность главных максимумов дифракционных линий пропорциональна концентрации каждой оксидной фазы. Толщина внешнего оксидного слоя, состоящего из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в среднем не превышает 5 мкм. Его размеры определяются двумя процессами: ростом среднего слоя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и скоростью растворения поверхности. Толщина среднего оксидного слоя увеличивается от  $37 \pm 6$  мкм при 3 минутах насыщения до  $52 \pm 8$  мкм при 15 мин. Толщина внутреннего слоя, состоящего из оксида  $\text{FeO}$ , также растет с течением времени нагрева.

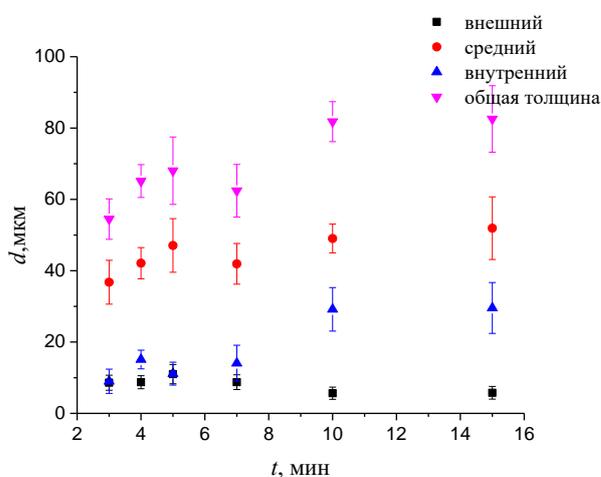


(а)

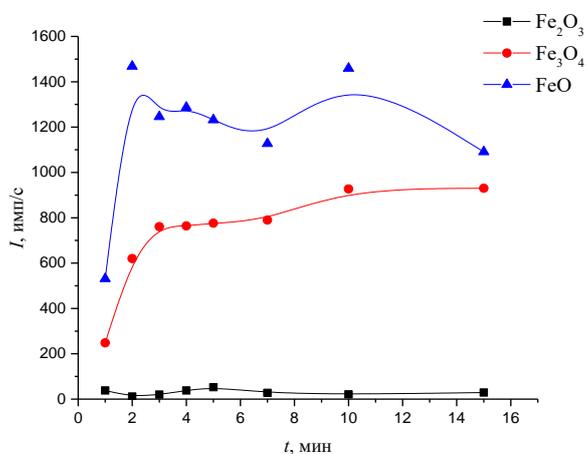


(б)

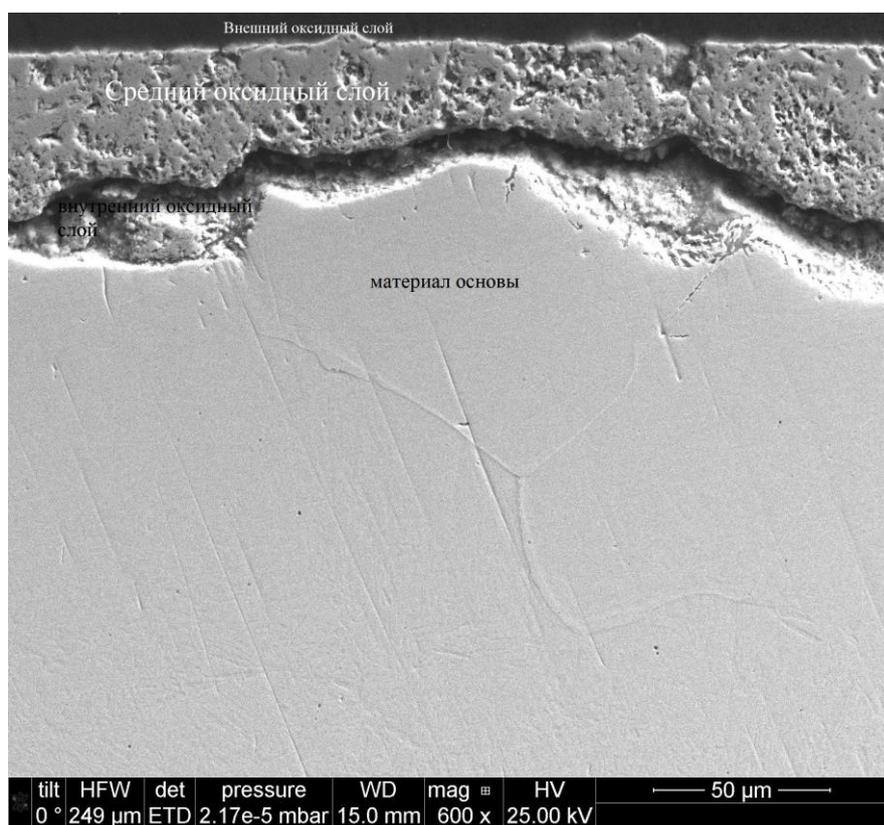
**Рисунок 3.7.** Профиль поверхности образца (а) и микрофотография (б) в области разрушения оксидного слоя после нагрева в водном растворе 2М хлорида аммония с последующей закалкой. Температура обработки 950 °С, время – 4 мин.



**Рисунок 3.9.** Зависимость толщины составляющих фаз оксидного слоя АЭПО в растворе 2 М хлорида аммония при температуре 950 °С.



**Рисунок 3.10.** Зависимость интенсивности главных пиков основных оксидов железа в растворе 2 М хлорида аммония при температуре 950 °С.



**Рисунок 3.8.** SEM изображение поперечного шлифа образца ст 20 после обработки в течении 10 минут в растворе 2 М хлорида аммония. Температура насыщения 950 °С.

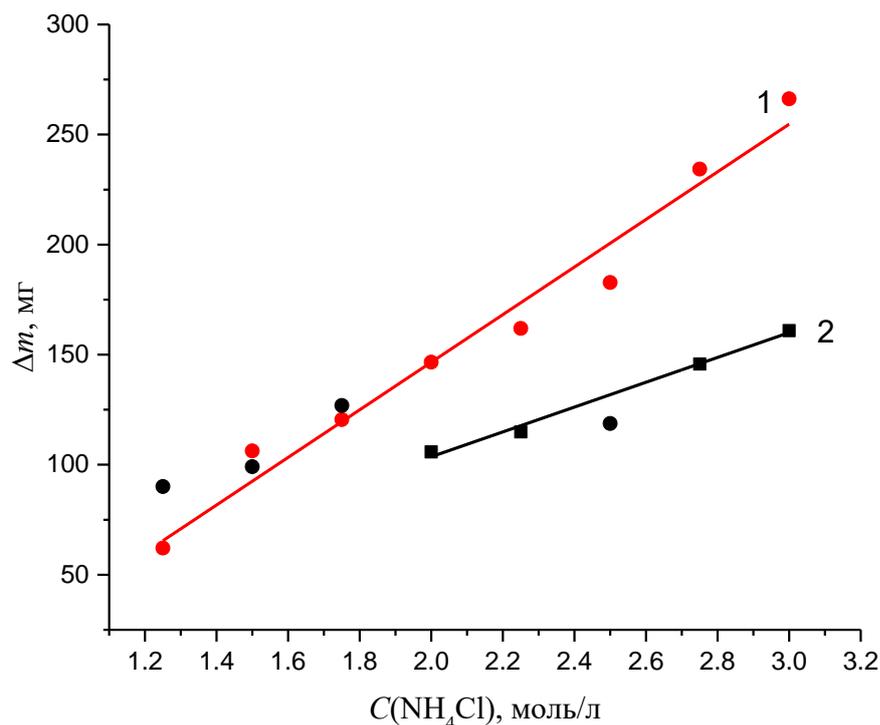
Накопление кислорода в оксидном слое, как было установлено выше, имеет линейный характер, а рост общей толщины оксидной пленки носит логарифмический характер. Согласно теории Вервея, [190] рост оксидной пленки определяется одновременной диффузией ионов кислорода вглубь образца и ионов железа к поверхности слоя. При этом концентрационный градиент рассматривается как аналог ЭДС, тогда движение ионов и коэффициент диффузии будут определяться величиной напряженности электрического поля этого гальванического элемента. При АЭПН на скорость диффузии накладывается ток в системе, который может ускорять движение ионов кислорода и железа по дислокациям.

### **3.2. Влияние концентрации электропроводящего компонента на скорости растворения и окисления**

На рисунке 3.11. приведены данные по изменению массы образцов стали 20 после электролитно-плазменного нагрева при постоянной температуре, но с изменением концентрации электропроводящего компонента. Во всем исследованном диапазоне изменения концентраций наблюдается линейное увеличение ионов железа в растворе при одном и том же времени насыщения. Следовательно, убыль массы за счет активного растворения определяется ионами хлора, поступающими в ПГО из электролита. Как и в предыдущей серии, скорость накопления железа в электролите превышает изменение массы образца.

У образцов, обработанных в диапазоне концентраций от 1,0 до 1,75 моль/литр, наблюдается разрушение оксидного слоя в нижней части образца после закалки в электролите. Поэтому убыль массы образца может превышать накопление ионов железа в растворе. В случае, когда оксидный слой при обработке не разрушается, то увеличение концентрации хлорида аммония приводит к линейному закону изменения массы образца.

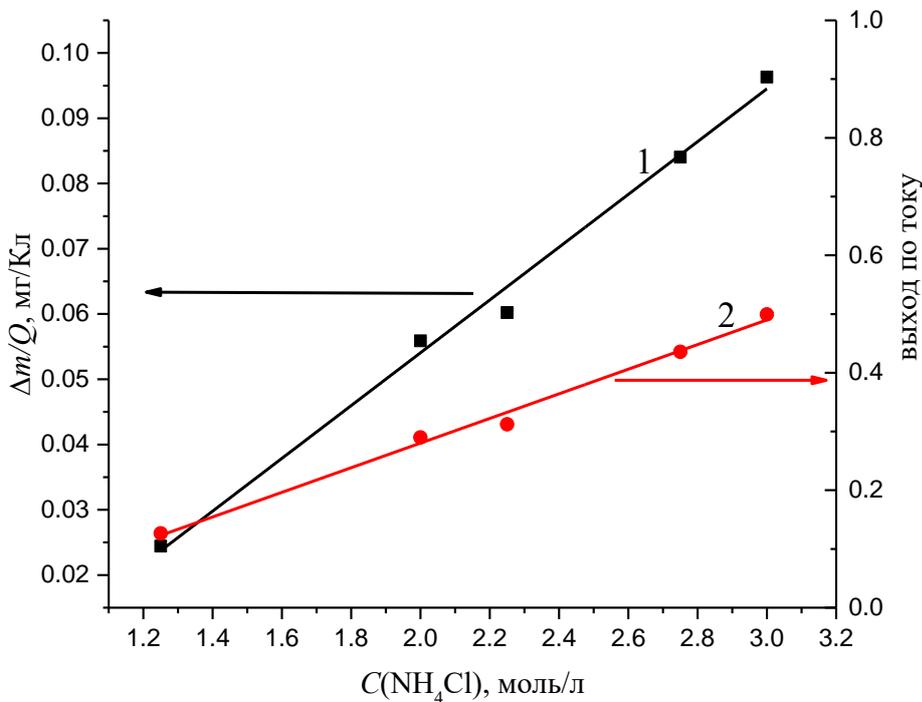
Из данных, представленных на рисунке 3.12 следует, что с ростом концентрации хлорида аммония увеличивается как скорость растворения, так и выход по току при прочих равных условиях. При этом как выход по току, так и удельный съем при росте концентрации от 1 моль/литр до 3,0 моль/литр линейно возрастают в 5 раз. Предположим, что ток в системе пропорционален избыточному количеству зарядов на поверхности электролита, граничащей с ПГО [79]. Тогда увеличение концентрации электропроводящего компонента приводит к росту избыточных зарядов на поверхности раздела раствор – ПГО.



**Рисунок 3.11.** Зависимость накопления массы ионов железа в электролите (1) и убыли массы образцов (2) от концентрации хлорида аммония. Материал анода – ст 20, время обработки – 5 мин, охлаждение – в электролите. Температура обработки 950 °С.

При одинаковой температуре анода скорость термического окисления железа по реакции (3.4) также должна быть постоянной. Но окисление поверхности может протекать электрохимическим путем по реакции (3.5). Скорость ее протекания связана с концентрацией гидроксид-ионов в ПГО. Реакция (3.5) является электрохимической, поэтому на ее протекание будет расходоваться часть общего тока в системе. Тогда рост тока в системе должен приводить к увеличению скорости окисления и отклонению кривой растворения от линейной зависимости. Тем не менее, в исследованном диапазоне концентраций хлорида аммония этого не наблюдается. Следует предположить, что доля ионов  $\text{OH}^-$  в ПГО не зависит от концентрации

электролита и достигает насыщения при небольшом их содержании в растворе.



**Рисунок 3.12.** Зависимость скорости растворения (1) и выхода по току (2) от концентрации хлорида аммония.

Значительная часть заряда, пропущенного через систему, расходуется на выделение кислорода в ПГО, и реакцию выделения водорода на катоде. Рост выхода железа по току с увеличением концентрации хлорида аммония при постоянной температуре насыщения свидетельствует о том, что растворение материала анода в первую очередь связано с участием ионов хлора в ПГО.

При рассмотрении электролизного процесса растворения часто используются режимы, в которых режимным параметром устанавливается сила тока в системе. Чаще всего процессы ЭХРО проводятся при значениях

плотности тока, далеких от критических, где возникают диффузионные ограничения. Поэтому в большинстве случаев в электрохимических системах процессы проходят в гальваностатическом режиме, где задаваемым параметром является сила тока. Отметим, что плотность тока в большинстве электрохимических процессах варьируется в широком диапазоне от 1 до 100 А/дм<sup>2</sup>. В подавляющем большинстве случаев этот интервал ограничен величиной 50 А/дм<sup>2</sup> [2]. Такой выбор плотностей тока связан в первую очередь с диффузионными ограничениями, связанными со скоростью подвода реагентов и отвода продуктов из зоны реакции. В ходе анодного электролитно-плазменного нагрева средняя плотность тока при увеличении концентрации хлорида аммония от 1 до 3 моль/л средняя по времени плотность тока возрастает от 1,36 до 1,64 А/см<sup>2</sup>. Эти значения лежат в диапазоне диффузионных ограничений.

Известно, что поверхностная избыточная концентрация ионов на межфазной границе раствор – ПГО будет определяться выражением [79; 191]:

$$n_s = \sqrt{8\varepsilon_0 k T_s n_0} \sinh\left(\frac{\bar{e}\varphi_s}{k T_s}\right) \quad (3.7)$$

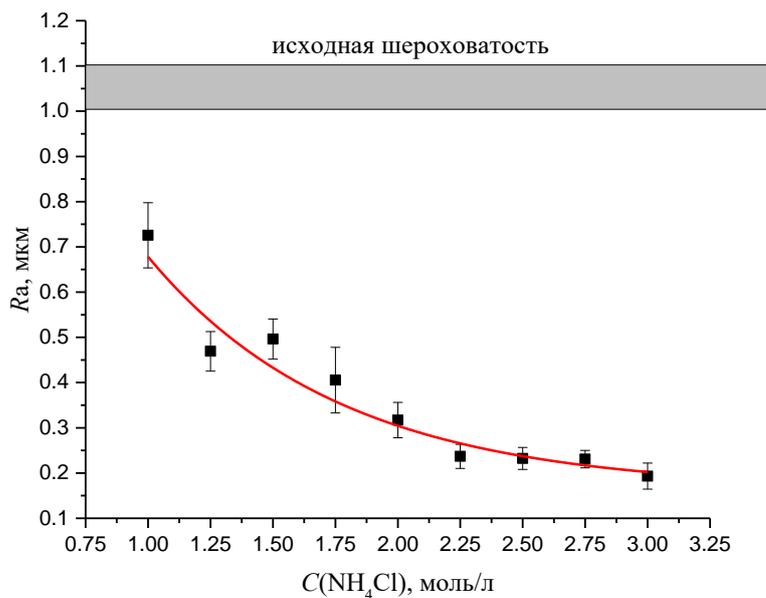
где  $n_0$  – объемная концентрация ионов электролита,  $\bar{e}$  – элементарный заряд,  $\varepsilon_0$  – универсальная диэлектрическая постоянная,  $T_s$  – температура раствора на фазовой границе пар – электролит,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\varphi_s$  – потенциал межфазной поверхности. В свою очередь зависимость потенциала  $\varphi_s$  от концентрации электролита определена расчетом накопления избыточного заряда на поверхности раствора с учетом ее неустойчивости типа Тонкса-Френкеля, которая вызывает эмиссию анионов в ПГО [192]

$$\varphi_s = \frac{\sqrt[4]{g\sigma\rho}}{\bar{e}} \sqrt{\frac{k T_s}{2\varepsilon_0 n_0}} \quad (3.8)$$

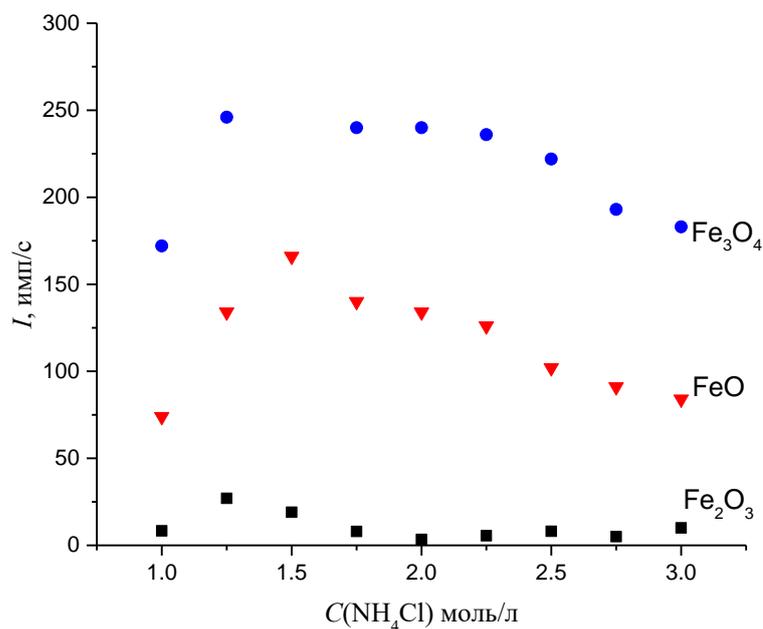
где  $g$  – ускорение свободного падения,  $\rho$  – плотность раствора,  $\sigma$  – поверхностное натяжение на межфазной границе при указанных условиях. Избыточная поверхностная концентрация ионов раствора, как и их концентрация в оболочке, будет определяться объемной концентрацией анионов в электролите. Тогда увеличение доли хлорида аммония в растворе должно приводить к росту плотности тока.

Чем выше концентрация хлорида аммония, тем ниже шероховатость, достигаемая при прочих равных условиях (рис. 3.13). Это подтверждает электрохимическую природу снижения шероховатости за счет анодного растворения.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа изменение концентрации хлорида аммония в исследованном диапазоне концентраций не приводит к образованию новых фаз в поверхностном слое, поэтому здесь дифрактограммы не приводятся. На рис. 3.14 приведены данные об изменении интенсивности линий основных оксидов железа, образующих поверхностный слой. Согласно полученным данным минимальные значения интенсивности наблюдаются у пиков оксида железа (III). Это еще раз подтверждает факт формирования этого оксида на поверхности раздела фаз «анод – ПГО» в ходе закалки образца. Интенсивность линий двух других оксидов железа монотонно снижается при повышении концентрации от 1,25 М. Сильнее убывает интенсивность внутреннего оксида FeO. В первом приближении можно предположить, что уменьшение толщины оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за счет интенсификации процесса растворения снижает концентрационный перепад кислорода в оксидном слое, что приводит также к уменьшению скорости диффузии кислорода в глубину материала основы.



**Рисунок 3.13.** Зависимость итоговой шероховатости поверхности оксидного слоя от концентрации хлорида аммония.



**Рисунок 3.14.** Зависимость интенсивности главных пиков основных оксидов железа от концентрации хлорида аммония. Время обработки – 5 мин, температура образца 950 °С, охлаждение в электролите от температуры насыщения.

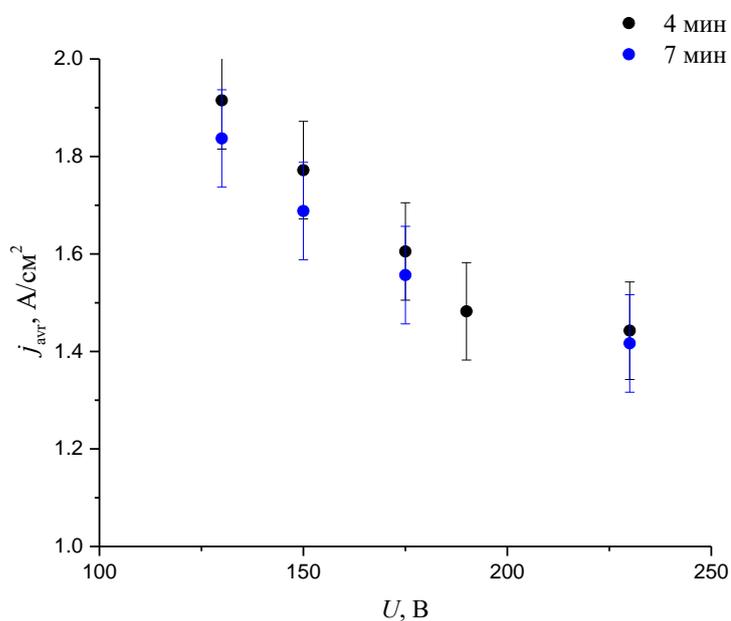
### **3.3. Влияние напряжения и температуры на процессы растворения и окисления.**

Если рассматривать протекание тока в системе анод – ПГО как электрохимический процесс с диффузионными ограничениями, то сила тока в системе не может быть задана как внешний параметр. То есть электролитно-плазменный процесс нельзя проводить в гальваностатическом режиме. Увеличение напряжения в системе приводит к перераспределению зарядов в электролите, то есть появлению избыточной концентрации анионов на поверхности раздела раствор – ПГО. То есть на величину тока помимо концентрации будет влиять приложенное напряжение (3.7). Экспериментальные вольт-амперные зависимости в используемом для возникновения устойчивого анодного нагрева диапазоне напряжений имеют монотонно убывающий характер (рис. 3.15.).

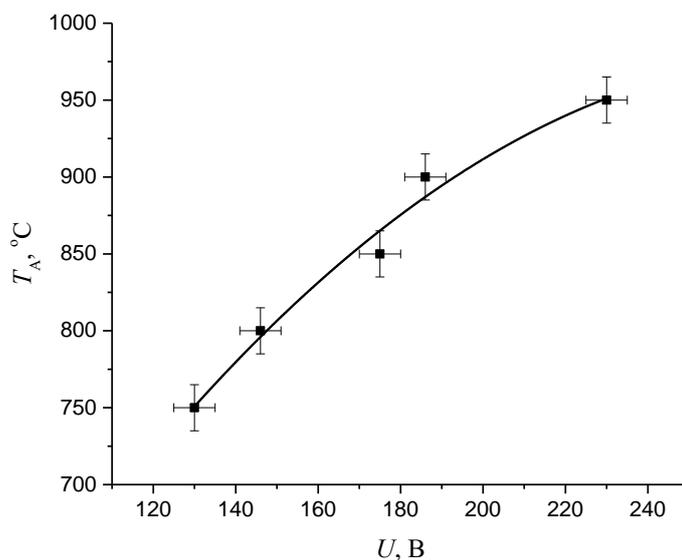
На рис. 3.16 показаны зависимости скорости растворения железа и его выхода по току от температуры обработки. Здесь следует сделать замечание по поводу корректности такой зависимости. Основным управляющим параметром является напряжение. Его изменение позволяет устанавливать необходимую температуру образца. Поэтому в [79] приведены зависимости выхода по току от приложенного напряжения. Взаимно однозначное соответствие между прикладываемым к системе напряжением и температурой анода существует на возрастающей ветви вольт-температурной характеристики при прочих равных условиях (скорость движения электролита, его температура, состав и др.) (рис.3.17).

Так как одним из основных процессов при рассматриваемом виде обработки является окисление поверхности образца, скорость которого определяется как раз температурой поверхности, то в данном случае зависимость убыли массы и выхода железа по току от достигаемой при обработке температуры носит более информативный характер (рис. 3.17).

Согласно полученным данным выход железа по току в изученном диапазоне напряжений и температур анода возрастает от 0,04 до 0,30, что качественно согласуется с опубликованными ранее результатами [79].

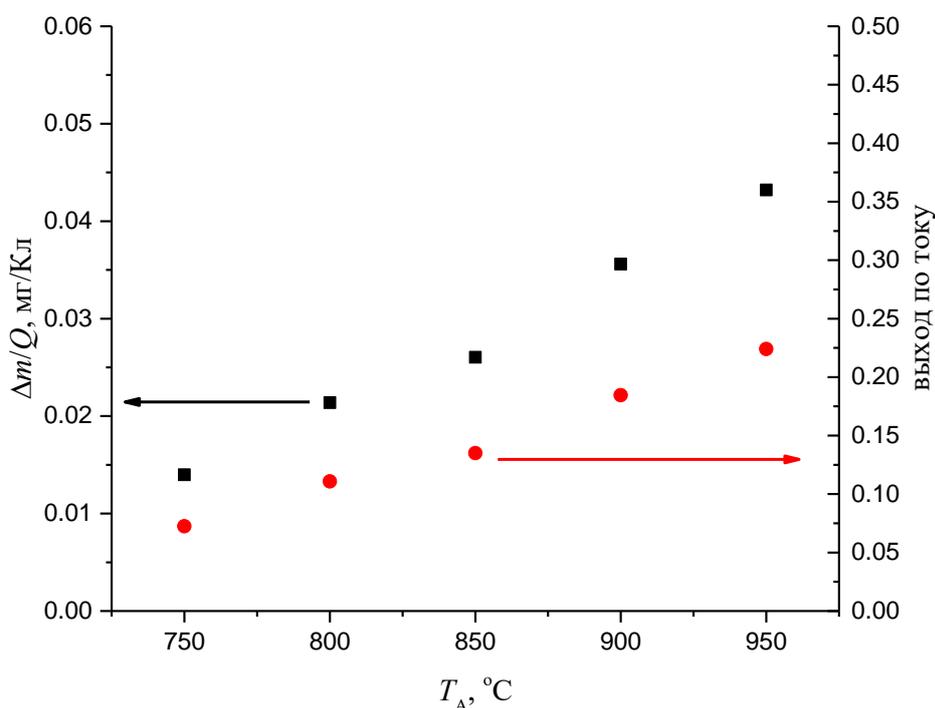


**Рисунок 3.15.** Зависимости средней по времени процесса плотности тока в системе. Раствор 2 М хлорид аммония, анод – ст 20.



**Рисунок 3.16.** Зависимость температуры анода от приложенного напряжения. Раствор – 2 М хлорид аммония, образцы – ст 20.

Полученные закономерности можно объяснить следующим образом. Основными электрохимическими реакциями, протекающими на поверхности анода, являются реакции растворения железа (3.1), окисления поверхности анода (3.4 и 3.5) и реализации кислородного электрода (3.6). Рост напряжения в системе приводит к увеличению толщины ПГО [29], следствием чего является снижение плотности тока в системе.



**Рисунок 3.17.** Зависимость скорости растворения и выхода железа по току образцов стали 20 от температуры насыщения (приложенного напряжения). Раствор – 2 М хлорид аммония, время обработки 7 минут, охлаждение в электролите от температуры обработки.

Предположим, что за выход по току и скорость растворения отвечает реакция (3.1), а реакции 3.4 и 3.5 не приводят к уменьшению массы образца, но вносят значительный вклад в итоговое значение силы тока в системе. В

первом приближении можно считать смесь газов и пара в ПГО идеальным газом, состояние которого описывается уравнением

$$p = nkT, \quad (3.8)$$

где  $p$  – давление смеси газов в оболочке,  $T$  – термодинамическая температура газа в прианодной области,  $n$  – величина средней концентрации смеси газов в ПГО. Так как давление газов в оболочке незначительно превышает атмосферное, то при увеличении температуры от 750 до 950 °С средняя концентрация смеси в ПГО уменьшается от  $10,35 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  до  $8,05 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , то есть снижается примерно на 20 % без учета увеличения толщины ПГО. Согласно данным, представленным на рис. 3.15, наблюдаемое снижение плотности тока при увеличении напряжения в диапазоне напряжений от 130 до 240 В составляет 17 %. Таким образом, сила тока в системе пропорциональна концентрации ионов в ПГО.

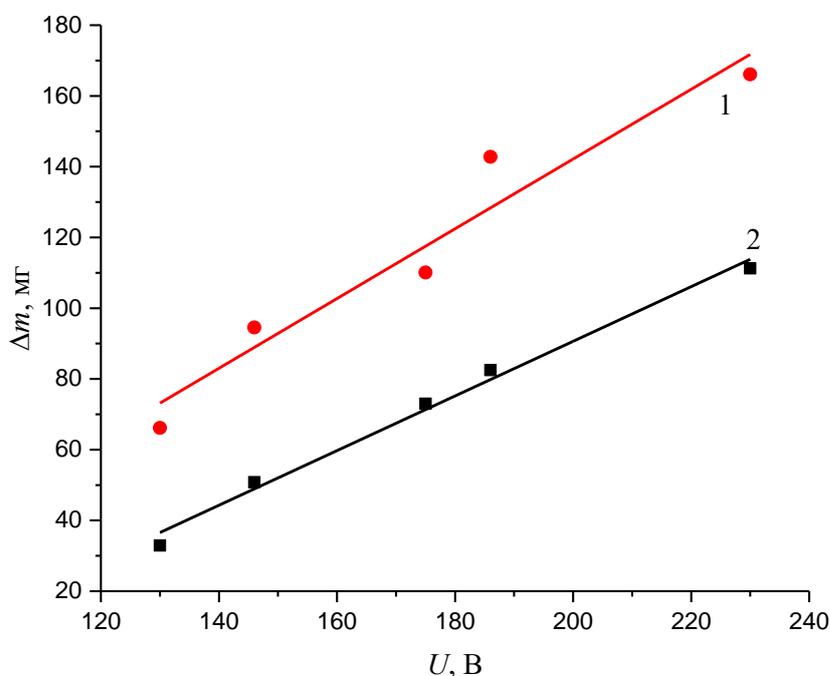
Согласно формуле (3.7) увеличение напряжения в системе приводит к росту избыточной концентрации ионов хлора на поверхности раздела «электролит – оболочка», что способствует росту их концентрации и в ПГО. Рост доли ионов хлора в ПГО повышает железа по току и скорость растворения. Косвенным доказательством такого предположения является зависимость изменения массы образцов от приложенного напряжения для разных времен обработки (3.18).

В полученных уравнениях аппроксимации коэффициенты углового наклона равны 0,986 мг/В и 0,773 мг/В для времен обработки 4 и 7 минут соответственно. На рисунке 3.8 показано влияние напряжения на величину растворенной массы железа. Повышение напряжения увеличивает выход железа по току вопреки сопутствующему снижению плотности тока. Следовательно, выход кислорода по току уменьшается по мере роста напряжения и температуры образца. Участием ионов хлора в изменении состава электролита можно пренебречь, поскольку его концентрация быстро

стабилизируется [185]. Тогда ускорение растворения образца при увеличении напряжения в системе будет равно

$$\frac{dm}{dU} = \frac{k_1 - k_2}{t_1 - t_2} = 0,071 \text{ мг/(В·мин)}, \quad (3.9)$$

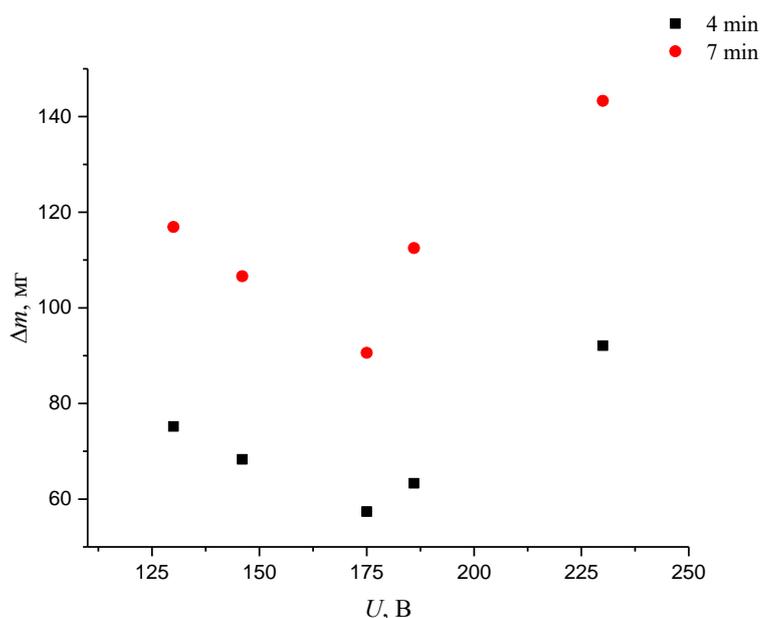
где  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты углового наклона прямых для времен обработки  $t_1=7$  мин и  $t_2=4$  мин, соответственно. Полученное значение коэффициента справедливо только в изученном диапазоне напряжений от 100 до 220 В и при времени обработки более 4 минут, так как при меньших временах насыщения скорость растворения сильно зависит от времени процесса.



**Рисунок 3.18.** Зависимость массы ионов железа в растворе от приложенного напряжения для разных времен обработки: 1 – 7 минут, 2 – 4 минуты. Раствор 2М хлорид аммония.

Изменение напряжения в системе позволяет так же оценить роль механизмов образования оксидного слоя, протекающих по реакциям (3.4) и (3.5). Для этого на рис. 3.19 представлена убыль массы образца от

напряжения в системе для двух продолжительностей обработки. Минимум на кривых массы связан с тем, что при меньших напряжениях обработки после закалки часть оксидного слоя разрушается и отслаивается от образца. Плотные и устойчивые слои начинают поверхностных оксидов начинают формироваться при температуре обработки выше 850 °С и времени насыщения более 4 минут.



**Рисунок 3.19.** Зависимость убыли массы образца от приложенного к системе напряжения. Электролит 2 М хлорида аммония.

В электрохимической системе при протекании двух и более электрохимических процессов на одном из электродов итоговая масса образца будет определяться разностью процессов, протекающих в разных направлениях, а общая сила тока – алгебраической суммой парциальных токов, обеспечивающих протекание этих реакций. Известно, что в режиме электролиза растворение железа в растворах хлоридов протекает с выходом по току, близком к единице. Тогда зная скорость растворения железа от времени по закону Фарадея для электролиза находим силу тока, которая

расходуется для протекания процесса, соответствующего реакции (3.1). Общее среднее значение силы тока в системе есть отношение количества прошедшего через систему заряда к общему времени процесса с учетом стадии погружения. Тогда разность этих двух величин будет равна силе тока, обеспечивающей протекание процессов окисления поверхности по реакции (3.5) и кислородного электрода по реакции (3.6). Полученные данные приведены в таблице 3.1

**Таблица 3.1** – Зависимость парциальных токов в системе от приложенного напряжения

$U, \text{ В}$	$\Delta m_{\text{обр}}, \text{ мг}$	$Q, \text{ Кл}$	$t, \text{ с}$	$I_{\text{общ}}, \text{ А}$	$I_{\text{раств}}, \text{ А}$	$I_{\text{кисл.эл}}, \text{ А}$	$I_{\text{оксил}}, \text{ А}$
175	66,16	4228	480	8,81	1,17	6,78	0,84
193	94,55	4011		8,36	1,52	5,66	1,15
230	110,10	3844		8,01	1,77	5,03	1,18

Увеличение напряжения приводит к росту парциального тока, связанного с растворением поверхности образца, что подтверждается рисунком 3.18. Очевидно, что система «катод-электролит-ПГО-анод» представляет собой два последовательных сопротивления – электролит и ПГО. Активным сопротивлением анода и токоподводящими проводами пренебрегаем. Сопротивление электролита мало, величина его удельной электропроводности составляет  $209 \pm 5 \text{ мСм/см}$ . При этом оценки удельной электропроводности ПГО дают величины по порядку  $10^{-2} \text{ мСм/см}$ . Падение потенциала в электролите между катодом и поверхностью ПГО составляет 2 – 4 В в зависимости от состава раствора. Остальная разность потенциалов относится к ПГО. Увеличение общего напряжения в системе приводит к росту потенциала на поверхности раздела фаз электролит-ПГО. Согласно формуле (3.7) при этом увеличивается и поверхностная концентрация ионов

хлора, что влечет за собой увеличение парциального тока растворения в системе.

Разность между общим током и током растворения дает величину тока, необходимого для протекания реакций (3.5) и (3.6). Для оценки токов предположим, что величина, получающаяся прямым вычитанием убыли массы образца из массы железа в растворе, позволяет найти лишь массу кислорода, которая осталась в оксидном слое после завершения процесса. В ходе ЭПН часть формирующегося в ходе окисления слоя растворяется, поэтому для полного учета всего кислорода, пошедшего на реакцию окисления нужно учесть массу растворенного железа в пересчете на оксид железа (III). Тогда общая масса кислорода будет равна остаточной массе кислорода в образце и массе кислорода с учетом растворенного железа. Пересчет полученных значений массы кислорода позволяет найти парциальный ток окисления  $I_{\text{оксил}}$ . В данной модели при расчете тока окисления считается, что долей оксида, образующегося при термическом окислении поверхности образцов параами воды, пренебрегают. Считается, что окисление поверхности идет только электрохимическим путем, а величина парциального тока окисления несколько завышена относительно реальных значений.

Значение парциального тока после вычитания из общего тока токов растворения и окисления определяет скорость реакции (3.6) реализации кислородного электрода. Сравнение полученных величин позволяет сделать следующие выводы:

1. Парциальный ток растворения и ток окисления в 4-5 раз меньше, чем ток, расходуемый на выделение кислорода из паров воды.
2. Парциальный ток растворения с увеличением напряжения растет быстрее, чем ток окисления. Рост тока растворения связан с увеличением концентрации ионов хлора в ПГО. Ток окисления при изменении напряжения от 175 до 230 В увеличивается от 0,84 до 1,18 А. Такая динамика может быть

связана с тем, что средняя концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в ПГО пропорциональна концентрации паров воды и слабо зависит от приложенного напряжения в системе.

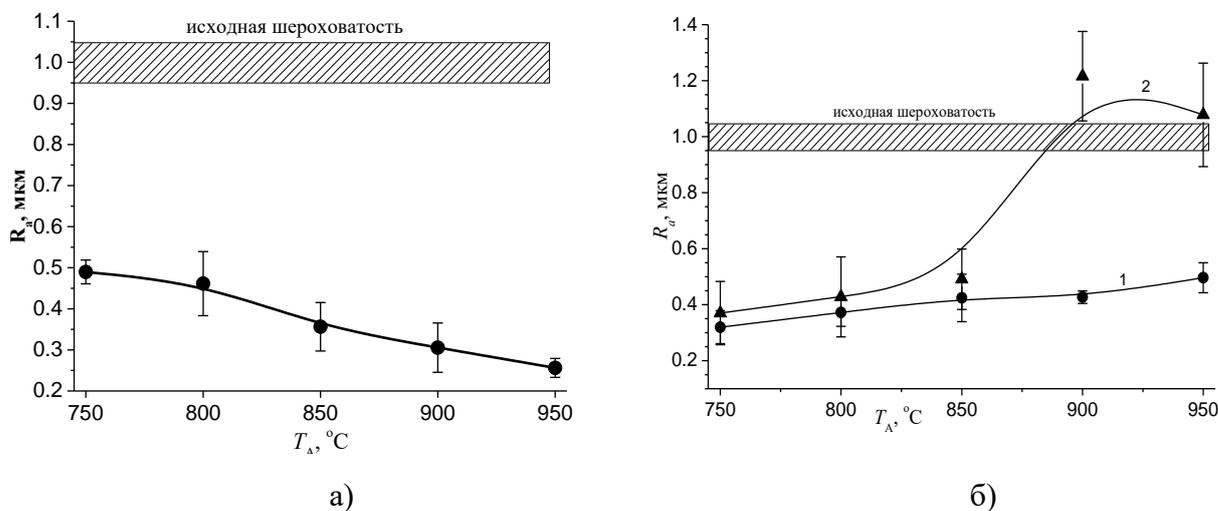
### **3.4. Особенности формирования диффузионного слоя при насыщении поверхности углеродом**

Рассмотренное выше анодное растворение существенно влияет на некоторые характеристики диффузионных слоев, в частности, на шероховатость поверхности диффузионного слоя, образующегося в электролите на основе сахарозы. Этот состав хорошо зарекомендовал себя для повышения износостойкости сталей. На рис. 3.20. показана зависимость шероховатости поверхности образцов в зависимости от температуры охлаждения и способа охлаждения.

Процедура охлаждения может выполняться двумя способами: 1) при отключении напряжения в ходе обработки парогазовая оболочка конденсируется и деталь закаливается в электролите; 2) при включенном напряжении деталь вынимается из рабочей камеры, затем остывает на воздухе до температуры ниже мартенситного превращения. В первом случае в поверхностном слое после цементации низкоуглеродистых сталей формируется мартенситный слой, а во втором – из-за более низкой скорости охлаждения сорбитно-трооститная структура. Согласно полученным результатам шероховатость после электролитно-плазменной цементации с охлаждением в электролите снижается тем больше, чем выше температура цементации, что свидетельствует о протекании активного процесса растворения поверхности образца. Однако, при охлаждении детали на воздухе от температуры насыщения будет наблюдаться возрастающая зависимость шероховатости от температуры. Во-первых, при более низких температурах величина средней шероховатости после охлаждения на воздухе составляет  $0,3 \pm 0,05$  мкм, а после закалки –  $0,5 \pm 0,05$  мкм. Во-вторых,

увеличение температуры охлаждения на воздухе приводит к росту шероховатости поверхности до  $0,5 \pm 0,05$  мкм (кривая 1 на рис 3.20б). Для оценки влияния качества оксидного слоя после дополнительного окисления на воздухе выполнялось принудительное отслаивание оксидного слоя путем «прокатывания» образца по липкой ленте (скотчу). После этого образец дополнительно отмывался в ультразвуковой ванне в ацетоне. Оказалось, что удаление части слоя не улучшает его шероховатость. Точно такие же действия с образцом после закалки в электролите не привели к изменению шероховатости его поверхности.

Рост шероховатости при охлаждении на воздухе в первую очередь связан с процессами доокисления поверхностного слоя кислородом. При охлаждении образцов в растворе от температуры насыщения на поверхности образуется оксидный слой, содержащий только оксиды железа  $Fe_2O_3$  двух аллотропных модификаций (рис. 3.21).



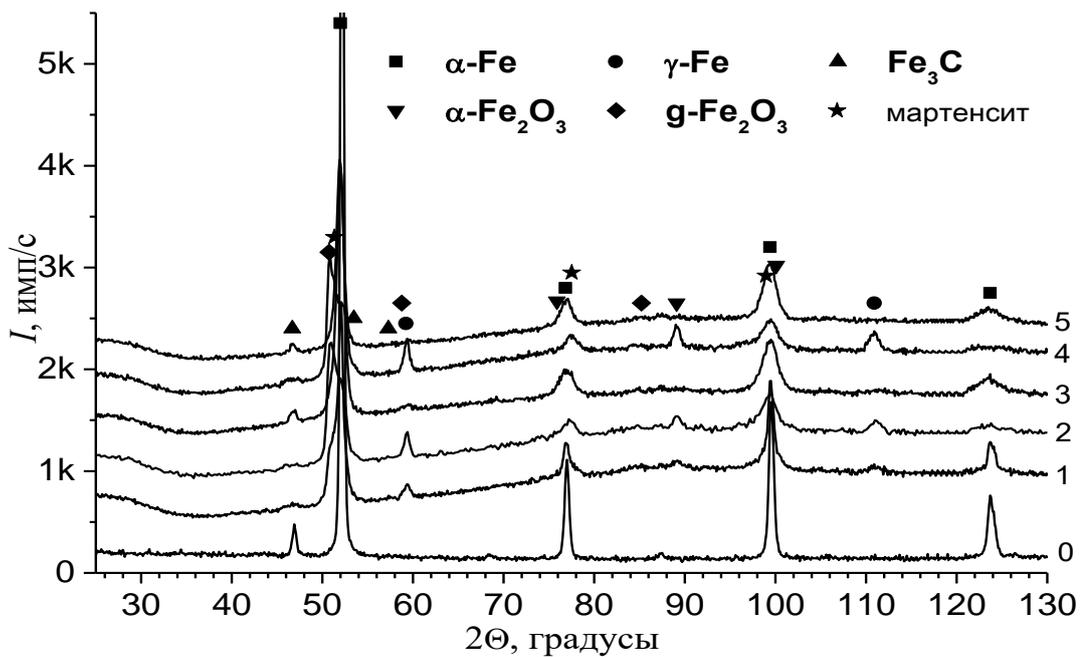
**Рисунок 3.20.** Зависимость шероховатости поверхности образцов стали 20 после АЭЩ от температуры обработки. Тип охлаждения: а) закалка в электролите; б) охлаждение на воздухе (1 – после цементации, 2 – после цементации с дополнительным удалением рыхлой части оксидного слоя.) Состав электролита 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы. Время обработки 5 минут.

В то же время у образцов, охлажденных на воздухе, появляются дополнительные пики оксидов железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  (рис. 3.22). Отметим также, что после охлаждения образцов на воздухе интенсивность пиков фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  растет с увеличением температуры насыщения, а двух остальных оксидов – остается примерно одинаковой. Это свидетельствует об интенсивном процессе движения ионов кислорода из внешней части оксидного слоя в среднюю, но далее процесс замедляется. Так как движущей силой диффузии является градиент концентрации, то при охлаждении на воздухе концентрация кислорода в поверхностном тонком слое максимальна. Далее за счет движения ионов кислорода и железа навстречу друг другу идет образование оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Но с уменьшением температуры образца по мере его охлаждения на воздухе процессы диффузии подавляются, что приводит к замедлению скорости образования внутреннего слоя  $\text{FeO}$ .

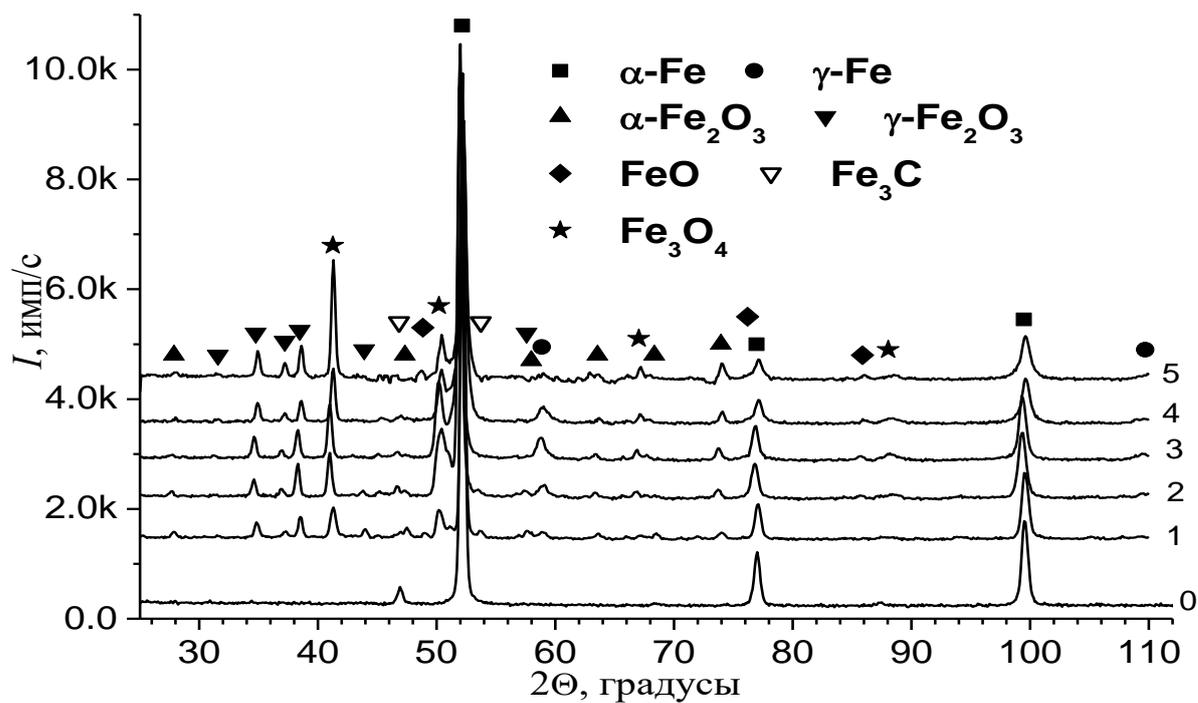
Также отметим, что повышение температуры насыщения с последующим охлаждением на воздухе приводит к формированию более рыхлого оксидного слоя, который отслаивается и повышает среднюю шероховатость поверхности образца. Его разрушение может сказаться в анализе массового износа при трибологических испытаниях, поэтому в дальнейшем речь будет идти о свойствах образцов, подвергнутых цементации с последующей закалкой в электролите, если не оговорено иных способов охлаждения.

Для изучения влияния условий обработки на характеристики оксидного слоя был выбран раствор на основе глицерина. На рис. 3.22. представлены дифрактограммы образцов стали 20 после АЭПЦ в растворе с содержанием глицерина 10 % (масс.). Температура обработки 950 °С выбрана для исследования из условия формирования диффузионного слоя углерода максимальной толщины. Так же при этой температуре независимо от

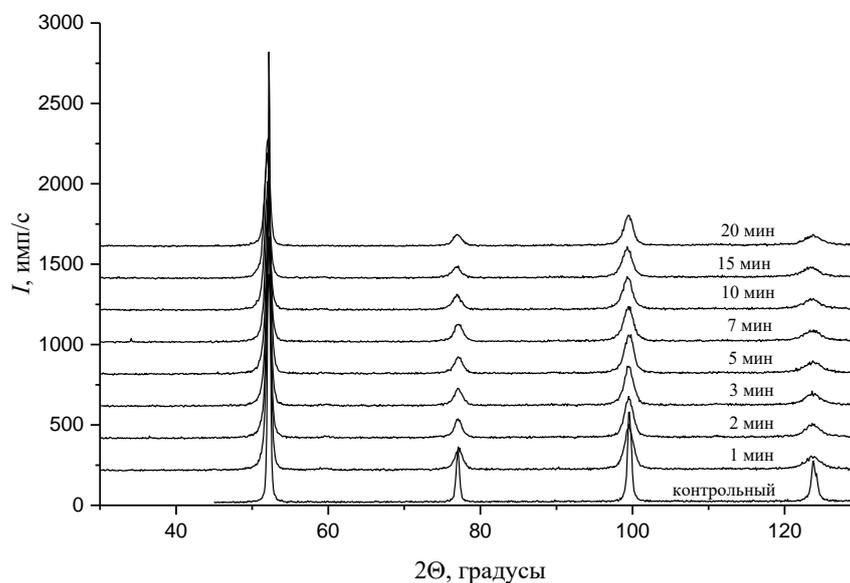
времени насыщения после закалки в поверхностном слое происходит полное превращение аустенита в мартенсит и ферритно-перлитную смесь. Фазы оксидов железа не дают пиков на рентгенограмме. Однако на боковой поверхности оксидный слой визуально определяется. Также тонкая полоска оксидного слоя видна на поперечном металлографическом шлифе. Однако точности оптического микроскопа не достаточно, для определения ее структуры и толщины. Можно предположить, что на поверхности образуется рентгеноаморфный слой оксида железа  $Fe_2O_3$ . Поэтому для его определения использовался метод, применяемый для нахождения толщины покрытий и основанный на ослаблении интенсивности пиков материала подложки [193].



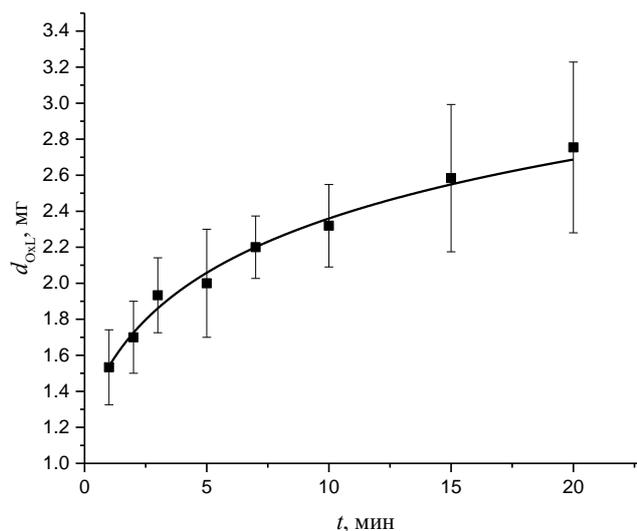
**Рисунок 3.21.** Фазовый состав образцов стали 20 после закалки от температуры нагрева: 0– необработанный образец, 1– 750 °С, 2– 800 °С, 3– 850 °С, 4– 900 °С, 5– 950 °С. Состав электролита 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы. Время обработки 5 минут.



**Рисунок 3.22.** Фазовый состав образцов стали 20 после охлаждения на воздухе от температуры нагрева: 0– необработанный образец, 1– 750 °С, 2– 800 °С, 3– 850 °С, 4– 900 °С, 5– 950 °С



**Рисунок 3.22.** Фазовый состав образцов стали 20 после цементации в растворе с глицерином и последующей закалке. Время насыщения указано у кривых на графике



**Рисунок 3.23.** Зависимость толщины оксидного слоя от времени диффузионного насыщения.

Для определения толщины слоя были выбраны интенсивности рефлексов от плоскостей (200) и (211)  $\alpha$ -Fe, потому что вблизи их положения на дифрактограмме в рассмотренном случае нет пиков от других возможных фаз. В случае с пиком  $\alpha$ -Fe (100) с межплоскостным расстоянием  $d = 2,034 \text{ \AA}$  рядом расположены пики таких фаз как аустенит, линия пика (200) оксида железа FeO  $d = 2,14 \text{ \AA}$ , рефлекс от плоскости (400) оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $d = 2,10 \text{ \AA}$ , что приводит не только к уширению пика, но и к усложнению определения его истинной интенсивности.

Согласно полученным данным для образцов из стали 20 после анодной цементации в растворе с добавлением 1,15 М глицерина, толщина оксидного слоя монотонно возрастает от  $1,53 \pm 0,21$  мкм при времени обработки 1 минуту до  $2,75 \pm 0,47$  мкм при насыщении в течении 20 минут (рис. 3.23.). При расчете этой величины были сделаны следующие предположения. Так как по данным рентгеноструктурного анализа нельзя установить вид оксида, при вычислении использовались данные по удельному поглощению рентгеновского излучения для оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отметим, что для всех

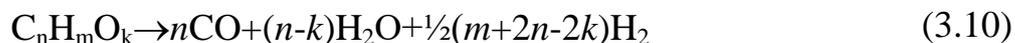
трех оксидов коэффициент линейного поглощения лежит в узком диапазоне от 47,1 до 49,4 см<sup>-1</sup>, поэтому для всех трех видов оксидов величины толщины оксидного слоя лежат в пределах погрешности, указанных на рис. 3.23.

Зависимость толщины оксидного слоя от времени цементации имеет сложный характер, сочетающий как логарифмический, так и квадратичный закон роста окисной пленки. Такая зависимость характерна для роста оксидов в случае высокотемпературной газовой коррозии [187]. Но в рассматриваемом случае утолщение оксидной пленки с увеличением времени диффузионного насыщения будет определяться не только процессами окисления поверхности, но и ее растворения. При одинаковых временах нагрева толщина оксидного слоя при обработке в электролите, содержащем только хлорид аммония, на порядок больше, чем в случае добавления в раствор глицерина.

Полученные данные не подтверждают высокой окислительной способности глицерина [104]. В случае дополнительного окисления на поверхности образца при указанных условиях должен был формироваться оксидный слой толщиной более 100 мкм, а на дифрактограмме образцов после цементации и закалки присутствовать пики всех оксидов железа.

Причина снижения толщины оксидного слоя заключается в следующем. Для цементации образцов в ПГО необходимо присутствие углеводородов или монооксида углерода [194]. Первым и наиболее сложным является вопрос попадания углеродсодержащих веществ в ПГО. Методом газовой хроматографии было установлено наличие в ПГО простых органических веществ, длина углеродной цепи которых не превышает двух звеньев [113]. Следуя за авторами [29], предположим, что в тонком слое электролита, граничащего с ПГО, происходит термодеструкция УСК на более простые компоненты, а также образование из них отрицательно заряженных радикалов, которые эмитируются в ПГО. Так как процесс распада может протекать большим количеством вариантов для каждого из

компонентов, то ограничимся лишь констатацией факта, что в ПГО происходит их полное разложение под действием температуры при условии недостатка кислорода с образованием монооксида углерода и водорода по схеме реакции:



В ПГО будет наблюдаться недостаток кислорода для протекания реакции полного окисления углерода до диоксида. В результате в ПГО вместе с другими продуктами разложения УСК будет образовываться монооксид углерода. Косвенно этот факт подтверждается процессом цементации, так как монооксид углерода является основным источником атомарного углерода по реакции:



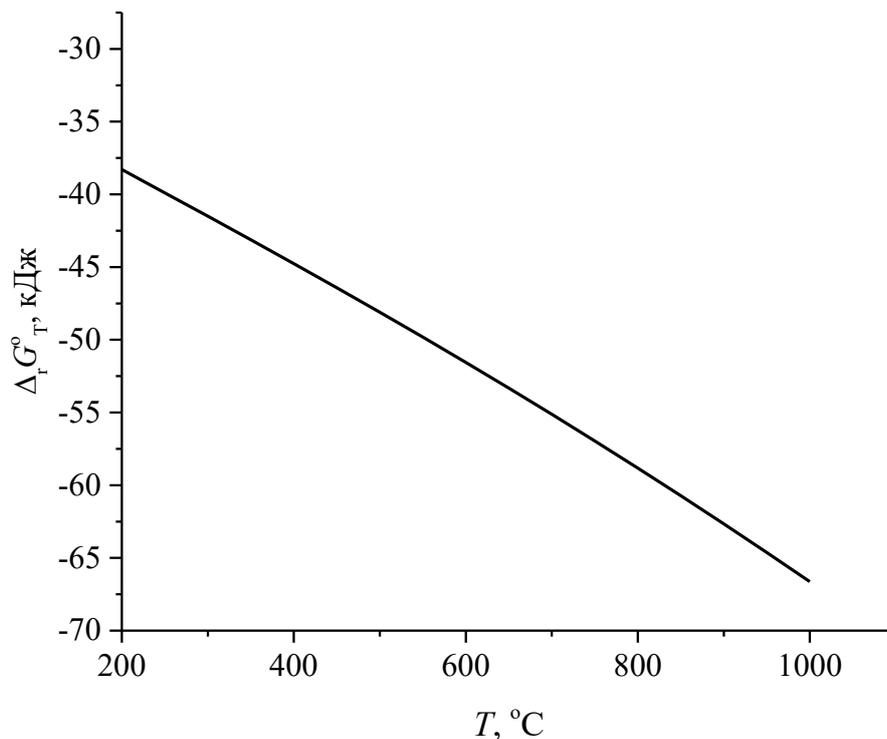
Другим процессом, протекающим на поверхности анода, является восстановление железа оксида до металлической фазы:



В [187] описывается случай существенного замедления газовой коррозии при введении незначительного количества в газовую среду монооксида углерода. При этом отмечается, что повышение концентрации оксида углерода (II) может приводить к науглероживанию поверхности сталей. На рис. 3.24 приведена зависимость изменения энергии Гиббса в расчете на 1 моль восстановления оксида железа (III). Часть монооксида углерода действительно может тратиться на восстановление оксида железа. Следовательно, протекание данной реакции возможно во всем интервале температур, при которых наблюдается явление электролитно-плазменного нагрева.

Добавление сахарозы в количестве 10 % (масс.) приводит к снижению силы тока в системе на 40 % (рис. 3.25). Кроме того ток стабилизируется менее чем за 1 минуту насыщения, в то время как в однокомпонентном растворе на основе хлорида аммония сила тока продолжает незначительно

убывать после стабилизации температуры анода. Такое различие объясняется скоростью роста оксидного слоя на поверхности образца. В первом случае, как было показано ранее, толщина оксидного слоя увеличивается на протяжении всего времени обработки.

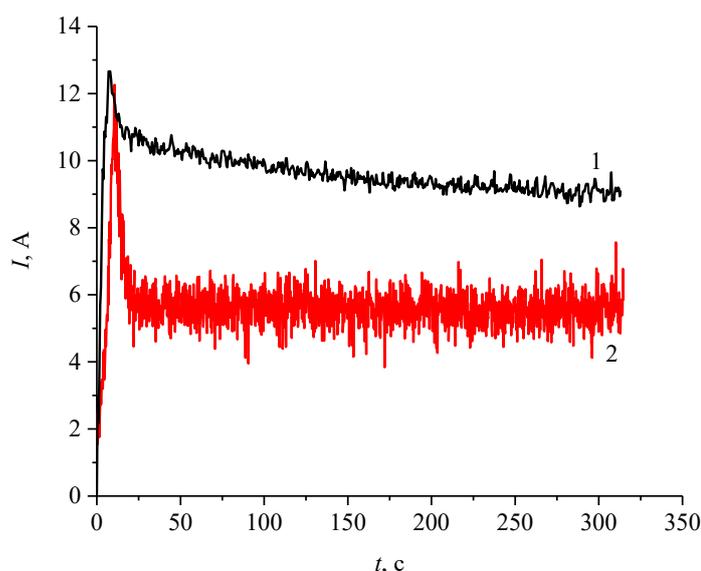


**Рисунок 3.24.** Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакции (3.9) от температуры

При добавлении сахарозы в раствор образующиеся на поверхности образца оксиды железа полностью восстанавливаются до металлического железа, и за счет этого процесс растворения происходит не через оксид, а как при активном электрохимическом процессе по реакции (3.1).

Добавление сахарозы в раствор приводит к протеканию дополнительных реакций в растворе. В частности, сахароза в прианодной зоне под действием повышенных температур подвергается гидролизу до фруктозы и глюкозы. Фруктоза в дальнейшем гидролизует до

оксиметилфурфуrolа и 2,5-фурандикарбоновой кислоты. При добавлении гексацианоферрата(II) калия у раствора появляется зелёное окрашивание, наблюдается сильная мутность. Возможности отфильтровать данное соединение нет, т.к. оно проходит сквозь фильтр и частично растворяется. Установлено, что взвесь имеет белый цвет. При добавлении в раствор гексацианоферрата (III) калия раствор приобретает сильное синее окрашивание, что свидетельствует о наличии ионов  $Fe^{2+}$  в больших концентрациях. Можно предположить, что продукты распада фруктозы восстанавливают ионы железа (III) до двухвалентной формы и связывают в устойчивые комплексные соединения. В то же время реакции глюкозы с трехвалентным железом не наблюдаются [195].

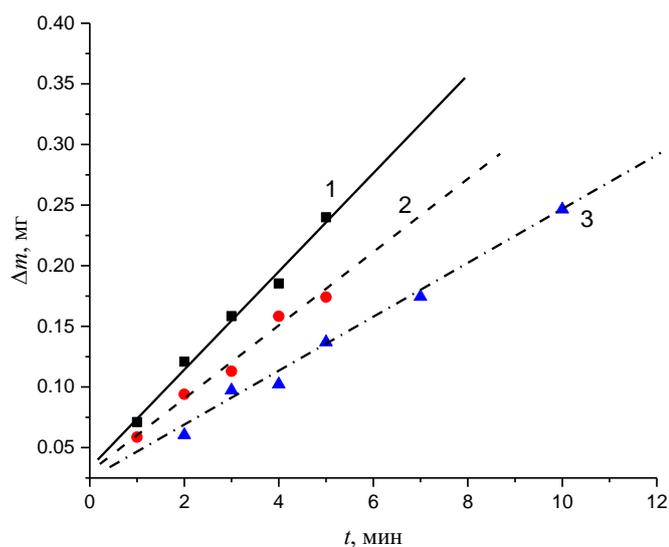


**Рисунок 3.25.** Зависимость тока в системе от времени обработки: 1) в электролите с содержанием 2 М хлорида аммония; 2) в растворе хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы. Температура обработки 950 °С. Размеры образцов одинаковые: диаметр 10 мм, высота 15 мм.

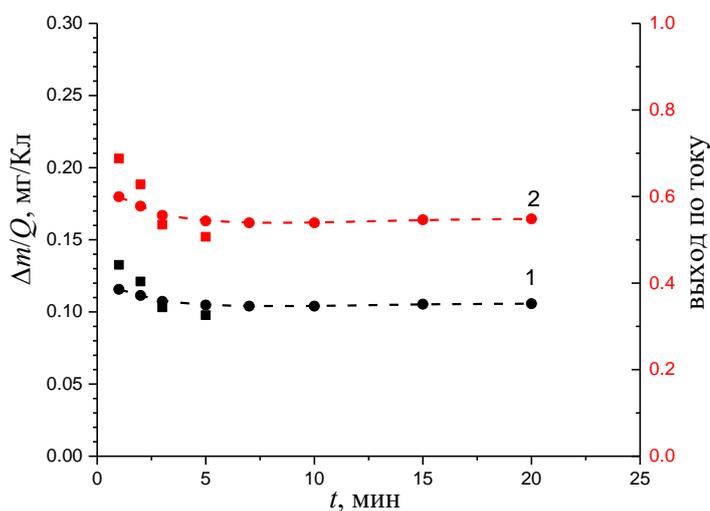
Можно считать, что накопление железа в растворе должно совпадать с изменением массы образца с достаточной точностью, если оксидный слой

образуется только в момент закалки и его толщина мала, по сравнению со слоем, который формируется при обработке в растворе 2 М хлорида аммония. На рис 3.26. показаны зависимости убыли массы образцов от времени насыщения для обработки в растворе с добавлением глицерина и сахарозы по 10 % (масс.), а так же данные по накоплению ионов железа  $Fe^{3+}$  в растворе после анодной электролитно-плазменной обработке в растворе 2 М хлорида аммония. Из представленных данных видно, что добавление указанных компонентов усиливает растворение поверхности. Схожие данные были получены в [114], однако, без контроля толщины удаленного фрагмента. Так как масса кислорода в оксидном слое растет пропорционально его толщине, то при толщине оксидного слоя 80 мкм масса ионов кислорода в нем составляет примерно 30 мг за 5 минут обработки. Тогда при толщине слоя в 3 мкм, образующегося при закалке образцов после насыщения в растворе с УСК, масса ионов кислорода в слое не будет превышать 1,2 мг, что составляет менее 2 % убыли массы образца за время насыщения.

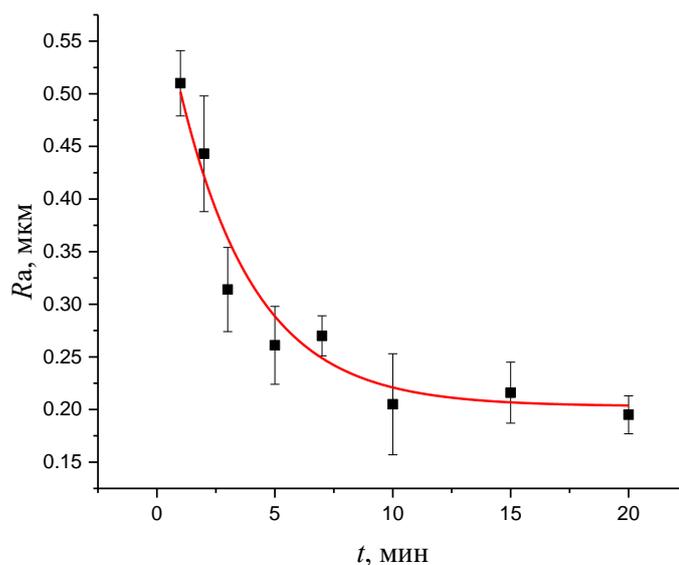
Это предположение позволяет рассчитать такие величины, как скорость растворения железа и его выход по току (рис. 3.27). Добавление в электролит сахарозы не только увеличивает массу растворенного железа, но и также приводит к росту скорости растворения и выхода по току. Однако, зависимости этих величин от времени обработки обнаружено не было. Наиболее вероятно, что стабилизация процесса протекает за более короткое время, чем в случае с обработкой в растворе на основе только 2М хлорида аммония. Поэтому в первом приближении можно говорить, о том, что среднее значение скорости растворения для рассматриваемых условий составляет  $0,105 \pm 0,025$  мг/Кл, а выхода по току –  $0,55 \pm 0,05$ .



**Рисунок 3.26.** Зависимость убыли массы образцов (1, 2) после обработки в растворе 2 М хлорида аммония с добавлением 10 % (масс. глицерина (1) и сахарозы (2), а также накопления ионов железа (III) в растворе после обработки в однокомпонентном растворе 2 М хлорида аммония (3). Температура насыщения 950 °С.



**Рисунок 3.27.** Зависимость скорости растворения (1) и выхода железа по току при анодной электролитно-плазменной цементации ст 20 в растворе с добавлением 10 % (масс.) сахарозы или 1,15 моль/литр глицерина. Температура насыщения 950 °С.



**Рисунок 3.28.** Зависимость шероховатости поверхности образца ст 20 после электролитно-плазменной цементации в растворе 2 М хлорида аммония и 1,15 М глицерина. Температура обработки 950 °С, время насыщения 5 мин, закалка в электролит от температуры обработки.

Само значение выхода по току при обработке в электролите с глицерином и сахарозой в 3 раза больше, чем в растворах одного хлорида аммония. Это еще раз подтверждает, что, значительная часть прошедшего электрического заряда расходуется на побочные реакции окисления поверхности и реализации кислородного электрода в электролитах без УСК. Кроме того, добавление УСК, например, сахарозы, приводит к восстановлению оксидов поверхностного слоя и, как следствие, значительному увеличению растворения образца.

Как и в случае обработки образцов в электролите на основе хлорида аммония без каких-либо насыщающих компонентов, при добавлении в раствор 1,15 моль/литр глицерина величина средней шероховатости снижается монотонно при увеличении времени насыщения (рис. 3.28). Но уже после 7 минут обработки кривая зависимости выходит на стационарное

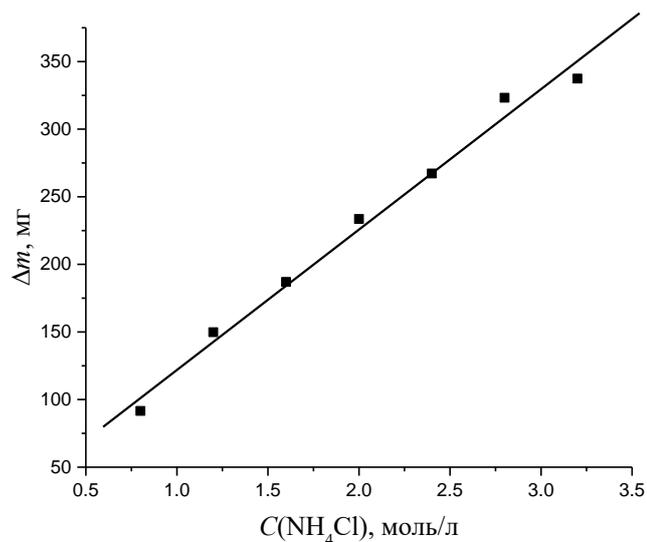
значение  $0,2\pm 0,05$  мкм, что характерно для электрохимического или электролитно-плазменного полирования [196].

### **3.5. Влияние условий обработки на скорость растворения стальных деталей**

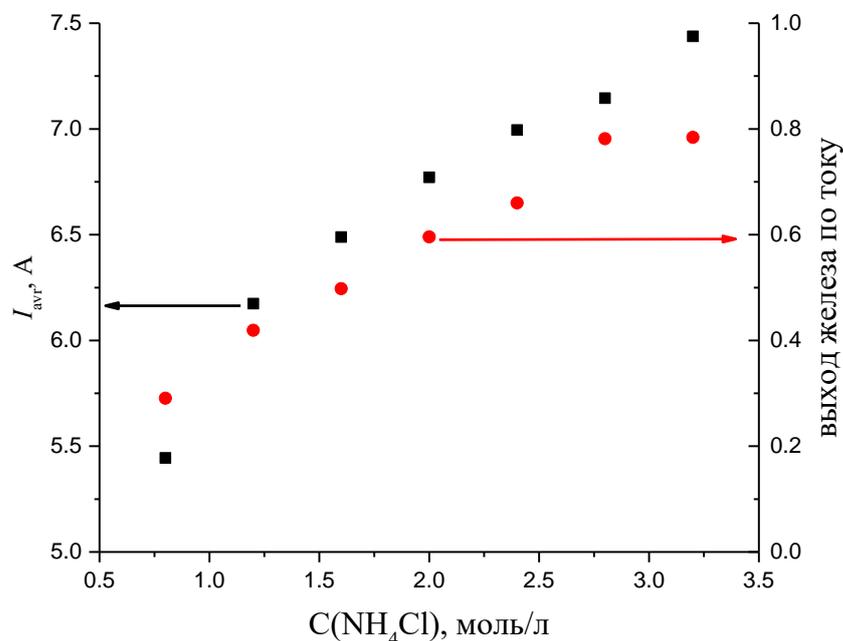
Рассмотрим влияние концентрации хлорида аммония на процессы растворения и окисления поверхности при электролитно-плазменной цементации малоуглеродистых сталей. На рисунке 3.29 приведены данные об изменении массы образца в ходе электролитно-плазменного нагрева в растворе хлорида аммония и глицерина. Как и в случае с рассмотренным выше процессом нагрева в растворе, содержащем только хлорид аммония, убыль массы линейно зависит от концентрации электропроводящего компонента.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа на поверхности образуется рентгеноаморфный оксидный слой, толщина которого не зависит от концентрации хлорида аммония и составляет  $2,0\pm 0,3$  мкм. Это означает, что на толщину оксидного слоя влияют только процессы охлаждения, а во время процесса обработки все формирующиеся в процессе окисления поверхности оксиды или подвергаются растворению или восстанавливаются монооксидом углерода, содержащимся в ПГО.

Увеличение концентрации хлорида аммония приводит одновременно к росту величины среднего тока в системе и увеличению выхода по току (рис. 3.30.). Если в случае использования однокомпонентного электролита на основе хлорида аммония выход по току монотонно растет от 0,1 до 0,5, то добавление глицерина в количестве 1,15 М/литр приводит к росту этой величины от 0,3 до 0,8 в диапазоне концентраций хлорида аммония от 0,8 до 3,2 М/литр.



**Рисунок 3.29.** Зависимость убыли массы образцов при электролитно-плазменной цементации образцов стали 20 в зависимости от концентрации хлорида аммония. Температура насыщения 950 °С, время – 5 мин. Концентрация глицерина 10 % (масс.)



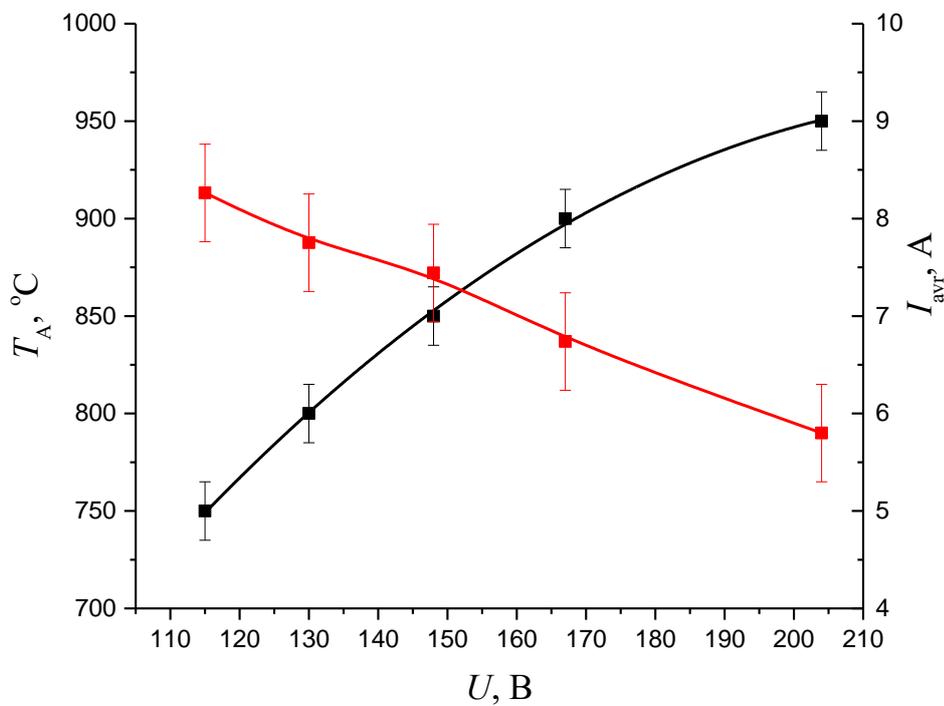
**Рисунок 3.30.** Зависимость среднего тока и выхода по току от концентрации хлорида аммония при цементации стали 20 в растворе с содержанием 1,15 моль/л глицерина. Температура насыщения 950 °С, время – 5 мин.

Кроме того, увеличение концентрации хлорида аммония в растворе с УСК приводит к монотонному снижению шероховатости поверхности от  $0,7 \pm 0,05$  мкм до  $0,2 \pm 0,05$  мкм. При добавлении глицерина в раствор шероховатость поверхности независимо от концентрации хлорида аммония снижается до величины  $0,22 \pm 0,03$  мкм после 5 мин обработки. Вероятно, что итоговая шероховатость напрямую зависит от величины выхода железа по току при ее значениях выхода не менее 0,3.

Другим важным параметром процесса является температура насыщения, которая регулируется подаваемым на систему напряжением. На рисунке 3.31 приведены вольт-амперная и вольт-температурная характеристики раствора 2 М/литр хлорида аммония и 1,15 М/литр глицерина. Подобные зависимости силы тока и температуры анода характерны для всех используемых растворов и обрабатываемых деталей.

Однако, изменение температуры цементации приводит к иным зависимостям выхода по току и скорости растворения. На рисунке 3.32а показаны зависимости убыли массы образца для двух разных углерод содержащих добавок при температуре насыщения  $950$  °С, а также для двух разных времен обработки для одного УСК (рис. 3.32б). Оба УКС были взяты в равных массовых долях. Для глицерина такая массовая доля примерно равна 1,15 М/литр. Как и в предыдущем случае на дифрактограммах не обнаружены пики оксидов железа во всем исследуемом диапазоне температур. Однако, при температурах ниже  $900$  °С на дифрактограммах появляется остаточный аустенит. Его наличие делает невозможным определение толщины оксидного слоя с использованием данных по уменьшению интенсивности линий  $\alpha$ -Fe за счет поглощения излучения оксидным слоем. Итоговая толщина оксидного слоя не превышает 3 мкм, что позволяет считать изменение массы образца с точностью до 2 % равным массе накопленного железа в электролите. При замене глицерина на сахарозу общий ход зависимости не изменяется, но растворение образца снижается.

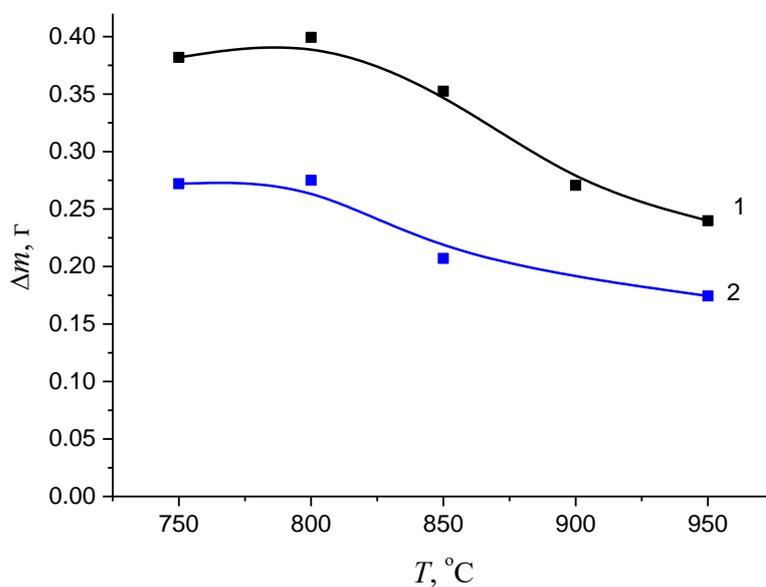
То есть выбор науглероживающего компонента определяет скорость растворения и выход по току.



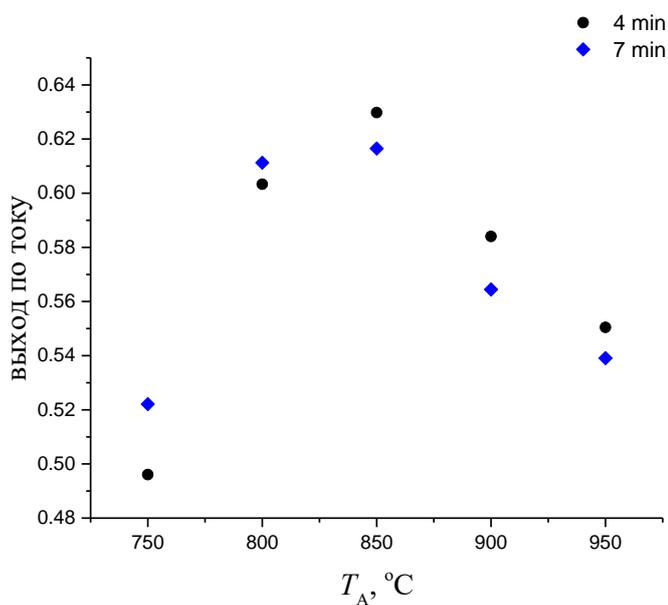
**Рисунок 3.31.** Вольт-амперная и вольт-температурная характеристики при анодной электролитно-плазменной цементации стали 20 в растворе 2 М хлорида аммония и 1,15 М глицерина.

Максимальная убыль массы наблюдается при температуре насыщения 800 °С, а величина выхода железа по току при 850 °С. Дальнейшее увеличение напряжения и рост температуры приводит к снижению выхода по току. Из ранее полученных данных известно, что увеличение напряжения в системе приводит к росту концентрации ионов хлора в ПГО и увеличению скорости растворения образца. Схожая динамика наблюдается в диапазоне температур от 750 до 850 °С. Снижение выхода по току с увеличением температуры может быть связано с перераспределением процессов окисления поверхности. Процесс окисления поверхности железа может

проходить электрохимическим путем по уравнению (3.5) или химическим по уравнению (3.4). В случае использования электролита с содержанием только



(а)



(б)

**Рисунок 3.32.** Зависимость убыли массы образца (а) (1 – глицерин; 2 – сахароза) и выхода по току (б) после ЭПЦ в зависимости от температуры насыщения. А) концентрация УСК 10 % (масс.), время насыщения 5 мин; б) концентрация глицерина 10 % (масс).

хлорида аммония при рассмотрении процессов окисления было показано, что разделить вклад в образование оксидного слоя одной и другой реакции с учетом имеющихся в наличии экспериментальных данных не представляется возможным. А убыль массы образца связана с растворением железа через оксид.

В случае электролитно-плазменного нагрева образцов в растворах с добавлением УСК растворение железа происходит с более высоким выходом по току, что является следствием растворения железа не из оксидного слоя. Уменьшение толщины оксидного слоя является следствием двух процессов. Во-первых, это восстановление поверхностных оксидов железа монооксидом углерода, а во-вторых, путем их электрохимического растворения. Таким образом, можно предположить, что во всем диапазоне увеличения напряжения в системе рост выхода железа по току связан с ростом концентрации ионов хлора в ПГО. Снижение скорости растворения при повышении температуры нагрева более 850 °С связан с интенсификацией процессов окисления поверхности, которая, согласно уравнению Аррениуса, пропорциональна множителю  $e^{-\frac{Q}{RT}}$ .

#### **Выводы:**

1. Рассмотрены закономерности процессов растворения и окисления, протекающие на поверхности анода при анодном электролитно-плазменном процессе в однокомпонентном водном растворе хлорида аммония. Установлено, что величина анодного растворения стали 20 в 2 М растворе хлорида аммония при данной температуре линейно зависит от времени насыщения, что указывает на постоянную концентрацию анионов на поверхности стали. Выход по току при увеличении времени обработки монотонно, но нелинейно снижается до величины 22 %.

2. Показано, что разница между изменением массы образца до и после обработки и накоплением железа в растворе определяется процессом окисления поверхности детали. Доля накопленного в оксидном слое кислорода достигает 30 % от массы растворенного железа.

3. Показано, что увеличение концентрации ионов хлора приводит к интенсификации растворения поверхности детали и уменьшению толщины оксидного слоя. Повышение концентрации хлорида аммония обеспечивает рост выхода железа по току за счет снижения доли других электрохимических реакций на поверхности анода.

4. Методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии впервые выявлена структура оксидного слоя, состоящая из трех зон. Внешний тонкий слой состоит из оксида железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Его толщина определяется суммой скоростей окисления и растворения. Второй, промежуточный, слой образован оксидом железа шпинельного типа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Третий оксидный слой, прилегающий к материалу основы, состоит из оксида железа (II)  $\text{FeO}$ . Толщины второго и третьего слоев определяются градиентом концентрации ионов кислорода и железа, а так же скоростями их диффузии.

5. Установлено образование низших нитридов железа при нагреве в растворе 2 М хлорида аммония. Методом EDX определено распределение азота по толщине оксидного слоя и поверхностного слоя материала основы. Показано, что концентрация азота не превышает 4 % (масс.), что достаточно для формирования нитридов железа типа  $\text{Fe}_4\text{N}$  согласно диаграмме состояния Fe-N.

6. Увеличение напряжения в системе приводит одновременно к росту процессов окисления и растворения поверхности стального образца. Предложена математическая модель расчета парциальных токов, соответствующих реакциям растворения, окисления и реализации кислородного электрода. Впервые оценена доля вклада каждой из этих составляющих в общий ток в системе.

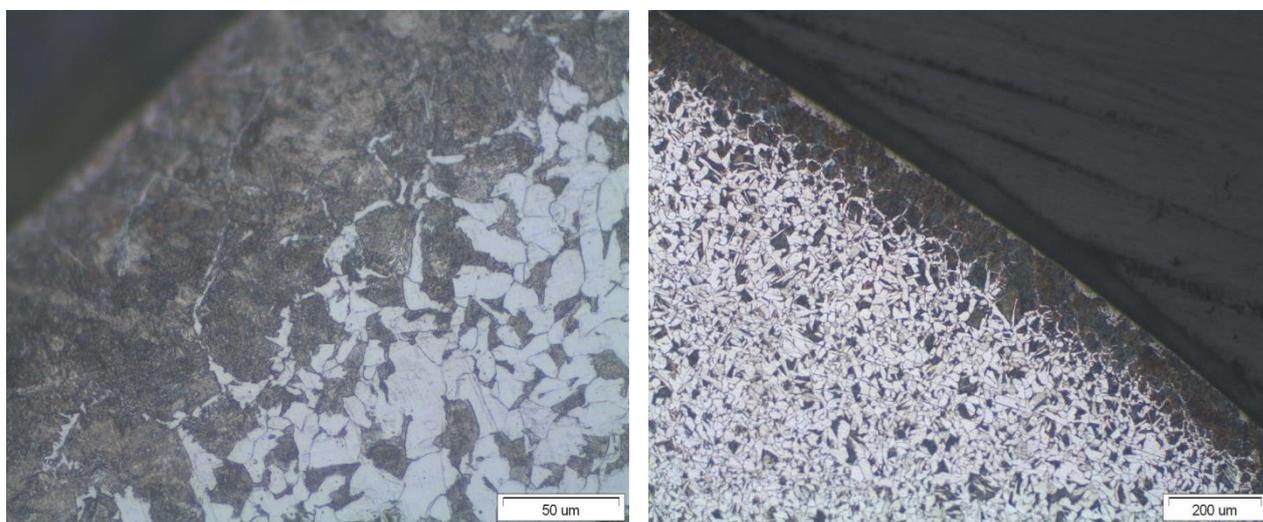
7. Найдены закономерности растворения поверхности образцов в растворах с добавлением УСК (сахароза, глицерин). Показано, что введение в состав раствора дополнительно к хлориду аммония УСК, например, сахарозы или глицерина, приводит к одновременному снижению общей силы тока в системе на 40-50 % и росту выхода железа по току до 60 % при температуре 950 °С. Установлено, что увеличение концентрации хлорида аммония от 0,8 до 3,4 моль/литр приводит к росту выхода по току от 20 до 80 %. При этом увеличение напряжения в системе приводит к нелинейной зависимости скорости растворения поверхности образца и выхода железа по току. Максимум скорости растворения наблюдается при напряжении  $175 \pm 3$  В, что соответствует температуре образца 850 °С

8. Методами рентгеноструктурного анализа получены зависимости толщины оксидного слоя от времени после цементации при 950 °С. В связи со сложностью аналитического определения железа в растворе фотометрическими и гравиметрическими методами, предложено определять электрохимические характеристики процесса анодной электролитно-плазменной обработки по убыли массы образца, так как оценочная масса кислорода в тонком оксидном слое не превышает величину 3-5 мг в изученных условиях.

9. Усовершенствована модель химических и электрохимических процессов на поверхности образца дополнением процессов, происходящих в однокомпонентных растворах, предложены процессы восстановления поверхностного оксидного слоя монооксидом углерода, образующегося в ПГО за счет неполного сгорания молекул УСК в обедненной кислородом среде.

## Глава 4. Особенности и результаты анодной электролитно-плазменной цементации.

Типичная микроструктура края после цементации в растворе с глицерином с последующим охлаждением на воздухе приведена на рисунке 4.1. К структурным отличиям от традиционных процессов цементации можно отнести тонкий поверхностный оксидный слой и не травящаяся полоска по краю образца за оксидным слоем. Диффузионный слой, обогащенный углеродом и состоящий из перлита и феррита, не отличается от получаемых после стандартных методов цементации в печи с твердым или газообразным карбюризатором [194]. В данном случае из-за особенностей охлаждения светлые участки во внешней части слоя могут быть мартенситом из-за неполной закалки или включениями низших нитридов железа, так как ПГО обладает небольшим азотирующим потенциалом.



**Рисунок 4.1.** Микроструктура края образца стали 10 после электролитно-плазменной цементации в растворе 10 % (масс) глицерина и хлорида аммония. Время насыщения 10 минут.

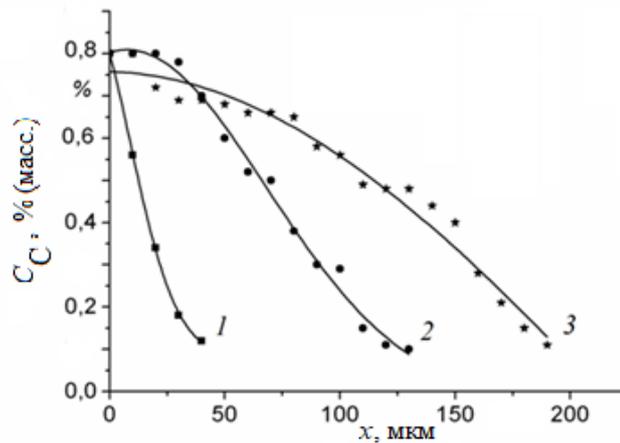
#### 4.1. Распределение углерода и кинетика диффузионного насыщения

Анодное электролитно-плазменное насыщение элементами, образующими растворы внедрения, отличается от ХТО в печах более высокими скоростями охлаждения.

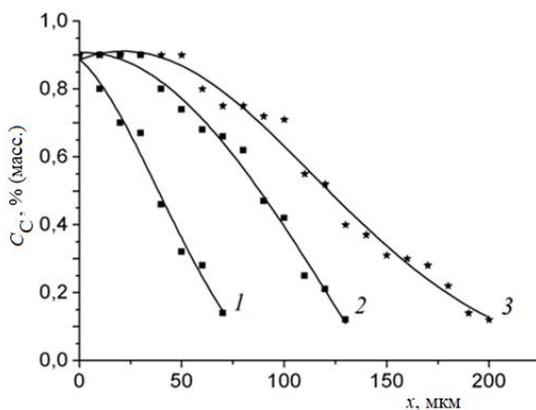
Даже при охлаждении на воздухе после насыщения небольшие размеры детали и высокие температуры нагрева приводят к тому, что в поверхностном слое может наблюдаться частичное превращение аустенита в мартенсит. Поэтому для получения равновесной структуры температура образцов после выдержки снижалась 600 °С с дальнейшим охлаждением, на воздухе. На рисунке 4.2. представлено распределение углерода по толщине диффузионного слоя после насыщения стали 10 в растворе с содержанием хлорида аммония и глицерина по 10 % (масс.) для разных температур насыщения [198 – 200].

Установлено, что увеличение температуры насыщения приводит к росту толщины диффузионного слоя. Поверхностная концентрация углерода не зависит от температуры насыщения в изученном интервале и для рассматриваемого состава электролита равна  $0,8 \pm 0,01$  % (масс.) углерода. Аналогичные распределения получены для других УСК с отличающимися углеродными потенциалами (рис. 4.3.). Очевидно, что зависимость поверхностной концентрации углерода от состава электролита является следствием термического разложения данного компонента на более простые соединения и их дальнейшей специфической адсорбции на поверхности обрабатываемой детали.

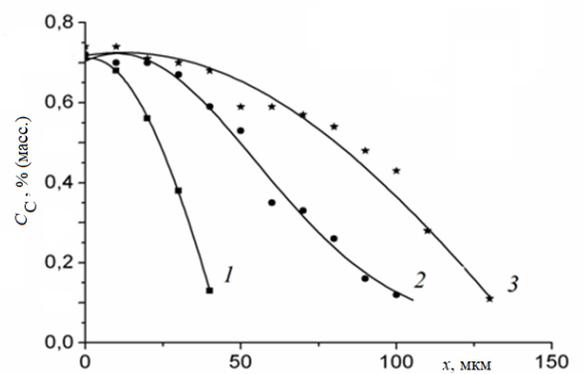
Постоянная концентрация углерода на обрабатываемой поверхности указывает на быструю стабилизацию условий в ПГО. Тонкая оболочка становится устойчивой в течение нескольких секунд. За это время на поверхности детали достигается равновесная концентрация углерода.



**Рисунок 4.2.** Распределение углерода по толщине диффузионного слоя для разных температур насыщения: 1) 800 °С, 2) 900 °С, 3) 1000 °С. Время насыщения 10 минут. Электролит: 10 % (масс.) хлорида аммония и глицерина.



(а)



(б)

**Рисунок 4.3.** Зависимость распределения углерода по толщине диффузионного слоя для разных температур насыщения: 1) 800 °С, 2) 900 °С, 3) 1000 °С. Время насыщения 10 минут. Электролит: 10 % (масс.) хлорида аммония и ацетон (а), сахароза (б).

В этом заключается причина высокой скорости электролитно-плазменной цементации, которая осуществляется в течение нескольких минут, а процесс насыщения идет под диффузионным контролем. Для

рассмотренных электролитов величина поверхностной концентрации углерода не превышает 0,9 % (масс.) в растворе с ацетоном, где в тонком поверхностном слое формируется структура с сеткой цементита [29]. Известно, что в случае цементации в печи образуется не только цементованный слой толщиной до 2 мм, но и поверхностная концентрация углерода может достигать 2,4 % (масс.), что приводит к увеличению хрупкости итоговых структур. Получаемый после АЭЩ диффузионный слой имеет толщину от 100 до 200 мкм, но при этом не склонен к охрупчиванию.

Общий вид распределения углерода по толщине диффузионного слоя не зависит от состава раствора и аналогичен таковому при цементации образцов в печи. Этот факт позволяет найти коэффициент диффузии углерода для представленных выше случаев. Для этого используется решение уравнения для плоской диффузии. Предполагается, что толщина цементованного слоя одинакова на всей поверхности и не зависит от угловой координаты. Кроме того, толщина цементованного слоя много меньше размеров детали, поэтому можно ограничиться рассмотрением одномерного линейного уравнения диффузии [201]:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (4.1)$$

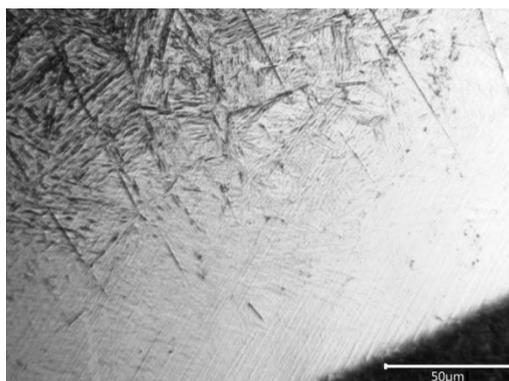
где  $C$  – концентрация углерода,  $x$  – линейная координата, отсчитываемая от поверхности образца,  $t$  – время диффузионного насыщения,  $D$  – коэффициент диффузии углерода в железе. Для данного уравнения задаются следующие граничные и начальные условия, исходя из материалов и условий обработки:

1. Концентрация углерода в глубине и в начальный момент определяется составом используемой стали и равна  $C(0, 0)=C(\infty, t)=C_0=0,1$  % (масс.);
2. Поверхностная концентрация не зависит от времени насыщения и определяется науглероживающим потенциалом данного электролита  $C(0, t)=C_s$ .

Тогда решение уравнения (4.1) имеет вид:

$$C = C_s + (C_s - C_0) \operatorname{erf} \left( \frac{2x}{\sqrt{Dt}} \right), \quad (4.2.)$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  – функция ошибок Гаусса. Для определения коэффициента диффузии учтено, что минимальная концентрация углерода на внутреннем краю мартенситного слоя составляет 0,26 % (масс.) [194, 198]. Для определения коэффициента диффузии нужно знать только толщину цементованного слоя и вид используемого УСК. Толщина мартенситного слоя определяется по данным оптической микроскопии: при травлении поперечного сечения образца ниталем выявляется незакаленная часть слоя, а мартенситный слой остается белым. (рис. 4.4.). После подстановки толщины слоя и времени насыщения в уравнение (4.2) будет представлять собой трансцендентное уравнение относительно коэффициента диффузии.



**Рисунок 4.4.** Микроструктура стали 20 после цементации в электролите с равным содержанием хлорида аммония и сахарозы. Температура обработки – 900 °С, закалка

Полученные данные расчета коэффициента диффузии от температуры нагрева и используемого вида УСК, а также значения углеродного потенциала приведены в табл. 4.1 для растворов содержащих 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) углероднасыщающего компонента.

**Таблица 4.1** – Зависимость коэффициента диффузии углерода в сталь от температуры насыщения для разных видов УСК ( $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с) [198]

Температура насыщения, °С	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	–
Углеродный потенциал	0,9	0,8	0,7	0,6

Выводы по данным таблицы:

1. Для ЭПЦ характерно возрастание коэффициента диффузии при увеличении температуры насыщения.

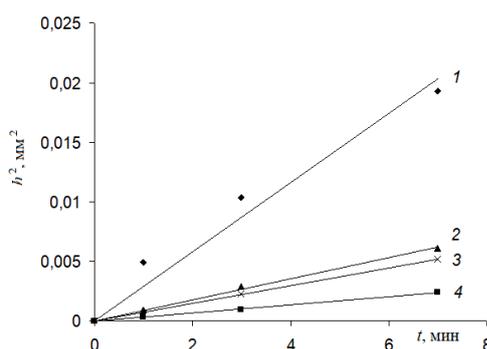
2. Максимальная температура образца в растворе, содержащем этиленгликоль, не превышает 900 °С. Этой же величиной ограничены возможности раствора с ацетоном из-за возгорания продуктов его разложения в прианодной области.

3. Для всех используемых УСК получены отличающиеся коэффициенты диффузии углерода в стали из-за различной структуры и фазового состава цементованных слоев. Прежде всего, это связано с пористостью и толщиной оксидных слоев, а также различной концентрацией оксидов. Меньшая окислительная способность глицерина подтверждается более высокими значениями коэффициента диффузии углерода по сравнению с растворами с добавлением сахара или этиленгликоля при равных температурах насыщения. Так же отличаются специфическая адсорбция радикалов органических молекул; скорости растворения и окисления поверхности, подвод и отвод углеводов.

Увеличение времени насыщения (рис. 3.17) не приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя образца, но влияет на толщину диффузионного слоя [202]. Во всех рассмотренных случаях (рис. 4.7.) наблюдается линейный рост толщины диффузионного слоя от времени насыщения. Полученные экспериментальные данные с коэффициентом корреляции не менее  $R^2 = 0,99$  аппроксимируются линейно зависимостью вида:

$$h^2 = kt, \quad (4.3.)$$

где  $h^2$  – квадрат толщины диффузионного слоя,  $\text{мм}^2$ ,  $t$  – время обработки, мин,  $k$  – коэффициент пропорциональности. Такая зависимость позволяет предполагать, что в основе формирования модифицированного слоя лежат процессы диффузии углерода в сталь, а сам процесс может быть описан уравнением диффузии (4.2.) для всех рассмотренных УСК. Разный угол наклона прямых, построенных по экспериментальным данным, свидетельствует о том, что на процесс диффузии углерода влияют специфические особенности УСК. К ним можно отнести скорость разложения до простых и летучих органических соединений, среднюю концентрацию монооксида углерода в ПГО, скорость восстановления поверхностных оксидов железа.



**Рисунок 4.5.** Зависимость квадрата толщины диффузионного слоя от времени насыщения для разных УСК: 1) ацетон, 2) глицерин, 3) сахароза, 4) этиленгликоль. Температура насыщения 900 °С. Состав электролита: 10% (масс.) хлорида аммония и УСК.

## 4.2. Влияние параметров обработки на фазовый состав и распределение микротвердости

### 4.2.1. Температура и продолжительность нагрева

Эти параметры влияют на свойства образцов после цементации, изменяя не только толщину диффузионного слоя, но и влияя на итоговый фазовый состав. Типичный фазовый состав образца стали 20 после цементации в растворе с глицерином и последующей закалкой в электролите от температуры насыщения представлен на дифрактограмме (рис. 4.6). Согласно полученным данным диффузионный слой содержит мартенсит закалки и остаточный аустенит. Увеличение температуры способствует росту доли мартенсита и снижению доли остаточного аустенита, что связано с повышенной скоростью охлаждения. Оксидный слой не дает значимых рефлексов отражения, что свидетельствует о его малой толщине при изученных режимах обработки. Его толщину для температур ниже 900 °С определить по данным уменьшения интенсивности  $\alpha$ -Fe фазы нельзя из-за присутствия остаточного аустенита. Можно предположить, что толщина оксидного слоя, оставшегося после закалки, не превышает 5 мкм.

На рисунке 4.7 показана зависимость интенсивности пиков  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe от температуры закалки для двух времен насыщения: 4 и 7 минут соответственно. В первом приближении полагаем, что количество фазы в диффузионном слое пропорционально интенсивности пика рефлекса отражения фазы. Согласно полученным данным доля этих фаз не зависит от времени насыщения. Очевидно, что на соотношение остаточного аустенита и мартенсита влияют температура насыщения и скорость охлаждения. В диапазоне температур от 750 до 850 °С наблюдается резкое снижение доли  $\alpha$ -фазы и некоторый рост доли остаточного аустенита. Это указывает на отсутствие полноценного мартенситного превращения. Минимальная

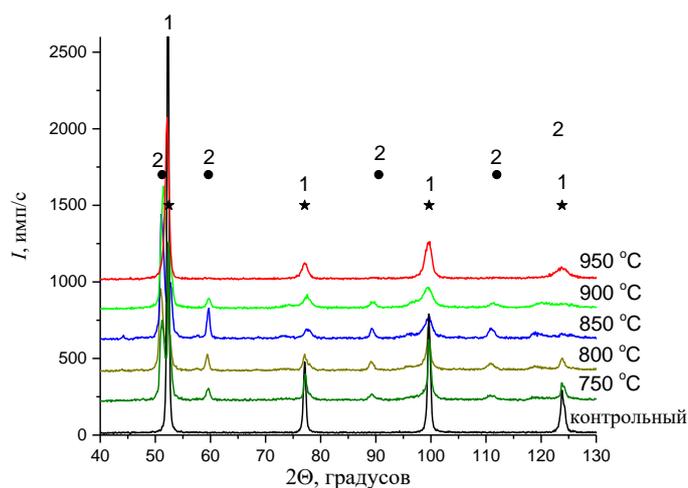
температура цементации превышает температуру начала аустенитизации, которая для рассматриваемой стали равна 735 °С, а температура полной аустенитизации составляет 850 °С. Растворимостью углерода в феррите по сравнению с аустенитом можно пренебречь. Поэтому насыщение идет только в той части зерен, которые подверглись аустенитизации. При температурах выше 850 °С начинается мартенситное превращение, где доля  $\alpha$ -Fe в виде мартенсита растет, а остаточного аустенита падает.

Вторым фактором, влияющим на итоговый фазовый состав, является температура закалки. Закалка при анодном электролитно-плазменном нагреве протекает в два этапа: 1) от момента отключения напряжения до конденсации ПГО: 2) от момента конденсации ПГО до полного остывания. Конденсация ПГО происходит в диапазоне температур образца от 400 до 450 °С, при этом пленочное кипение оболочки сменяется на пузырьковое, где происходит более интенсивный теплообмен между деталью и электролитом. На первом этапе устойчивость ПГО после отключения напряжения определяется количеством теплоты, запасенным в образце, и зависит от температуры насыщения. Чем больше температура насыщения образца при прочих равных условиях, тем больше времени нужно ПГО для достижения температуры конденсации. Для образцов, закаленных от температуры 750 °С время конденсации оболочки не превышает 2 с, в то время как для образцов, подвергаемых закалке от 950 °С, время конденсации ПГО возрастает до 5 – 7 секунд. Низкая скорость остывания образцов на первом этапе также связана с низким коэффициентом теплоотдачи от образца в ПГО. Так при охлаждении образца на воздухе этот коэффициент равен 50 Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

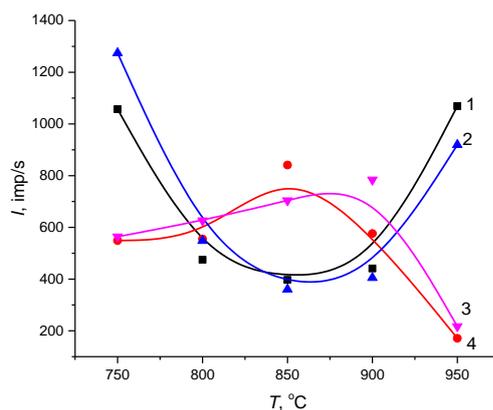
Таким образом, в диапазоне температур насыщения от 750 до 850 °С увеличивается доля аустенита в поверхностном слое образца, поскольку при достаточно быстром охлаждении возникают сильные сжимающие напряжения, что снижает долю мартенсита. При цементации свыше 850 °С происходит полная аустенитизация поверхности образца и увеличивается

время охлаждения, необходимое для завершения фазового превращения аустенита в смесь мартенсита и феррита с перлитом.

На рисунке 4.8 представлены зависимости толщины мартенситного слоя от температуры насыщения в других электролитах. Для всех используемых компонентов наблюдается почти линейный рост толщины диффузионного слоя при увеличении температуры цементации.



**Рисунок 4.6.** Дифрактограммы образцов ст 20 после цементации в течение 4 минут в растворе с глицерином: 1 –  $\alpha$ -Fe, 2 –  $\gamma$ -Fe. Закалка в электролите от температуры насыщения.



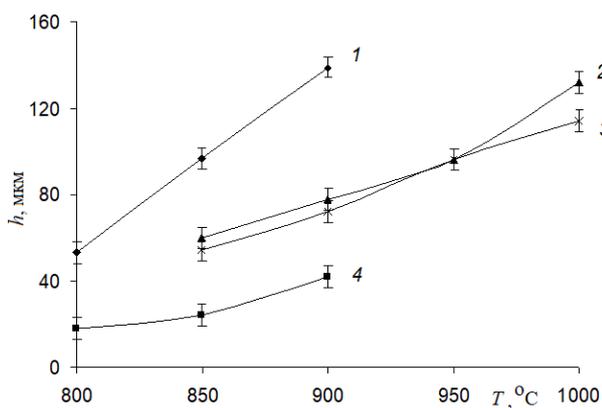
**Рисунок 4.7.** Зависимость интенсивности  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe от температуры закалки. Раствор 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) глицерина. Время обработки: 1, 3 – 4 мин; 2, 4 – 7 мин. Фазы: 1, 2 –  $\alpha$ -Fe; 3, 4 –  $\gamma$ -Fe.

Разница в толщине слоев, образующихся за одно и то же время при фиксированной температуре насыщения зависит от используемого в качестве насыщающего компонента вещества. Важную роль играет летучесть компонента. Минимальная температура кипения компонента приводит к увеличению концентрации продуктов его разложения в ПГО и, как следствие, ускорению процессов адсорбции монооксида углерода или углеводородов на поверхности детали. Наиболее летучим из всех углеродсодержащих компонентов является ацетон, поэтому зависимость толщины диффузионного слоя имеет больший угол наклона, а толщина слоя при минимальной температуре ЭПЦ в 750 °С достигает 50±5 мкм. При использовании сахарозы следует учитывать, что в условиях повышенной температуры она подвергается гидролизу с образованием более легких составляющих (см. главу 3).

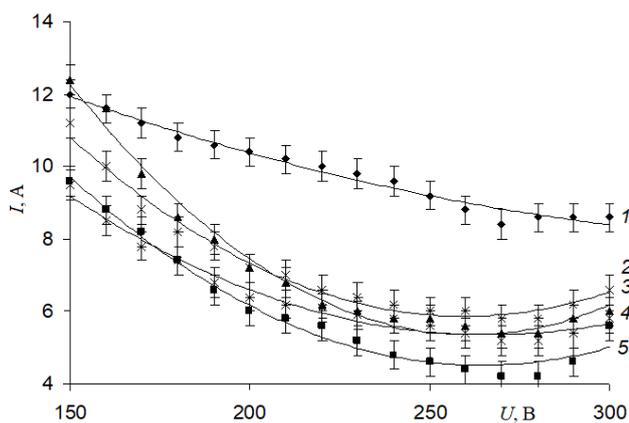
Толщина диффузионного слоя коррелирует с величиной общего тока в системе (рис. 4.9). Чем больше ток, тем выше его составляющая, обеспечивающая анодное растворение, и тем тоньше диффузионный слой. В диапазоне напряжений от 200 до 260 В минимальное значение силы тока в системе наблюдается у раствора с добавлением в качестве УСК ацетона, за тем у растворов с глицерином и сахарозой наблюдаются примерно равные значения токов. А максимальное значение силы тока в указанном диапазоне напряжений, соответствующих температурам цементации, у раствора с добавлением этиленгликоля.

На рисунке 4.10. показано влияние концентрации УСК на толщину мартенситного слоя, образующегося после цементации ст 10 в течение 10 мин с последующей закалкой от температуры насыщения 900 °С. Образование диффузионного слоя начинается уже с минимально использованной концентрации в 0,2 % (масс.) для всех УСК. До концентрации в 2 % (масс.) наблюдается рост толщины диффузионного слоя, связанный с накоплением УСК и компонентов его распада в растворе.

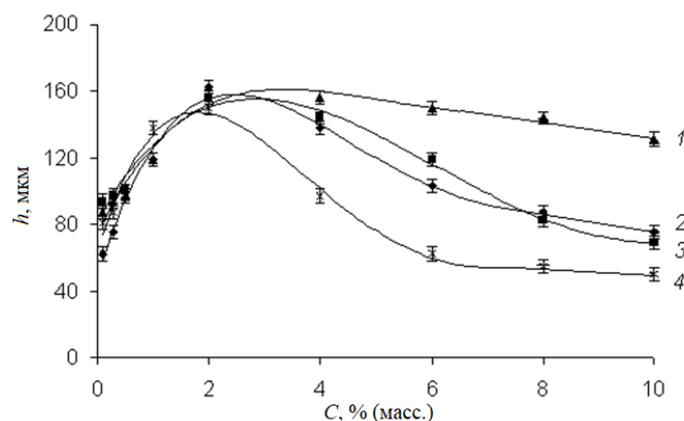
Таким образом, даже в случае минимально используемой массовой доли УСК достаточно для образования такой концентрации монооксида углерода, которой достаточно для протекания как процесса восстановления поверхности и связанного с ним увеличения скорости растворения образца [114], но и для диффузионного насыщения поверхности.



**Рисунок 4.8.** Зависимость толщины диффузионного слоя от температуры насыщения. Время насыщения 7 минут, закалка в раствор. УСК: 1) ацетон, 2) глицерин, 3) сахароза, 4) этиленгликоль.



**Рисунок 4.9.** Зависимость тока в системе от приложенного напряжения. Электролиты на основе хлорида аммония 10 % (масс.) и УСК: 1) без уск, 2) этиленгликоль; 3) сахароза; 4) глицерин, 5) ацетон.



**Рисунок 4.10.** Влияние концентрации УСК на толщину диффузионного слоя. АЭПЦ при температуре 900 °С и времен насыщения 10 минут. Используемый раствор 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) УСК: 1) 1 – ацетон, 2 – глицерин, 3 – сахароза, 4 – этиленгликоль

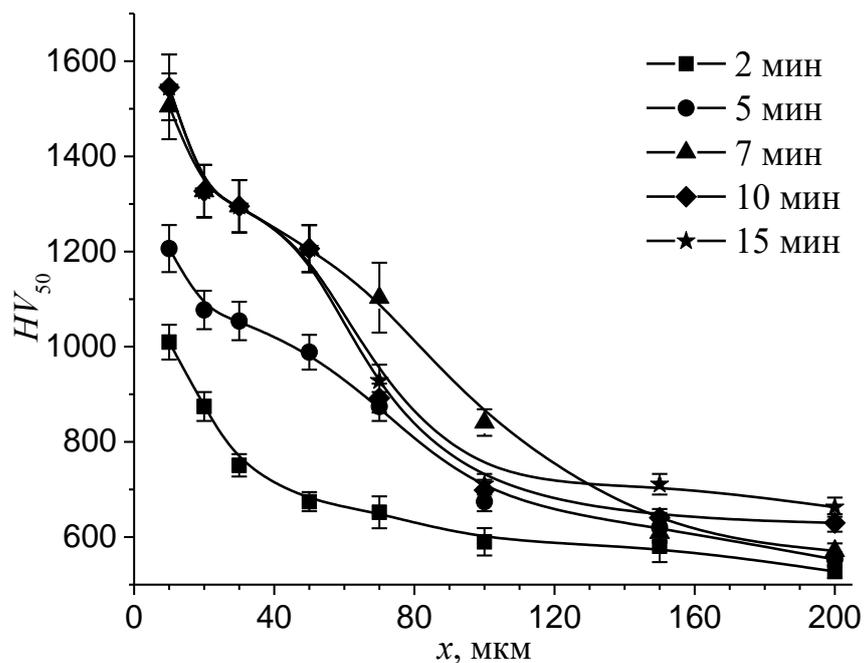
При концентрации в 2 % (масс.) толщина диффузионного слоя для всех используемых науглероживающих компонентов толщина мартенситного слоя не зависит от вида используемого УСК и составляет  $150 \pm 20$  мкм. Наиболее вероятно, что при данной массовой концентрации УСК в растворе достигается максимальная объемная и равная концентрация монооксида углерода в ПГО. Дальнейшее увеличение содержания УСК в растворе снижает эффективность диффузионных процессов. Разбавление рабочих электролитов УСК приводит к снижению их удельной электропроводности, что может сказываться на процессах формирования поверхностного и диффузионного слоев.

#### 4.2.2. Микротвердость

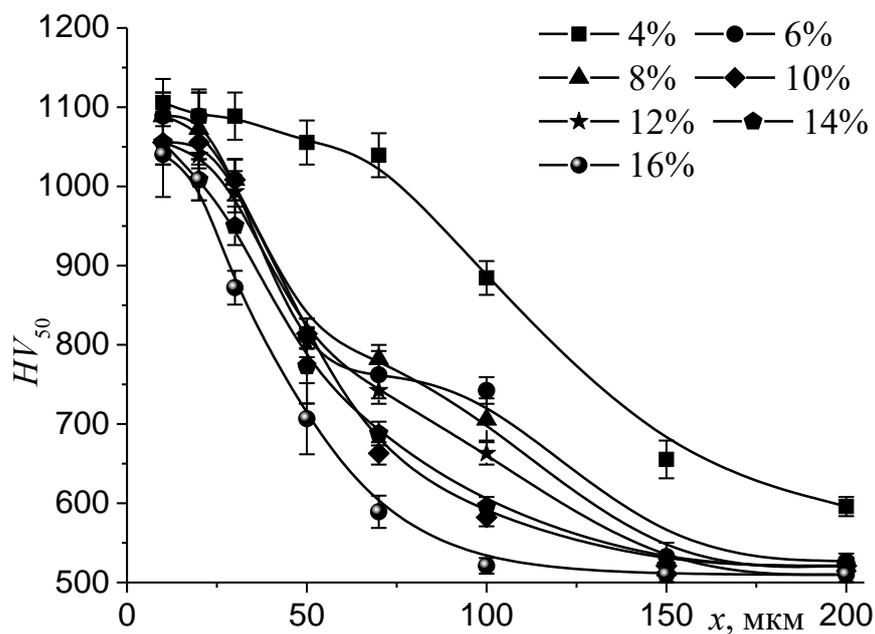
Высокая микротвердость стали после цементации соответствует образованию мартенсита при достаточно высоких температурах, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа (рис. 4.6).

Увеличение времени насыщения приводит к росту микротвердости на поверхности образца (рис. 4.11.). Согласно полученным данным эта величина микротвердости монотонно возрастает от  $1050 \pm 25 \text{ HV}_{50}$ , до  $1500 \pm 25 \text{ HV}_{50}$  при повышении длительности цементации от 2 до 7 минут. Однако, дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к изменению микротвердости слоя. Рост значений микротвердости на измеряемом участке связан с увеличением толщины зоны, обогащенной углеродом до концентрации 0,8 % (масс.). Прекращение увеличения микротвердости свидетельствует о достижении максимально возможной концентрации углерода в аустените при данных условиях обработки и появлении цементита по краям зерен. Очевидно, что увеличение времени цементации влечет за собой рост толщины и соответствующей ему зоны повышенной твердости.

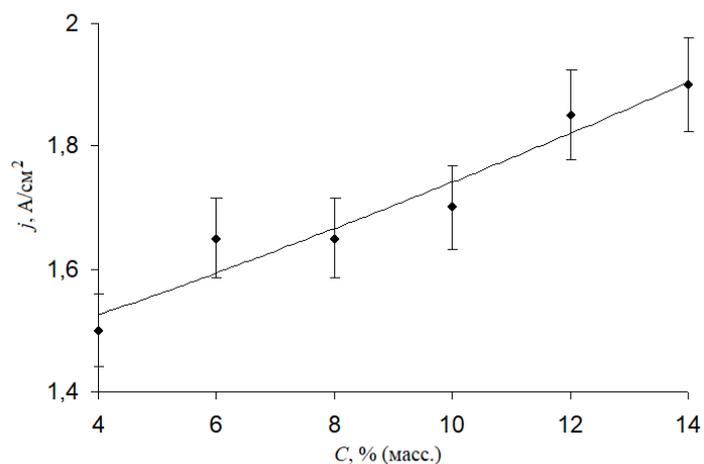
Важным фактором, влияющим на свойства диффузионных слоев, является концентрация хлорида аммония (рис. 4.12.). Из представленных данных следует, что максимальная микротвердость на поверхности образца не зависит от концентрации хлорида аммония в системе. Из этого факта вытекает, что насыщающий потенциал ПГО определяется только концентрацией органических компонентов и продуктов их распада. Кроме того, видно, что скорость растворения поверхности при анодном электрохимическом процессе меньше, чем скорость диффузии углерода в сталь в изученном диапазоне концентраций хлорида аммония.



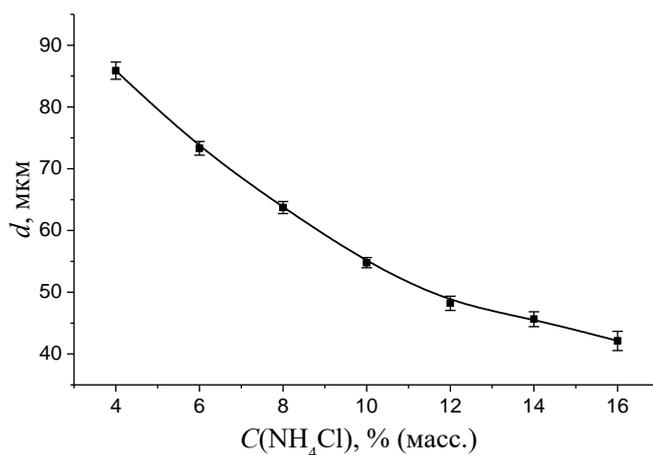
**Рисунок 4.11.** Зависимость микротвёрдости поверхностного слоя стали 20 от времени цементации. Температура обработки – 950 °С, тип охлаждения – закалка. Состав раствора: 10 % (масс.) хлорида аммония и сахарозы.



**Рисунок 4.12.** Зависимость микротвёрдости поверхностного слоя на стали 20 от концентрации хлорида аммония в рабочем электролите. Температура обработки – 950 °С, закалка. Концентрация сахарозы 10 % (масс.). Время насыщения 5 минут.



**Рисунок 4.13.** Зависимость плотности тока в системе при ЭПЦ стали 20 в растворе с содержанием хлорида аммония и глицерина по 10 % (масс.). Температура насыщения 900 °С.



**Рисунок 4.14.** Зависимость толщины диффузионного слоя от концентрации хлорида аммония. Температура насыщения 950 °С, время – 5 минут. Закалка в раствор. Концентрация сахарозы 10 %(масс.).

Рост концентрации хлорида аммония от 4 до 16 % (масс.) приводит к снижению толщины мартенситного слоя от  $85 \pm 3$  мкм до  $43 \pm 3$  мкм соответственно, причиной чего является интенсификация анодного растворения. Параллельно наблюдается рост плотности тока в системе (рис. 4.13.), что также снижает толщину диффузионного слоя (рис. 4.14.). Увеличение концентрации хлорида аммония приводит к росту доли анионов

хлора в ПГО. С этим связаны и рост силы тока в системе, и увеличение удельного съема металла с поверхности образца. При этом на поверхности так же протекают процессы окисления железа и восстановления оксидов. Причем скорость последней реакции превышает скорости реакции окисления и не зависит от концентрации электропроводящего компонента в электролите.

### **4.3. Прочность, пластичность и трибологические характеристики образцов после ЭПЦ.**

В таблице 4.2. приведены данные о результатах испытания образцов из стали 10 на разрыв после ЭПЦ с последующей закалкой. При повышении предела прочности в 2 раза, величина относительного удлинения снижается почти в 5 раз. Если для малоуглеродистых сталей в состоянии поставки или после нормализации характерен вязкий вид разрушения, то после анодной цементации наблюдается хрупкий излом не только по краю образца, но и в его сердцевине. Можно предположить, что на итоговые характеристики излома влияет не только химико-термическая обработка поверхности образца, но некоторое термическое воздействие на сердцевину.

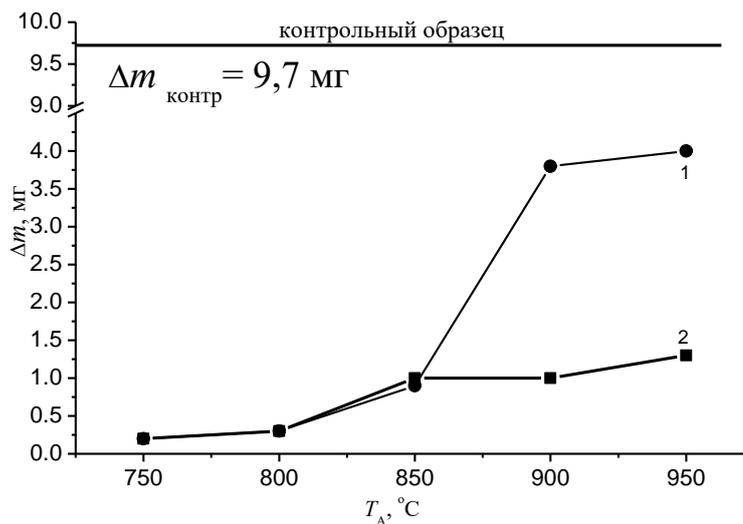
**Таблица 4.2** – Механические свойства стали 20 после анодной электролитно-плазменной цементации при температуре 950 °С после 5 минут в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы.

Обработка	Условный предел прочности, МПа	Относительное удлинение
В состоянии поставки	4,2±0,2	0,158±0,002
Анодная цементация	9,3±0,5	0,028±0,002

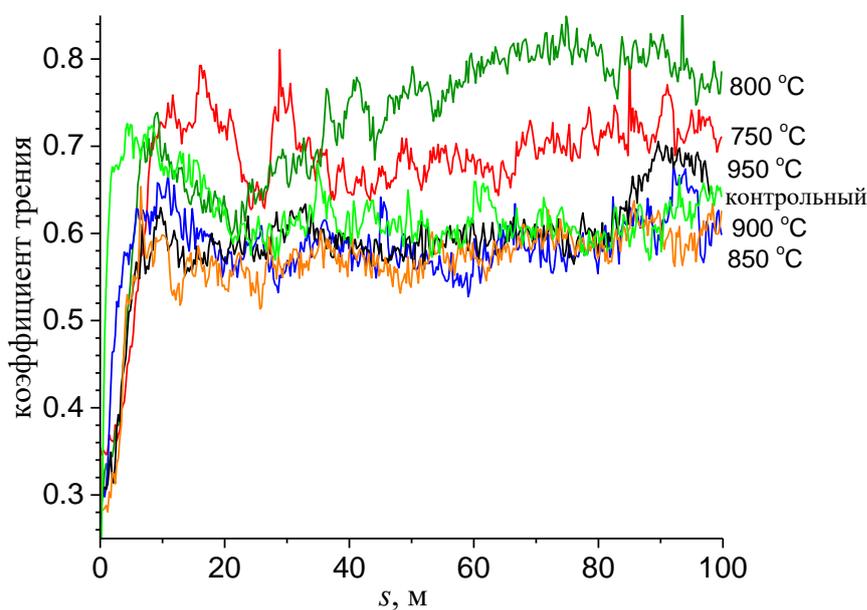
Другим важным эксплуатационным параметром является износостойкость материала после обработки. В случае сухого скольжения необработанного образца из стали 20 по закаленному стальному диску убыль массы на всем пути трения составляет 9,7 мг. Электролитно-плазменная цементация в растворе с добавлением сахарозы позволяет снизить износ. Минимальные значения износа при температурах до 850 °С связаны с образованием наружного оксидного слоя и мартенситного подслоя с остаточным аустенитом. Согласно [174] наличие остаточного аустенита повышает прирабатываемость сталей в ходе трения, что повышает износостойкость образцов. Рост температуры обработки приводит к увеличению количества мартенсита, уменьшению доли остаточного аустенита и росту массового износа.

Схожая зависимость наблюдается при трении образцов после анодной цементации, но для которых итоговой термической операцией стало охлаждение на воздухе от температуры насыщения. В диапазоне температур от 750 до 850 °С не наблюдается значимой разницы в величине массового износа, что является признаком образования близких по свойствам структур. Дальнейшее резкое увеличение массового износа связано с образованием более толстого оксидного слоя на поверхности образцов в ходе доокисления поверхности при охлаждении. Рост массового износа связан с разрушением поверхностного оксида.

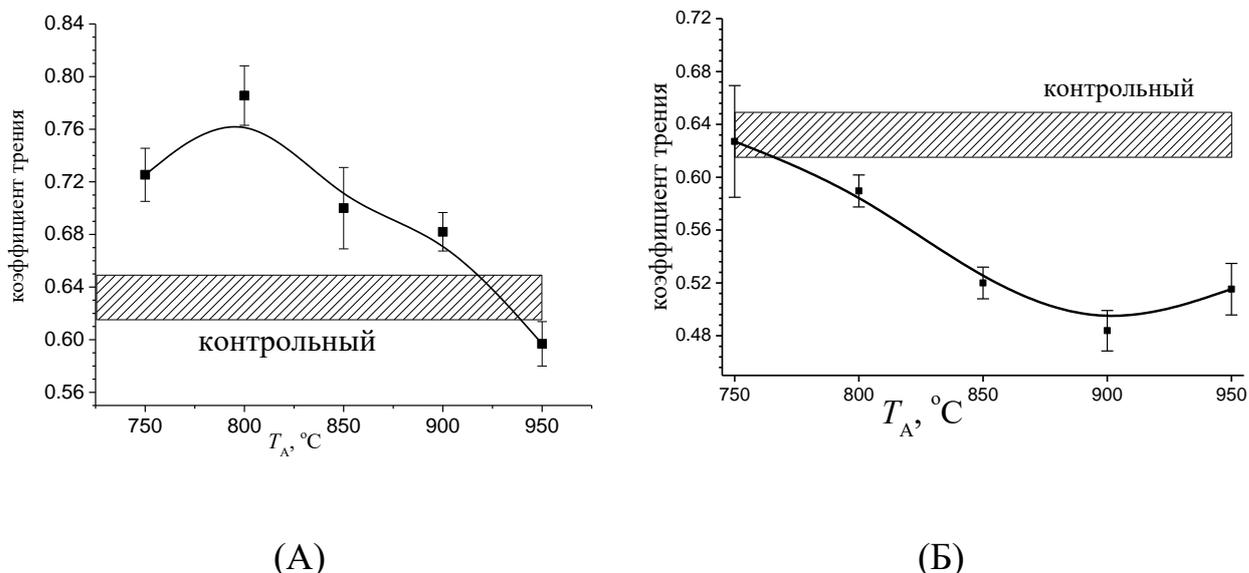
На рисунке 4.16. приведены зависимости коэффициента трения от пути скольжения для образцов ст 20 после анодной цементации при разных температурах и последующей закалкой. Для всех образцов наблюдается быстрый выход на стационарное значение коэффициента трения, связанное с большой нормальной нагрузкой. На поверхности за первые 10 метров скольжения формируется дорожка трения. Для сравнительного анализа в дальнейшем использовались усредненные на последних 20 метрах коэффициенты трения (рис. 4.17.).



**Рисунок 4.15.** Зависимость массового износа образца от температуры цементации в электролите 10 % хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы. Сухое трение: 1 – охлаждение на воздухе; 2 – закалка в электролите. Линейная скорость скольжения 24,2 см/с. Нормальная нагрузка 40 Н. Контртело – шарик ШХ15 диаметром 9,5 мм. Путь скольжения 100 м.



**Рисунок 4.16.** Зависимость коэффициента трения от пути скольжения. Используемый УСК – 10 % (масс.) сахароз. Сухое трение. Линейная скорость скольжения 24,2 см/с. Нормальная нагрузка 40 Н. Контртело – шарик ШХ15 диаметром 9,5 мм. Путь скольжения 100 м.



**Рисунок 4.17.** Зависимость итоговых коэффициентов трения от температуры анодной цементации и условий охлаждения: а) закалка в раствор; б) охлаждение на воздухе. Используемый УСК – 10 % (масс.) сахароз. Сухое трение. Линейная скорость скольжения 24,2 см/с. Нормальная нагрузка 40 Н. Контртело – шарик ШХ15 диаметром 9,5 мм. Путь скольжения 100 м.

Для величин итоговых коэффициентов трения наблюдается картина, противоположная динамике массового износа. Для образцов после закалки коэффициент трения во всем диапазоне температур цементации не ниже, чем у сырого образца. И только при температуре цементации 950 °C он несколько уменьшается. Для образцов, подвергнутых охлаждению на воздухе, коэффициент трения также снижается по мере роста температуры насыщения, но итоговые значения лежат ниже коэффициента трения необработанного образца. Наиболее вероятно, что на величину коэффициента трения влияет фазовый состав оксидного слоя. Известно, что оксиды железа при сухом трении выступают в роли смазочного материала [203]. Как было показано ранее, толщина оксидного слоя после закалки не превышает 3-5 мкм, поэтому такой слой удаляется на первых метрах трения. Низкие значения твердости при малых температурах насыщения и высокая доля остаточного аустенита приводит к образованию более широкой

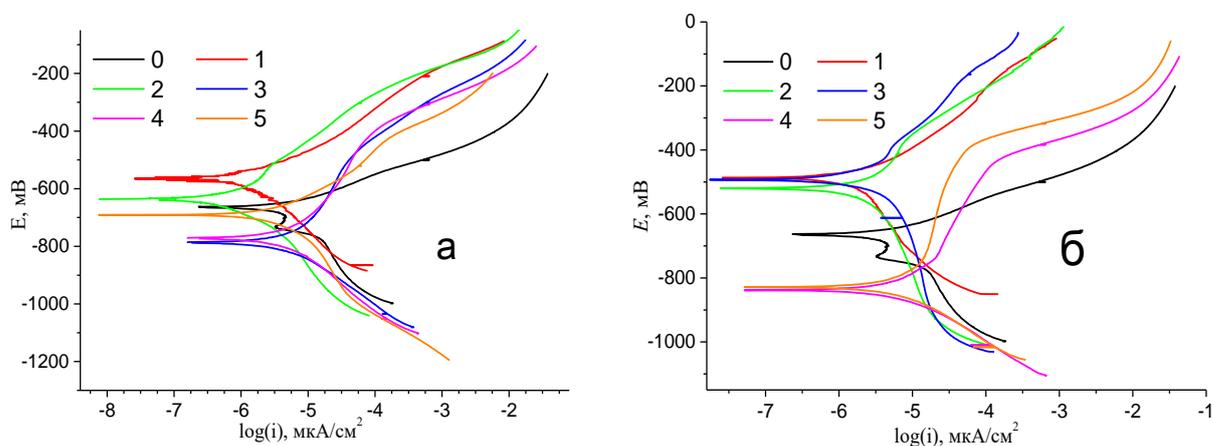
дорожки трения и росту контактной площадки, что, в свою очередь, способствует росту коэффициента трения за счет увеличения точек микроконтактов в зоне трения. В случае образцов, подвергнутых охлаждению на воздухе, более толстый поверхностный оксидный слой выступает в роли первоначальной смазки, что приводит к снижению коэффициента трения на всем пути скольжения. Образование оксидного слоя в случае охлаждения на воздухе связано с дополнительной диффузией кислорода в материал основы. Растворимость кислорода в кристаллической решетке железа невелика, но растворенный кислород может облегчать дальнейшее формирование оксидов в зоне контакта при трении. В этом случае будет реализовываться окислительный механизм трения, что уменьшит значения коэффициента трения. Рост температуры охлаждения увеличит долю растворенного кислорода в поверхностном слое.

#### **4.4. Коррозионные свойства малоуглеродистых сталей после анодной электролитно-плазменной цементации.**

В качестве коррозионных сред использовались растворы хлорид натрия 3% и 0,05М сульфат натрия, применяемый для моделирования почвенной или воздушной коррозии. Вначале рассмотрим коррозионное поведение образцов после анодной ЭПЦ в растворе с равными массовыми долями хлорида аммония и сахарозы по 10 % (масс.). Типичные поляризационные кривые приведены на рис. 4.18.

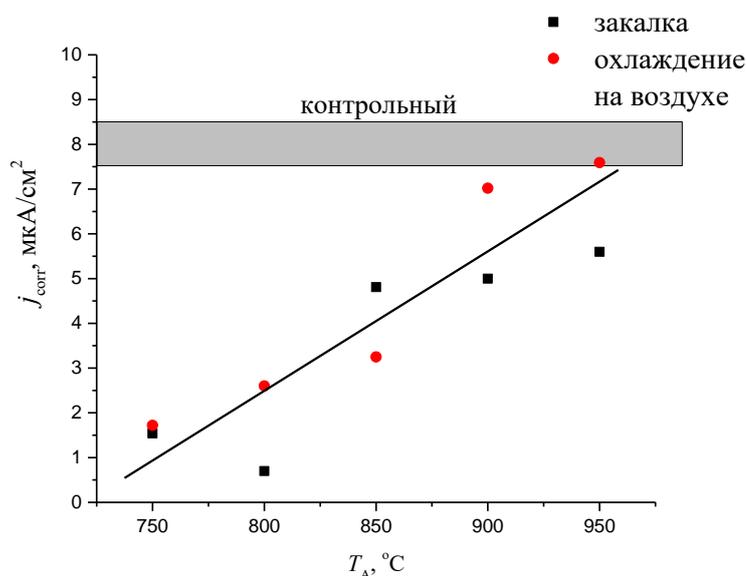
Рассчитанные по экспериментальным кривым величины плотности тока коррозии показаны на рис. 4.19. Увеличение температуры цементации приводит к линейному росту плотности тока коррозии от  $1,5 \pm 0,5$  до  $6,5 \pm 1,0$  мкА/см<sup>2</sup>

Потенциал коррозии цементованной стали в растворе сульфата натрия смещается в отрицательную по сравнению с необработанным образцом область, что является следствием увеличения электрохимической активности поверхности образца. Такое поведение связано с пористостью образующегося оксидного слоя. Шероховатость поверхности после цементации с закалкой снижается, однако, образовавшиеся в оксидном слое поры порядка 100 нм могут служить очагами появления трещин, увеличивающих площадь поверхности в случае охлаждения на воздухе или после закалки при быстром охлаждении. В целом зависимость потенциала коррозии в рассматриваемом случае имеет минимум при температуре обработки 850 °С и коррелирует с зависимостью скорости растворимости образца: чем выше скорость растворения, тем более отрицательный потенциал наблюдается у образца при коррозионных испытаниях. Вероятно, что потенциал коррозии зависит от структуры и состава оксидного слоя после закалки. Минимальная толщина слоя соответствует минимальному значению коррозионного потенциала.



**Рисунок 4.18.** Поляризационные кривые образцов стали 20 после обработки в электролите на основе сахарозы и хлорида аммония: 0 – необработанный образец, 1– 750 °С, 2– 800 °С, 3– 850 °С, 4– 900 °С, 5– 950 °С. Тип охлаждения – закалка (а), на воздухе (б). Коррозионная среда – водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.05 моль/л). Температура коррозионной среды 20 °С.

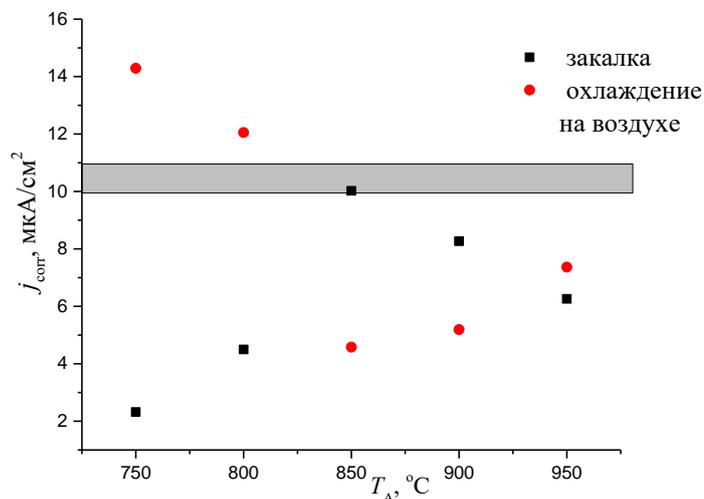
Наоборот, коррозионная стойкость стали 20 в 3% водном растворе хлорида натрия увеличивается после ЭПЦ в растворе 10 % хлорида аммония и 10 % сахарозы. Минимальная плотность тока коррозии наблюдается после цементации в этом растворе при температуре 750 °С в течение 5 минут с последующим охлаждением на воздухе (рис. 4.20). В данном случае зависимость плотности тока коррозии для закаленных после цементации образцов коррелирует с данными скорости растворения при анодной цементации. Если основным ионом в коррозионной среде является хлорид-ион, то плотность тока коррозии образцов после цементации с закалкой определяется толщиной первоначальной толщиной оксидного слоя.



**Рисунок 4.19.** Зависимость плотности тока коррозии образцов ст 20 после анодной цементации. Раствор 0,05 М сульфата натрия. Температура коррозионной среды 20 °С.

После цементации с охлаждением на воздухе, плотность тока коррозии будет определяться фазовым составом и неоднородностями структуры оксидного слоя. Согласно данным рентгеноструктурного анализа после охлаждения на воздухе за счет процессов доокисления на поверхности

образуется не только полиморфные фазы оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но оксиды железа  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Рисунок 4.20.** Зависимость плотности тока коррозии образцов ст 20 после анодной цементации. Раствор 3% хлорида натрия. Температура коррозионной среды  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Увеличение доли оксидов и общей толщины оксидной пленки в этом случае растет с увеличением температуры охлаждения. Таким образом, можно предположить, что сопротивление коррозии увеличивается с ростом оксидного слоя. Незначительное увеличение плотности тока коррозии может быть связано с увеличением трещиноватости внешнего слоя.

#### **Выводы:**

1. Установлено, что углеродный потенциал ПГО, образующейся в растворе глицерина (10%) и хлорида аммония (10 %) составляет 0,76 – 0,8 % и не зависит от температуры насыщения в интервале  $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Следовательно процессы испарения, термического разложения и адсорбции

углеродсодержащих компонентов завершаются при температурах выше 800 °С. Такая же закономерность наблюдается для электролита, содержащего 10% сахарозы и 10 % хлорида аммония и образующего ПГО с углеродным потенциалом 0,7 – 0,72 %, а также для раствора ацетона (10 %) и хлорида аммония (10 %) с потенциалом 0,88 – 0,9 %.

2. Показано, что зависимость толщины науглероженного слоя от времени насыщения является параболической, а поверхностная концентрация углерода остается постоянной в течение цементации от 1 до 10 минут. Этот факт подтверждает быстрое достижение равновесных условий в ПГО, что представляет собой важное преимущество электролитно-плазменной цементации.

3. Установлено, что коэффициенты диффузии углерода зависят от состава электролита, что объясняется различным фазовым составом цементованных слоев и их структурой под влиянием процессов анодного растворения, окисления и диффузионного насыщения.

4. Выявлен состав цементованного слоя, содержащего оксиды железа, мартенсит и остаточный аустенит после закалки в электролите. Максимальная микротвердость на поверхности стали 20, достигающая 1100 – 1500 HV<sub>50</sub>, определяется мартенситной фазой повышенной тетрагональности. Показана возможность управления толщиной зоны повышенной твердости изменением концентрации хлорида аммония, обеспечивающего анодное растворение стали.

5. Анодная цементация стали 10 в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония и 10 % сахарозы при температуре 950 °С в течении 5 минут приводит к увеличению предела прочности от 4,2 МПа у необработанного образца до 9,3 МПа при снижении пластичности от 16 % до 3 %.

6. Износостойкость стали 20 увеличивается почти в 8 раз благодаря анодной цементации в электролите, содержащем 10 % сахарозы и 10 % хлорида аммония, при 900 °С за 5 минут благодаря наружному слою,

обеспечивающему хорошую прирабатываемость за счет оксидов железа и остаточного аустенита и твердому мартенситному подслою, позволяющему локализовать пластическую деформацию в наружном слое.

7. Обнаружено повышение коррозионной стойкости стали 20 в 3 %-ном растворе хлорида натрия с помощью анодной цементации в электролите, содержащем 10 % сахарозы и 10 % хлорида аммония, при 900 °С за 5 минут с последующим охлаждением на воздухе. Плотность тока коррозии снижается в 1,7 раза благодаря защитному действию оксидного слоя.

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

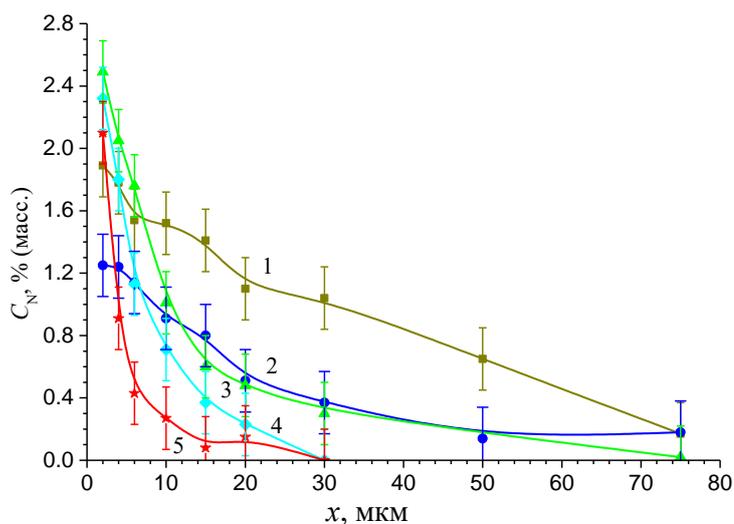
### **5.1. Влияние параметров обработки на фазовый состав и распределение микротвердости при азотировании**

Электролитно-плазменное азотирование (АЭПА) и нитроцементация (АЭПНЦ) имеют ряд отличительных особенностей, что не позволяет проводить прямые аналогии этих видов насыщения с цементацией. К ним относятся формирование дополнительных фаз: нитридов железа и карбонитридов, а также понижение температуры аустенитизации даже при малых концентрациях азота в слое. Как было показано ранее хлорид аммония обладает незначительным (0,4 % масс.) азотирующим потенциалом, поэтому в большинстве случаев в качестве источников азота используют аммиак или нитрат аммония.

Сначала рассмотрим влияние температуры насыщения на концентрацию азота в стали ХВГ после азотирования в растворе с нитратом аммония как более долговечного источника азота.

Для минимизации влияния термической обработки закалка в растворе производилась от одной и той же температуры 850 °С при всех температурах насыщения [204]. Распределение концентрации азота по толщине диффузионного слоя приведено на рисунке 5.1. Установлено, что поверхностная концентрация азота зависит от температуры насыщения и имеет максимум при 750 °С. Толщина диффузионного слоя в диапазоне температур от 650 до 750 °С примерно одинакова и равна  $75 \pm 5$  мкм. Дальнейший рост температуры приводит к снижению толщины диффузионного слоя до  $30 \pm 5$  мкм. Схожие закономерности уменьшения толщины диффузионного слоя наблюдаются и при азотировании

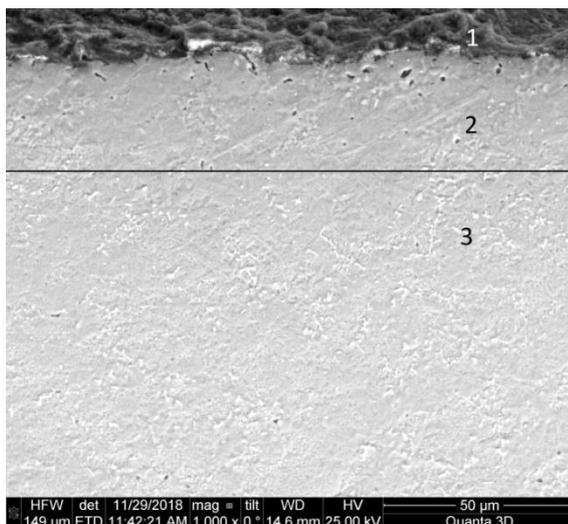
среднеуглеродистых сталей 45 и 40Х [205]. Полученные результаты подтверждают торможение диффузии атомов азота атомами кислорода. Известно, что атомы азота и кислорода в кристаллической решетке железа занимают одни и те же поры. Увеличение температуры насыщения приводит к ускорению процесса окисления, что в свою очередь тормозит процесс азотирования.



**Рисунок 5.1.** Распределение концентрации азота по толщине диффузионного слоя при разных температурах насыщения (°C): 1 – 650; 2 – 700; 3 – 750; 4 – 800; 5 – 850. . Материал основы – сталь ХВГ. Состав электролита: 10 % (масс.) хлорида аммония, 5 % (масс.) нитрата аммония. Время насыщения 5 минут. Закалка от температуры 850 °C.

Спецификой нитрата аммония является его способность выступать окислительным компонентом, хотя толщина оксидных слоев при азотировании в нитратном растворе меньше, чем при обработке сталей в однокомпонентном растворе хлорида аммония (рис. 5.2). На рисунке 5.3. показана морфология поверхности стали ХВГ после азотирования при 750 °C. Можно предположить, что в ходе обработки происходит отслаивание внешнего оксидного слоя. Известно, что вюстит FeO обладает хорошей

адгезией к железу, а магнетит  $Fe_3O_4$ , наоборот, имеет слабую адгезию [187]. Кроме того, установлено, что одновременное насыщение образцов азотом и кислородом приводит к разрушению и отслаиванию оксидного слоя. Этот процесс называется деоксидированием [206]. Таким образом, известное повышение шероховатости поверхности деталей после АЭПА (рис. 3.34) может являться следствием процесса деоксидирования поверхности. В литературе так же приводятся данные о малой толщине оксидного слоя после азотирования сталей 45 и 40Х [205].



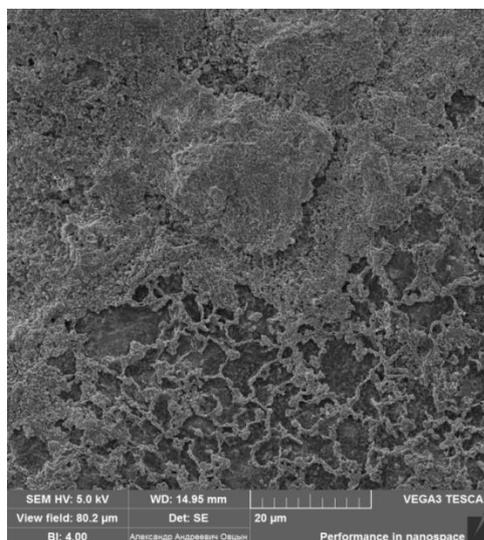
**Рисунок 5.2.** Микроструктура поверхностного слоя стали ХВГ после азотирования при температуре 750 °С и времени насыщения 5 минут. Закалка от 850 °С. Состав электролита: 10 % (масс.) хлорида аммония, 5 % (масс.) нитрата аммония. 1 – внешний оксидный слой; 2 – диффузионный упрочненный слой; 3 – материал основы

В рассмотренном случае концентрации азота не достаточно для образования количества нитридов железа, которые давали бы на дифрактограммах отчетливые пики. Возможно, это связано с большим количеством углерода, так как при азотировании среднеуглеродистых сталей нитриды  $Fe_{2-3}N$  выявляются [207, 208].

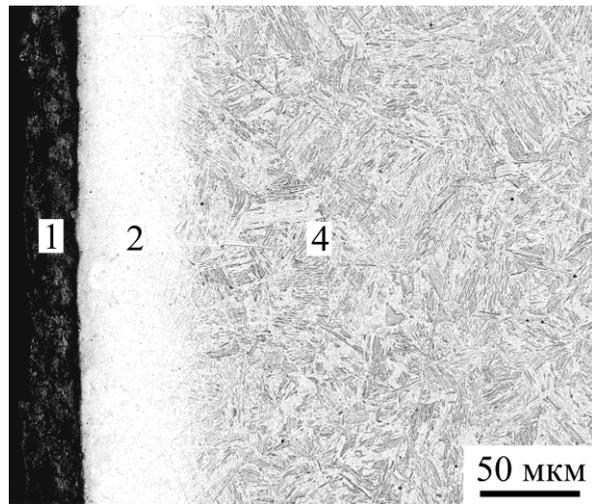
Источником азота и углерода является карбамид, в его растворе проводится электролитно-плазменная нитроцементация. При более низких

температурах обработки диффузия углерода в поверхностном слое затруднена из-за его низкой растворимости в феррите, поэтому можно говорить о преобладании процесса азотирования. Тогда структура поверхностного слоя также состоит из трех слоев: внешнего оксидного, диффузионного и материала основы (рис. 5.4.) [209]. Толщина диффузионного слоя в рассматриваемом случае не превышает 50 мкм.

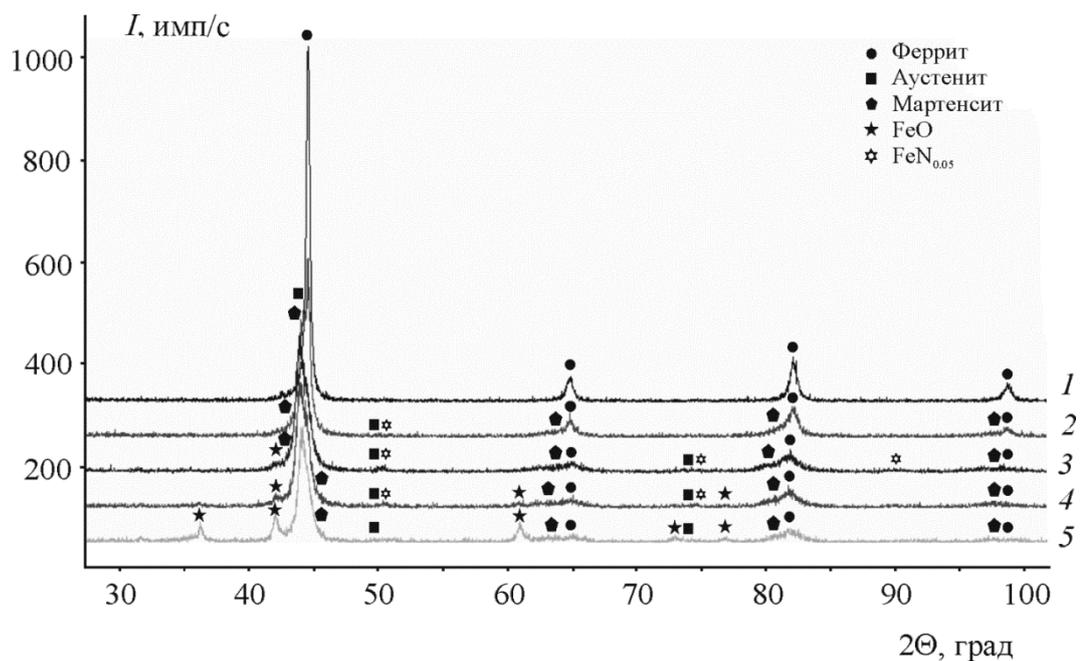
Согласно данным рентгеноструктурного анализа рост температуры насыщения приводит к уменьшению доли феррита в поверхностном слое, росту доли остаточного аустенита и мартенсита, что свидетельствует о более полном протекании процесса аустенитизации. Мартенсит образуется уже при самых низких температурах насыщения 650 °С в силу отмеченного выше понижения температуры аустенитизации. Увеличение доли азота в поверхностном слое снижает температуру фазового перехода  $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$  вплоть до 590 °С согласно диаграмме состояния Fe-N. В итоге после закалки получается азотистый мартенсит. У феррита без содержания азота период решетки в зависимости от условий обработки варьируется в диапазоне от 2,02 до 2,05 Å, тогда как у азотистого феррита он возрастает до 2,8 Å [124].



**Рисунок 5.3.** Морфология оксидного слоя стали ХВГ после азотирования при температуре 750 °С и времени насыщения 5 минут. Закалка от 850 °С. Состав электролита: 10 % (масс.) хлорида аммония, 5 % (масс.) нитрата аммония.



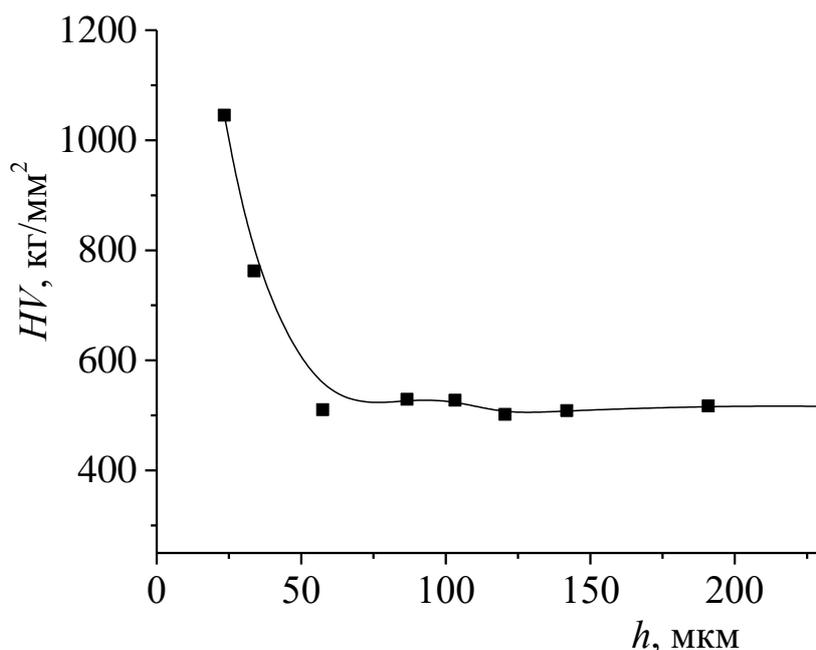
**Рисунок 5.4.** Микроструктура ст 20 после азотирования в водном растворе хлорида аммония 10 % (масс.) и карбамида 15 % (масс.). Температура насыщения 750 °С. Время обработки 5 мин, закалка от температуры насыщения. Обозначение слоев: 1) внешний оксидный слой; 2) диффузионный слой; 3) материал основы.



**Рисунок 5.5.** Дифрактограмма образцов ст 20 после ЭПО в водном растворе хлорида аммония 10 % (масс.) и карбамида 15 % (масс.). Время обработки 5 мин, закалка от температуры насыщения. Излучение Cu-K $\alpha$ . Температура обработки: 1 – необработанный; 2 – 650 °С, 3 – 750 °С, 4 – 850 °С; 5 – 950 °С.

Оксидный слой в данном случае содержит только фазу FeO. Его доля также увеличивается с ростом температуры, что является следствием интенсификации процесса окисления и параллельного деоксидирования с отслаиванием внешних оксидных слоев.

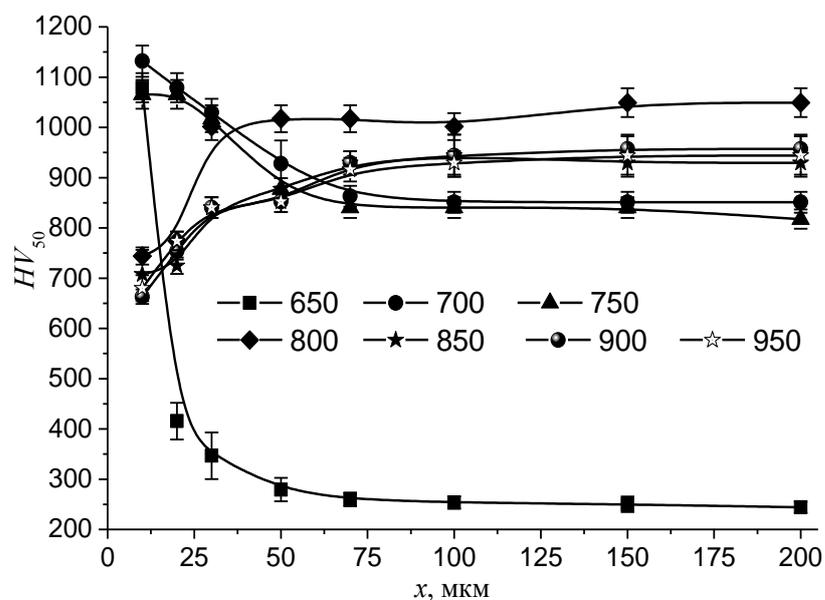
Распределение микротвердости по толщине азотированного слоя связано не только с условиями обработки, но и с маркой обрабатываемой стали, в частности начальное содержание углерода в образце. Насыщение азотом малоуглеродистых сталей приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя на глубине аустенитизации, вызванной проникновением азота, где образовался слой мартенсита после закалки (рис. 5.6).



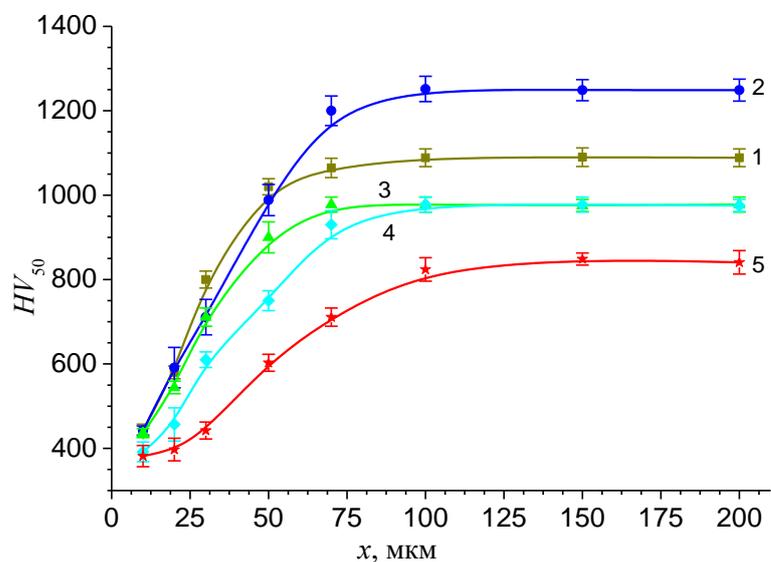
**Рисунок 5.6.** Распределение микротвердости от края образца ст 20 после обработки в водном растворе хлорида аммония 10 % (масс.) и карбамида 15 % (масс.). Температура насыщения и закалки 750 °С.

При азотировании в карбамидном электролите не исключено некоторое проникновение углерода (рис.5.6). При азотировании средне- и

высокоуглеродистых сталей наблюдается зависимость распределения микротвердости от температуры закалки. В случае с азотированием стали 45 обработка производилась в два этапа (рис. 5.7.). На первом этапе образец подвергался насыщению при постоянной температуре 750 °С в течении 5 мин. Далее напряжение скачком менялось для достижения температуры закалки в диапазоне от 650 до 950 °С с последующей выдержкой 30 секунд для протекания фазовых превращений, соответствующих данной температуре, в тонком поверхностном слое. Далее образец закаливался от установленной на втором этапе обработки температуры. Такая двухэтапная обработка является аналогом стандартной изотермической закалки, что позволило выявить влияние температуры на распределение микротвердости при одинаковом распределении азота по толщине диффузионного слоя. Азотирование образцов при температурах ниже точки Ас3 на диаграмме состояния Fe-C, как и в случае малоуглеродистых сталей, повышает микротвердость за счет образования азотистого мартенсита в тонком приповерхностном слое. Дальнейшее увеличение температуры закалки в диапазоне температур от 700 до 750 °С значительно повышает микротвердость сердцевины образца, хотя температуры 700 °С не достаточно для начала протекания процесса аустенитизации без азота. Нужно учесть, что до этой температуры образец выдерживался при температуре 750 °С, при этом процесс превращения ферритно-перлитной смеси в аустенит за 5 минут протекает почти до конца благодаря малому размеру детали. Уменьшение температуры обеспечивает обратный процесс распада аустенита, поэтому в ходе закалки нераспавшийся в сердцевине образца аустенит подвергается превращению в мартенсит и микротвердость материала основы значительно возрастает. В пользу этой точки зрения свидетельствуют близкие значения микротвердости сердцевины у образцов, закаленных при температурах 700 и 750 °С. При этих же температурах закалки наблюдается максимальное значение микротвердости на краю образца  $1150 \pm 50 \text{ HV}_{50}$ .



**Рисунок 5.7.** 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.



**Рисунок 5.8.** Распределение микротвердости по толщине модифицированного слоя стали ХВГ а зависимости от температуры азотирования (°С): 1 – 650; 2 – 700; 3 – 750; 4 – 800; 5 – 850. Насыщение в водном растворе 10 % (масс.) хлорида аммония, 5 % (масс.) нитрата аммония.

Температура обработки указана у кривых, время обработки – 5 минут.  
Температура закалки 850 °С.

Дальнейшее увеличение температуры закалки до 800 °С приводит к сквозному прокаливанию и к росту микротвердости сердцевины до  $1050 \pm 25$  HV<sub>50</sub>. Но уже с этой температуры наблюдается резкое снижение микротвердости края образца до  $750 \pm 25$  HV<sub>50</sub>. Дальнейшее увеличение температуры закалки приводит к некоторому снижению твердости сердцевины, вероятно, из-за увеличения доли остаточного аустенита. 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 с полной аустенитизацией образца, не зависит от концентрации азота в диффузионном слое (рис. 5.8.). Так как поверхностная концентрация азота во всем диапазоне температур отличается не сильно, а температура закалки одинаковая для всех случаев насыщения, то и значения микротвердости на краю отличаются друг от друга не на столько, чтобы можно было говорить о влиянии температуры насыщения или доли азота в поверхностном слое на микротвердость поверхности. Снижение микротвердости материала основы связано с влиянием температуры предшествующего этапа на процессы образования и распада аустенита при изменении температуры образца и временем выдержки при заданной температуре.

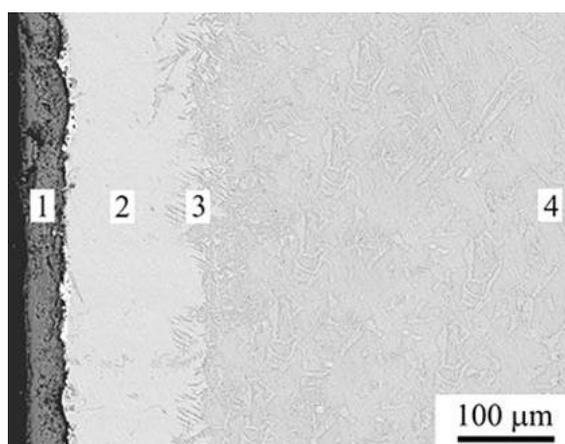
## **5.2. Влияние параметров обработки на фазовый состав и распределение микротвердости при нитроцементации**

Нитроцементации чаще всего подвергают мало- и среднеуглеродистые стали с целью повышения комплекса характеристик поверхности: сопротивления износу при трении и увеличению коррозионного

сопротивления. В случае анодного электролитно-плазменного одновременного насыщения поверхности азотом и углеродом применяются водные растворы с добавлением УСК и АСК. Распространенной практикой является простое объединение в одном растворе компонентов для цементации и азотирования.

### 5.2.1. Малоуглеродистая сталь

На рисунке 5.9. приведено изображение типичной микроструктуры стали 20 после нитроцементации в трехкомпонентном растворе, содержащем хлорид аммония, глицерин и нитрат аммония [197]. Выделяются три слоя. На поверхности образца находится оксидный слой, являющийся следствием процессов окисления. Далее следует диффузионный слой, насыщенный азотом и углеродом, включая железа  $Fe_4N$ . В третьем слое концентрация азота мала, но доля углерода выше, чем в материале основы. Этот слой получил название переходного диффузионного слоя или промежуточного. Такая структура характерна для все образцов, обработанных в диапазоне температур от 650 до 950 °С для разных концентраций компонентов используемого раствора.



**Рисунок 5.9.** Микроструктуры стали 20 после анодной электролитно-плазменной нитроцементации: 1 – внешний оксидный слой, 2 – нитроцементированный слой, 3 – переходный диффузионный слой, 4 материал

основы. Режимы насыщения и состав электролита: 5 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 8 % глицерин, 10 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5 мин, 850 °С.

Рассмотрим влияние разных факторов обработки на положение координат оксидного слоя (1) и общего слоя, объединяющего нитроцементованный и диффузионный (2) (рис. 5.10.). Увеличение температуры обработки закономерно приводит к росту толщины как оксидного, так и диффузионного слоев (рис. 5.10а). Рост толщины оксидного слоя определяется повышением температуры обработки и снижением плотности тока. Однако толщина оксидного слоя растет несколько медленнее, чем в случае обработки стали в растворе хлорида аммония. Наиболее вероятно, что здесь так же имеет место частичное восстановление поверхностных оксидов железа, образующихся в ходе термического разложения глицерина монооксидом углерода. Но второй компонент – нитрат аммония, – выступающий в роли донора азота, так же оказывает окисляющее действие, поэтому скорость процесса восстановления ниже, чем сумма скоростей окисления. Толщина общего диффузионного слоя растет из-за интенсификации процессов диффузии и повышение растворимости углерода в аустените.

Увеличение времени насыщения при фиксированной температуре также как и в случае мононасыщения азотом или углеродом приводит к росту толщины диффузионного слоя. Толщина диффузионного слоя, получаемая вычитанием кривой 1 из кривой 2 на рисунке 5.10б, параболически зависит от времени обработки, что согласуется с общими закономерностями диффузионного насыщения. Рост концентрации нитрата аммония линейно увеличивает толщину оксидного слоя (рис. 5.10в). Координата границы диффузионного слоя почти не изменяется, толщина модифицированного слоя уменьшается. Такое влияние объясняется тормозящим эффектом процесса окисления. В то же время изменение концентрации глицерина никак не оказывает влияние на изменение координат оксидного и модифицированного слоев (рис. 5.10г). Следует предположить, что уже при 4 % (масс.) глицерина

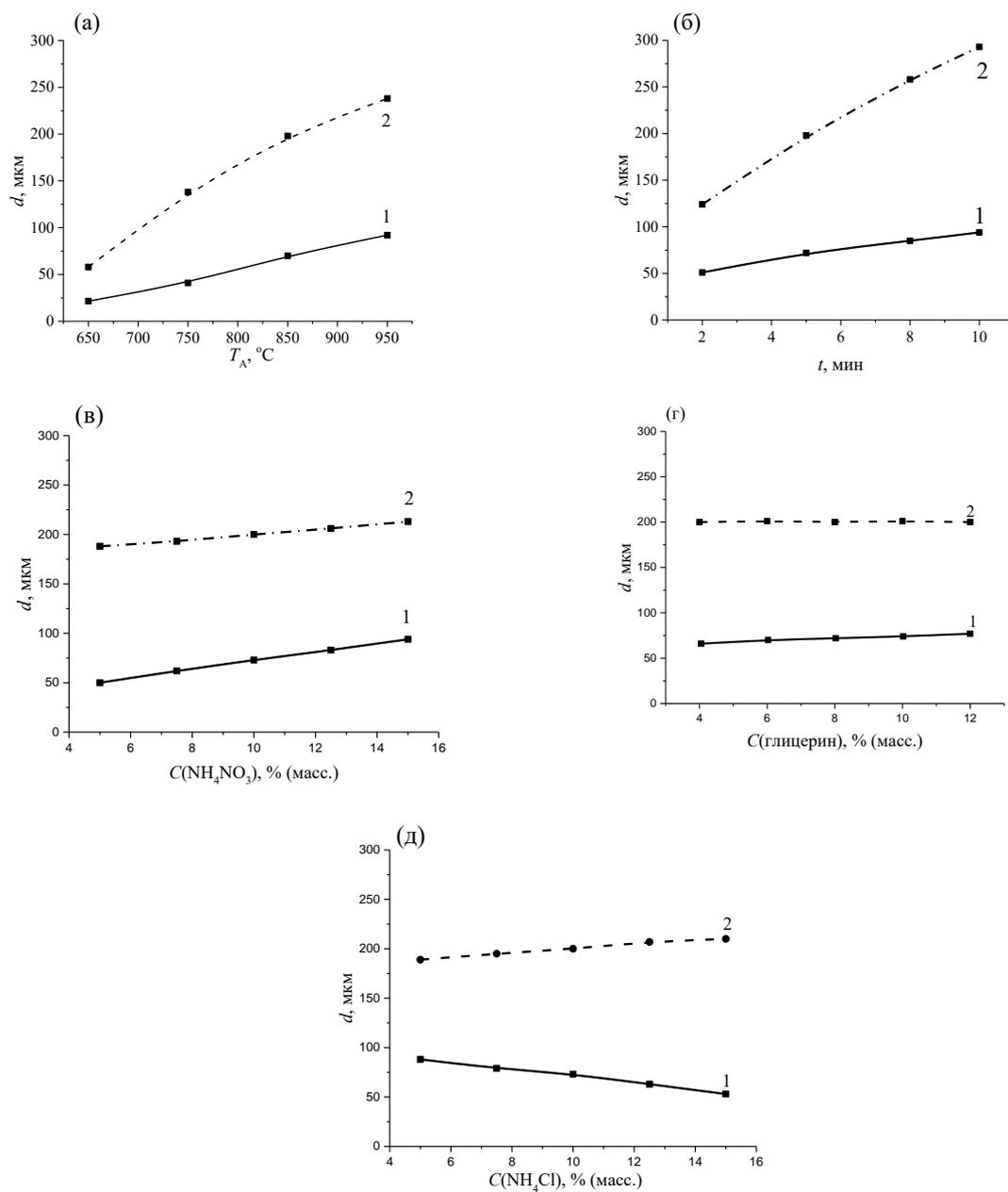
в растворе достигается максимальная концентрация продуктов его разложения в ПГО, в том числе основного – монооксида углерода. Поэтому дальнейшее увеличение доли глицерина в растворе приводит лишь к увеличению его ресурса с точки зрения насыщения углеродом.

Также варьируемым параметром является концентрация хлорида аммония. Его увеличение приводит к снижению толщины оксидного слоя за счет повышения интенсивности анодного растворения (рис. 5.10д). Здесь наблюдается некоторый рост толщины диффузионного слоя, как следствие уменьшения влияния толщины оксидного слоя.

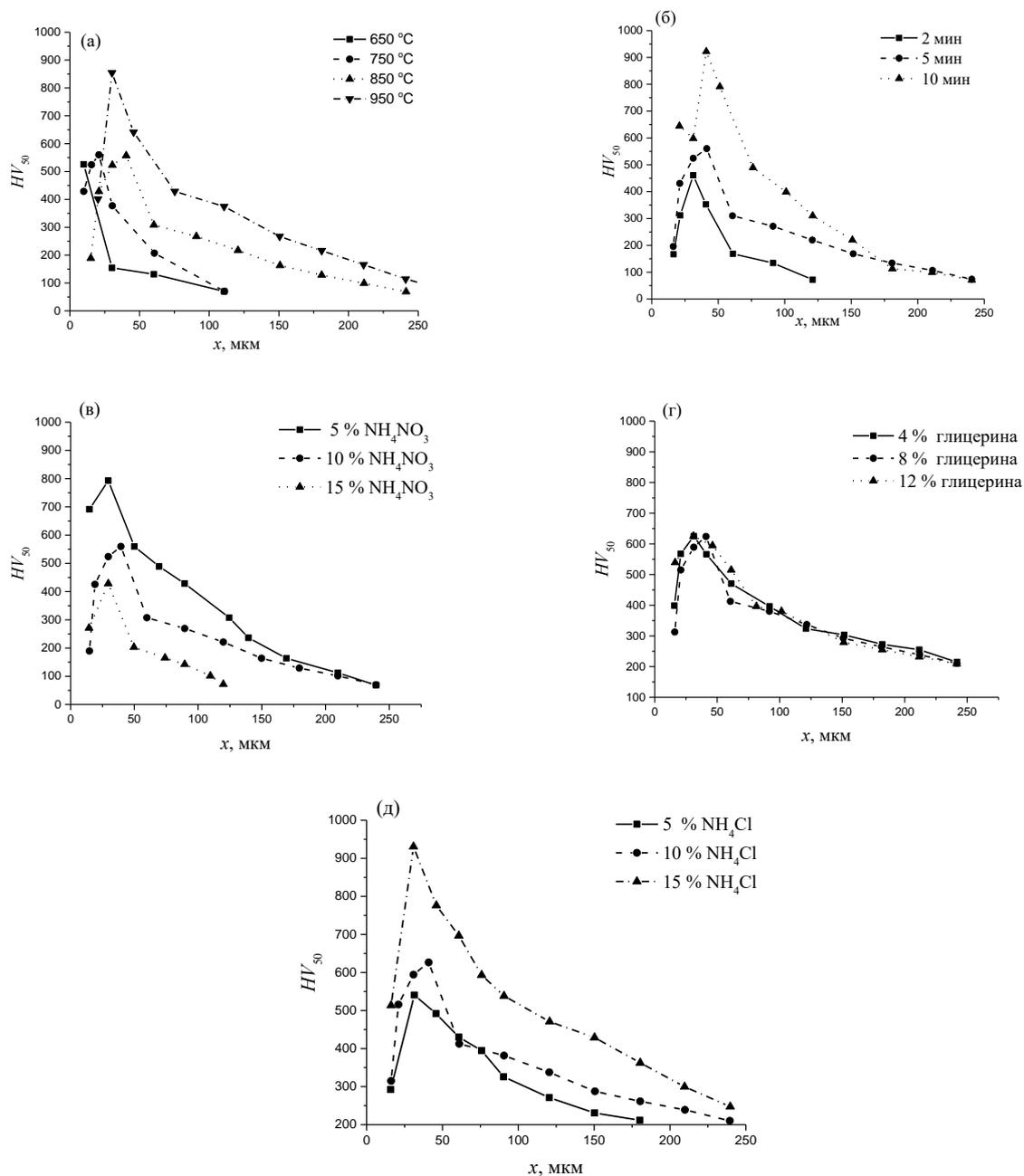
С полученными зависимостями характеристик микроструктуры от условий обработки согласуется и распределение микротвердости в поверхностном слое образцов (рис. 5.11.). Здесь за начало отсчета принята межфазная граница оксидного и диффузионного слоев, микротвердость наружной части диффузионного слоя толщиной до 20 мкм понижена вследствие наличия мягкого нитрида  $Fe_{2-3}N$  и повышенного содержания остаточного аустенита. Максимальная микротвердость наблюдается на глубине 30–40 мкм, где достигается наибольшее содержание мартенсита. Величина этой микротвердости растет с повышением температуры насыщения азотом, что объясняется интенсификацией диффузии углерода и азота, а также большей скоростью закалки.

Это значение варьируется в диапазоне от 300 до 600  $HV_{50}$ . При повышении температуры увеличивается толщина зоны с повышенной микротвердостью, что так же совпадает и с ростом толщины диффузионного слоя.

Увеличение продолжительности времени приводит к росту значений максимальной микротвердости и увеличению толщины упрочненной зоны, что так же совпадает с данными металлографического анализа (рис. 5.10б). Причиной роста является повышение концентрации углерода и азота в слое при большей длительности нитроцементации.



**Рисунок 5.10.** Положение границы оксидного слоя (1) и общего диффузионного слоя (2) отсчитанные от края образца в зависимости от а) температуры обработки (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 5 мин); б – продолжительности обработки (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 850 °С); в – концентрации хлорида аммония (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 850 °С, 5 мин); г – концентрации нитрата аммония (8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 850 °С, 5 мин); д – концентрации глицерина (10 % нитрата аммония, 10 % хлорида аммония, 850 °С, 5 мин)



**Рисунок 5.11.** Распределение микротвердости от края образца в зависимости от: а) температуры обработки (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 5 мин); б – продолжительности обработки (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 850 °C); в – концентрации хлорида аммония (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 850 °C, 5 мин); г – концентрации нитрата аммония (8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 850 °C, 5 мин); д – концентрации глицерина (10 % нитрата аммония, 10 % хлорида аммония, 850 °C, 5 мин)

Концентрация нитрата аммония в электролите определяет азотный потенциал образующейся ПГО и ее окислительную способность. Эти процессы оказывают противоположное влияние на насыщение стали азотом. Из данных рисунка 5.11в следует, что повышение концентрации нитрата аммония приводит к снижению максимальной микротвердости слоя и толщины зоны повышенной твердости вопреки увеличению концентрации нитрат-ионов в ПГО. Причиной этого является сопутствующий рост оксидного слоя, который тормозит диффузию азота. Следовательно, окислительная способность нитрата аммония растет быстрее, чем насыщающая способность при увеличении концентрации компонента в данном интервале. Для эффективного насыщения стали азотом достаточно 5 % (масс.)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Хлорид аммония оказывает противоположное влияние на распределение микротвердости. Чем выше концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , тем больше максимальная микротвердость и толщина зоны повышенной твердости (рис.5.11е). Хлорид аммония обеспечивает анодное растворение стали, уменьшая толщину оксидного слоя, интенсифицируя тем самым диффузию азота и углерода.

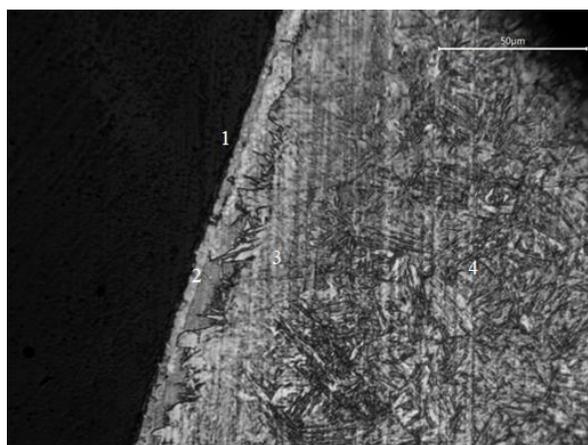
Изменение концентрации глицерина не влияет на распределение микротвердости от края образца, как и в случае толщины диффузионного слоя. Это еще раз косвенно подтверждает тот факт, что необходимая для насыщения поверхности стали углеродом концентрация монооксида углерода в ПГО достигается уже при 4 % (масс.) глицерина в растворе.

### **5.2.2. Среднеуглеродистые стали**

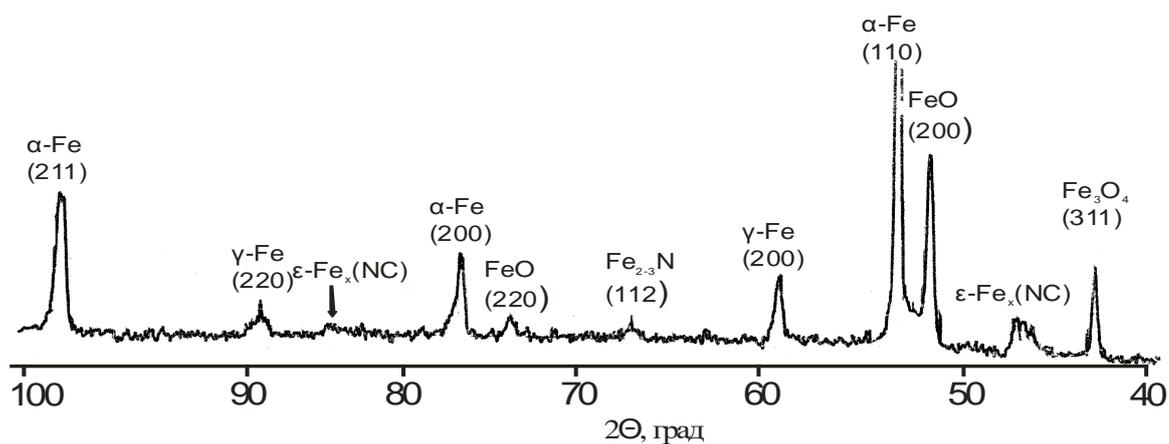
Нитроцементация стали 45 проводилась в электролите, с содержанием 10 % хлорида аммония и 20 % карбамида, являющегося источником азота и углерода. В фазовом составе стали 45 после нитроцементации как и в случае с обработкой стали 20 так же образуются поверхностный оксидный и

диффузионный слой. При достаточном содержании карбамида в растворе на поверхности между оксидным слоем и диффузионным формируется тонкий 3-5 мкм слой карбонитридов  $\epsilon\text{-Fe}_x(\text{CN})$  (рис. 5.12). Изначальное содержание углерода в стали превышает пороговое для мартенситного превращения, поэтому после охлаждения образца от температуры 750 °С в растворе путем отключения напряжения происходит закалка материала основы. Кроме указанных выше фаз поверхностный слой содержит только оксиды железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$ , то есть отсутствует слой оксида железа (III) (рис. 5.13), что косвенно подтверждает наличие процессов восстановления этого оксида продуктами термического разложения в оболочке карбамида, в частности монооксидом углерода (II) описана в [197]. Кроме того в поверхностном слое образуются нитриды железа  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . Таким образом, азотный потенциал карбамида для процесса нитроцементации среднеуглеродистых сталей является достаточным для получения как карбонитридов, так и нитридов железа.

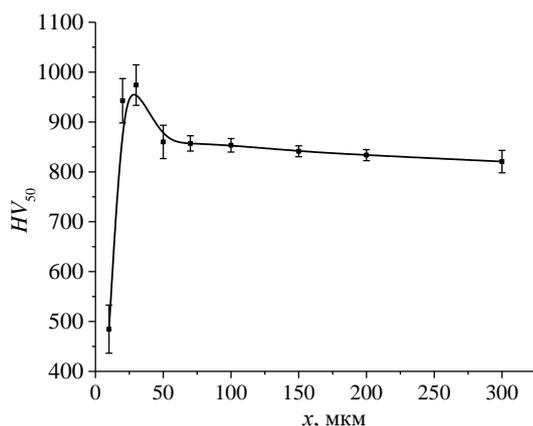
Отмеченные структурные особенности определяют распределение микротвердости полученного поверхностного слоя (рис. 5.14.). Используемые для измерения микротвердости приборы ПМТ-3М и Falcon5000 из-за особенностей методики не позволяют измерить твердость тонкого карбонитридного слоя. Поэтому все данные по распределению микротвердости приведены без его учета. В поверхностном слое толщиной до 20 мкм, обогащенном остаточным аустенитом, значения микротвердости составляют  $500 \pm 20 \text{ HV}_{50}$ . В диффузионном слое микротвердость возрастает до 950 – 1000  $\text{HV}_{50}$ , что соответствует мартенситному слою, обогащенному нитридами железа. Далее микротвердость снижается до величин  $850 \pm 20 \text{ HV}_{50}$ , отвечающих микроструктуре закаленной сердцевины стали 45.



**Рисунок 5.12.** Микроструктура образца из стали 45 нитроцементованного в электролите 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида при температуре 750 °С в течении 7 минут. Закалка в растворе. 1 – поверхностный оксидный слой, 2 – слой карбонитридов, 3 – диффузионный слой, 4 – закаленный материал основы.



**Рисунок 5.13.** Дифрактограмма образца после нитроцементации при 750 °С за 7 мин в электролите 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида. Излучение Co-Kα.

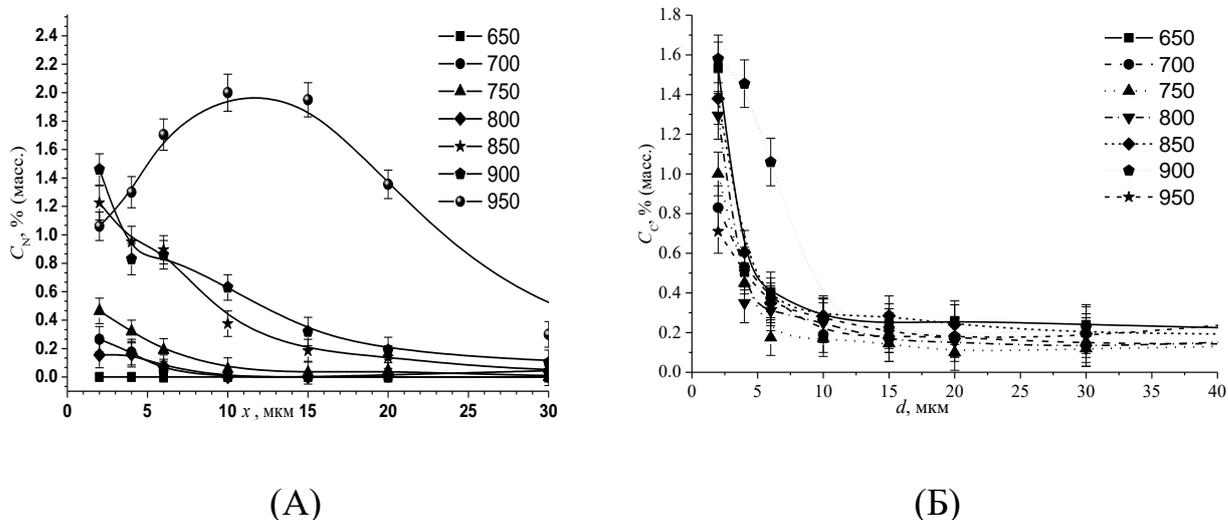


**Рисунок 5.14.** Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов из стали 45, нитроцементованных в электролите 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида в течение 7 мин при температура обработки 750°C.

### 5.2.3. Легированная сталь.

Карбамидный электролит использовался для повышения механических свойств нержавеющей стали 12X18H10T [210, 211]. Увеличение температуры нитроцементации оказывает существенное влияние на распределение элементов в поверхностном слое (рис. 5.15). В диапазоне температур от 650 до 800 °С наблюдается некоторый рост поверхностной концентрации азота до 0,45 % (масс.) и утолщение азотированного подслоя, толщина которого не превышает 10 мкм. Дальнейшее увеличение температуры насыщения приводит к интенсификации диффузии азота, и его поверхностная концентрация увеличивается до  $1,2 \pm 0,2$  % (масс.) при 850 – 900 °С. Двухкомпонентное насыщение имеет особенность при температуре 950 °С, наблюдается смещение максимума концентрации азота в глубину модифицированного слоя. На расстоянии 10-15 мкм от поверхности концентрация азота составляет  $2,0 \pm 0,1$  % (масс.). Такое перераспределение может быть связано с вытеснением азота атомами углерода [212–214]. Толщина насыщенного углеродом слоя не превышает 10 мкм. Возможной причиной снижения концентрации углерода в поверхностном слое является образование тонкого оксидного слоя, замедляющего процесс диффузии

углерода в глубину. Кроме того, некоторая часть монооксида углерода в ПГО расходуется на восстановление оксидов железа на поверхности образца.



**Рисунок 5.15.** Распределение концентрации азота (А) и углерода после нитроцементации стали 12X18H10T в растворе 8 % (масс.) хлорида аммония, 7 % (масс) нитрата аммония и 10 % (масс.) глицерина.

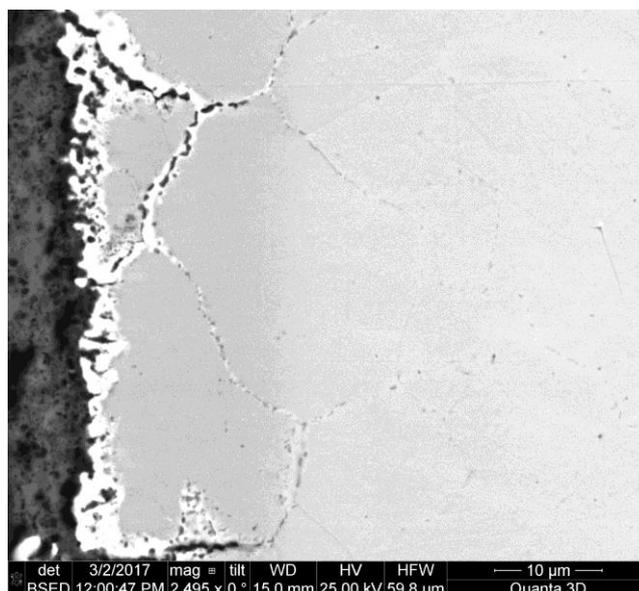
Микроструктура слоя на стали 12X18H10T после нитроцементации в растворе с глицерином, хлоридом и нитратом аммония приведена на рисунке 5.16. Обогащенный азотом и углеродом слой для данного образца составляет примерно 10 мкм. Из отличительных особенностей следует отметить неровную межфазную границу между поверхностным оксидным и диффузионным слоем. Увеличение концентрации углерода приводит к росту ферритной составляющей. Так же наблюдается рост межзеренного пространства, в котором увеличена концентрация кислорода.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа поверхностный оксидный слой содержит нитрид железа, магнетит и гематит (рис. 5.17). Оксида железа FeO (вюстит) не обнаружено. При температурах насыщения ниже 900 °C феррит не выявляется. Дальнейший рост температуры приводит к появлению линии феррита, а при температуре насыщения 950 °C интенсивности основных пиков аустенита и феррита становятся примерно

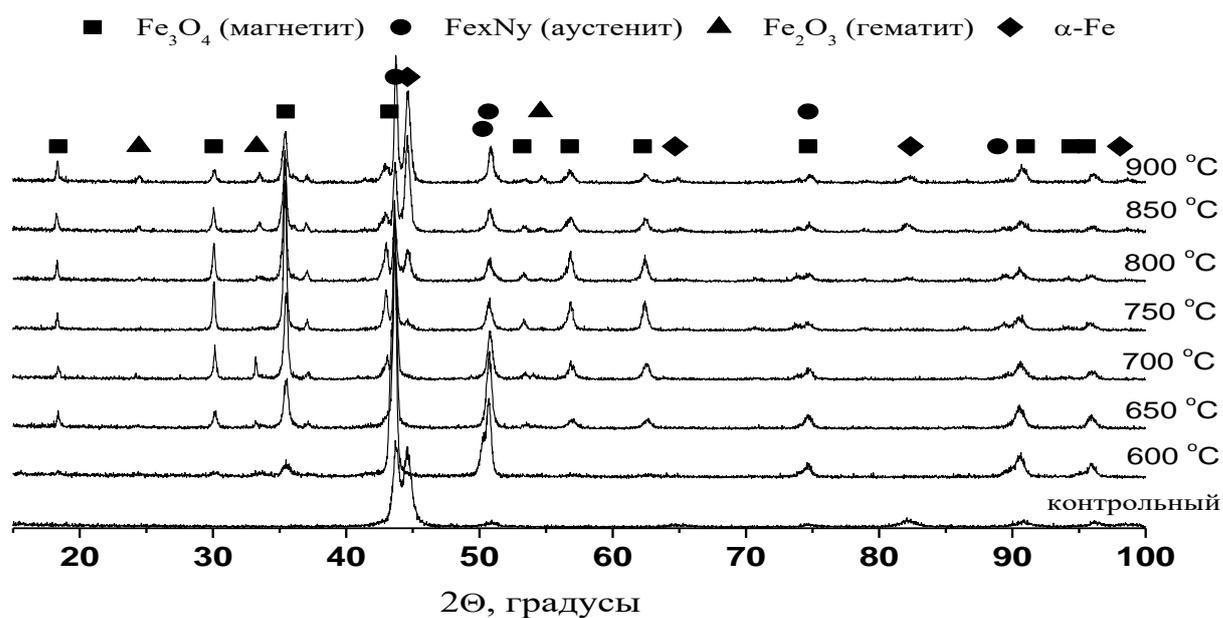
равными. Следовательно, при низких температурах происходит полное растворение остаточного феррита в хромоникелевом аустените, но дальнейшее увеличение температуры нитроцементации, как следствие, рост концентрации в первую очередь углерода, приводит к обратному процессу: из аустенита при охлаждении начинает выделяться  $\alpha$ -Fe ( $\alpha'$ -фаза), то есть азотистый мартенсит, что подтверждается повышением микротвердости.

Незначительное снижение микротвердости сердцевины образца может быть связано с процессами релаксации напряжений и уменьшением текстуры после проката, так как образцы подвергались анодной нитроцементации в состоянии поставки (рис. 5.18). Рост температуры и скорости диффузионного насыщения приводит к монотонному увеличению микротвердости в поверхностном слое. Максимально достигаемая величина микротвердости  $450 \pm 20$  HV<sub>50</sub> получается после насыщения при температуре 950 °С.

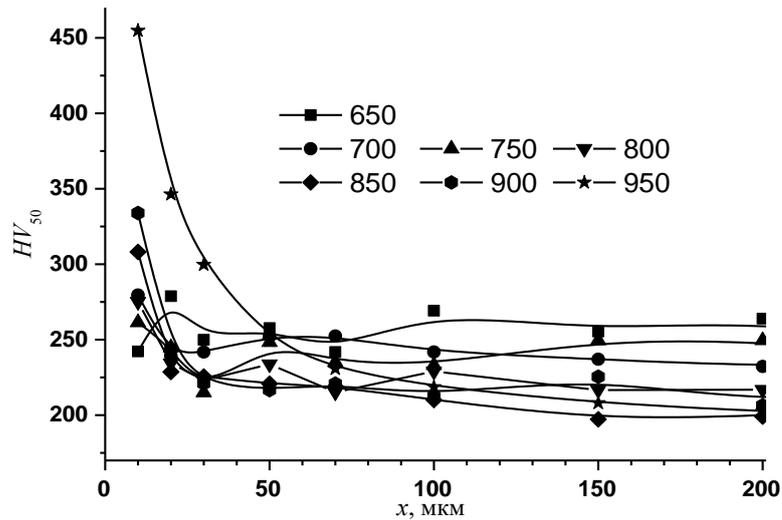
Похожие результаты были получены при нитроцементации стали 12X18H10T в карбамидном растворе [215]. Было установлено, что диффузионное насыщение стали 12X18H10T в растворе с равными массовыми долями хлорида аммония и карбамида по 10 % (масс.) приводит к выделению азотистого аустенита из хромоникелевого аустенита с большим параметром кристаллической решетки, обозначенном на дифрактограмме символом «\*» (рис.5.19). Так же при охлаждении выделяется мартенсит. Феррита после насыщения в поверхностном слое не обнаружено. Охлаждение образцов на воздухе, обработанных в этом же электролите, не приводит к изменению фазового состава, за исключением незначительного увеличения интенсивности пиков поверхностных оксидов за счет дополнительного доокисления на воздухе.



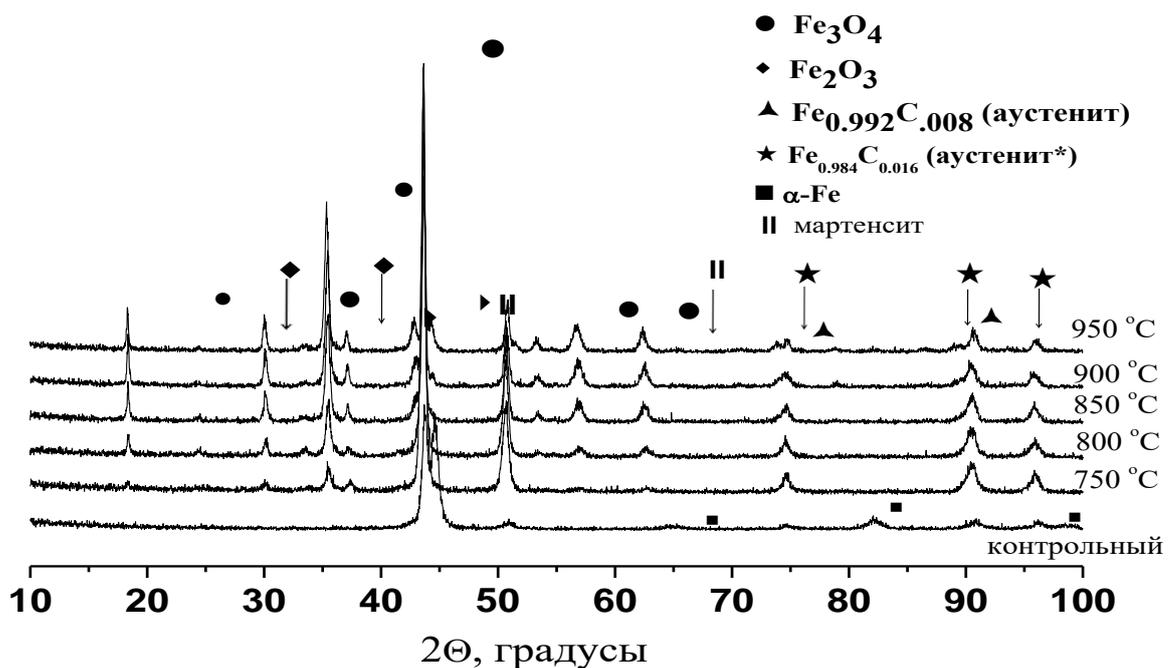
**Рисунок 5.16.** Микроструктура стали 12X18H10T после нитроцементации при температуре 950 °С в растворе 8 % (масс.) хлорида аммония, 7 % (масс) нитрата аммония и 10 % (масс.) глицерина.



**Рисунок 5.17.** Фазовый состав образцов стали 12X18H10T после закалки от температуры нагрева после обработки в электролите 8 % (масс.) хлорида аммония, 7 % (масс) нитрата аммония и 10 % (масс.) глицерина: 0 – необработанный образец, 1 – 650 °С, 2 – 700 °С, 3 – 750 °С, 4 – 800 °С, 5 – 850 °С, 6 – 900 °С, 7 – 950 °С. Излучение Cu-Kα.

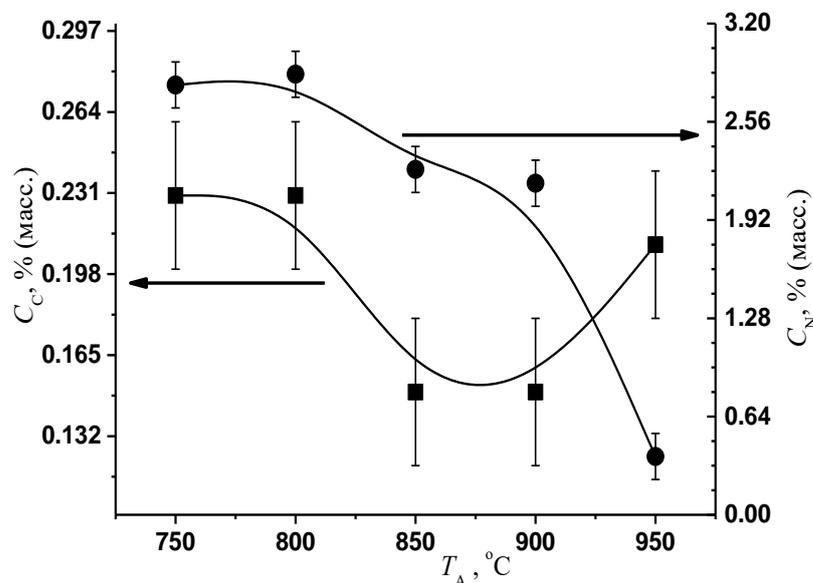


**Рисунок 5.18.** Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя образцов стали 12X18H10T после закалки от температуры нагрева после обработки в электролите 8 % (масс.) хлорида аммония, 7 % (масс) нитрата аммония и 10 % (масс.) глицерина.



**Рисунок 5.19.** Фазовый состав образцов стали 12X18H10T после обработки в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) карбамида и закалки от температуры нагрева: 1 – необработанный образец, 2 – 750 °C, 3 – 800 °C, 4 – 850 °C, 5 – 900 °C, 6 – 950 °C

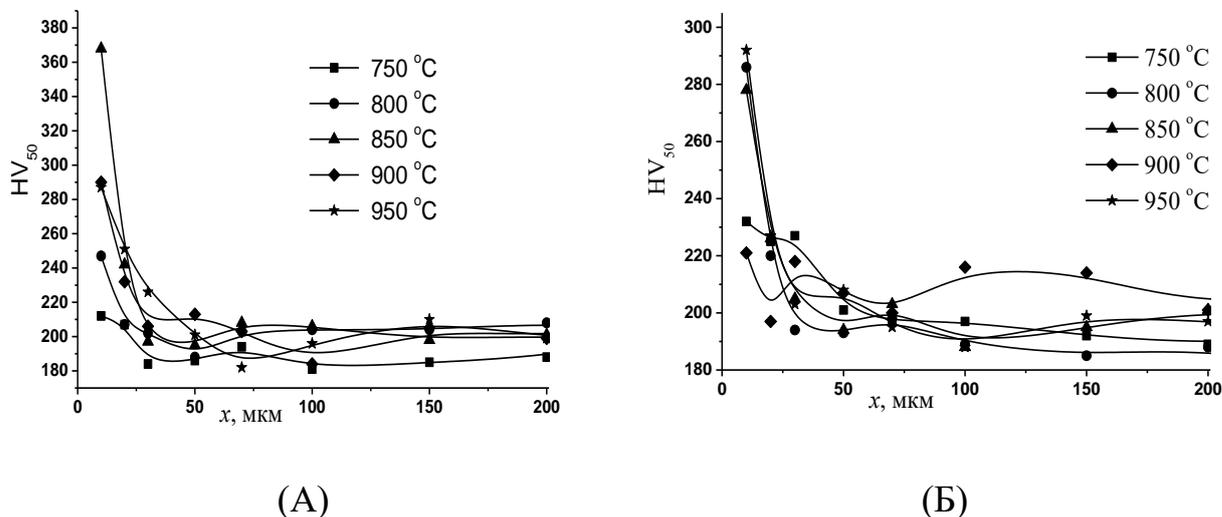
Использование карбамида позволяет повысить концентрацию азота в приповерхностном слое образца (рис. 5.20.). Максимум содержания азота  $2,8 \pm 0,2$  % (масс.) в диффузионном слое достигается при температурах АЭПНЦ 650-700 °С.



**Рисунок 5.20.** 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

Диффузионное насыщение образцов нержавеющей стали углеродом и азотом приводит к повышению микротвердости поверхностного слоя как в случае охлаждения в электролите, так и в случае охлаждения на воздухе (рис. 5.21). Охлаждение образцов при малых температурах обработки до 800 °С не приводит к существенному изменению микротвердости края образца по сравнению с значениями сердцевины. Максимальное значение микротвердости в случае охлаждения образца в растворе наблюдается при температуре 850 °С и составляет  $370 \pm 15$  HV<sub>50</sub>. Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к уменьшению микротвердости до  $300 \pm 15$  HV<sub>50</sub>. Несколько меньшие значения микротвердости получаются у образцов,

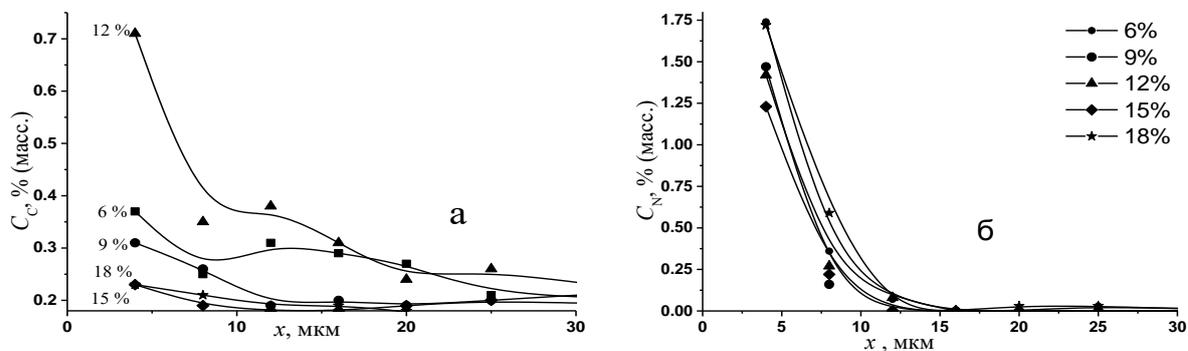
охлаждаемых на воздухе из-за отсутствия азотоуглеродистого мартенсита. В этом случае величина микротвердости варьируется от 280 до  $300 \pm 15$  HV<sub>50</sub> при охлаждении от температур в диапазоне от 850 до 950 HV<sub>50</sub>.



**Рисунок 5.21.** Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя образцов стали 12X18H10T после закалки (а) или охлаждения на воздухе (б) от температуры нагрева после обработки в электролите 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) карбамида.

При использовании карбамида в качестве донора азота и углерода изменение его концентрации будет оказывать влияние одновременно на элементный состав слоя. Увеличение содержания карбамида от 6 до 9 % (масс.) практически не влияет на распределение углерода в поверхностном слое образца (рис. 5.22). Максимальная концентрация углерода в поверхностном слое достигается при массовом содержании карбамида в растворе 12 %. Дальнейшее увеличение доли карбамида уменьшает науглероживающий потенциал электролита. Однако повышение концентрации карбамида приводит к незначительному росту толщины диффузионного слоя от 10 мкм при концентрации 6 % (масс.) до 25 мкм при 15 % и более. При этом поверхностная концентрация азота не зависит от

концентрации карбамида в растворе и составляет  $1,50 \pm 0,25$  % (масс.). Так же и толщина азотированного слоя не изменяется при росте концентрации карбамида и составляет около 10 мкм. Следовательно, содержание азота и углерода в ПГО достигает предельного значения при концентрации карбамида 12–15 % (масс.).



**Рисунок 5.22.** Зависимость распределения углерода (а) и азота (б) от концентрации карбамида. Цифры в легенде графика указывают концентрацию карбамида в электролите. Температура насыщения 850 °С, время обработки 5 минут. Охлаждение образцов в электролите.

### 5.3. Кинетические закономерности диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом одновременно.

Рассмотрим математическое описание одновременной диффузии азота и углерода. Для этого используем данные о распределении этих элементов в стали 10 после анодной нитроцементации в электролите следующего состава – 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида. Распределение элементов получено при помощи анализа спектров обратного ядерного рассеяния (рис. 5.23). Расшифровка таких спектров при использовании специального программного обеспечения позволяет рассчитывать концентрационные профили элементов в толщине диффузионного слоя до 50 мкм (рис. 5.24).

Чтобы разделить собственную диффузию и влияние содиффундирующего атома рассмотрим следующую систему дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_C}{\partial \tau} = D_{11} \frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_N}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_N}{\partial \tau} = D_{21} \frac{\partial^2 c_N}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} \end{cases}, \quad (5.1)$$

где  $c_C(x, t)$  и  $c_N(x, t)$  – концентрация углерода и азота соответственно в зависимости от координаты и времени,  $D_{11}$  и  $D_{21}$  – коэффициенты собственной диффузии углерода и азота соответственно,  $D_{12}$  и  $D_{22}$  – коэффициенты взаимной диффузии углерода и азота соответственно. Не смотря на то, что обрабатываемый образец представляет собой тело цилиндрической формы, будем решать задачу в декартовой системе координат, так как толщина диффузионного слоя на 2 порядка меньше линейного размера образца.

В соответствии с физическими условиями распределения элементов в образце до и после насыщения зададим следующие граничные условия:

1) Начальная концентрация азота и углерода соответствует изначальному составу образца:

$$\begin{cases} c_C(x,0) = c_{C,0} \\ c_N(x,0) = c_{N,0} \end{cases}, \quad (5.2)$$

где  $c_{C,0}$  и  $c_{N,0}$  – начальная концентрация углерода и азота по толщине образца;

2) Концентрация элементов на поверхности соответствует их насыщающему потенциалу

$$\begin{cases} c_C(0, \tau) = c_{C,P} \\ c_N(0, \tau) = c_{N,P} \end{cases}, \quad (5.3)$$

где  $c_{C,P}$  и  $c_{N,P}$  – науглероживающий и азотирующий потенциал системы;

3) Концентрация компонента вдали от диффузионного слоя не меняется во времени, то есть используется модель нестационарной диффузии в полубесконечном стержне:

$$\begin{aligned} c_C(\infty, \tau) &= c_{C,0} \\ c_N(\infty, \tau) &= c_{N,0} \end{aligned} \quad (5.4)$$

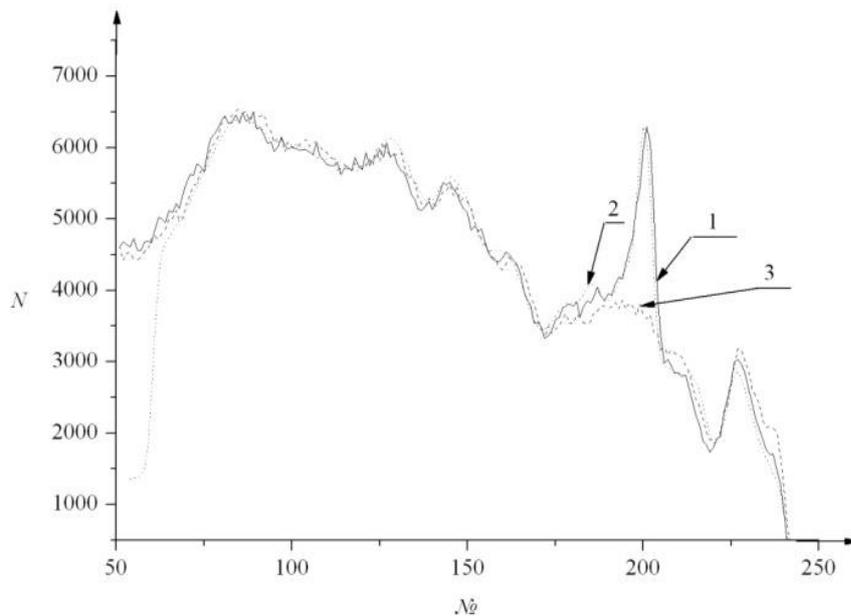
Упростим полученную систему уравнений, используя ряд преобразований. Во-первых, приведем систему к новым граничным условиям, выполнив преобразование:

$$\begin{aligned} \zeta_C(x, \tau) &= c_C(x, \tau) - c_{C,0} \\ \zeta_N(x, \tau) &= c_N(x, \tau) - c_{N,0} \end{aligned}, \quad (5.5)$$

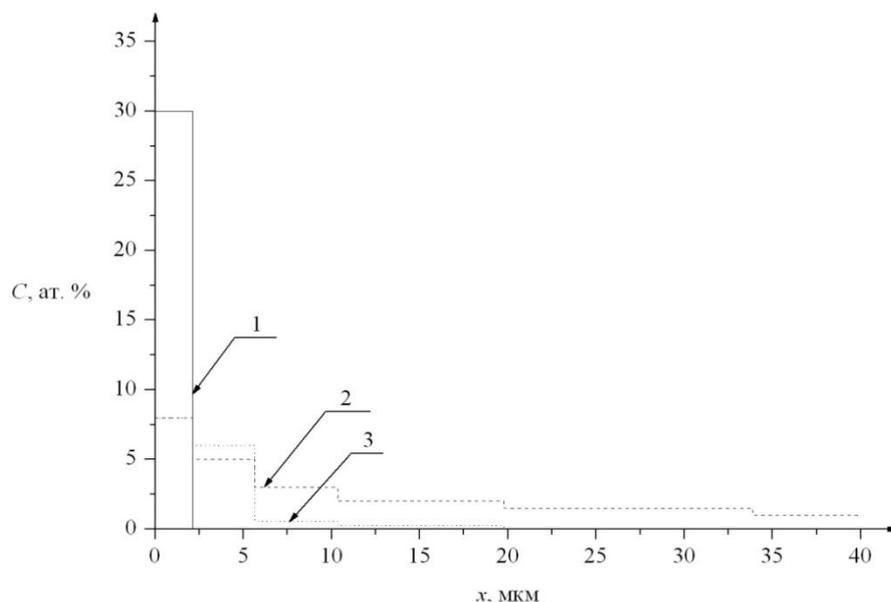
тогда система граничных условий (5.2) – (5.3) будет иметь вид для углерода:

$$\begin{aligned} \zeta_C(x, 0) &= 0 \\ \zeta_C(\infty, \tau) &= 0 \\ \zeta_C(0, \tau) &= c_{C,P} - c_{C,0} = c_C \end{aligned}, \quad (5.6)$$

и аналогичный вид для концентрации азота.



**Рисунок 5.23.** Спектры ЯОР протонов энергии 7.60 МэВ 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 – экспериментальный спектр модифицированного образца, 2 – модельный спектр модифицированного образца, 3 – экспериментальный спектр контрольного образца



**Рисунок 5.24.** 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

Систему уравнений (5.1) после преобразований будет иметь вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial \zeta_C}{\partial \tau} = D_{11} \frac{\partial^2 \zeta_C}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 \zeta_N}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \zeta_N}{\partial \tau} = D_{21} \frac{\partial^2 \zeta_N}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 \zeta_C}{\partial x^2} \end{cases}, \quad (5.7)$$

Второе преобразование связано с введением неопределенных множителей. Для этого умножим обе части уравнения на действительные числа  $a_{ij}$ :

$$\sum_{j=1}^2 a_{ij} \frac{\partial \zeta_j}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^2 \left( a_{ij} \sum_{m=1}^2 \left( D_{jm} \frac{\partial^2 \zeta_m}{\partial x^2} \right) \right), \quad (5.7)$$

где для простоты обозначено  $\zeta_1$  – функция распределения углерода,  $\zeta_2$  – функция распределения азота. На неопределенные коэффициенты  $a_{ij}$  наложим следующие условия:

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} D_{jm} = D_i a_{im} \quad (5.8)$$

где  $D_i$  – новый численный коэффициент.

После выполненных преобразований введем новые функции

$$Y_i(x, \tau) = \sum_{m=1}^N a_{im} \zeta_m(x, \tau) \quad (5.9)$$

и получим новую систему дифференциальных уравнений с независимыми искомыми функциями:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x^2}. \quad (5.10)$$

Для системы (5.10) граничные условия будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} Y_i(x, 0) &= 0 \\ Y_i(0, \tau) &= c_i \sum_{m=1}^2 a_{im} \\ Y_i(\infty, \tau) &= 0 \end{aligned} \quad (5.11)$$

Так как полученная система после всех преобразований состоит из двух независимых уравнений, то для них существует набор непрерывных решений вида:

$$Y_i(x, \tau) = c_i \left( \sum_{m=1}^N a_{im} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_i \tau}} \right), \quad (5.12)$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  – функция ошибок Гаусса

Теперь нужно найти неопределенные коэффициенты и выполнить обратные преобразования. Для упрощения дальнейших действий переобозначим переменные:

$$\xi_i = \frac{1}{2\sqrt{D_i \tau}} \quad (5.13)$$

Тогда выражение (5.12) будет иметь следующий вид:

$$Y_i(x, \tau) = c_i \left( \sum_{m=1}^N a_{im} \right) \operatorname{erf}(\xi_i x) \quad (5.14)$$

Так как основная идея данного расчета состоит в определении значений коэффициентов собственной и взаимной диффузии, то можно не искать аналитических выражений для решения системы (5.1) с граничными условиями (5.2)-(5.4), а найти искомые значения коэффициентов диффузии воспользовавшись набором экспериментальных данных. Далее используем

значения концентраций углерода и азота для конечного числа заданных в пространстве образца точек в данный момент времени, то есть величины  $c_C(x_k, \tau_m)$  и  $c_N(x_k, \tau_m)$ , где индексы  $k$  и  $m$  – относятся к нумерации точек координат и времени. Также известны значения условий (5.2)-(5.4), что позволяет найти набор значений функций  $\zeta_C(x_k, \tau_m)$  и  $\zeta_N(x_k, \tau_m)$  с помощью преобразований (5.5).

Подставив полученные значения  $\zeta_C(x_k, \tau_m)$  и  $\zeta_N(x_k, \tau_m)$  в (5.9) и приравняв их к решениям вида (5.13) получим систему уравнений.

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} [\zeta_j(x_k, \tau_m) - c_j \operatorname{erf}(\xi_i x_k)] = 0 \quad (5.15)$$

Полученная система линейных уравнений относительно неопределенных множителей имеет ненулевые решения  $a_{ij} \neq 0$ , если выполняется условие:

$$|\zeta_j(x_k, \tau_m) - c_j \operatorname{erf}(\xi_i x_k)| = 0 \quad (5.16)$$

В системе уравнений (5.16) неизвестными являются только значения коэффициентов  $\xi_i$ . Полученную систему уравнений (5.16) нельзя решить аналитически, поэтому для каждого набора значений переменных  $\zeta_C(x_k, \tau_m)$  и  $\zeta_N(x_k, \tau_m)$  решения находились с использованием численных методов в программном комплексе MathCad. После этого полученное множество значений для коэффициентов  $\xi_1$  и  $\xi_2$  усреднялось. По полученным средним значениям коэффициентов  $\xi_1$  и  $\xi_2$  определялись величины коэффициентов  $D_1$  и  $D_2$  согласно (5.13).

После того, как были найдены ненулевые значения коэффициентов  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , вернемся к решению системы (5.15) и определим значения неопределенных коэффициентов  $a_{ij}$ . Введем обозначения

$$\frac{a_{11}}{a_{12}} = m \text{ и } \frac{a_{21}}{a_{22}} = n. \quad (5.17)$$

Подстановка полученных констант в (5.8) позволяет окончательно определить искомые коэффициенты собственной и взаимной диффузии:

$$\begin{aligned}
 D_{11} &= \frac{mD_1 - nD_2}{m - n} \\
 D_{12} &= \frac{D_1 - D_2}{m - n} \\
 D_{21} &= \frac{mn(D_2 - D_1)}{m - n} \\
 D_{22} &= \frac{mD_2 - nD_1}{m - n}
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

Расчётные значения коэффициентов при различных температурах представлены в таблице (5.1). Собственный коэффициент диффузии углерода  $D_{11}$  с ростом температуры возрастает. Но в отличие от процесса цементации, для которого диффузия углерода при температурах ниже точки  $A_{c3}$  пренебрежимо мала из-за низкой растворимости углерода в феррите, в случае анодной нитроцементации коэффициент диффузии углерода при температуре  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  всего лишь в 2 раза ниже, чем при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Очевидно, что понижение температуры аустенитизации при совместном насыщении с азотом находит отражение в полученных данных. В свою очередь собственный коэффициент диффузии азота  $D_{21}$  снижается с ростом температуры насыщения. Следует отметить, что, как и в случае с определением коэффициентов диффузии в главе 4 для процесса анодной цементации, модель не учитывает явно растворение и окисление поверхности. Поэтому влияние этих процессов заложено в величину коэффициентов  $D_{11}$  и  $D_{12}$ , определяемых из экспериментального распределения элементов в слое. Согласно полученным численным значениям коэффициент влияния углерода на диффузию азота на 3 порядка меньше, чем остальные величины. Следовательно, диффузия атомов углерода практически не влияет на диффузию азота. Наоборот, коэффициент влияния атомов азота на диффузию углерода  $D_{22}$  по порядку величины совпадает с коэффициентом  $D_{12}$ , поэтому эффект влияния существует. Таким образом, диффузия углерода в присутствии атомов азота ускоряется не только путем снижения температуры начала превращения феррита в аустенит, но и благодаря увеличению термодинамической активности атомов углерода. Насыщение кристаллической решетки железа атомами азота

приводит к значительному изменению ее межплоскостных расстояний, что создает дополнительные вакантные места для диффузии углерода [124].

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

$$c_C(x, \tau) = c_{C,0} - \left[ (c_{C,P} - c_{C,0}) + \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} (c_{N,P} - c_{N,0}) \right] \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{11}\tau}} \right) + \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} (c_{N,P} - c_{N,0}) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{22}\tau}} \right) \quad (5.19)$$

$$c_N(x, \tau) = c_{N,P} - (c_{N,P} - c_{N,0}) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{22}\tau}} \right) \quad (5.20)$$

Уравнение (5.19) дает зависимость распределения концентрации атомов углерода, а (5.20) – для атомов азота.

**Таблица 5.1** – Коэффициенты собственной и взаимной диффузии азота и углерода при нитроцементации из раствора карбамида в стали 10 при различных температурах, мкм<sup>2</sup>/с

Коэффициент диффузии	Температура насыщения, °С		
	850	750	650
$D_{11}$	0,8920	0,7130	0,4665
$D_{12}$	0,0970	0,2192	0,3126
$D_{21}$	0,000045	0,000037	0,000009
$D_{22}$	0,0487	0,0825	0,0914

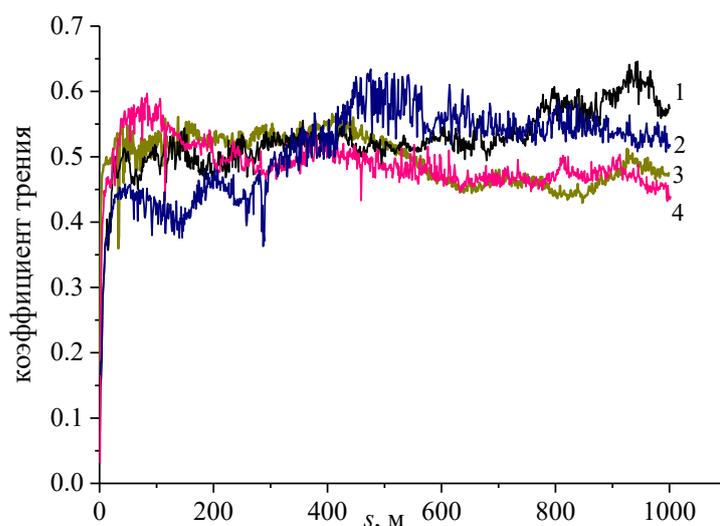
#### **5.4. Трибологические характеристики стальных образцов после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом одновременно.**

Как и в случае электролитно-плазменной цементации микроструктура и распределение микротвердости не позволяют полностью спрогнозировать

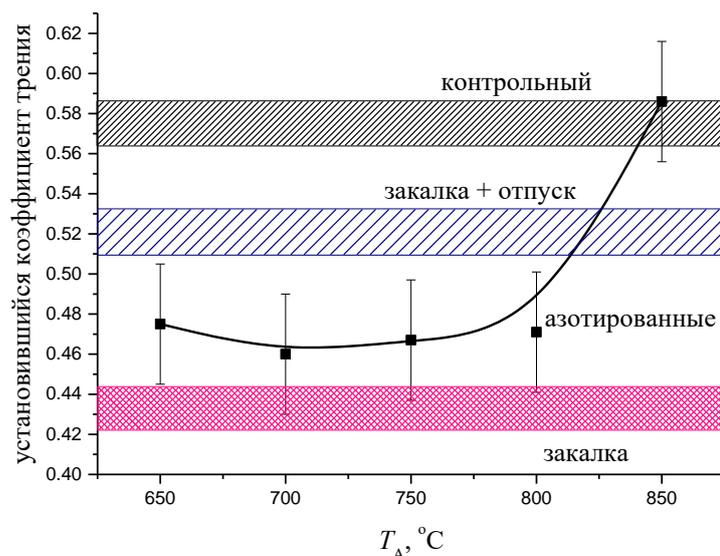
эксплуатационные свойства, требуемые дополнительных испытаний. Рассмотрим влияние анодного азотирования в растворе, содержащем 5 % (масс.) нитрата аммония в качестве АСК и 10 % хлорида аммония на трибологические характеристики стали ХВГ. Трение осуществлялось по схеме «плоскость по плоскости». В качестве контртела выступал диск из стали ШХ15 закаленный до 56-58 HRC на поверхности трения. Установившийся коэффициент трения определялся усреднением данных на последних ста метрах пути скольжения (рис. 5.25 и 5.26). Для сравнения исследовались необработанный образец и образцы, подвергшиеся закалке, один из них после этого был отпущен в течение 2 часов при температуре 200 °С. Закалка образцов этой марки выполнялась согласно технологическим рекомендациям: температура закалки 850 °С, закалочная среда – минеральное масло М18 [174]. После закалки и отпуска внешний оксидный слой у этих образцов удалялся мелкой наждачной шкуркой Р400 до частичного осветления поверхности. Здесь удаление внешнего рыхлого оксидного слоя необходимо для получения корректных данных по массовому износу образца. Минимальный коэффициент трения на второй половине пути показывал образец после закалки из печи. Максимальный коэффициент трения, наблюдаемый у необработанного образца, возрастал на всем пути трения, в то время как у остальных образцов мгновенные значения силы трения осциллируют около стационарной величины. Следовательно, прирабатываемость стали ХВГ значительно улучшается после всех видов термической или химико-термической обработки. Средний коэффициент установившегося трения у образцов после азотирования в диапазоне температур насыщения от 650 до 800 °С не зависит от режимов обработки. Резкое возрастание коэффициента трения при азотировании при 850 °С является результатом уменьшения толщины азотированного слоя и доли

остаточного аустенита в нем. Схожие результаты показывает образец после закалки и низкого отпуска.

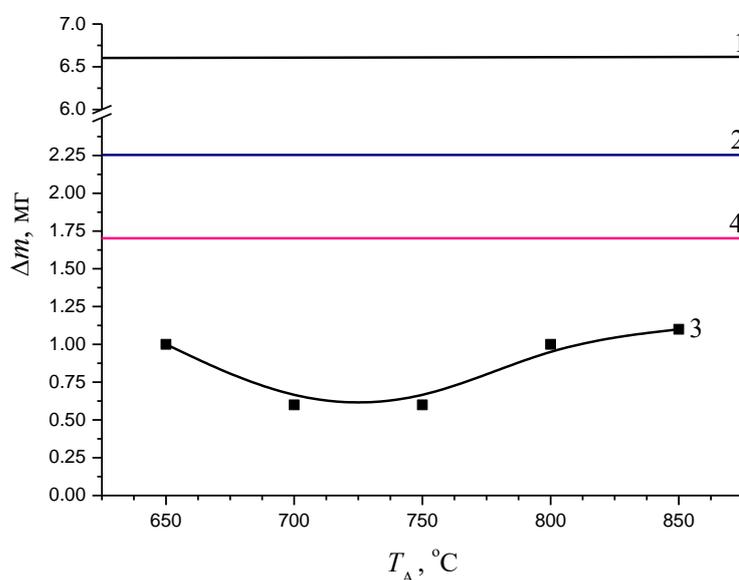
Низкий отпуск приводит к релаксации напряжений в мартенсите и начальной стадии распада остаточного аустенита. Из литературных данных известно, что именно остаточный аустенит улучшает прирабатываемость за счет упруго-пластичного взаимодействия в зоне контакта. При этом для всех случаев насыщения стали ХВГ азотом при АЭПА наблюдается меньший массовый износ (рис. 5.27). Оба вида термической обработки так же снижают массовый износ при трении: после закалки почти в 4 раза, а после дополнительного отпуска в 3 раза. В диапазоне температур азотирования от 700 до 750 °С наблюдаются минимальные значения массового износа в 0,6 мг на всем пути трения.



**Рисунок 5.25.** Зависимость коэффициентов трения от пути скольжения для образцов стали ХВГ: 1 – необработанный образец, 2 – образец после закалки в печи, 3 – образец после двухэтапного азотирования при температуре насыщения 700 °С, 4 – образец после закалки и низкого отпуска. Трение сухое, скорость скольжения 1 м/с, нормальная нагрузка 10Н.

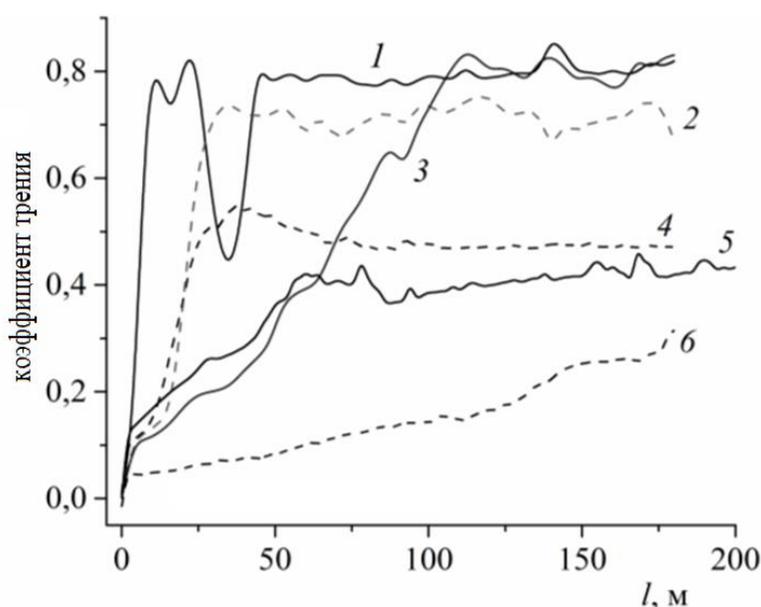


**Рисунок 5.26.** Зависимость установившегося коэффициента трения от условий обработки для образцов стали ХВГ. Трение сухое, скорость скольжения 1 м/с, нормальная нагрузка 10Н, путь трения 1000 м.

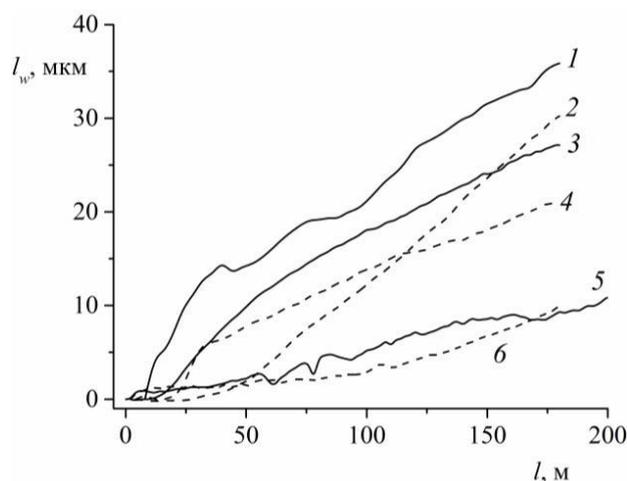


**Рисунок 5.27.** Зависимость массового износа при трении от условий обработки для образцов стали ХВГ: 1 – необработанный, 2 – после закалки и отпуска, 3 – после азотирования, 4 – после закалки. Трение сухое, скорость скольжения 1 м/с, нормальная нагрузка 10Н, путь трения 1000 м.

Положительные результаты при трибологических испытаниях были достигнуты после азотирования стали 45 в растворах, содержащих 10 % (масс.) хлорида аммония и 5 % (масс.) аммиака [216]. После электролитно-плазменного азотирования твердость образованного нитридно-мартенситного слоя достигает 1150 HV<sub>50</sub> [213]. На рисунке 5.28. приведены зависимости коэффициента трения от пути скольжения шарика диаметром 3 мм по торцевой поверхности образцов. Увеличение нагрузки от 5 до 10 Н ускоряет наступление установившегося режима трения для всех образцов. Кроме того, нагрузка не сильно влияет на коэффициент трения для одних и тех же скоростей скольжения (образцы 2 и 3, или 4 и 6), но существенно отражается на пути, необходимом для прирабатывания пары трения. При минимальных значениях нагрузки и скорости скольжения (образец №6) установившийся режим трения не достигался.



**Рисунок 5.28.** Влияние пути скольжения на коэффициент сухого трения образцов ст 45, азотированных в аммиачном электролите (750 °С, 5 мин). 1, 5— контрольные образцы. Нормальная нагрузка 10 Н (1, 2, 4); 5 Н (3, 5, 6). Скорость скольжения 0,4 м/с (1–3) или 0,2 м/с (4–6).



**Рисунок 5.29.** Влияние пути скольжения на линейный износ образцов ст 45, азотированных в аммиачном электролите (750 °С, 5 мин). 1, 5– контрольные образцы. Нормальная нагрузка 10 Н (1, 2, 4); 5 Н (3, 5, 6). Скорость скольжения 0,4 м/с (1–3) или 0,2 м/с (4–6).

Линейный износ рассчитывался по изменению глубины внедрения контртела, то есть по изменению его вертикального положения в начале и в конце трения. Влияние условий испытаний на линейный износ оказалось аналогичным влиянию на коэффициент трения (рис 5.29). На начальном этапе трения линейный износ образца № 3 превышает износ образца № 2 с учетом того, что нагрузка величина нормальной нагрузки на первый из них в 2 раза меньше, чем на второй. Но в конце пути у образца с большей нагрузкой линейный износ начинает превышать величину износа образца, скользящего при меньшей нормальной нагрузке, что может быть связано с этапом прирабатывания пары трения. Уменьшение линейной скорости так же приводит к снижению линейного износа образца (образцы 2 и 4). Можно предположить, что на начальном этапе трения до 100 м на величину износа в большей степени влияет нормальная нагрузка, а на последующем этапе – скорость скольжения. В данном случае реализуется механизм упругого контакта в зоне трения.

В таблице 5.2 приведены характеристики трения образцов из стали 45 после их АЭПА в растворах, содержащих аммиак (5 % масс.) или нитрат аммония (10% масс.) с последующей закалкой. Испытания проводились на машине трения УМТ-01 по схеме «палец по плоскости». Нормальная нагрузка составляла 206,4 Н, линейная скорость скольжения 0,47 м/с, а путь скольжения 500 м. В качестве смазочного материала выступало промышленное средство «ЛИТОЛ-24». Контртелом был диск из стали 45, закаленный до твердости HRC 50.

При использовании смазочного материала коэффициент трения у необработанных и азотированных образцов отличается не сильно. В целом, у образцов после азотирования коэффициент трения всегда ниже, чем у контрольных. Одна из причин – пористый оксидный слой, формирующийся во время азотирования, который на первом этапе выступает как смазочный материал, а далее смазка проникает в поры и дополнительно снижает сопротивление скольжению. Для образцов после азотирования в аммиачном электролите характерны следующие особенности массового износа. Во-первых, повышение температуры насыщения приводит к росту массового износа, что является следствием уменьшения толщины зоны, содержащей нитриды, во-вторых, аналогичную зависимость от толщины диффузионно-упрочненного слоя имеет массовый износ при изменении времени насыщения. Таким образом, достичь минимального износа можно уменьшая температуру насыщения, или увеличивая время процесса азотирования. В исследованных условиях минимальный износ 0,1 мг наблюдается при азотировании при 750 °С в течение 10 минут.

.Использование нитратного электролита для насыщения поверхности детали азотом приводит к формированию толстого оксидного слоя, который снижает коэффициент трения, но при этом увеличивает массовый износ. Таким образом, применение нитратного электролита для повышения

износостойкости целесообразно с дополнительными операциями по уменьшению или удалению внешнего рыхлого оксидного слоя.

**Таблица 5.2** – Зависимость параметров трения образцов стали 45 от условий электролитно-плазменного азотирования

Температура азотирования, °С	Время азотирования, мин	Массовый износ, мг	Коэффициент трения
Аммиачный электролит			
650	5	0,30	0,120
700	5	0,50	0,145
750	2	0,65	0,143
750	5	0,50	0,153
750	10	0,10	0,139
800	5	0,70	0,148
850	5	1,50	0,134
Нитратный электролит			
650	5	0,80	0,135
700	5	1,20	0,133
750	2	1,90	0,167
750	5	0,95	0,156
750	10	0,40	0,133
800	5	3,65	0,153
850	5	1,85	0,153
Контрольный образец		0,95	0,170

Нитратный электролит более эффективен для нитроцементации малоуглеродистых сталей (рис. 5.30). Массовый износ на дистанции скольжения 1000 м у образцов стали 20 снижается более чем в 7 раз. При

этом как варьирование температуры в диапазоне от 750 до 950 °С, так и концентраций нитрата аммония от 5 до 15 % (масс.) и глицерина от 4 до 8 % (масс.) не оказывает существенного влияния на массовый износ. Уменьшение массовой доли хлорида аммония до 5 % (масс.) приводит к снижению толщины диффузионного слоя и, как следствие, росту массового износа образцов.

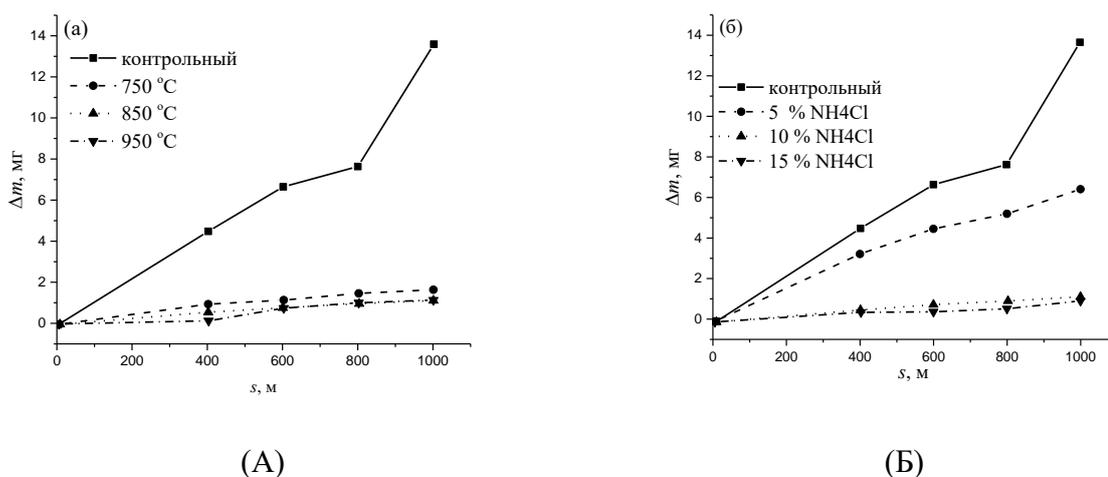
Рассмотрим влияние скорости скольжения на износ и другие параметры трения стали 45 после нитроцементации в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида при температуре насыщения 750 °С в течении 7 минут с последующей закалкой. Прирабатываемость пары трения происходит на пути до 200 м для всего исследованного диапазона скоростей трения (рис. 5.31), после чего можно считать параметры трения установившимися. На дорожках трения формируется новый рельеф, характерных для данных конкретных условий нагружения и скорости скольжения образца по контртелу. В этих условиях изменения коэффициента трения и средней объемной температуры в поверхностном слое образца с течение времени испытания невелики.

Повышение скорости скольжения приводит к снижению коэффициента трения (рис. 5.32). При установленном пластическом контакте скорость скольжения может влиять на параметры трения через скорость распространения пластической деформации согласно молекулярно-механической теории изнашивания. При увеличении скорости скольжения пластическая деформация локализуется в меньшем приповерхностном объеме, и коэффициент трения снижается [217].

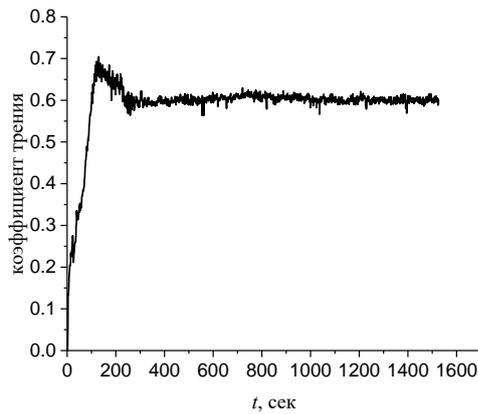
Согласно классическим молекулярно-механической и усталостной теорий изнашивания в рассматриваемом случае реализуется ненасыщенный пластический контакт. При ненасыщенном пластическом контакте сила внешнего трения численно равна сопротивлению, возникающему при пропахивании материала поверхности менее жесткого элемента пары трения внедрившимися неровностями и сопротивлению, возникающими в результате межмолекулярных взаимодействий в зонах фактического

контакта. При пластических деформациях в зонах контакта молекулярная составляющая коэффициента трения не зависит от сближения между поверхностями твердых тел. Деформационная составляющая коэффициента трения с увеличением сближения возрастает. Поэтому общий коэффициент внешнего сухого трения с увеличением внедрения при пластических деформациях в зонах контакта увеличивается.

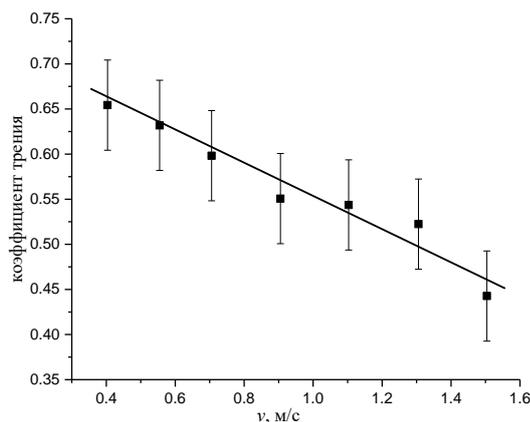
На рисунке 5.33 показана экспериментальная зависимость убыли массы образцов при испытаниях на трение от скорости скольжения образцов по контртелу. Температуры в трибологическом контакте, соответствующие представленным на рисунке 5.33 скоростям, показаны в таблице 5.3. Самая низкая интенсивность изнашивания износа наблюдается при скоростях скольжения до 0,55 м/с. В диапазоне скоростей от 0,7 до 1,3 м/с износ более интенсивен. Дальнейшее увеличение скорости скольжения до 1,5 м/с снова снижает интенсивность износа.



**Рисунок 5.30.** Зависимость массового износа образцов после нитроцементации стали 20 в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония, 10 % (масс.) нитрат аммония и 8 % глицерина при разных температурах насыщения (А) и разных концентрациях хлорида аммония (Б) при температуре 850 °С. Нормальная нагрузка составляла 206,4 Н, линейная скорость скольжения 0,47 м/с, а путь скольжения 1000 м. В качестве смазочного материала выступало промышленное средство «ЛИТОЛ-24».



**Рисунок 5.31.** Зависимость коэффициента трения от времени скольжения для образца из стали 45, нитроцементованного электролите 10 % (масс.) хлорида аммония и 20 % (масс.) карбамида при 750 °С в течение 7 мин, путь трения 1 км, скорость скольжения 0,9 м/с. Нормальная нагрузка 10 Н. Схема трения «плоскость по плоскости». Трение без смазки.



**Рисунок 5.32.** Экспериментальная зависимость коэффициента трения от скорости скольжения образца ст 45 после анодной нитроцементации по контртелу

При скоростях скольжения 0,4, 0,55 и 1,5 м/с максимальная глубина дорожек трения не превышает 5 мкм, а в диапазоне от 0,7 до 1,3 м/с глубина дорожек достигает 10 мкм. Такая закономерность объясняется следующим. Скорость скольжения образца по контртелу определяет температуру на фрикционном контакте. Пластическая деформация на фрикционном контакте

при комнатной температуре активизирует окисление поверхностей. Таким образом, скорость скольжения через температуру определяет условия окисления материала в зоне трения, вид и фазовый состав окисной пленки.

**Таблица 5.3** – Температуры в трибологическом контакте, соответствующие различным скоростям скольжения образца по контртелу

$v$ , м/с	0,4	0,55	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5
$T$ , °С	27,4	37,7	48,0	61,7	75,4	89,2	102,9

Окислительный износ возникает при трении скольжения и может быть ведущим видом изнашивания при сухом трении. Для закаленных сталей диапазон скоростей скольжения при окислительном износе в случае сухого трения находится в пределах от минимальных до скоростей порядка 6–7 м/с. Происходит периодическое образование и выкрашивание сплошных твердых и хрупких слоев химических соединений кислорода с металлом. Коэффициент сухого трения в паре сталь по стали составляет порядка 0,5–0,7.

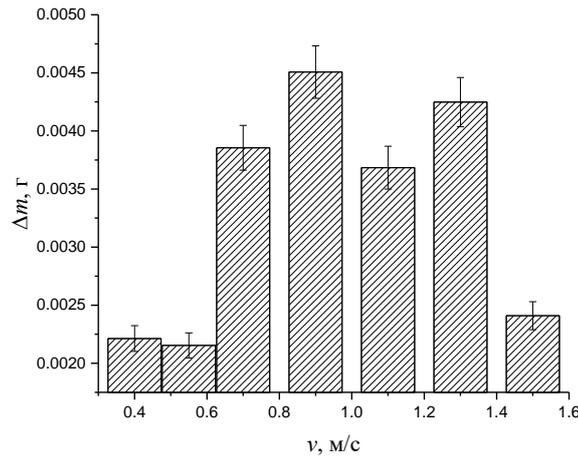
При скоростях скольжения 0,4 и 0,55 м/с окисление поверхности материала приводит к образованию  $Fe_2O_3$ . Изнашивается лишь эта пленка, поэтому глубина дорожек трения не превышает 5 мкм (рис. 5.34). Пленка оксида имеет меньшую твердость, чем поверхностный упрочненный слой образца. Это приводит к тому, что при трении она удаляется легче, чем поверхностный слой. Поверхность образца обнажается, на ней вновь образуется пленка оксида, и изнашивание происходит в результате удаления окисленного слоя (рис. 5.35). На дорожках трения видны темные фрагменты невыкрошившихся в процессе трения окисных пленок.

В диапазоне скоростей скольжения от 0,7 до 1,3 м/с наблюдается износ с пластическим обтеканием деформирующего выступа. Причем скорость последнего превышает износ оксидной пленки, поэтому общая

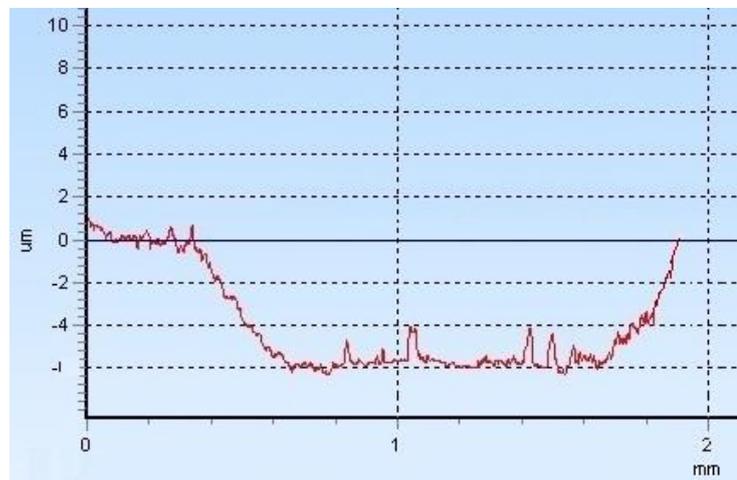
интенсивность изнашивания возрастает (рис. 5.33), максимальная глубина дорожек трения составляет 14 мкм. Промежуток времени между последовательными разрушениями плёнки окисла недостаточен для образования пленки относительно большой толщины. В случае циклического разрушения окислов и высокой твердости материала основы изнашивание будет носить характер абразивного либо пластического отеснения материала с остаточной деформацией после прохода микровыступа в классификации Крагельского. На оптических фотографиях дорожек трения виден характерный для установленного вида изнашивания рельеф (рис. 5.35 Б и Д). 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  $Fe_3O_4$ , интенсивность изнашивания снова падает, глубина дорожек трения не превышает 5 мкм. Как известно, оксид железа  $Fe_3O_4$  является весьма эффективным смазочным веществом, особенно его нанокристаллы [203]. Уменьшение износа может происходить не только благодаря смазке, но и потому, что образующаяся хрупкая пленка, разрушаясь при скольжении, блокирует разрушение материала в тонком поверхностном слое.

На рисунке 5.36 показан массовый износ образцов из стали 45, на пути трения в 1 км под нагрузкой при скорости скольжения образца по контртелу 0,9 м/с. Наибольший износ наблюдается у сырого необработанного образца. Нагрев образца до 850 °С в печи с закалкой в воду позволяет повысить твердость поверхности до 58,5 HRC и более чем в два раза снизить интенсивность изнашивания. Минимальный износ у нитроцементованного образца, что обеспечивается хорошей прирабатываемостью более мягкого поверхностного слоя и высокой твердостью нижележащих слоев. Также на снижение изнашивания значимо влияют образовавшиеся в процессе диффузионного насыщения нитриды и карбонитриды железа.

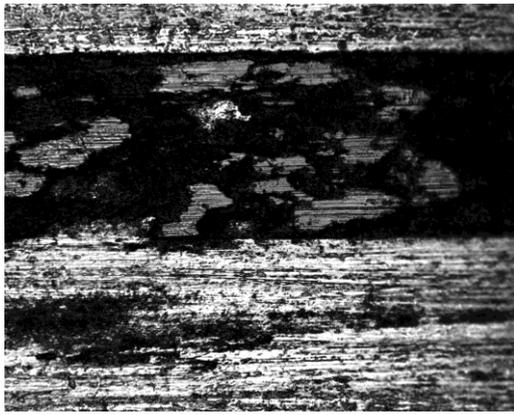


**Рисунок 5.33.** Массовый износ образцов при различных скоростях скольжения ст 45 после нитроцементации по контртелу ШХ15

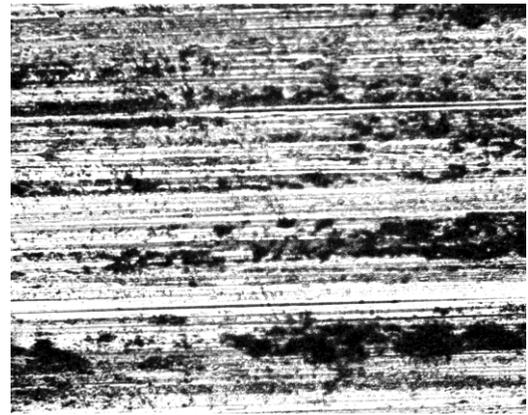


**Рисунок 5.34.** Профиль дорожки трения на образце ст 45 после испытаний при скорости скольжения по контртелу 0,4 м/с.

Положительный результат анодной электролитно-плазменной нитроцементации аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Трибологические испытания проводились с использованием машины трения УМТ-01. В качестве смазочного материала выступало промышленное средство «ЛИТОЛ-24». При трении необработанных образцов массовый износ на пути трения 500 м составляет 100 мг.



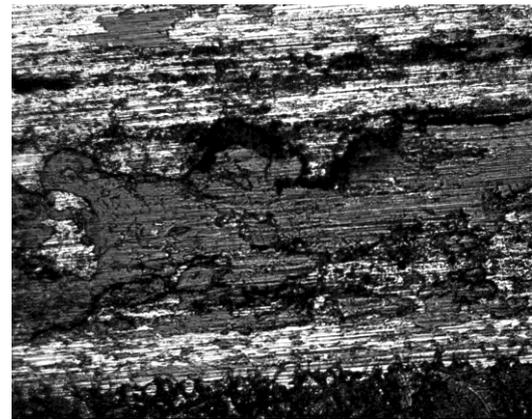
(А)



(Б)

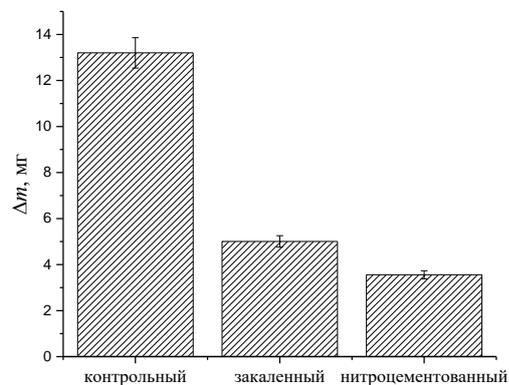


(Д)



(Г)

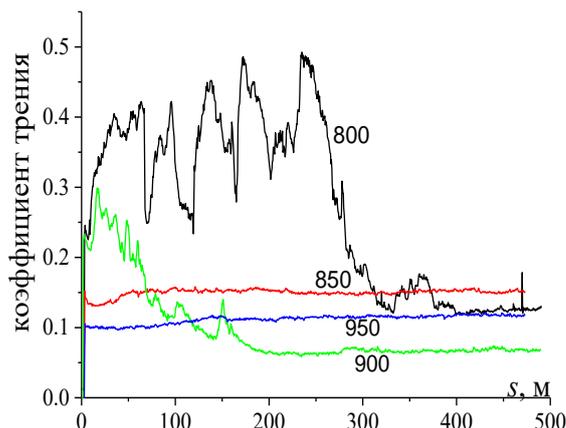
**Рисунок 5.35.** Фотография дорожки трения на образцах ст 45, прошедшем испытания скольжения по контртелу ШХ 15 при скорости: А – 0,4 м/с, Б – 0,7 м/с, В – 1,3 м/с, Г – 1,5 м/с. Раствор 10 % хлорида аммония и 20 % карбамида. Температура насыщения 850 °С, время 5 минут.



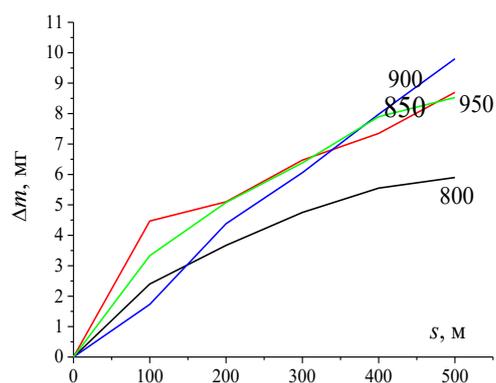
**Рисунок 5.36.** Массовый износ образцов из стали 45 в зависимости от вида обработки при скорости скольжения по контртелу 0,9 м/с

Для образцов данной стали, обработанных в растворе 10 % хлорида аммония и 10 % карбамида с последующим охлаждением в электролите, в большинстве исследованных вариантов обработки коэффициент трения достигает стационарного состояния достаточно быстро, через 100 метров скольжения (рис. 5.37а). Убыль массы при увеличении пути трения возрастает примерно по линейному закону (рис. 5.37б). Одна партия образцов была подвергнута трению на дистанции 500 м, образцы из второй партии обезжиривались и промывались в ацетоне для взвешивания через каждые 100 метров пути. Для обеих партий образцов разброс результатов измерения массы после всего пути трения не превышает 0,2 мг для каждой серии. Небольшая нелинейность на первых ста метрах скольжения связана с разрушением внешнего оксидного слоя. Рост температуры нитроцементации с охлаждением в растворе не влияет на величину установившегося коэффициента трения и на массовом износе. Несколько ниже массовый износ у образца, обработанного при температуре 800 °С. Но у него наблюдается и максимальное содержание азота в поверхностном слое. Линейная зависимость массового износа от пути трения показывает, что трению подвергается только нитроцементованный слой, а его толщины достаточно для повышения износостойкости при данных условиях.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при трении образцов из нержавеющей стали после их нитроцементации с охлаждением на воздухе (рис. 5.38). Коэффициент трения так же зависит от температуры насыщения. Массовый износ увеличивается от 1,0 до 3,7 мг с ростом температуры обработки от 800 до 950 °С. При этом его величина после охлаждения на воздухе в 2 и более раз меньше, чем после охлаждения в электролите. Это может быть связано в первую очередь с более толстым оксидным слоем, который на начальном этапе трения является дополнительным смазочным материалом, а далее накапливает в порах дополнительное техническое смазочное средство.

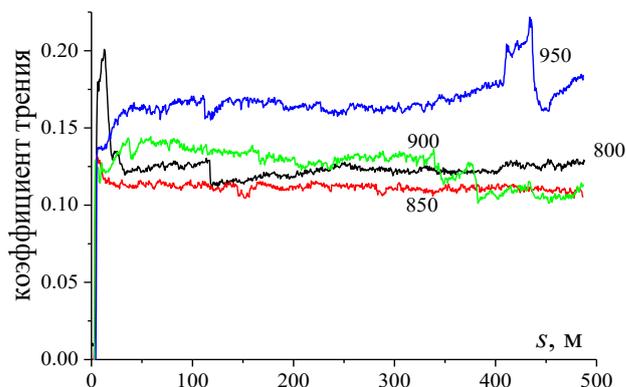


(A)

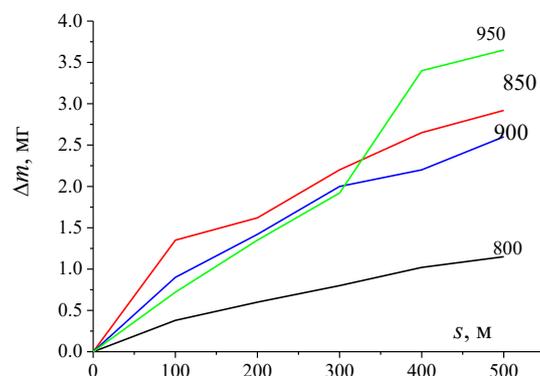


(Б)

**Рисунок 5.37.** Зависимость коэффициента трения (а) и массового износа (б) от пути трения образцов стали 12Х18Н10Т после нитроцементации и охлаждения в электролите в условиях трения со смазкой по схеме «палец по диску». Нормальная нагрузка 148 Н. Контртело – закаленная до 50 НRC сталь 45.



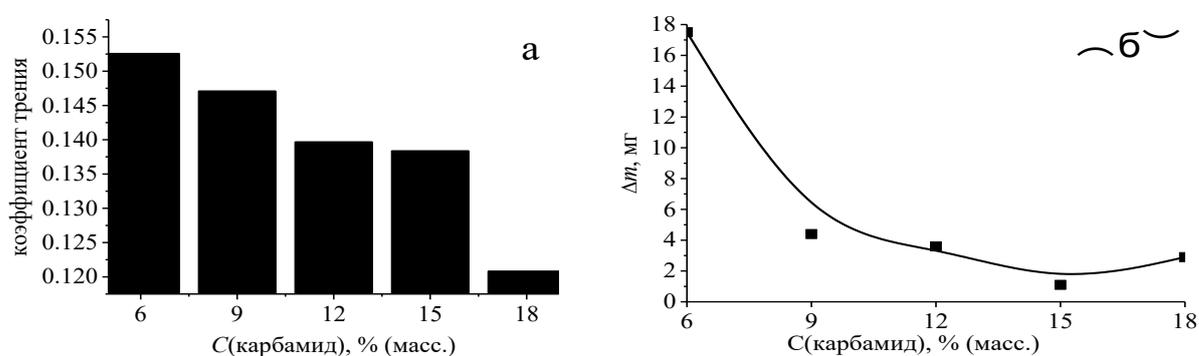
(A)



(Б)

**Рисунок 5.38.** Зависимость коэффициента трения (а) и массового износа (б) от пути трения образцов стали 12Х18Н10Т после нитроцементации и охлаждения на воздухе в условиях трения со смазкой по схеме «палец по диску». Нормальная нагрузка 148 Н. Контртело – закаленная до 50 НRC сталь 45.

Увеличение концентрации карбамида в растворе от 6 до 18 % (масс.) при нитроцементации стали 12Х18Н10Т при температуре насыщения 800°С приводит одновременно снижению коэффициента и массового износа (рис.5.29). Вероятно, такая зависимость связана с увеличением доли углерода в поверхностном слое. Происходит упрочнение поверхностного слоя образца, сопровождающееся ростом микротвердости образца. При этом изменяется и механизм изнашивания в зоне фрикционного контакта: абразивный износ сменяется упругопластическим.



**Рисунок 5.39.** Зависимость коэффициента трения (а) и массового износа (б) от пути трения после нитроцементации при температуре 800 °С с закалкой.

### 5.5. Коррозионные характеристики стальных образцов после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом

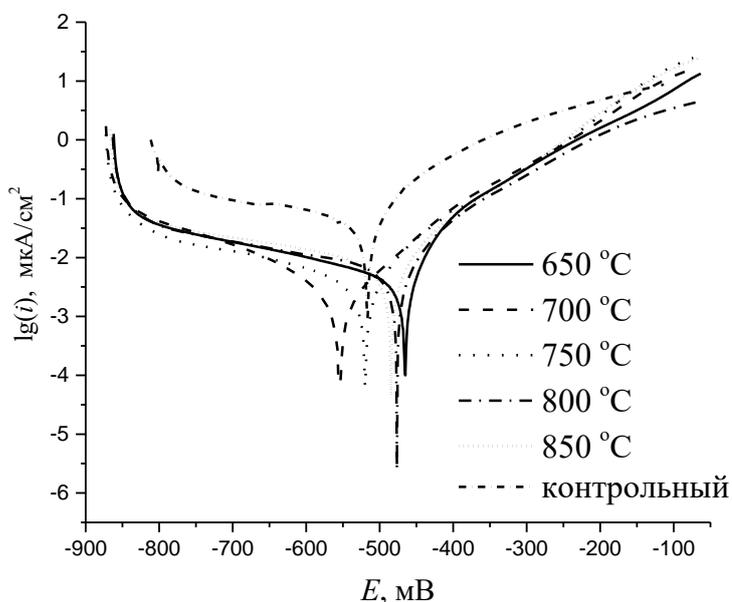
Электрохимические исследования позволяют оценить изменение коррозионного поведения образцов после их обработки. Известно, что электролитно-плазменное азотирование существенно повышает сопротивление коррозии среднеуглеродистых сталей [155, 156]. Аналогичные результаты получены при анодном азотировании высокоуглеродистой инструментальной стали (рис.5.40). Установлено, что электролитно-плазменное азотирование не влияет на тафелевский наклон

катодной области поляризационной кривой (Табл. 5.4.), но уменьшает наклон анодной части поляризационной кривой. Это означает некоторое снижение скорости анодного растворения поверхности при потенциале, отличном от коррозионного в анодной области. Углеродистые конструкционные стали обладают низким сопротивлением коррозии из-за повышенного содержания перлита. В данном случае плотность тока коррозии необработанного образца составляет 21 мА/см<sup>2</sup>. Закалка в масле, выполненная от температуры 850 °С согласно технологическим рекомендациям, с последующим удалением оксидного слоя не снижает величину тока коррозии из-за появления напряженного состояния в поверхностном слое, которое способствует развитию процесса коррозии (рис.5.41). Низкий отпуск детали и дополнительное удаление внешнего рыхлого оксидного слоя после термической операции позволяет снизить плотность тока коррозии на 80 % от исходной величины.

**Таблица 5.4** – Результаты экстраполяции потенциодинамических поляризационных кривых необработанных и образцов после АЭПА

$T_s$ (°С)	$E_{\text{corr}}$ (мВ)	$\beta_a$ (мВ/дек)	$\beta_c$ (мВ/дек)	$i_{\text{corr}}$ (мкА/см <sup>2</sup> )	$R_p$ (кОм·см <sup>2</sup> )
850	-485	112,2	476,6	8,1	3,9±0,6
800	-477	89,7	448,8	6,0	4,1±0,6
750	-520	111,3	431,3	4,9	8,0±1,2
700	-555	123,5	415,8	3,5	11,3±1,7
650	-456	63,6	401,0	4,8	4,6±0,7
контрольный	-626	147,9	497,1	21,0	0,5±0,1

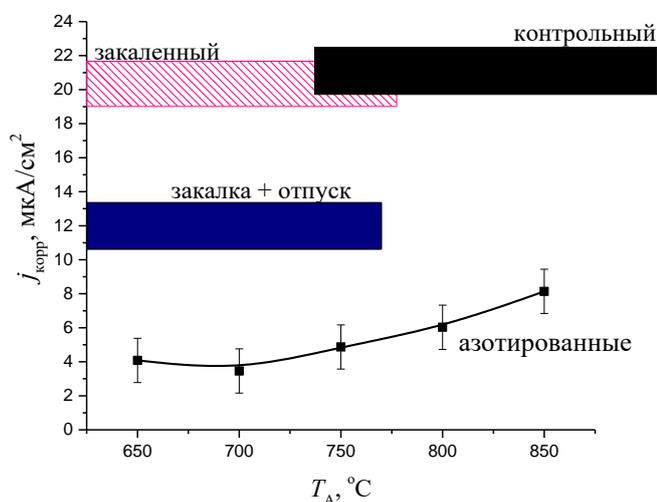
Электролитно-плазменное азотирование стали ХВГ приводит к значительному снижению плотности тока коррозии до 20 раз и повышению поляризационного сопротивления. Наиболее эффективно для повышения коррозионного сопротивления азотирование при температурах от 700 до 750 °С, где наблюдаются максимальная поверхностная концентрация азота и толщина диффузионного слоя. Рост тока коррозии при увеличении температуры насыщения так же может быть связан со снижением концентрации азота в поверхности образца.



**Рисунок 5.40.** Поляризационные кривые для стали ХВГ после двухкомпонентного насыщения в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 5 % (масс.) нитрата аммония. Коррозионная среда 3 % раствор хлорида натрия. Температура среды 20 °С.

Положительное влияние анодного азотирования среднеуглеродистой стали 45 после ее насыщения в растворе 10 % хлорида аммония и 5 % (масс.) нитрата аммония подтверждается потенциодинамическими кривыми (табл.

5.5). При испытаниях в качестве коррозионной среды использовался 0,05 М раствор сульфата натрия, а время экспозиции образца в коррозионной среде составляло 2,5 часа [216]. Согласно полученным данным все виды режимы обработки обеспечивают снижение плотности тока коррозии более чем в 3 раза. Увеличение температуры насыщения от 600 до 750 °С при времени обработки 5 мин приводит к снижению плотности тока коррозии от 20,0 до 3,8 мкА/см<sup>2</sup>, но дальнейшее повышение температуры показывает незначительный рост тока до 18,0 мкА/см<sup>2</sup>. Полученные данные хорошо коррелируют с содержанием азота в поверхностном слое [218]. Увеличение времени насыщения также нелинейно влияет на повышение сопротивления коррозии. Минимальное значение тока коррозии наблюдается при азотировании в течение 5 минут. Наиболее вероятно, что при меньшем времени насыщения не достигается достаточная концентрация азота, а при большем времени азотирования коррозионные свойства начинают определяться более толстым внешним оксидным слоем. Потенциал коррозии после обработки смещается в катодную область.



**Рисунок 5.41.** Зависимость плотности тока коррозии от температуры азотирования для стали ХВГ после двухкомпонентного насыщения в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 5 % (масс.) нитрата аммония. Коррозионная среда 3 % раствор хлорида натрия. Температура среды 20 °С.

При использовании в качестве АСК аммиака на поверхности образца получается рыхлый оксидный слой. Его удаление оказывает влияние на коррозионные свойства поверхности (табл. 5.6). В этом случае увеличение времени насыщения во всех случаях приводит к росту плотности тока коррозии. То есть азотный потенциал электролита с аммиаком сильно снижается с ростом температуры насыщения. Очевидно, что азотирование протекает только при реакции диссоциации аммиака, а рост температуры смещает равновесие в обратную сторону [219]. Удаление оксидного слоя, обладающего защитными свойствами, повышает плотность тока коррозии. 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 продолжение коррозии при испытаниях затрагивает в первый момент только тонкий внешний оксидный слой, и продвижение окисления замедляется, так как для развития коррозии необходим градиент концентрации кислорода в оксидном слое.

Процесс нитроцементации создает немного другой фазовый состав поверхностного слоя. Влияние температуры и времени насыщения сталей показано в таблице 5.7. Минимальная плотность тока коррозии наблюдается при температуре насыщения 850 °С. Как и при азотировании 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/см<sup>2</sup>. Точно так же влияет и повышение концентрации глицерина в растворе, хотя плотность тока снижается не так сильно. Наоборот, увеличение концентрации хлорида аммония приводит к

значительному росту тока коррозии, что подтверждает защитную роль оксидного слоя, удаляемого анодным растворением.

К таким же результатам приводит и исследование процесса коррозии весовым методом (рис. 5.42.). Полученные закономерности являются следствием процессов насыщения азотом и формирования оксидного слоя. Рост температуры нитроцементации приводит к увеличению толщины защитного оксидного слоя, вопреки снижению азотного потенциала, что существенно снижает скорость коррозии (рис. 5.42а). Увеличение времени насыщения приводит к одновременному росту диффузионного и оксидного слоев, что так же повышает коррозионную стойкость (рис.5.42b). Так же влияет и рост концентрации нитрата аммония, способствующего увеличению толщины оксидного слоя (рис. 5.42с). Аналогично, но в меньшей степени влияет повышение концентрации глицерина (рис. 5.42d). Уменьшение толщины оксидного слоя при повышении его концентрации компенсируется снижением площади поверхности и контакта со средой из-за уменьшения шероховатости поверхности [196].

**Таблица 5.5** – Влияние условий азотирования стали 45 в нитратном электролите на коррозионные свойства.

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	$j, \text{мкА/см}^2$	$E_{\text{корр}}, \text{мВ}$
650	5	10,0	-644
700	5	20,0	-725
750	2	12,0	-579
750	5	3,8	-615
750	10	6,0	-660
800	5	13,0	-539
850	5	18,0	-676
Контрольный образец		61,0	-590

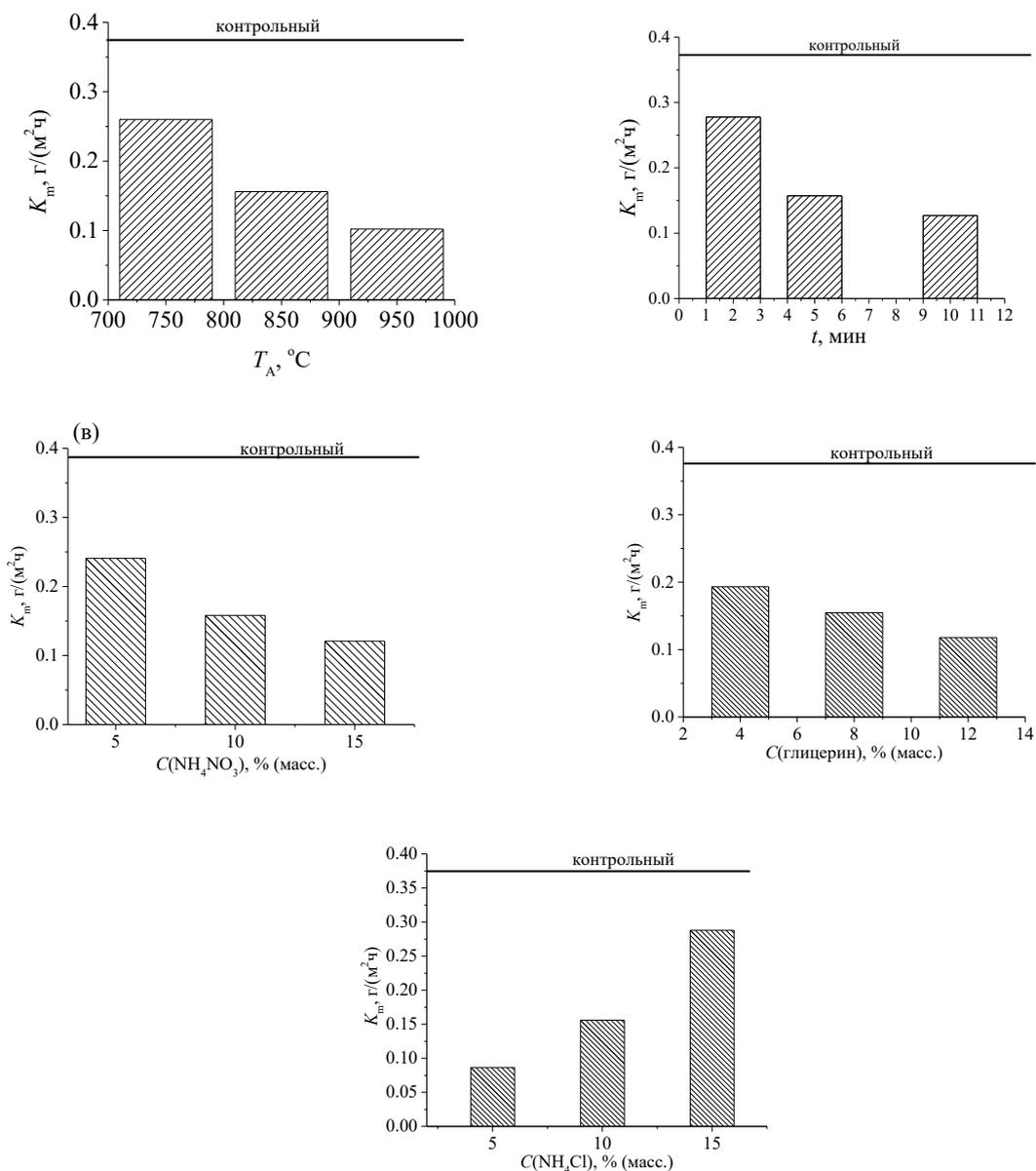
**Таблица. 5.6** – Влияние условий азотирования стали 45 в аммиачном электролите на коррозионные свойства

Наличие оксидного слоя		Есть	Нет	Есть	нет
		$j$ , мкА/см <sup>2</sup>		$E_{корр}$ , мВ	
$T$ , °С	$t$ , мин				
650	5	11,8	10,4	-600	-610
700	5	13,6	17,2	-707	-770
750	2	16,2	19,6	-643	-651
750	5	15,7	26,0	-628	-646
750	10	10,1	10,6	-686	-647
800	5	17,7	34,6	-700	-721
850	5	22,9	42,5	-810	-738

Полученные результаты позволяют сделать следующей вывод. Плотность тока коррозии стали 20 после нитроцементации в растворе с глицерином и нитратом аммония пропорциональна толщине оксидного слоя, то есть увеличение толщины оксидного слоя приводит к снижению коррозионных потерь [196]. Таким образом, при насыщении малоуглеродистых сталей азотом и углеродом действует два основных механизма повышения коррозионной стойкости. Первый из них состоит в управляемом увеличении толщины внешнего оксидного слоя. При этом слой должен быть плотным и не отслаиваться от поверхности образца при небольших нагрузках. Второй механизм состоит в уменьшении собственной площади коррозии за счет снижения шероховатости и пористости оксидного слоя. Этот механизм реализуется через частичное восстановление оксидного слоя. Кроме того, повышению коррозионной стойкости способствует нитрид железа  $Fe_{2-3}N$ .

**Таблица 5.7** – Влияние условий анодной электролитно-плазменной нитроцементации стали 20 на коррозионные свойства. Коррозионная среда 3 % хлорид натрия.

Концентрация $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % (масс.)	Концентрация глицерина, % (масс.)	Концентрация $\text{NH}_4\text{Cl}$ , % (масс.)	$T$ , °C	$t$ , мин	$j$ , мкА/см <sup>2</sup>
<b>10</b>	8	10	750	5	23,00
<b>10</b>	8	10	850	5	4,87
<b>10</b>	8	10	950	5	5,35
<b>10</b>	8	10	850	2	5,92
<b>10</b>	8	10	850	10	8,21
<b>5</b>	8	10	850	5	11,56
<b>15</b>	8	10	850	5	6,18
<b>10</b>	4	10	850	5	9,80
<b>10</b>	12	10	850	5	4,05
<b>10</b>	8	5	850	5	6,30
<b>10</b>	8	15	850	5	46,32
<b>контрольный</b>					97,00



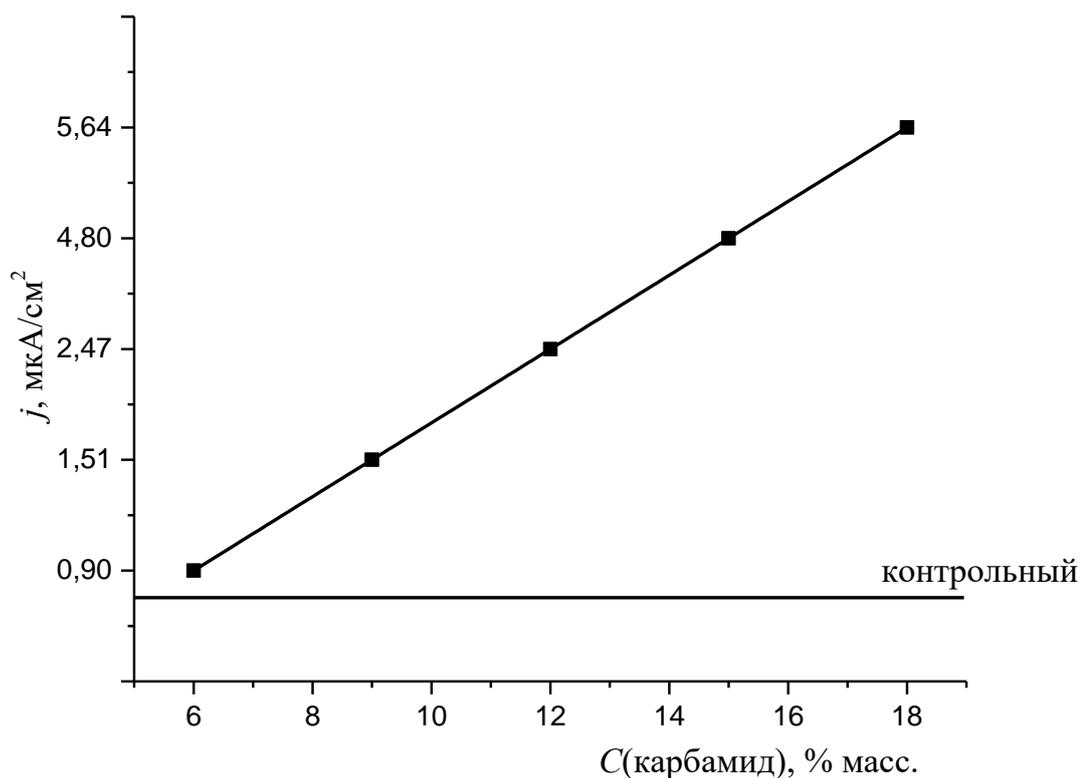
**Рисунок 5.42.** Влияние условий обработки стали 20 при анодной электролитно-плазменной нитроцементации на массовую убыль образцов после их выдержки в растворе 0,05 М сульфата натрия от: А) температуры насыщения; температуры обработки (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 5 мин); б – продолжительности обработки (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 850 °С); в – концентрации хлорида аммония (10 % нитрата аммония, 8 % глицерина, 850 °С, 5 мин); г – концентрации нитрата аммония (8 % глицерина, 10 % хлорида аммония, 850 °С, 5 мин); д – концентрации глицерина (10 % нитрата аммония, 10 % хлорида аммония, 850 °С, 5 мин).

В заключении рассмотрим электрохимическое поведение нитроцементованной аустенитной стали 12X18H10T в 3 %-ном водном растворе хлорида натрия (табл. 5.8). Обработка в карбамидном электролите приводит к росту плотности тока коррозии. При насыщении при температуре 950 °С приводит к снижению тока коррозии. При охлаждении на воздухе наоборот, рост температуры насыщения снижает плотность тока коррозии.

**Таблица 5.8** – Зависимость плотности тока коррозии стали 12X18H10T после нитроцементации в растворе с карбамидом.

Способ охлаждения	Температура обработки $T$ , °С					Контрольный образец
	750	800	850	900	950	
на воздухе	3,37	3,37	4,45	2,29	1,71	0,7
в электролите	1,56	3,87	5,86	5,64	2,38	

Медленное повышение плотности тока коррозии наблюдается после нитроцементации при 950 °С с охлаждением на воздухе. Увеличение концентрации карбамида в растворе для нитроцементации приводит к линейному росту плотности тока коррозии. Следует отметить, что, как и в случае с углеродистыми сталями, скорость коррозии стали 12X18H10T после нитроцементации определяется параметрами оксидного слоя, в частности его толщиной. В случае охлаждения в электролите рост температуры обработки определяется повышением напряжения в системе. Как было показано в главе 3 повышение напряжения приводит к ускорению процессов растворения поверхности и, как следствие, уменьшению толщины оксидного слоя. Охлаждение на воздухе приводит к дополнительному окислению поверхности кислородом воздуха. Рост концентрации карбамида приводит к росту шероховатости поверхностного слоя, что приводит к снижению сопротивления коррозии (рис. 5.43).



**Рисунок 5.43.** Зависимость плотности тока коррозии стали 12Х18Н10 после анодной электролитно-плазменной нитроцементации от массовой концентрации карбамида в электролите. Коррозионная среда 3 % хлорид натрия.

Выводы.

1. Определен азотный потенциал раствора нитрата аммония (5 %) и хлорида аммония (10 %), составляющий 2,45 % при температуре 750 °С. Обнаружено, что нитрат аммония является источником не только азота, но и кислорода, способствующего образованию оксидного слоя на поверхности обрабатываемых сталей.

2. Разработаны режимы азотирования и составы электролитов, обеспечивающие образование модифицированных слоев, содержащих оксиды железа, нитриды и карбонитриды железа и мартенсит с остаточным

аустенитом. Показана возможность повышения микротвердости стали 20 до 1050 HV (в карбамидном электролите), стали 45 до 1130 HV, стали ХВГ до 1250 HV в электролите, содержащем нитрат и хлорид аммония.

3. Установлено, что толщина основных структурных составляющих – оксидного и диффузионного слоя – определяется не только температурой и продолжительностью азотирования, но и концентрацией компонентов раствора. Показана возможность управления характеристиками структуры азотированного слоя варьированием концентраций хлорида аммония, ответственного за анодное растворение, нитрата аммония, являющегося источником азота и кислорода, и глицерина, обеспечивающего насыщение стали углеродом.

4. Исследованы процессы анодной нитроцементации, позволяющие повысить микротвердость стали 20 до 930 HV в растворе хлорида аммония, нитрата аммония и глицерина; стали 45 до 950 HV в растворе карбамида и хлорида аммония, а также стали 12Х18Н10Т до 460 HV в растворе хлорида аммония, нитрата аммония и глицерина.

5. Изучение совместной диффузии азота и углерода с помощью модели, содержащей перекрестные коэффициенты диффузии, показало, что диффузия атомов углерода в присутствии атомов азота ускоряется благодаря повышению термодинамической активности углерода.

6. Показана возможность повышения износостойкости стали с помощью анодных процессов азотирования и нитроцементации. Массовый износ нитроцементованной стали 20 контртелом из закаленной до 55 HRC стали 45 (нагрузка 207 Н, скорость скольжения 0,47 м/с, смазка «ЛИТОЛ») снижается в 10 раз по сравнению с необработанной сталью благодаря сочетанию наружного слоя с хорошей прирабатываемостью благодаря наличию оксидов железа и остаточного аустенита, и твердого мартенситного подслоя. Нитроцементация стали 45 в карбамидном электролите обеспечивает уменьшение массового износа в 3 раза по сравнению с

необработанной сталью и в 1,5 раз по сравнению с закаленной. В этом случае абразивное изнашивание контрольного образца меняется на пластическое отеснение материала у нитроцементованной стали. Аналогичные результаты получены при азотировании шатмповой стали ХВГ, которая обеспечивает снижение массового износа в 10 раз по сравнению с необработанной сталью, в 3 раза по сравнению с закалкой и отпуском, и в 2 раза по сравнению с закалкой без отпуска.

7. Коррозионная стойкость стали повышается анодным насыщением азотом и/или углеродом благодаря защитному действию нитридов железа и наружного оксидного слоя. Плотность тока коррозии азотированной стали ХВГ в 3%-ном растворе хлорида натрия снижается в 20 раз. Аналогичные результаты получены при испытаниях в растворе сульфата натрия (0,05 М), где плотность тока коррозии азотированной стали 45 уменьшается в 16 раз, а нитроцементованной стали 20 в 24 раза по сравнению с необработанными образцами. Результаты потенциодинамических исследований подтверждены данными весовой коррозии.

## Глава 6. Особенности электролитно-плазменной обработки титановых сплавов

Электролитно-плазменная обработка применяется не только для упрочения сплавов на основе железа, но и при обработке титановых сплавов был получен положительный результат [220]. Однако особенности анодного нагрева титановых сплавов выявлены в меньшей степени, по сравнению со сталями. На данный момент существует лишь гипотеза об электрохимических процессах, протекающих на поверхности титановых сплавов, приводящих к формированию итоговой структуры поверхностного слоя. Существенным отличием протекания процессов является более узкий диапазон температур анода, при котором наблюдается устойчивая ПГО. В ряде случаев при снижении температуры насыщения ниже 800 °С происходит конденсация ПГО. Изменяется режим нагрева, резко снижается температура образца до 100–120 °С. Поэтому во всех случаях ЭПН титановых образцов проводится в диапазоне температуре от 800 до 1000 °С.

Как и в случае обработки сталей при ЭПН титанового образца протекают процессы растворения и окисления поверхности. Растворение титана в самом общем случае можно представить реакцией



Окисление в парах воды сопровождается образованием оксида титана  $\text{TiO}_2$  и одновременно гидрида  $\text{TiH}$ :



Согласно литературным данным поглощение водорода приводит к образованию трещин в оксидном слое, что еще больше ускоряет процесс окисления [221]. При охлаждении гидрид титана распадается с выделением водорода.

Охлаждение образцов как на воздухе, так и в электролите приводит к образованию на поверхности оксидного слоя, состоящего из рутила – оксида титана (II). Рутил образуется при всех изученных вариантах диффузионного насыщения и вариантах охлаждения [220]. Другой особенностью электролитно-плазменной обработки титановых сплавов является изменение соотношения скоростей образования поверхностного оксида и растворения (табл. 6.1.) [222].

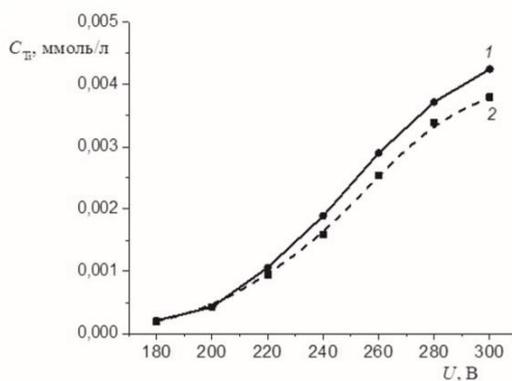
**Таблица 6.1** – Влияние состава электролита и режимов насыщения на изменение массы образцов сплава ВТ1-0 после АЭПА в растворе с добавлением 5 % (масс.) аммиака

Напряжение, В	Концентрация NH <sub>4</sub> Cl, г/л	Время обработки, мин	Изменение массы образцов, г
160	100	1	– 0,1183
210	100	1	– 0,0199
260	100	1	+ 0,0447
210	50	1	– 0,0239
210	150	1	+ 0,0285
210	100	0,5	– 0,0197
210	100	2	– 0,0529

Как и в случае обработки сталей и сплавов на основе железа вольт-температурная характеристика АЭПН титановых сплавов имеет схожий характер. Рост напряжения до 260 В при постоянной концентрации состава электролита и скорости расхода приводит к увеличению температуры анода до 900 °С. В таблице изменение массы образца приведено для случая разности ( $m_1 - m_0$ ), где  $m_1$  – масса образца после АЭПН, а  $m_0$  – масса этого же образца до обработки. Тогда знак «–» означает убыль массы анода в ходе

насыщения, то есть в этом случае скорость растворения превышает скорость окисления. Если скорость окисления начинает превышать скорость растворения, тогда разность масс будет больше нуля. Таким образом, при увеличении напряжения скорость растворения поверхности растет медленнее, чем скорость окисления, которая определяется ростом температуры. Повышение времени насыщения не приводит к изменению знака убыли массы, так как не влияет на скорость процессов. Другим важным фактором, влияющим на скорости растворения и окисления, является состав электролита. Из литературных данных известно, что введение оксидов углерода  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в парогазовую среду приводит к значительному ускорению процессов окисления [223].

Несмотря на указанные различия, при АЭПН сплавов на основе титана и сталей существуют общие закономерности. Так увеличение напряжения в системе в ряде случаев приводит к повышению скорости растворения (рис.6.1) [224, 225]. В рассматриваемом случае – это связь роста напряжения и скорости растворения образца, определяемая избыточной долей ионов хлора в прианодной зоне.

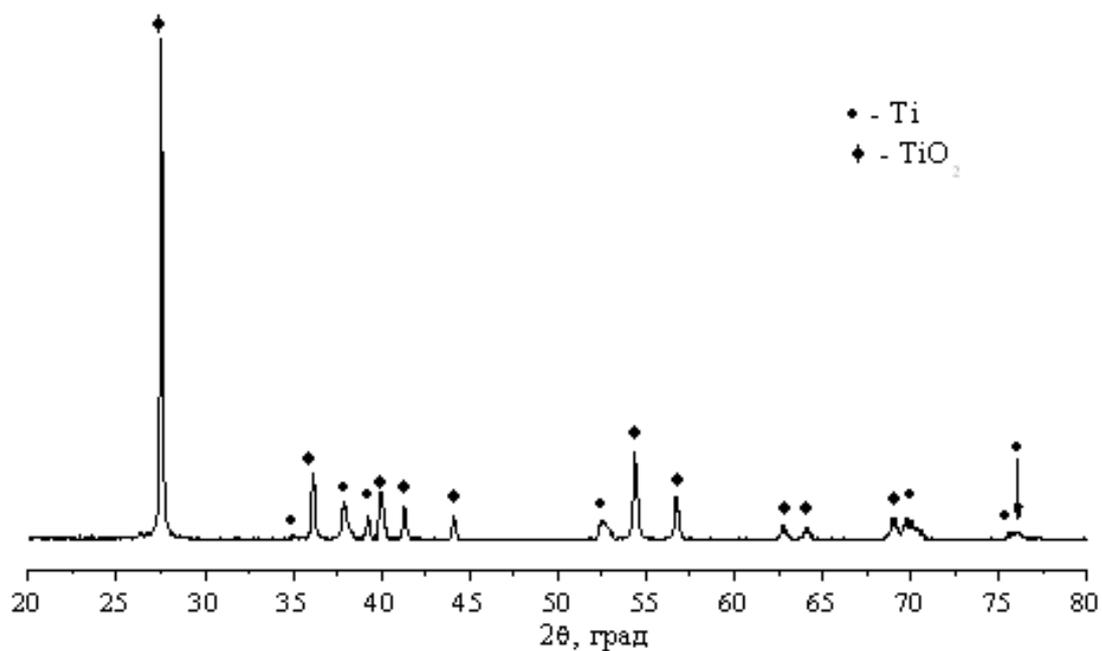


**Рисунок 6.1.** Влияние напряжения на растворение образцов сплава ВТ1-0 в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония. Концентрация титана в растворе: 1 – при пересчете изменения массы образца; 2 – по определению общего титана в растворе.

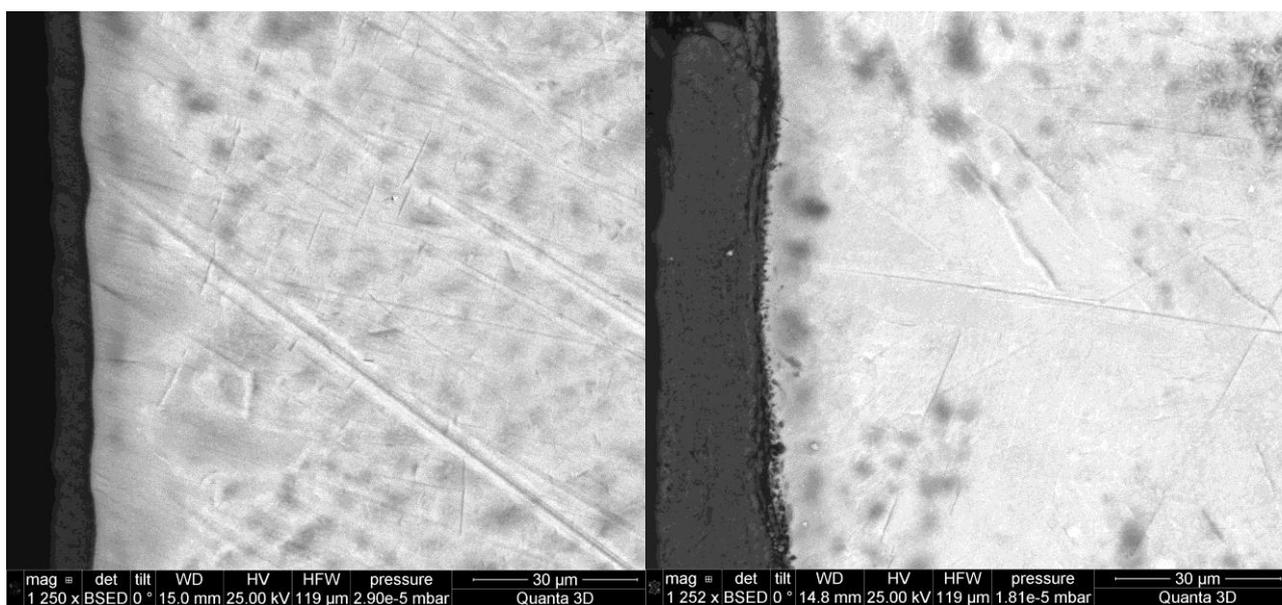
## **6.1. Особенности фазового состава и структуры титановых сплавов после их электролитно-плазменного насыщения углеродом**

Электролитно-плазменное диффузионное насыщение титановых сплавов изучено недостаточно. На данный момент в литературе есть небольшое количество публикаций по разрозненным режимам обработки и их влиянию на свойства поверхности сплавов. Процесс насыщения железа углеродом при АЭПЦ рассмотрен достаточно хорошо, на аналогию с ним можно опираться при исследовании науглероживания титана. Рассмотрим особенности влияния температуры на фазовый состав и структуру поверхностных слоев при электролитно-плазменном насыщении сплава VT20 углеродом. Сплав этой марки относится к группе псевдо- $\alpha$ -сплавов, так как его необработанная структура представляет собой  $\alpha$ -фазу с незначительным добавлением  $\beta$ -стабилизаторов.

На рисунке 6.2. представлена дифрактограмма сплава VT20 после анодного электролитно-плазменного насыщения углеродом из раствора с глицерином [226]. Согласно полученным данным, на поверхности образуется сплошной слой, состоящий из оксида титана (II) – рутила. Углерод и кислород являются  $\alpha$ -стабилизаторами, то есть повышают температуру полиморфного превращения, составляющую 882,5 °С у чистого титана. Растворимость кислорода в титане невелика. Уже при его содержании в сплаве 3 – 4 % (масс.) начинается образование низших оксидов титана  $Ti_3O$ . В нашем случае согласно данным EDX анализа концентрация кислорода в оксидном слое превышает 30 % (масс.), что с учетом пористости оксидного слоя, достаточно для формирования монофазного слоя рутила. Охлаждение на воздухе приводит к дополнительному окислению поверхности кислородом, что еще сильнее увеличивает толщину оксидного слоя (рис. 6.3.).



**Рисунок 6.2.** Дифрактограмма титанового сплава VT20 после ЭПН в растворе 10 % хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы при температуре насыщения 800 °С. Время нагрева 5 мин. Излучение Cu-Kα.

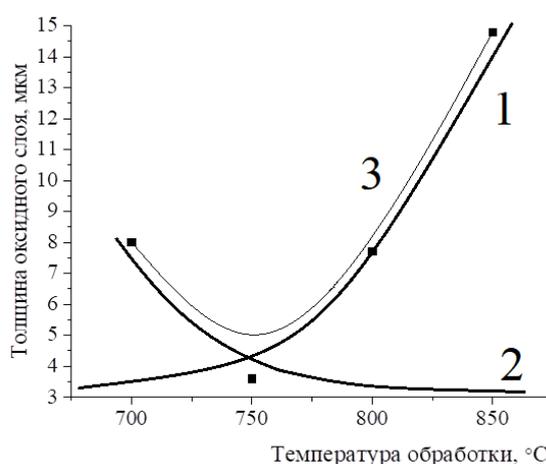


А

Б

**Рисунок 6.3.** SEM изображения поперечного шлифа поверхностного слоя титанового сплава VT20 после насыщения углеродом в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы: а) охлаждение в электролите, б) на воздухе. Время обработки 5 мин.

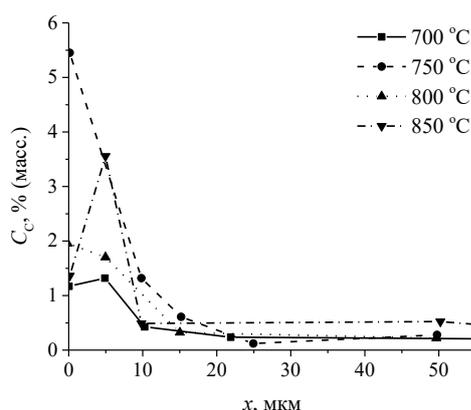
Толщину оксидного слоя оценивали по данным рентгеноструктурного анализа так же, как и в случае оксидного слоя на поверхности железа. Значения толщины оксидных слоев, определенные по уменьшению интенсивности главной линии  $\alpha$ -титана совпадают с данными, полученными на электронных изображениях поперечных шлифов образцов после обработки. Минимальная толщина слоя наблюдается при температуре обработки 750 °С. Как и в случае с железом, толщина слоя является результатом протекания двух процессов. Растворение поверхности увеличивается при росте температуры образца (рис. 6.4., кривая 1).



**Рисунок 6.4.** Зависимость толщины оксидного слоя от температуры насыщения при обработке титанового сплава VT20 в растворе в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы при охлаждении образцов в электролите. Время насыщения 5 мин. Обозначения: 1 – кривая уменьшения толщины оксидного слоя образца из-за растворения; 2 – рост толщины слоя из-за увеличения скорости окисления; 3 – итоговая кривая зависимости толщины слоя.

На рисунке 6.5 показано распределение углерода по толщине диффузионного слоя, полученное методом EDX. Минимальная концентрация углерода на поверхности составляет 1,5 % (масс.) [226]. Согласно диаграмме

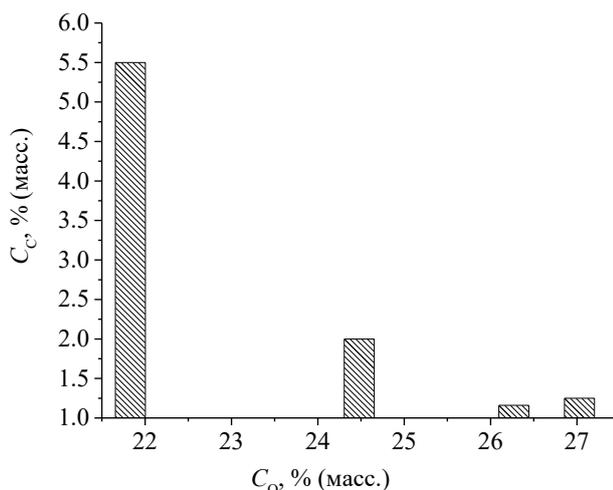
состояния «титан-углерод» такой концентрации достаточно для образования карбидов титана. Однако на дифрактограмме пиков, соответствующих линиям отражения TiC, не обнаружено. Возможны две причины. Во-первых, образование мелкодисперсных карбидов титана, с малой интенсивностью отражения рентгеновского излучения, которое дополнительно значительно ослабляется при прохождении через оксидный слой. Второй причиной может быть завышение значений концентрации углерода в поверхностном слое по данным EDX анализа. За счет операции травления концентрация углерода на поверхности может быть несколько завышена. Поэтому в первом приближении будем предполагать, что данные на рисунке дают качественную картину изменения распределения углерода по толщине диффузионного слоя в зависимости от температуры.



**Рисунок 6.5.** Распределение углерода по толщине диффузионного слоя в зависимости от температуры диффузионного насыщения углеродом сплава VT20 в растворе в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы при охлаждении образцов в электролите. Время насыщения 5 мин.

Обнаружено, что толщина слоя, обогащенного углеродом после обработки, практически не зависит от температуры насыщения и варьируется в диапазоне от 10 до 20 мкм. При этом наблюдается обратная зависимость

поверхностной концентрации углерода от толщины оксидного слоя: увеличение толщины оксидного слоя приводит к уменьшению поверхностной концентрации углерода и незначительному снижению толщины диффузионного слоя (рис. 6.6). Из полученных данных можно сделать следующий вывод: оксидный слой, образующийся на поверхности титанового сплава, оказывает тормозящее действие на диффузию углерода.



**Рисунок 6.6.** Зависимость поверхностной концентрации углерода от толщины оксидного слоя образцов сплава ВТ20 после АЭПН углеродом в растворе в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы при охлаждении образцов в электролите. Время насыщения 5 мин.

Повышение температуры цементации способствует увеличению межплоскостного расстояния кристаллической решетки титана в плоскости (102) (табл. 6.2). В случае охлаждения образцов после обработки в электролите наблюдается монотонный рост параметра кристаллической решетки с ростом температуры насыщения. Этот факт может служить косвенным доказательством диффузии атомов легких элементов в кристаллическую решетку  $\alpha$ -титана, так как углерод и кислород образуют

растворы внедрения [227], что приводит к искажению кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы титана.

**Таблица 6.2** – Зависимость межплоскостного расстояния для  $\alpha$ -фазы титанового сплава VT20 плоскости (102) от температуры насыщения

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{Å}$	
	Электролит	Воздух
700	1,751	1,746
800	1,756	1,756
900	1,759	1,751
Необработанный образец	1,738	

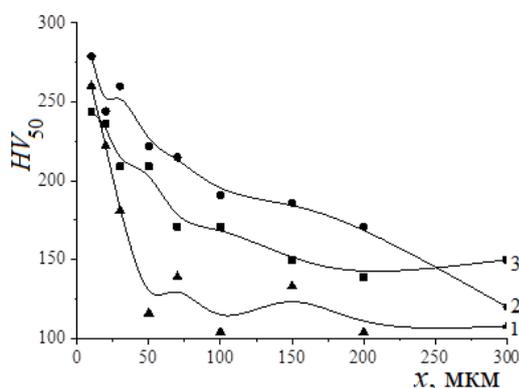
**Таблица 6.3** – Зависимость размеров блоков когерентного рассеяния образцов титанового сплава VT20 после ЭПН углеродом от температуры насыщения.

$T, ^\circ\text{C}$	$L, \text{Å}$			
	Титан		Рутил	
	Электролит	Воздух	Электролит	Воздух
700	311	179	350	350
800	454	281	496	458
900	346	–	567	541

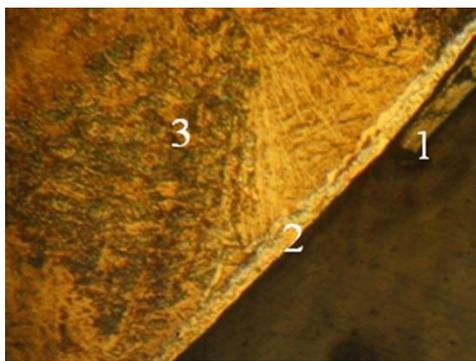
Кроме уширения межплоскостных расстояний кристаллической решетки титанового сплава VT20 его цементация приводит к изменению блоков когерентного рассеяния. Рост температуры от 700 до 900  $^\circ\text{C}$  увеличивает размеры субзерен как самой  $\alpha$ -фазы титана, так и поверхностного оксидного слоя. Наиболее вероятно, что рост величины субзерен с повышением температуры отражает процесс собирательной рекристаллизации. Отметим, что для оксидного слоя вид охлаждения не влияет существенным образом на размер блока, в то время как увеличение

температуры обработки приводит к увеличению размеров субзерен в 1,5 раза. Для размеров субзерен  $\alpha$ -фазы титана наблюдается более сложная зависимость. Максимальный размер блоков достигается при охлаждении образцов в раствор от температуры насыщения 800 °С. Охлаждение на воздухе за счет медленной скорости остывания приводит к образованию более мелких субзерен титана.

Структурные изменения в кристаллической решетке сплава ВТ20 после электролитно-плазменного насыщения углеродом приводят к изменению механических свойств поверхности (рис. 6.7.). 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.). При этом наблюдается увеличение толщины слоя с повышенными относительно центра образца значениями микротвердости. Так как используемый сплав титана при охлаждении в электролит не испытывает превращения по мартенситному типу, а так же при охлаждении не образуется  $\beta$ -фаза, можно предположить, что все изменения в распределении микротвердости связаны с интенсификацией диффузии углерода в поверхностном слое за счет увеличения температуры обработки.



**Рисунок 6.7.** Распределение микротвердости на краю образцов титанового сплава ВТ20 после анодной электролитно-плазменной обработки в водном растворе 20 % глицерина: 1 – 750 °С, 2—850 °С; 3 – 900 °С.



**Рисунок 6.8.** Микроструктура края титанового сплава VT20 после анодного электролитно-плазменного насыщения при температуре 800 °С в растворе 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы при охлаждении образцов в электролите. Время насыщения 5 мин. 1 – внешний оксидный слой; 2 – диффузионный слой; 3 – материал основы.

На рисунке 6.8 приведена типичная микроструктура сплава VT20 после электролитно-плазменного насыщения углеродом в растворе с добавлением сахарозы. Выделяющийся по микроструктуре тонкий слой (2), расположенный между оксидным и слое и микроструктурой основы (3), по фазовому составу не отличается от  $\alpha$ -фазы титана. Так как теплопроводность титана значительно ниже чем, у железа, формирование такого слоя объясняется разностью скоростей охлаждения в тонком поверхностном слое по сравнению более глубокими слоями титана в образце.

## **6.2. Влияние состава сплава и насыщающего углеродом компонента на свойства поверхностного упрочненного слоя**

Влияние основных углеродсодержащих компонентов на изменение состава и свойств проводилось на сплавах VT1-0 и VT6. Первый из них относится к  $\alpha$ -сплавам и имеет минимальное количество легирующих компонентов. Второй относится к группе ( $\alpha+\beta$ )-сплавов. Группа  $\beta$ -сплавов не рассматривалась, так как они находят очень узкое применение в

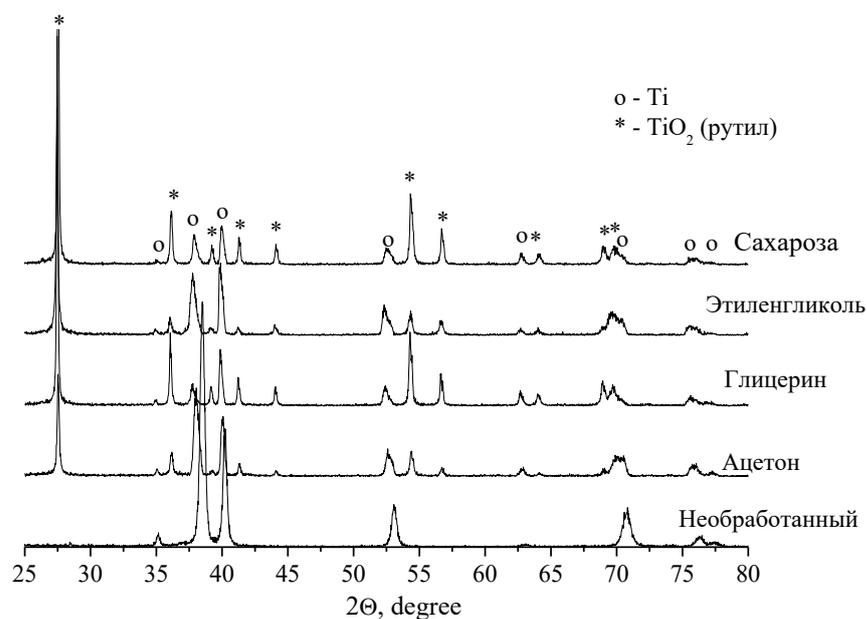
промышленности. На рисунке 6.9 приведены дифрактограммы сплавов ВТ1-0 и ВТ6 после их обработки в растворах на основе хлорида аммония с добавлением одного из перечисленных УСК: ацетон, глицерин, сахароза или этиленгликоль. Как и в случае насыщения сплава ВТ20 на поверхности обоих рассматриваемых сплавов образуется монофазный оксид титана (II) – рутил – вне зависимости от используемого УСК. Таким образом, протекающие на поверхности процессы окисления имеют одинаковый механизм и не зависят не только от состава легирующих компонентов, но и от вида используемого УСК [228]. Однако, по данным полученных дифрактограмм наблюдается разная интенсивность пиков оксида в зависимости от вида УСК. Так максимальная интенсивность пиков рутила наблюдается после обработки сплава ВТ1-0 в растворе с добавлением глицерина, далее – сахарозы. Этиленгликоль и ацетон имеют минимальную окисляющую способность при электролитно-плазменной обработке титановых сплавов. Схожие данные получаются и при анализе дифрактограммы сплава ВТ6 после ЭПН углеродом из тех же растворов [229].

Так же наблюдается смещение пиков титана у обработанных образцов рассматриваемых сплавов в сторону малых углов, то есть увеличения межплоскостного расстояния. Как и в случае обработки сплава ВТ20 это может быть следствием растворения углерода в кристаллической решетке сплава.

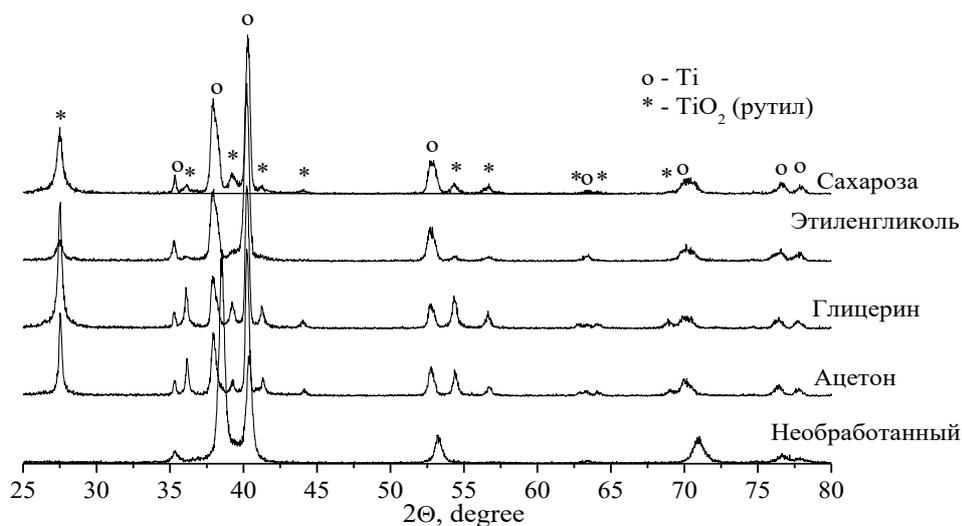
Следует отметить, что доля алюминия компонентов в сплаве ВТ6 достигает 5,3-6,8 % (масс.), а ванадия – варьируется в диапазоне 3,5-5,3 % (масс.). Но на дифрактограмме не были обнаружены оксиды этих элементов.

На рисунке 6.10 показана микроструктура поперечного шлифа образцов сплавов ВТ1-0 и ВТ6 после их электролитно-плазменной цементации в растворах с добавлением глицерина и этиленгликоля. На всех полученных изображениях наблюдаются схожие микроструктуры, состоящие из

поверхностного оксидного слоя, модифицированного слоя и материала основы.



(а)

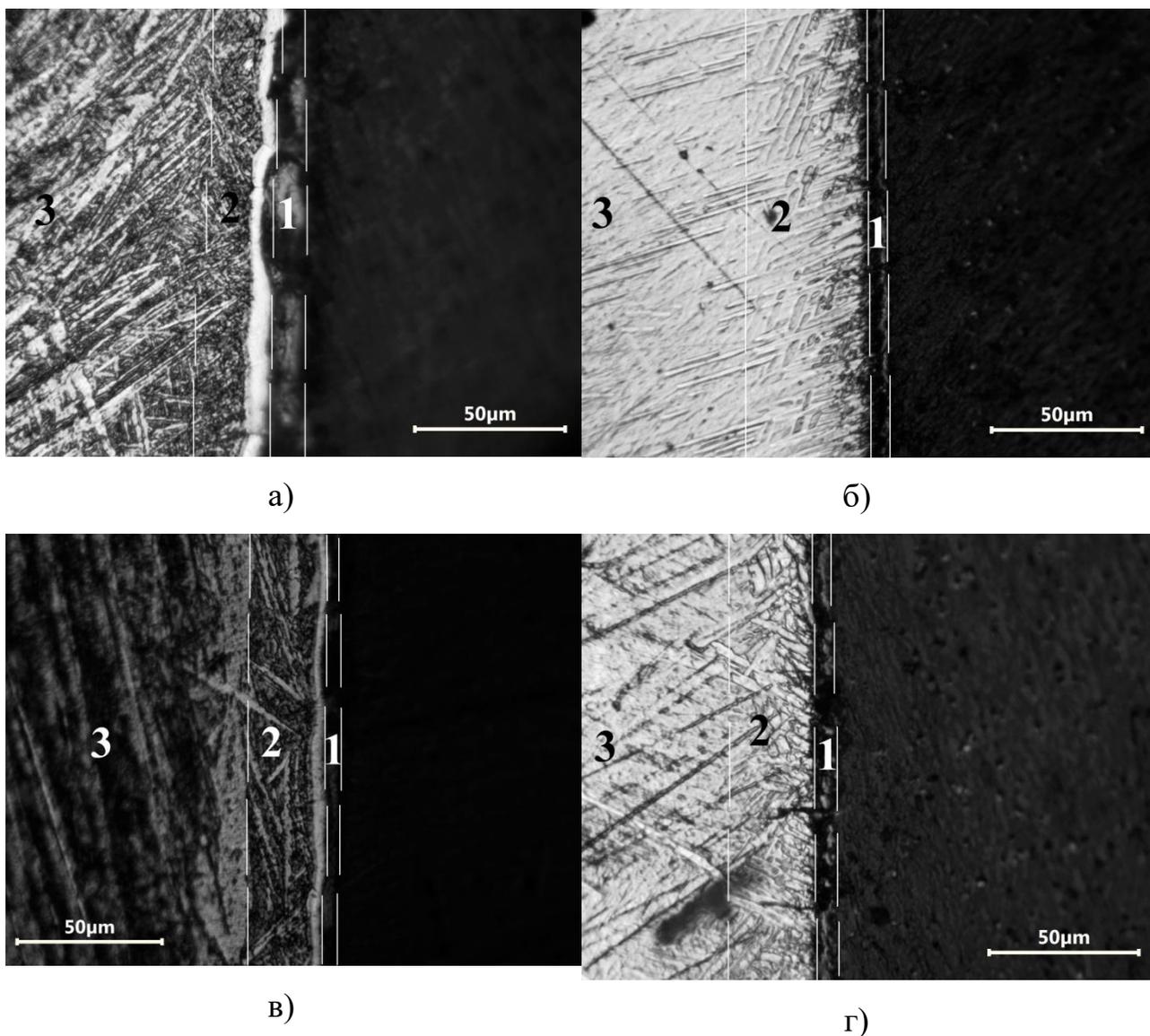


(б)

**Рисунок 6.9.** 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-K $\alpha$ .

Величины толщины оксидного слоя коррелируют со значениями интенсивности пиков оксидов на соответствующих дифрактограммах. У сплавов ВТ1-0 толщина оксидного слоя сильно зависит от используемого в качестве УСК компонента. Максимальная толщина оксидного слоя составляет  $13,5 \pm 0,5$  мкм у образцов, обработанных в растворе с добавлением глицерина, а минимальная –  $4,5 \pm 0,5$  мкм после обработки в растворе с добавлением этиленгликоля. У сплава ВТ6 разница в толщинах оксидной пленки находится в пределах погрешности измерения. После обработки в растворе с добавлением глицерина толщина оксидного слоя составляет  $8,2 \pm 0,5$  мкм, а после обработки в растворе с этиленгликолем –  $7,6 \pm 0,5$  мкм.

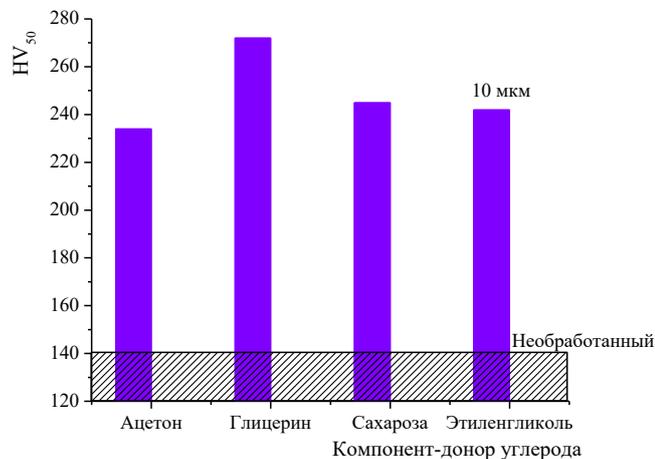
Модифицированный слой у образцов ВТ1-0 и ВТ6 отличается по микроструктуре. Это связано с особенностями химического и, как следствие, фазового состава образцов. Сплав ВТ1-0 после анодного электролитно-плазменного насыщения с последующим охлаждением в растворе поверхностный слой состоит из той же  $\alpha$ -фазы, что и сердцевина образца, но насыщенный дополнительно углеродом и кислородом. При охлаждении сплава ВТ6 на поверхности наблюдается игольчатая микроструктура, характерная для мартенситной фазы [227]. То есть, несмотря на то, что легкие элементы – кислород и углерод – для титана являются стабилизаторами  $\alpha$ -фазы, скорости охлаждения, достигаемой при отключении напряжения в системе с последующей конденсацией ПГО, достаточно для подавления процессов диффузии и распада  $\beta$ -фазы, а так же для образования мартенситной фазы в поверхностном слое образца.



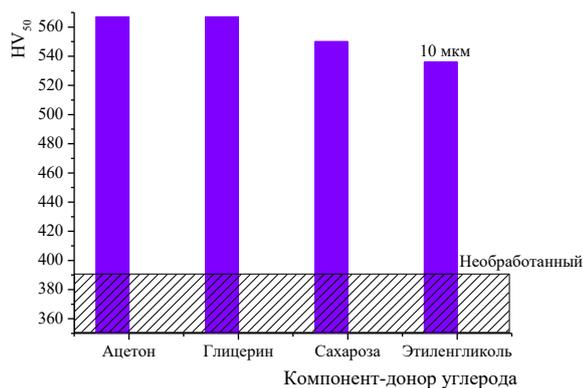
**Рисунок 6.10.** Микроструктура титанового сплава ВТ1-0 после анодного насыщения в водных растворах с глицерином (а) и этиленгликолем (и) и титанового сплава ВТ6 после анодного насыщения в водных растворах с глицерином (б) и этиленгликолем (г). Обозначения на рисунке: 1) оксидный слой; 2) диффузионный слой; 3) материал основы.

Изменения в структуре образца приводят к увеличению его микротвердости (рис. 6.11). После насыщения сплава ВТ1-0 для всех используемых УСК его микротвердость вырастают минимум в 2 раза по сравнению с необработанными. Разброс значений наблюдается в диапазоне от 250 до 270  $HV_{50}$ , что не позволяет говорить о влиянии компонента на

величину микротвердости с учетом доверительного интервала измерений, который составляет 20 HV<sub>50</sub>. Схожее поведение наблюдается и у образцов сплава ВТ6 после их насыщения углеродом в растворах с аналогичными УСК.



а)



б)

**Рисунок 6.11.** Влияние углерод-насыщающего компонента на значения микротвердости края образца: а) ВТ-10; б) ВТ6. Температура насыщения 900 °С, время обработки 5 мин, охлаждение в растворе.

Микротвердость на краю увеличивается в 1,5 раза по сравнению с сердцевиной. Но здесь разброс значений микротвердости в зависимости от используемого компонента донора углерода меньше и находится в диапазоне от 540 до 560 HV<sub>50</sub>.

Отсутствие влияния УКС на значения микротвердости по сравнению с результатами обработки образцов из малоуглеродистой стали наиболее вероятно связано с характером процессов на поверхности обрабатываемой детали. В случае электролитно-плазменного насыщения стальных образцов наличие монооксида углерода в ПГО приводит к восстановлению образующихся в ходе окисления поверхности оксидов железа (III) до металлического состояния. В случае с титаном наличие оксида углерода (II) в ПГО может приводить к дополнительному окислению поверхности по реакции



Оксидный слой на образцах титановых сплавов после их насыщения углеродом превышает оксидный слой на стальных образцах, но при этом твердость поверхностного слоя не зависит от используемого компонента и толщины оксидного слоя. Таким образом, механизм насыщения титановых сплавов углеродом отличается от электролитно-плазменной цементации сталей и связан с диффузией углерода через оксидный слой.

### **6.3. Влияние температуры электролитно-плазменного насыщения титанового сплава VT2-0 на трибологические характеристики**

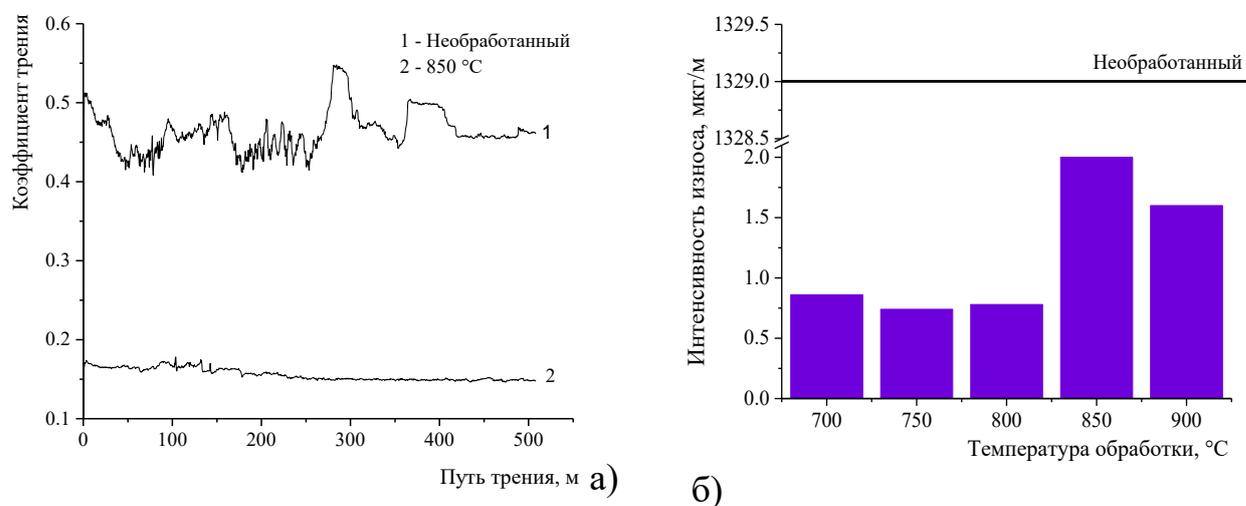
Рассмотрим электролитно-плазменное насыщение титанового сплава VT2-0 углеродом в электролите с добавлением 10 % (масс.) сахарозы и хлорида аммония [226]. На рисунке 6.12 приведены зависимости коэффициента трения для двух образцов: необработанного и для образца после насыщения при температуре 850 °С при одинаковых условиях трибологических испытаний. Режим трения устанавливается при нормальной нагрузке в 312 Н на протяжении первых десяти метров скольжения для обоих образцов. Кривая трения обработанного сплава имеет малые флуктуации на всем пути скольжения, а средние значения коэффициента трения на всем

пути скольжения монотонно снижаются от 0,17 до 0,15, то для трения образца из необработанного сплава характерен широкий разброс значений коэффициента трения.

На рисунке 6.13 приведены графики коэффициента трения от пути скольжения для образцов, подвергнутых электролитно-плазменному насыщению углеродом при разных температурах. Для всех образцов, температура обработки которых превышает 750 °С наблюдается снижение коэффициента трения при увеличении пути скольжения. При этом наибольшие флуктуации мгновенного значения коэффициента трения наблюдаются на первых 200 метрах скольжения. Эта дистанция отвечает этапу прирабатывания поверхностей в паре трения. У образца, после обработки при температуре 700 °С коэффициент трения растет от 0,14 до 0,17 на пути трения до 400 мм, и только потом наблюдается его снижение до значений  $0,155 \pm 0,05$ . Можно предположить, что за счет меньшей толщины оксидного и диффузионного слоев увеличивается путь прирабатываемости.

Зависимость установившегося коэффициента трения от температуры насыщения имеет максимум при температуре обработки 850 °С. Схожие результаты показывает и величина массового износа: резкое увеличение его интенсивности до 2 мкг/м наблюдается при этой же температуре (рис. 6.12б). Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к незначительному снижению как коэффициента трения до величины 0,14 и интенсивности массового износа до  $1,6 \pm 0,1$  мкг/м. Наиболее вероятно, что как массовый износ, так и значение установившегося коэффициента трения определяются не только параметрами модифицированного слоя, но и условиями формирования и итоговыми свойствами оксидного слоя. Повышение температуры насыщения приводит к интенсификации процессов окисления, увеличению пористости оксидного слоя после охлаждения в электролите. Более толстая и менее плотная оксидная пленка увеличивает общую площадь зоны трибологического контакта при прочих равных условиях испытаний и способствует росту массового износа. Во всех случаях у образцов после электролитно-плазменной обработки величина

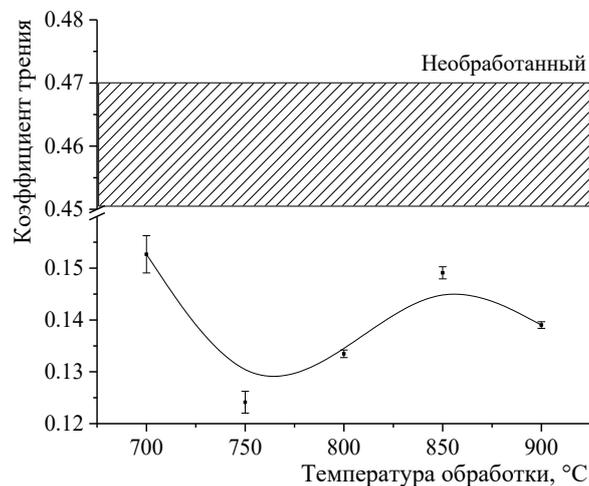
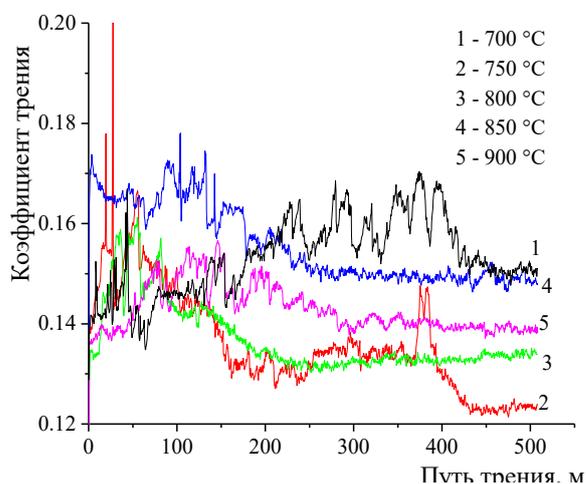
интенсивности массового износа снижается в среднем на 3 порядка по сравнению с необработанными.



**Рисунок 6.12.** Сравнение коэффициента трения титана до и после электролитно-плазменной обработки. а) зависимость коэффициента трения от пути трения необработанного титанового образца и титанового образца после АЭПО; б) Влияние температуры цементации на интенсивность износа титановых образцов

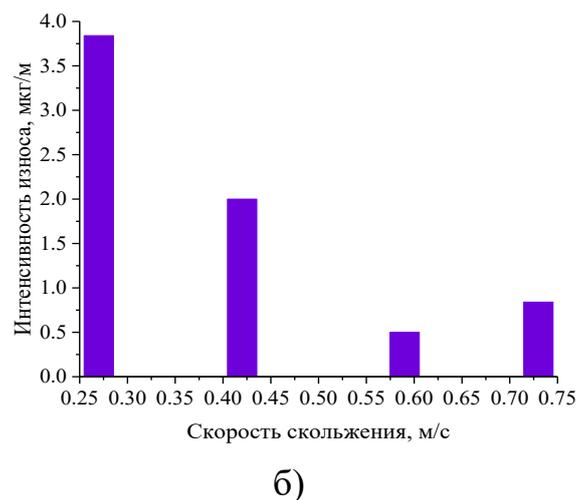
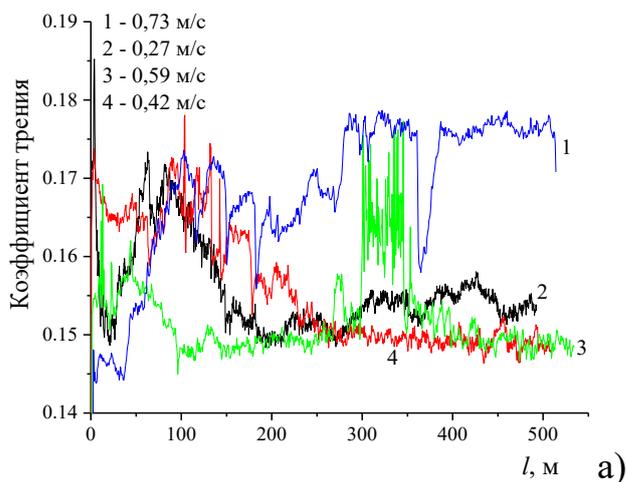
Увеличение скорости скольжения нелинейно влияет на величину установившегося коэффициента трения и массовый износ (рис. 6.15.). Полученные данные качественно согласуются с результатами трения стали 45 по стали 45. Такое сходство динамики массового износа и коэффициента трения позволяет предположить близость механизмов износа при трении. То есть при малых скоростях скольжения скорость окисления поверхности титана в зоне трибологического контакта невелика, и убыль массы будет происходить из-за механического удаления оксида титана с поверхности образца. Рост скорости скольжения приведет к интенсификации процессов окисления поверхности образца за счет роста температуры в зоне контакта. Массовый износ будет определяться разностью процессов окисления и механического износа, что при увеличении скорости образования поверхностных окислов приведет к снижению скорости убыли массы при

трении. При дальнейшем увеличении скорости скольжения рост температуры в зоне окисления и скорости образования оксидов титана оказывается недостаточным по сравнению с увеличением механического износа поверхности, что ускорит массовый износ образцов.



**Рисунок 6.13.** Влияние температуры насыщения на зависимость коэффициента трения от пути трения.

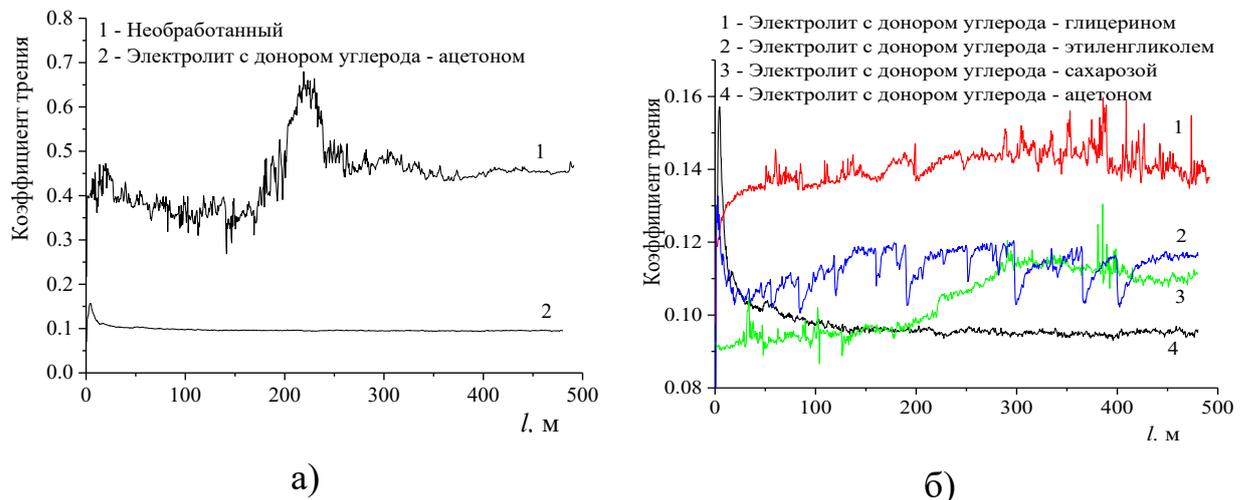
**Рисунок 6.14.** Зависимость усредненного коэффициента трения титановых образцов до и после АЭПО от температуры насыщения.



**Рисунок 6.15.** Влияние скорости скольжения на трибологические свойства титана: а) коэффициента трения; б) интенсивности износа. Величина нормальной нагрузки 312 Н

#### 6.4. Влияние донора углерода при электролитно-плазменном насыщении титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 на их трибологические характеристики

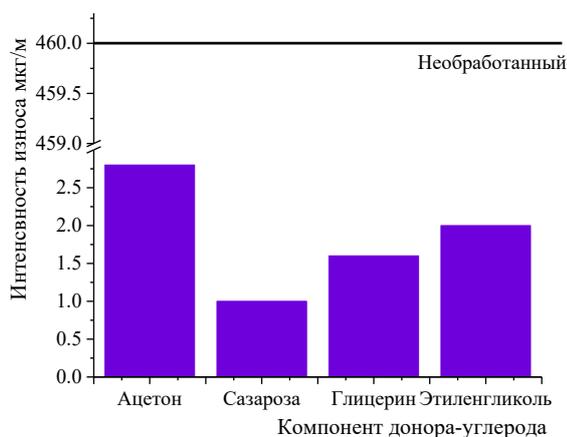
Рассмотрим, как влияет изменение УСК при электролитно-плазменной обработке титанового сплава ВТ1-0 на трибологические характеристики. В данном случае для испытаний использовалась схема «палец по диску». На рисунке 6.16а приведены зависимости коэффициента трения для необработанного образца и после ЭПН углеродом в растворе с добавлением ацетона при температуре 850 °С. Как и в случае трения образцов сплава ВТ2-0 электролитно-плазменная цементация снижает коэффициент трения в паре закаленная сталь ХВГ – титан от 0,5 до 0,1. Схожий эффект наблюдается и при обработке сплава ВТ1-0 с использованием электролитов с добавками в них других УСК (рис. 6.16б). Для всех УСК, кроме ацетона, при трении образцов после АЭПО наблюдается незначительный рост коэффициента трения на всем пути скольжения. При этом величина итогового коэффициента трения коррелируют со значениями микротвердости на краю образца.



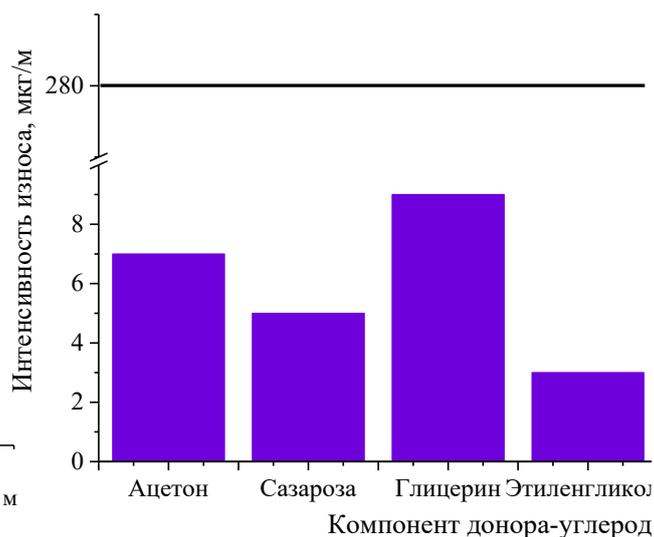
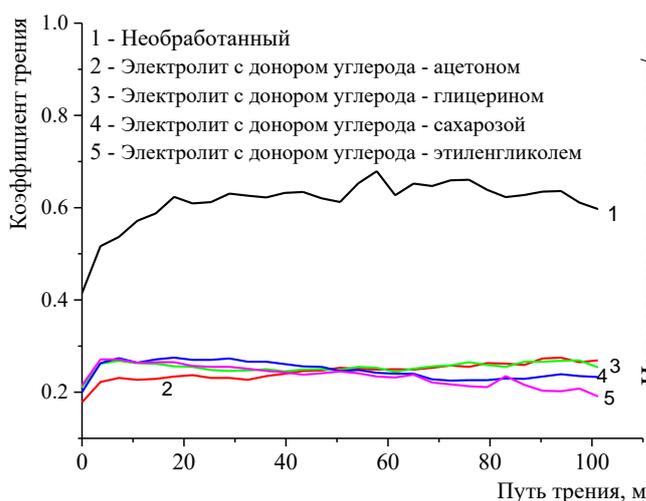
**Рисунок 6.16.** Зависимость коэффициента трения образцов из титанового сплава ВТ1-0: а) до и после АЭПН; б) после АЭПН в различных электролитах.

На рисунке 6.17 показана зависимость удельного массового износа образцов титанового сплава ВТ1-0 при трении после ЭПНО. Несмотря на разницу значений интенсивности износа в 2,5 раза можно отметить, что применение всех видов углеродсодержащих добавок приводит к значительному улучшению сопротивления износа, то есть повышению износостойкости поверхности образцов.

Схожие результаты получены при трении образцов титанового сплава ВТ6 (рис. 6.18 и 6.19). Но в этом случае использовалась другая схема трения «шарик по диску». В качестве контртела выступал шарик из стали ШХ15 диаметром 6 мм, а скорость линейного скольжения была равна 0,144 м/с. Для всех образцов сплава ВТ6 после обработки также наблюдается снижение коэффициента трения в среднем от 0,65 у необработанного до  $0,23 \pm 0,5$  после АЭПН. Интенсивность массового износа снижается в 30–40 раз, что меньше, чем в случае со сплавом ВТ1-0. Невзирая на различные условия трения динамика изменения этих величин у образцов двух рассматриваемых сплавов аналогична: насыщение углеродом в электролитной плазме приводит к значительному снижению коэффициента трения за счет образования внешнего оксидного и диффузионного слоев. На данном этапе исследования не представляется возможным оценить вклад каждого из этих структурных составляющих в процесс трения.



**Рисунок 6.17.** Зависимость интенсивности износа образцов из титанового сплава ВТ1-0 от донора-углерода в растворе для АЭПН.



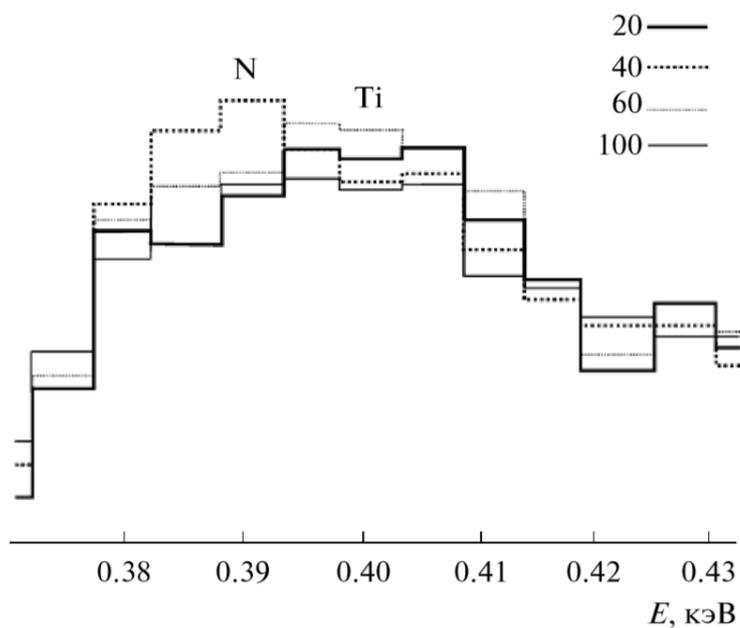
**Рисунок 6.18.** Влияние донора-углерода в растворе для АЭПН на коэффициент трения образцов из титанового сплава ВТ6.

**Рисунок 6.19.** Зависимость интенсивности изнашивания образцов из титанового сплава ВТ6 от донора-углерода в растворе для АЭПН.

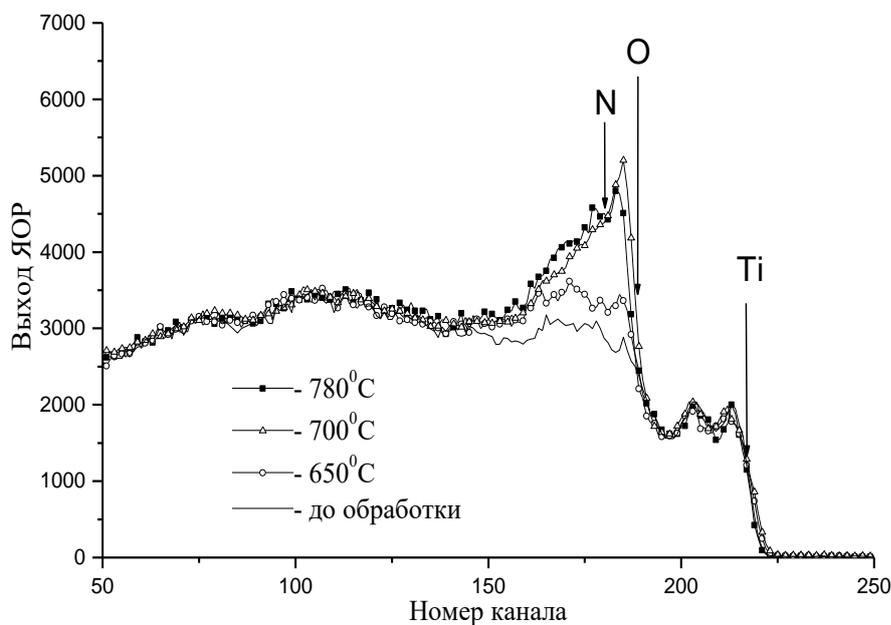
### 6.5. Насыщение титановых сплавов азотом

Азотирование титана и его сплавов применяется для повышения устойчивости в агрессивных кислых средах и износостойкости при трении [230, 231]. При печном азотировании титана в атмосфере аммиака на поверхности деталей образуется нитридная зона, которая резко замедляет образование диффузионной зоны [231]. Было показано, что применение анодного электролитно-плазменного нагрева титановых сплавов в растворах с добавлением аммиака позволяет избежать формирования нитридной зоны [161, 233]. Исследование влияния параметров электролитно-плазменной обработки на распределение азота по толщине диффузионного слоя с использованием энергодисперсионного анализа осложнено тем, что пик излучения титана практически совпадает с пиком излучения азота (рис. 6.20) [234].

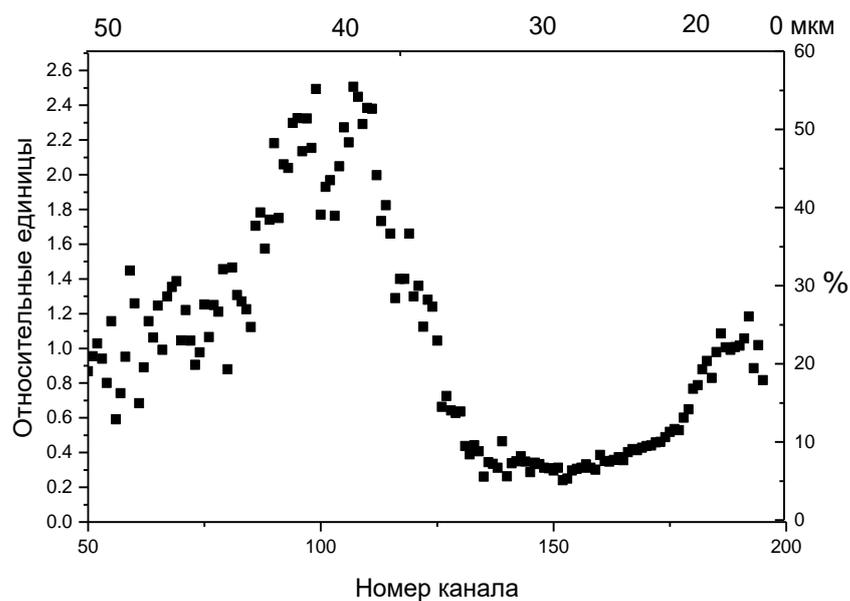
Такое взаимное расположение пиков азота и титана не позволяет найти концентрацию как титана, так и азота. Поэтому для определения распределения легких элементов в поверхностном слое образцов титанового сплава ВТ1-0 был использован метод обратного ядерного рассеяния протонов с энергией  $7,5 \pm 0,5$  МэВ на циклотроне НИИЯФ МГУ [233]. На рисунке 6.20 показаны спектры ядерного обратного рассеяния протонов образцов до и после электролитно-плазменного насыщения азотом. Из полученных данных видно, что для номеров каналов (190 – 220 каналы), соответствующих высокоэнергетической части спектра наблюдается совпадение величин интенсивностей. Эта часть спектра принадлежит протонам, рассеянными на ядрах титана. Наличие легких атомов в поверхностном слое образца вызывает значительное увеличение амплитуды спектров для диапазона каналов 150 – 190 относительно спектра рассеяния титана. Разница значений спектра модифицированного образца и необработанного представляет собой суперпозицию спектров обратного рассеяния на ядрах азота и кислорода. В электролите без аммиака на поверхности образца формируется только оксидный слой, а его спектр рассеяния, представленный на рисунке 6.22, отличается. Также использовалось предположение о том, что концентрационные профили азота и кислорода в титане носят диффузионный характер, то есть в общем случае являются решением уравнения диффузии для рассматриваемого случая. В пользу этого предположения свидетельствуют также результаты сравнительного анализа спектров ядерного обратного рассеяния на образцах титана, которые прошли анодную химико-термическую обработку в электролитах, содержащих или не содержащих азот (рис. 6.23).



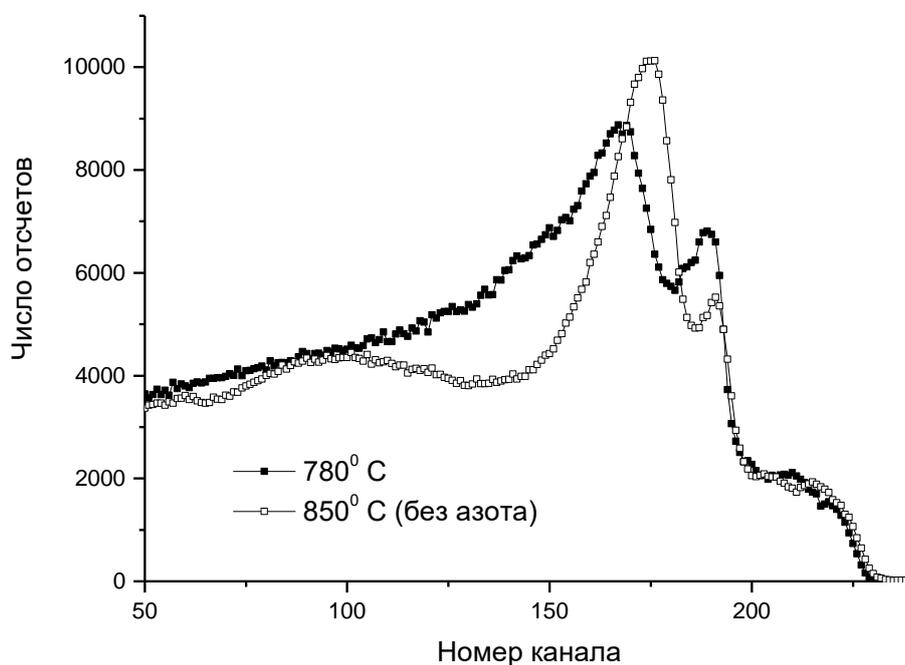
**Рисунок 6.20.** Высота пиков энергодисперсионного спектра, полученных на разной глубине от границы оксидного слоя и подложки после азотирования в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) и аммиака (5%) при  $T = 850^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин. Цифры показывают расстояние от поверхности в глубину образца (мкм).



**Рисунок 6.21.** Спектры ЯОР протонов для образцов ВТ1-0 обработанных при различных температурах АХТО

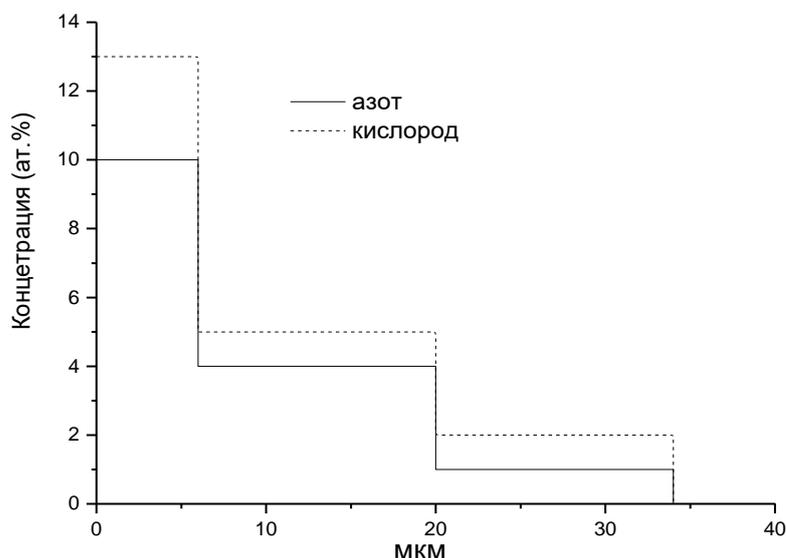


**Рисунок 6.22.** Профиль концентрации кислорода в предположении отсутствия азота в модифицированном слое



**Рисунок 6.23.** Спектры ЯОР протонов для образцов, обработанных в азотсодержащем и в не содержащим азота электролитах

Распределение элементов в модифицированном слое образца насыщенного при температуре 700 °С, полученные при анализе результатов обратного ядерного рассеяния протонов, представлены на рисунке 6.24.



**Рисунок 6.24.** Профили концентраций кислорода и азота в образце, обработанном при температуре АХТО 700°С

Доля кислорода в поверхностном слое превышает содержание азота. Через 5 минут обработки содержание кислорода в поверхностном слое достигает 13 ат. %, 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. %. При этом распределение кислорода с ростом температуры меняется незначительно. В первом приближении механизм диффузии азота в титане можно считать аналогичным механизму диффузии в сталях с учетом образования поверхностной оксидной пленки.

## **6.6. Влияние температуры ЭПО на фазовый состав и свойства титанового сплава ВТ6 при одновременном насыщении азотом и углеродом**

Отмеченное выше образование нитридной зоны при традиционном азотировании значительно снижает их пластичность с угрозой хрупкого разрушения детали [235]. Электролитно-плазменная нитроцементация титановых сплавов может увеличить прочность без ухудшения хрупкости.

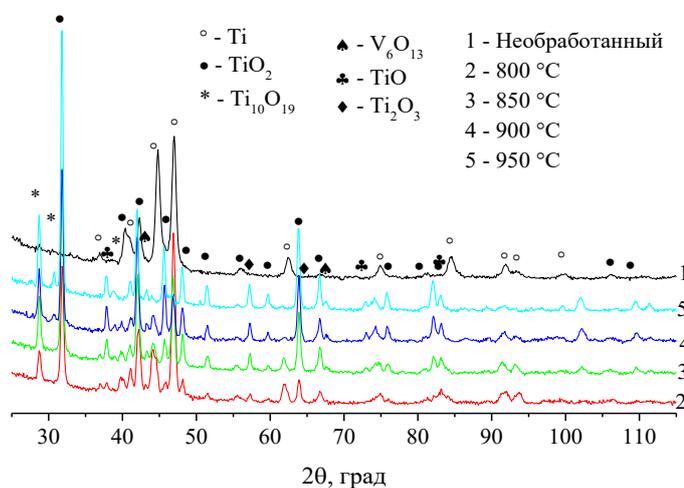
Обрабатывались образцы сплава ВТ6 в растворе хлорида аммония с добавлением карбамида. По данным рентгеноструктурного анализа поверхностный оксидный слой преимущественно состоит из рутила  $TiO_2$ , но дополнительно появляются и другие нестехиометрические оксиды титана и легирующих компонентов сплава, например оксиды ванадия. Наличие в составе раствора соединений азота приводит к образованию в ПГО его оксидов, которые также являются источниками окисления. В итоге доля кислорода в поверхностном слое увеличивается, что приводит к возможности формирования других оксидов. На дифрактограмме не обнаружены пики карбидов и нитридов титана. Отсутствие первых может быть связано с образованием мелкодисперсной фазы, не дающей четких дифракционных пиков, в второй – с тем, что параметры решетки нитридов в ряде случаев близки к параметрам решетки оксидов. В этом случае пики могут накладываться друг на друга, мешая идентификации.

Как и в случае с электролитно-плазменным насыщением титана углеродом уменьшение интенсивности пика (101)  $\alpha$ -фазы титана с ростом температуры обработки свидетельствует об увеличении толщины оксидного слоя, структура которого изучалась с помощью оптической металлографии (рис. 6.27). После обработки детали при минимальной температуре образуется очень тонкий оксидный слой, не выявляемый как на поперечном шлифе, так и по данным рентгеноструктурного анализа. Дальнейший рост температуры обработки от 850 до 950 °С приводит к утолщению оксидного слоя от  $1,8 \pm 0,1$  мкм до  $11,3 \pm 0,5$  мкм соответственно. После насыщения образца при максимальной температуре на дифрактограмме исчезает

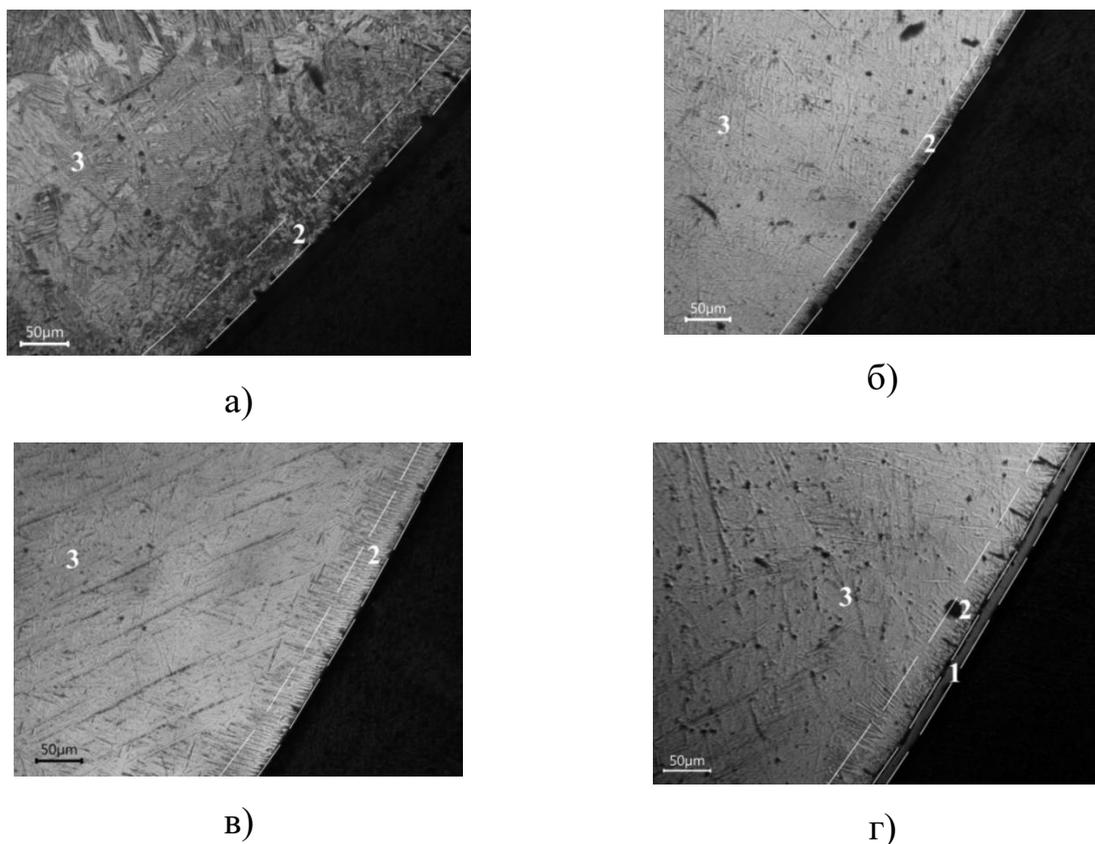
основной пик титана. Микротвердость оксидного слоя, измеренная при нагрузке 5 г, у этого образца составляет  $1070 \pm 50 \text{ HV}_5$ .

Аналогично диффузионному насыщению титановых сплавов углеродом после оксидного слоя на микроструктуре выявляется диффузионный слой. Он имеет игольчатую микроструктуру, но более мелкозернистую по сравнению с предыдущим вариантом насыщения. Наиболее вероятно, что она представляет собой твердый раствор легких элементов в  $\alpha$ -фазе титана.

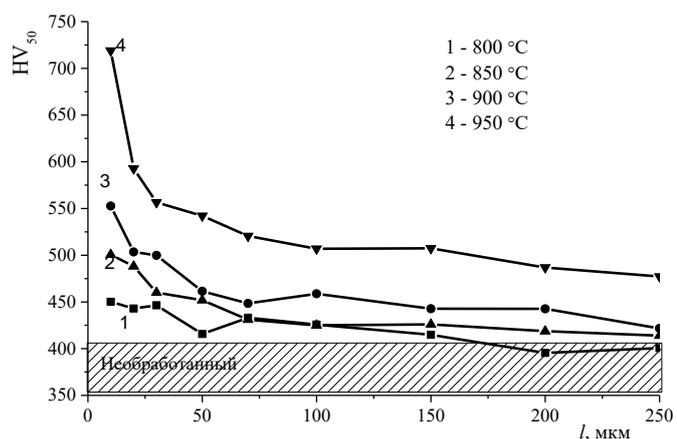
Насыщение сплава азотом и углеродом приводит к изменению распределения микротвердости поверхностного слоя (рис.6.28). Значительный рост микротвердости наблюдается при температуре выше  $850^\circ\text{C}$ . При этом микротвердость материала основы остается примерно одинаковой до температуры  $900^\circ\text{C}$  и увеличивается на  $100 \text{ HV}_{50}$  при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Вероятно, что в диапазоне от  $900$  до  $950^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход, а последующая закалка стабилизирует неравновесную структуру материала основы.



**Рисунок 6.25.** Дифрактограмма образцов титанового сплава ВТ6 до и после анодного насыщения углеродом и азотом в растворе с добавлением карбамида. Излучение  $\text{Co-K}\alpha$   $\lambda=1,79026 \text{ \AA}$ .



**Рисунок 6.26.** Микроструктура титанового сплава ВТ6 после анодной электро-плазменной нитроцементации при различных температурах: а) 800°C; б) 850 °C; в) 900 °C; г) 950 °C. Обозначения на рисунках: 1) оксидный слой; 2) диффузионный слой; 3) материал основы.



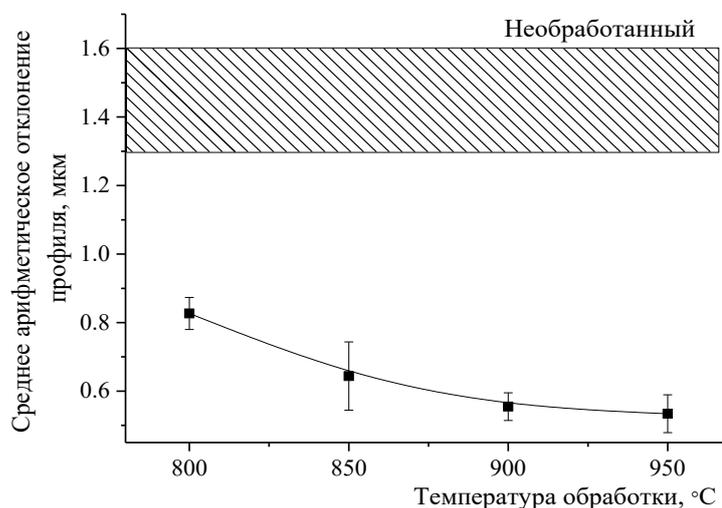
**Рисунок 6.27.** Зависимость микротвердости образцов из титанового сплава ВТ6 после АЭПН от температуры насыщения.

Зависимость микротвердости на поверхности образца от температуры хорошо аппроксимируется следующим уравнением:

$$HV_{50} = 387 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{T}{86}\right), \quad (6.4)$$

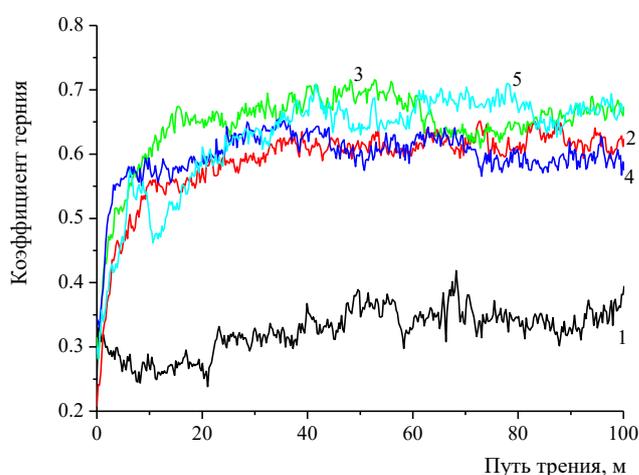
где  $HV_{50}$  – микротвердость диффузионного слоя,  $T$  – температура насыщения. Коэффициент корреляции аппроксимирующей кривой  $R^2 = 0,99$ .

В ходе анодной электролитно-плазменной обработки на поверхности детали протекают процессы, связанные не только с образованием оксидного и диффузионного слоев, но и с растворением поверхности. Как и в случае обработки стальных изделий в ходе электролитно-плазменной обработки происходит снижение средней шероховатости поверхности (рис. 6.29). Рост температуры также связан с увеличением напряжения в системе, что приводит к уменьшению шероховатости. После обработки титанового сплава ВТ6 итоговые значения шероховатости в 3-4 раза больше, чем у стальных при таких же режимах насыщения. В первом приближении это может быть следствием иного перераспределения парциальных токов в системе: меньшая часть заряда, пропущенного через систему, расходуется на растворение, а большая – на реакции окисления поверхности.

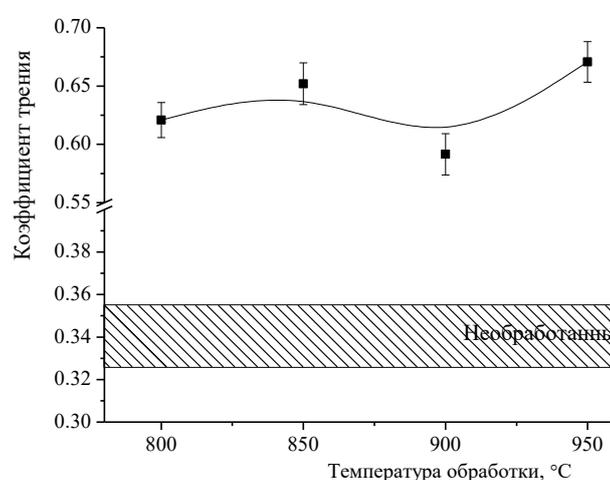


**Рисунок 6.28.** Изменение средней шероховатости поверхности титановых образцов после анодного насыщения углеродом и азотом.

Данные трибологических испытаний приведены на рисунках 6.30 и 6.31, где использовалась схема трения «шарик по диску» и, в качестве контртела выступал шарик диаметром 9 мм из закаленной стали ШХ15. Смазка не использовалась. После электролитно-плазменной нитроцементации коэффициент трения повышается почти в 2 раза. Прирабатывание поверхностей происходит на пути трения до 40 метров. При этом зависимости коэффициента трения от температуры обработки не обнаружено. Схожий характер зависимостей позволяет предположить, что основную роль в трении играет оксидный слой.



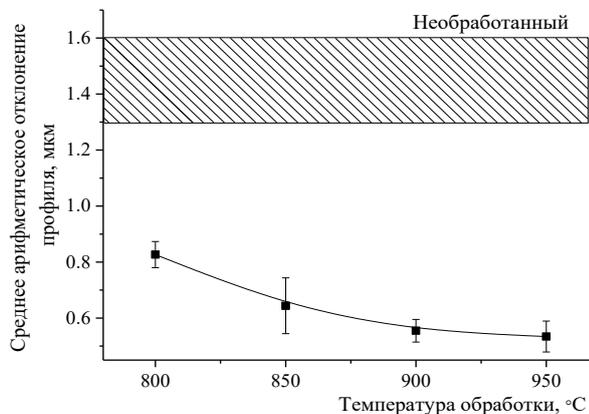
**Рисунок 6.29.** Зависимость коэффициента трения образцов из титанового сплава ВТ6 до и после АЭПН от пути трения.



**Рисунок 6.30.** Влияние температуры обработки на коэффициент трения образцов из титанового сплава ВТ6.

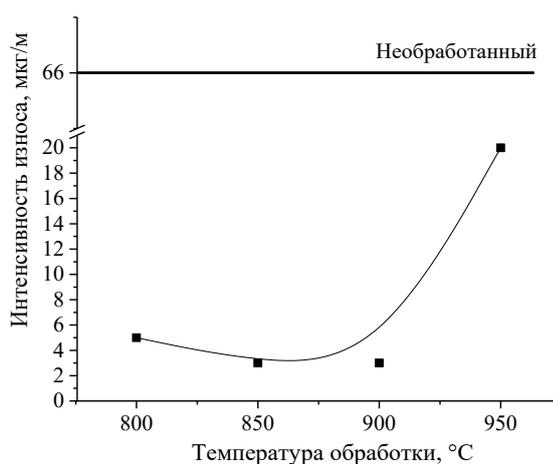
На рисунке 6.32 показана зависимость интенсивности массового изнашивания от температуры насыщения на всем пути трения в предположении о линейном характере убыли массы от пути трения. Нитроцементация сплава ВТ6 приводит к значительному снижению массового износа для всех температур насыщения. Рост температуры обработки в диапазоне от 800 до 900 °C приводит к уменьшению интенсивности изнашивания с 6 до 2 мкг/м. Ростом убыли массы образцов

значительно увеличивается после насыщения при температуре 950 °С, что связано с хрупким разрушением и отслаиванием оксидного слоя в процессе трения.



**Рисунок 6.31.** Изменение средней шероховатости поверхности титановых образцов после анодного насыщения углеродом и азотом.

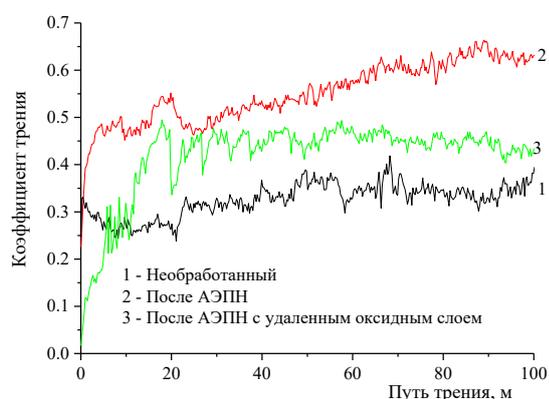
Роль оксидной пленки в процессе трения оценивали путем сравнения трибологических характеристик образцов после электролитно-плазменного насыщения при температуре 950 °С и дополнительного удаления оксидной пленки. Шлифовальной шкуркой Р400 до осветления большей части поверхности.



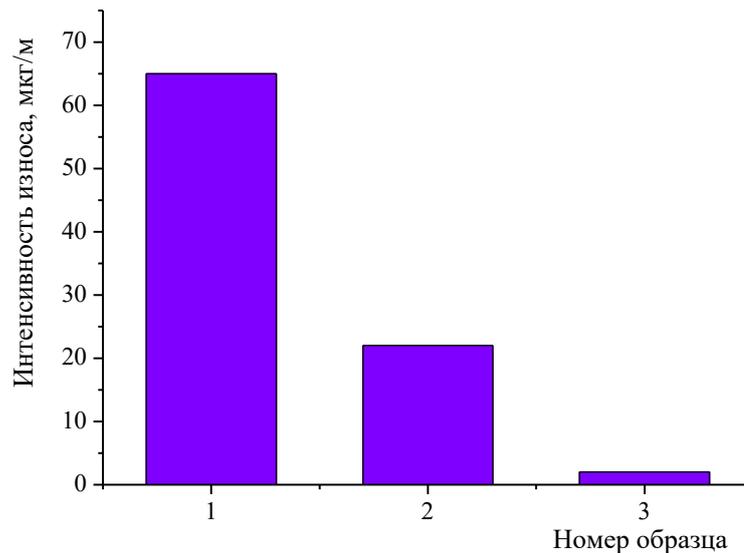
**Рисунок 6.32.** Влияние температуры насыщения на интенсивность износа образцов из титанового сплава ВТ6.

На рисунке 6.33 приведены зависимости коэффициента трения от пути скольжения для трех разных образцов. Коэффициент трения образца с оксидным слоем или без него после насыщения стабилизируется на пути скольжения 20 м. При этом итоговый коэффициент трения снижается и занимает промежуточное значение между обработанным и сырым образцом. Уменьшение 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 более высокая микротвердость и низкая пластичность приводят к росту коэффициента трения по сравнению с образцом, у которого оксидный слой был механически удален.

На рисунке 6.34 приведены данные по удельной интенсивности изнашивания образцов в зависимости от вида обработки поверхностного слоя. Удаление оксидного слоя снижает эту величину в 10 раз. Можно предположить, что рост износа образцов, подвергнутых насыщению при температуре 950 °С, связан с разрушением оксидного слоя. У образцов, обработанных при более низких температурах, снижение износа связано с упрочением диффузионного слоя. Тонкий оксидный слой почти не оказывает влияния на величину массового износа.



**Рисунок 6.33.** Зависимость коэффициента трения от пути скольжения для образцов титанового сплава ВТ6 с разной обработкой поверхностного слоя.

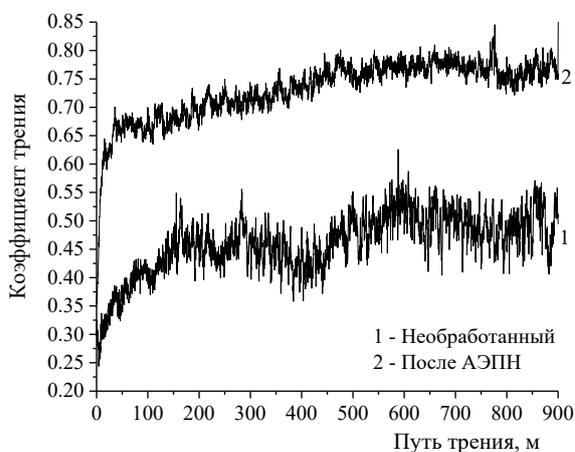


**Рисунок 6.34.** Влияние оксидного слоя на интенсивность изнашивания титановых образцов: 1 – Необработанный; 2 – После АЭПН; 3 – После АЭПН с удаленным оксидным слоем

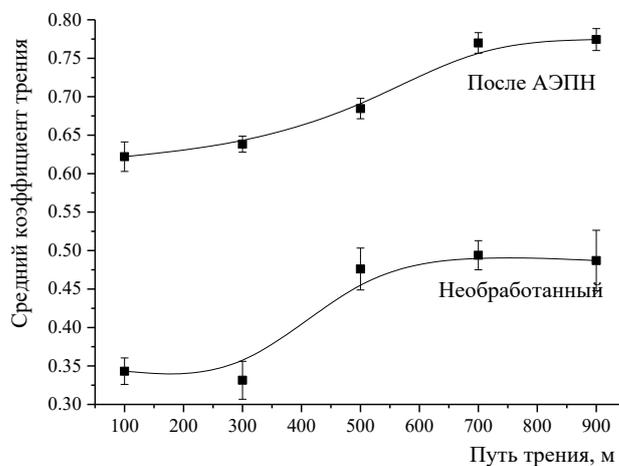
### **6.7. Влияние условий скольжения на трибологические свойства пары трения титановый сплав ВТ6 и сплав ШХ15**

В предыдущем параграфе были установлены некоторые закономерности влияния режимов обработки на изменение коэффициента трения и интегрального массового износа. В этом разделе рассмотрим более подробно динамику изменения этих величин от пути скольжения при большем времени трибологических испытаний. Все зависимости будут рассматриваться для пары трения титан ВТ6 и сталь ШХ15. На рисунке 6.35 приведены исходные данные по изменению коэффициента трения в исследуемой паре трения от пути скольжения. Большой разброс мгновенных значений коэффициента трения осложняет анализ получившихся закономерностей. Усреднение данных на пути скольжения в 30 метров для каждой из кривых позволяет получить отфильтрованные данные. Для обоих образцов наблюдаются близкие изменения значений коэффициентов трения с

учетом разброса значений. Можно выделить два участка скольжения. На первом наблюдается рост величин. Для необработанного образца этот участок занимает 500 м пути трения. Для образца после электролитно-плазменной обработки длина пути роста коэффициента трения увеличивается до 700 метров. Наиболее вероятно, что здесь при трении обоих образцов происходит изменение микрогеометрии в зоне контакта и формирование новых дорожек трения. В первом случае этот участок короче за счет более низкой твердости поверхности необработанного образца. Рост твердости при образовании внешнего оксидного слоя, так и рост твердости диффузионного слоя за счет насыщения легкими элементами образца приводит к замедлению формирования дорожки трения. На втором участке коэффициент трения выходит на стационарное значение в обоих случаях, что свидетельствует о механизме стационарного изнашивания. Увеличение значений от начального до установившегося коэффициентами трения, как для сырого, так и для обработанного образцов составляет примерно 0,15.



А)



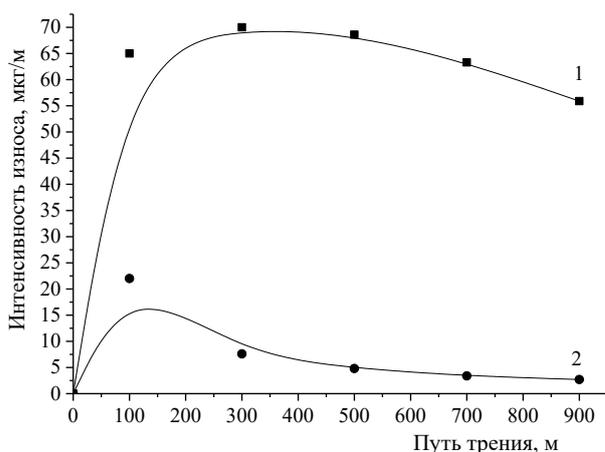
Б)

**Рисунок 6.35.** Зависимость коэффициента трения от пути трения титанового сплава ВТ6 до и после АЭПН: а) данные мгновенных значений коэффициента трения, б) после усреднения на пути 30 м.

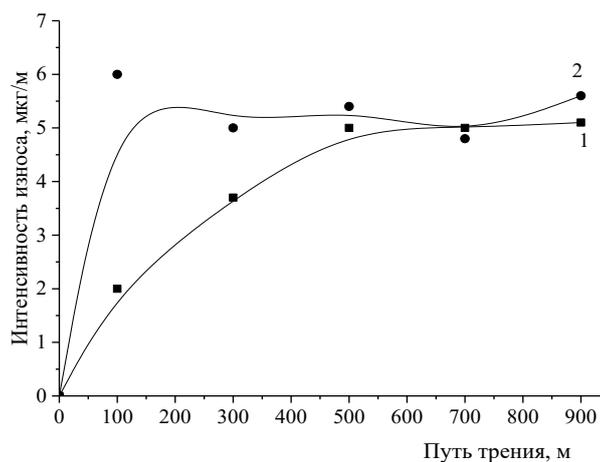
Иные закономерности наблюдаются при анализе зависимостей интенсивности изнашивания от пути трения (рис. 6.37, 6.38). Здесь учитывался износ не только образца из титанового сплава до и после обработки, но и изменение массы контртела, выполненного из шарика для подшипника диаметром 9 мм из стали ШХ 15. Для необработанного образца на первых 100 метра пути трения массовый износ максимален и составляет  $65 \pm 1$  мкг/м. Дальнейшее увеличение пути трения приводит к незначительному монотонному уменьшению этой величины до  $55 \pm 1$  мкг/м. Для обработанного образца наблюдается схожий механизм изменения массового износа: максимальная величина в самом начале пути трения составляет  $22 \pm 1$  мкг/м. Но в дальнейшем наблюдается снижение до  $2 \pm 1$  мкг/м. На последних 200 метрах пути массовый износ практически постоянен, что подтверждает установившийся характер изнашивания. Несмотря на значительное отличие в значениях, наблюдается общий характер изменения массы образцов в ходе износа.

Для контртела наблюдаются иные закономерности массового изнашивания. При трении в паре с необработанным образцом интенсивность массового изнашивания на первых 100 метрах пути трения достигает максимального значения  $6 \pm 1$  мкг/м. Дальнейший рост пути скольжения не оказывает влияния на эту величину, а износ контртела происходит с одинаковой скоростью удаления материала шарика из зоны трения. То есть наблюдается одинаковый характер изменения величины интенсивности износа у обоих тел из пары трения. При трении контртела в паре с обработанным образцом на всем пути трения наблюдается монотонный рост массового износа от 2 до 5 мкг/м. В этом случае происходит интенсификация процесса износа контртела по мере формирования дорожек трения. Итоговая величина интенсивности изнашивания в паре трения шарик и обработанный образец совпадает с парой трения шарик и необработанный образец. Наиболее вероятно, что это связано с удалением поверхностного окисдного слоя, обнажения упроченного подслоя и формирования микрогеометрии трения уже на поверхности этого слоя.

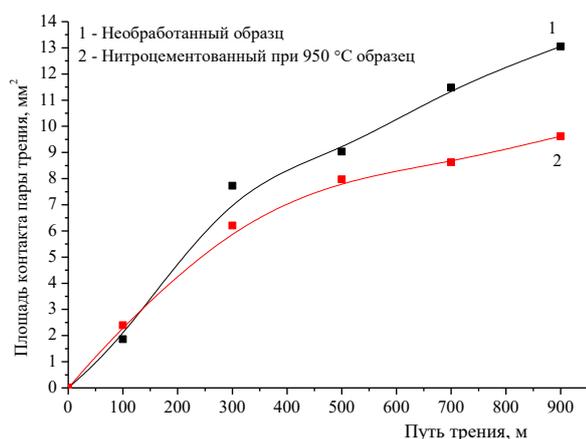
На рисунке 6.38 показана зависимость площади контакта от пути трения с необработанным образцом и образцом после электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом. Площадь контакта оценивалась на контртеле из ШХ15, полученные кривые имеют одинаковый характер изменения. До 300 метров пути трения происходит линейный рост пятна контакта для обеих пар трения, с небольшим различием в угловых коэффициентах. Далее наблюдается изменение угла наклона прямой, как в одном, так и в другом случае. Это расстояние соответствует началу интенсивного роста кривых коэффициента трения (рис. 6.35). Увеличение пути трения приводит к различию площадей контакта почти на 25 %. Наиболее вероятно, что на величину контактной площади при трении влияет механизм износа, связанный с микроструктурными изменениями в поверхностном слое.



**Рисунок 6.36.** Зависимость массового износа титановых образцов от пути трения. 1) необработанный титановый образец; 2) титановый образец после нитроцементации.



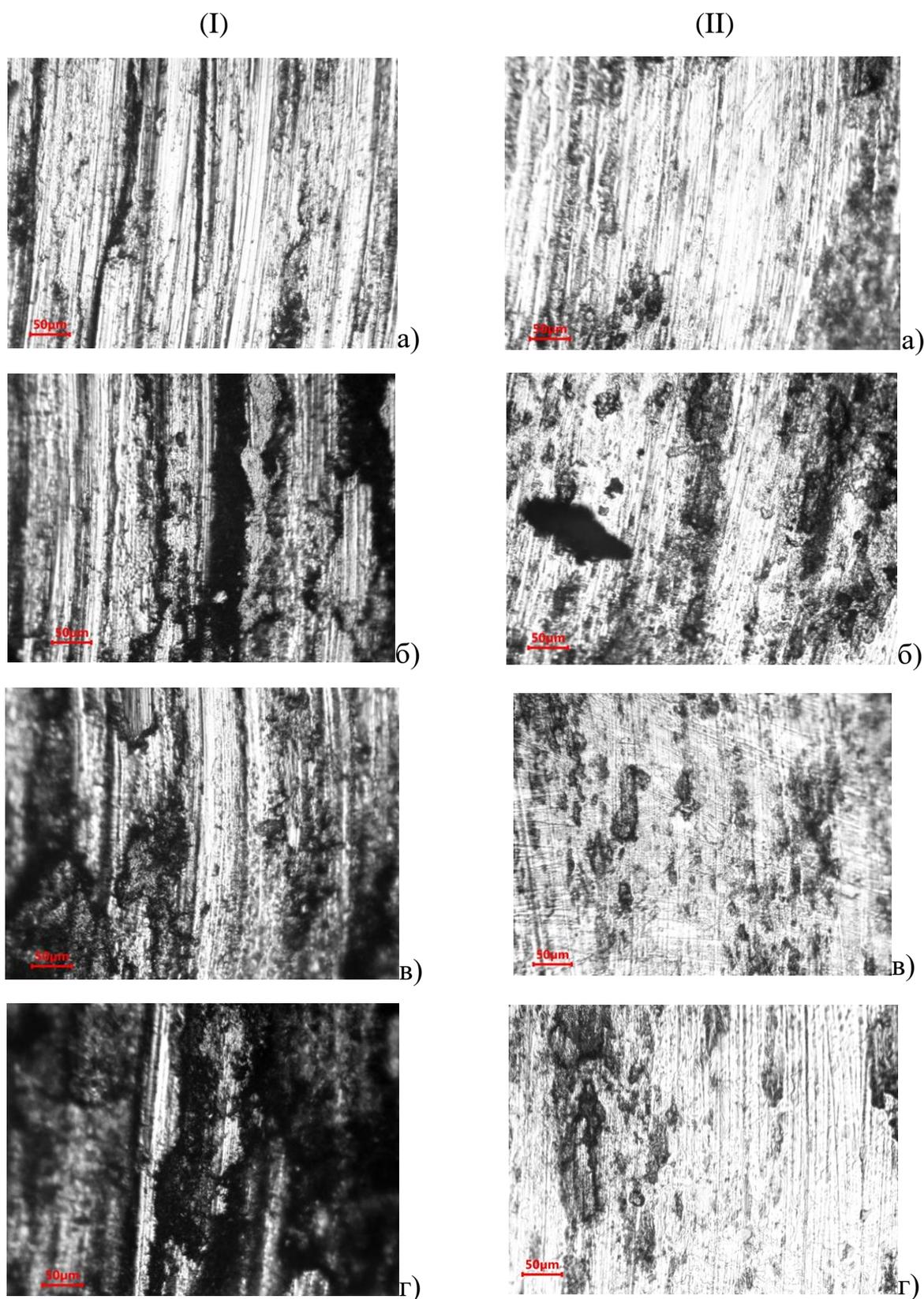
**Рисунок 6.37.** Зависимость массового износа контртела шарика из стали ШХ15 от пути трения. 1) пара необработанный титановый образец – шарик ШХ15; 2) пара нитроцементованный титановый образец – шарик ШХ15.



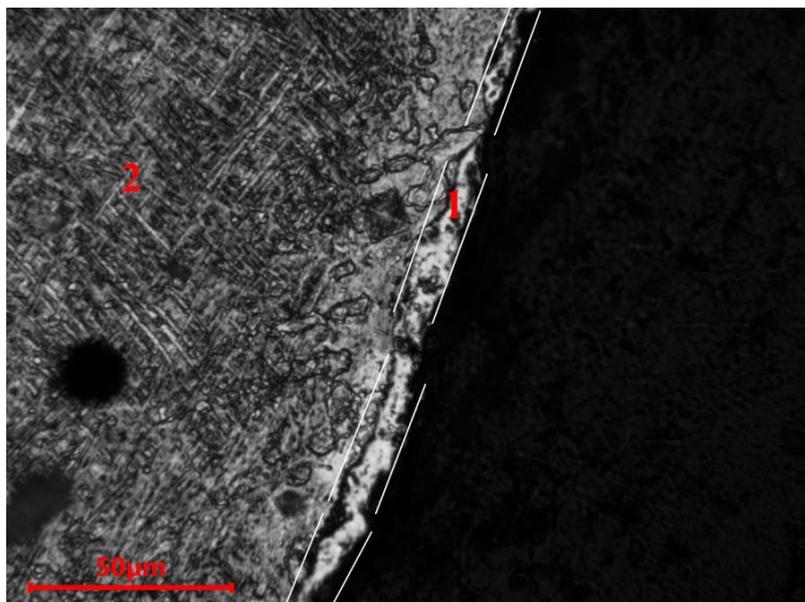
**Рисунок 6.38.** Зависимость площади контакта пары трения шарик-образец от пути трения: 1) сырой образец, 2) образец после электролитно-плазменного насыщения.

Рассмотрим изменение структуры поверхности необработанного образца и контртела ШХ15 в ходе трения (рис. 6.39). На поверхности образца и контртела на первых 100 метрах пути трения начинают активно формироваться параллельные дорожки, характерные для микрорезания. Согласно классификации Крагельского данный вид износа характеризуется нарушением фрикционных связей при пластическом обтекании деформирующего выступа [48 – 50]. При этом наблюдается молекулярный характер взаимодействия поверхностей образца и контртела. В процессе трения происходит частичный перенос материала более мягкого образца на поверхность более твердого контртела.

Увеличение пути трения приводит к появлению темных участков как на поверхности образца, так и на поверхности контртела, образованных тонкими оксидными пленками. На рисунке 6.40 показан боковой шлиф участка дорожки трения. На его поверхности местами образуется тонкий слой (1), который образуется путем наклепа и насыщается кислородом, так как титан имеет высокое химическое сродство к кислороду. Микротвердость этого слоя повышается до 1000 HV<sub>25</sub>, что соответствует микротвердости оксидного слоя, формирующегося на поверхности образца при анодном электролитно-плазменном нагреве.



**Рисунок 6.39.** Дорожка сухого трения на необработанном титановом образце (I) и на контртеле ШХ15 после трибологических испытаний (II). Путь трения: а) 100 м; б) 300 м; в) 500 м; г) 900 м.



**Рисунок 6.40.** Микроструктура края дорожки трения необработанного образца после пути трения 100 м: 1 – оксидный слой, образованный при трении; 2 – материал образца.

Причиной разрушения этого тонкого поверхностного оксидного слоя является разность твердостей слой и материала основы. Продукты разрушения, попадая в зону фрикционного контакта, выступают в качестве абразивного материала, вызывая формирование характерных глубоких дорожек трения.

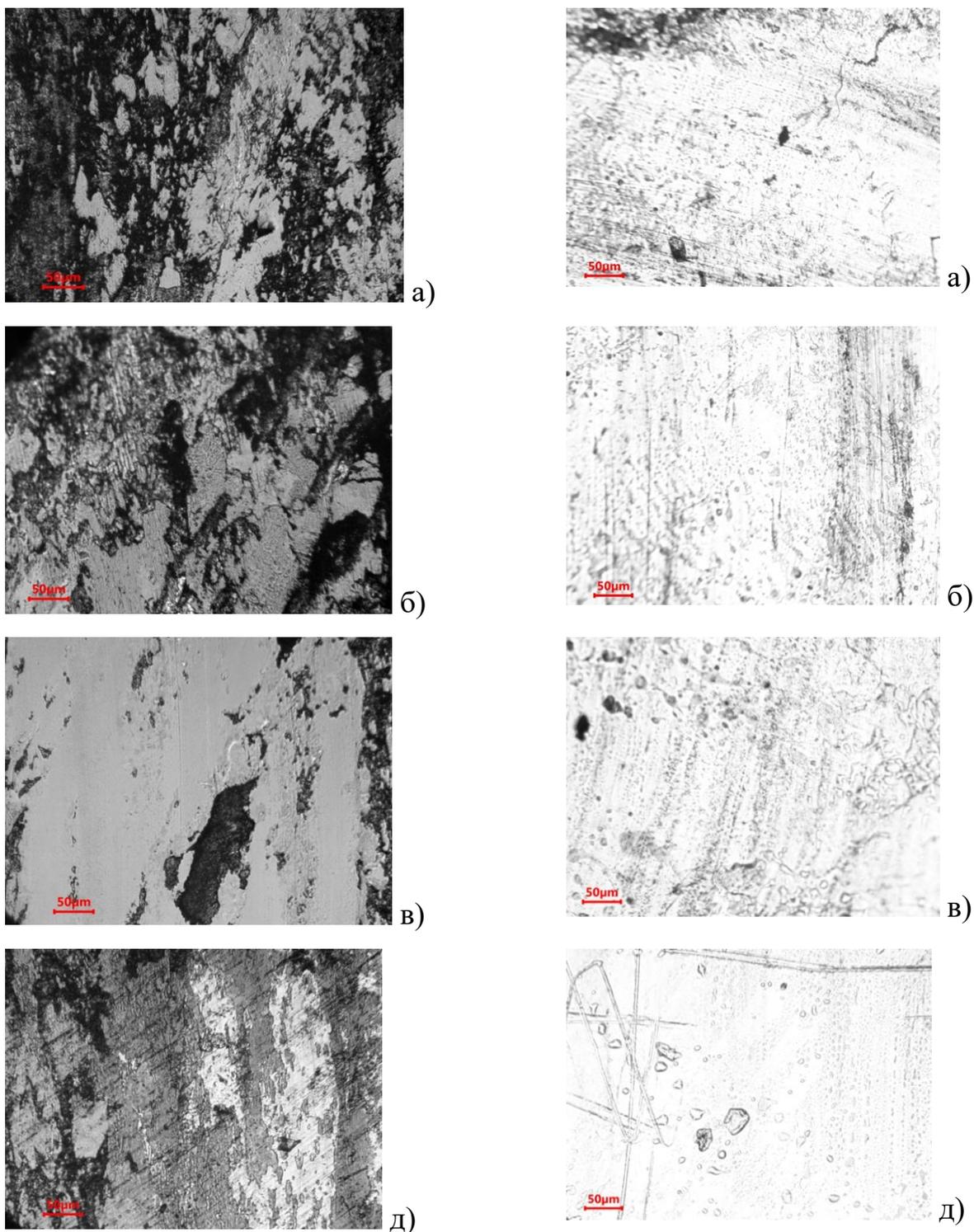
После нитроцементации механизм изнашивания изменяется. На поверхности контртела также формируются параллельные дорожки трения, характерные для адгезионного износа, но они имеют меньшую глубину и не так ярко выражены на поверхности (рис. 6.41). В зоне трибологического контакта всегда наблюдается повышенная по сравнению с окружающей средой температура, ускоряющая образование оксидов.

В рассматриваемом случае на поверхности контртела темные участки наблюдаются в основном внутри наиболее выраженных участков дорожек трения. Большая часть поверхности остается светлой. Формирование итогового фазового состава на поверхности трения определяется двумя конкурирующими процессами. Первый из них – окисление за счет

повышенной температуры. Второй – удаление поверхностного слоя, связанное с механизмом износа. Несмотря на рост коэффициента трения после обработки можно предполагать, что температура в зоне контакта уменьшается, что снижает интенсивность процессов образования оксидов. Рост интенсивности массового износа также свидетельствует о недостаточной скорости роста оксидов. В противном случае интенсивность износа снижалась за счет удаления оксидного слоя.

После электролитно-плазменной нитроцементации характер взаимодействия трущихся поверхностей меняется на механический, при котором микровыступы сохраняют остаточные деформации. В ходе трения на микроконтактах возникает малоцикловая фрикционная усталость, которая и приводит к разрушению поверхностного слоя.

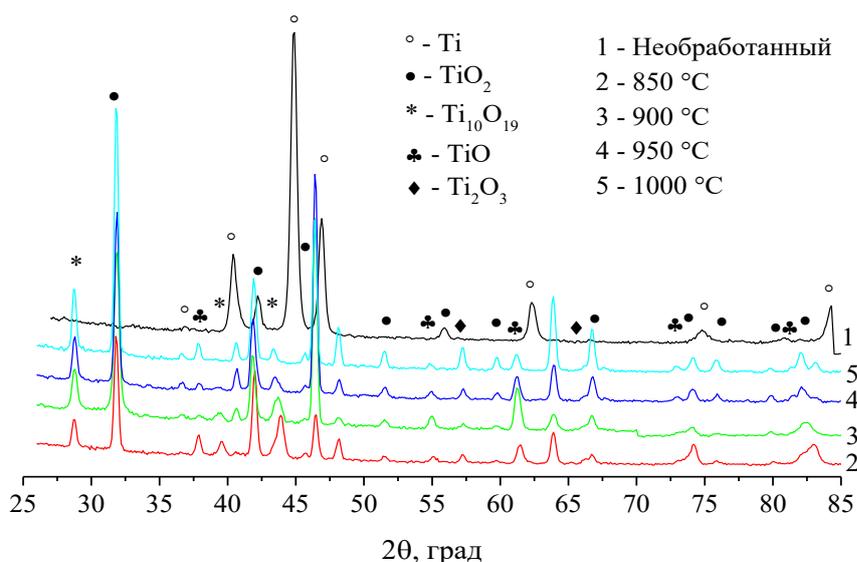
На начальных участках пути происходит удаление поверхностного оксидного слоя, о чем свидетельствует увеличение более светлых участков на поверхности, максимум которых наблюдается на дистанции трения около 500 метров скольжения. Далее уже на этих оксидах начинают формироваться новые оксидные пленки, о чем свидетельствует потемнение части участков дорожки трения (рис. 6.41.д). В ряде мест оксидный слой полностью истирается, обнажая участки модифицированного слоя. Удаление оксидного слоя происходит не за счет его выкрашивания, ввиду отсутствия глубоких дорожек трения как у необработанного образца. Изменение механизма изнашивания оксидного слоя связано с тем, что модифицированный слой на поверхности имеет близкие значения микротвердости по сравнению с необработанным образцом. Кроме того, распределение микротвердости позволяет говорить об отрицательном градиенте напряжений в поверхностном слое, что так же положительно влияет на прирабатываемость пары трения после электролитно-плазменной обработки.



**Рисунок 6.41.** Дорожка трения на титановом образце после анодного электролитно-плазменного насыщения азотом углеродом (I) и на контртеле ШХ15 после трибологических испытаний (II). Путь трения: а) 100 м; б) 300 м; в) 500 м; г) 900 м. Трение сухое.

## 6.8. Влияние условий электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом технически чистого титана

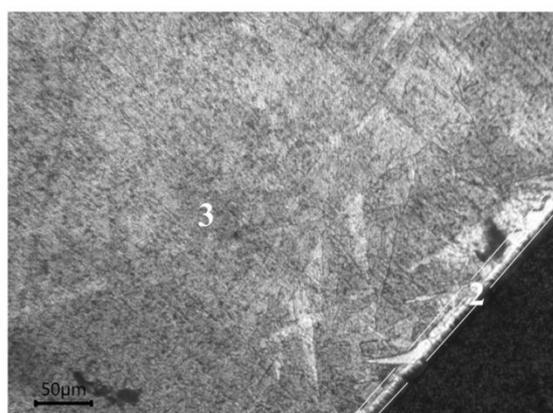
Рассмотрим влияние одновременного насыщения азотом и углеродом технически чистого титана ВТ1-0. Фазовый состав поверхностного слоя образцов получен с использованием рентгеноструктурного анализа (рис. 6.42). Вне зависимости от вида используемого электролита при электролитно-плазменной обработке на поверхности образуется оксидный слой. Как и в случае насыщения сплава ВТ6 этот слой состоит не только из рутила, но из других нестехиометрических оксидов титана, что позволяет говорить о более сильном окислении поверхности в ходе обработки в присутствии нитрат-ионов.



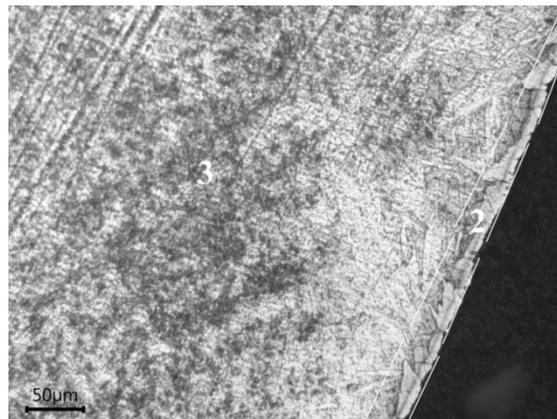
**Рисунок 6.42.** Рентгенограммы образцов ВТ1-0, полученных при разных температурах анодного насыщения углеродом и азотом.

Измерение микротвердости оксидного слоя на поперечном шлифе дает значение  $1050 \pm 25$  HV25, которое совпадает со значением микротвердости оксидного слоя образцов сплава ВТ6 после аналогичной обработки. На

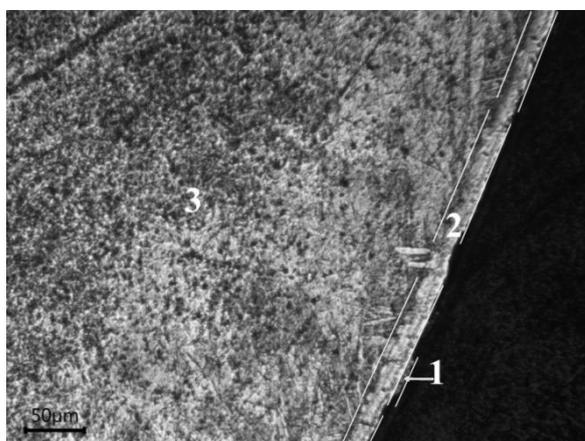
поперечном шлифе отчетливо можно выделить следующие слои: оксидный слой (1), зона диффузионного насыщения (2) и материал основы (3) (рис. 6.43.). Несмотря на то, что линия основного пика  $\alpha$ -титана на дифрактограммах образцов после анодной электролитно-плазменной обработки не наблюдается, толщина оксидного слоя по данным оптической микроскопии не превышает 10 мкм для всех температур обработки.



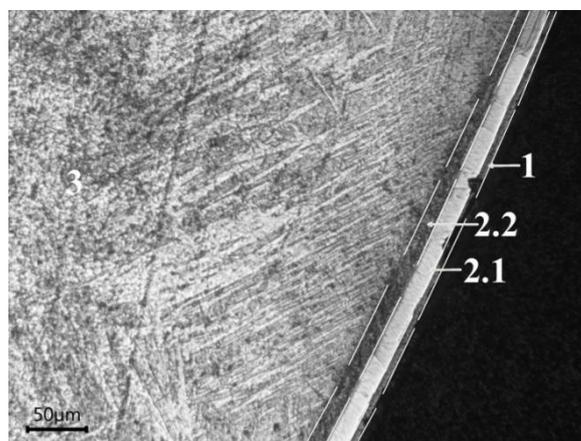
а)



б)



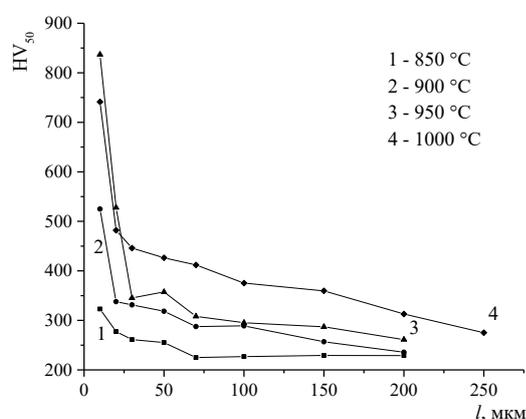
в)



г)

**Рисунок 6.43.** Микроструктура технически чистого титанового сплава ВТ1-0 после анодной электро-плазменной нитроцементации при различных температурах: а) 850 °С; б) 900 °С; в) 950 °С; г) 1000 °С. Обозначения на рисунке: 1) оксидный слой; 2) диффузионный слой; 3) материал основы.

Наиболее вероятно, что светлая полоса (2), находящаяся между оксидным слоем и материалом основы, представляет собой твердый раствор азота и углерода в  $\alpha$ -титане. В работе Минкевича указано, что твердость нитрида титана лежит в диапазоне от 840 до 1280 HV [231]. В рассматриваемом случае значения микротвердости на краю образцов, насыщаемых при температурах от 850, 900 и 1000 °С, ниже указанного диапазона. И только при температуре насыщения в 950 °С микротвердость края образца достигает величины  $850 \pm 20$  HV<sub>50</sub>, что соответствует нижней границы диапазона твердости нитрида титана.



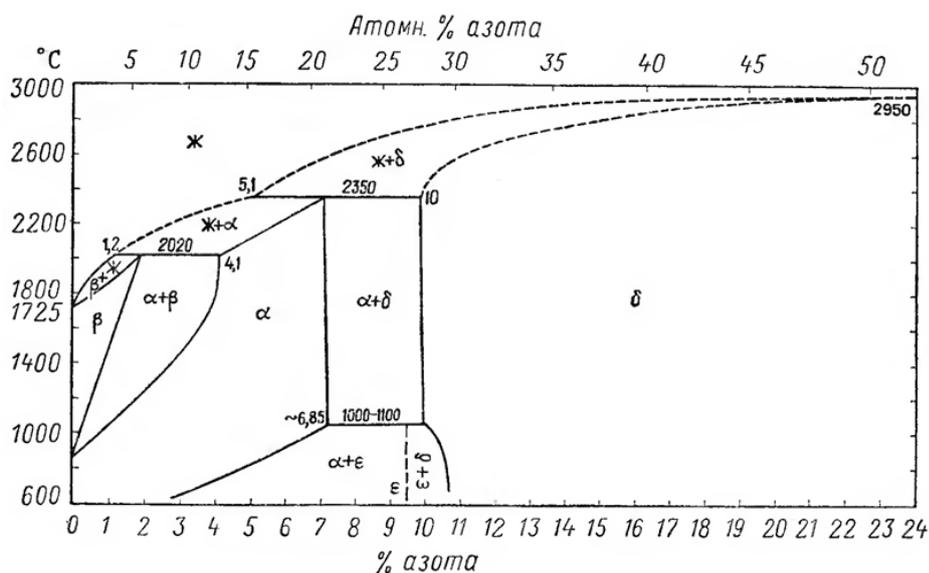
**Рисунок 6.44.** Зависимость микротвердости образцов ВТ1-0 после АЭПН от температуры нитроцементации. Время насыщения 5 мин, охлаждение в электролит.

Полученные значения краевых величин микротвердости диффузионной зоны титановых образцов после в диапазоне от 850 до 950 °С насыщения можно аппроксимировать уравнением:

$$HV_{50} = 132 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{T}{80}\right), \quad (6.5)$$

где  $HV_{50}$  – величина микротвердости,  $T$  – температура насыщения в °С. Коэффициент корреляции полученного уравнения 0,99.

Еще одной особенностью микроструктуры является наличие подслоя между диффузионным слоем (2) и материалом основы (3) у образца, обработанного при температуре 1000 °С. Наиболее вероятно, что этот подслоя, согласно диаграмме состояния титан-азота, представляет собой смесь фаз  $\alpha+\varepsilon$  и  $\varepsilon+\delta$  (рис. 6.45). Здесь  $\varepsilon$ -фаза образуется при температуре 1000–1100 °С в результате перитектоидного превращения  $\alpha+\delta \rightarrow \alpha+\varepsilon$  и представляет собой смесь нитридов титана  $TiN_3$  или  $TiN_4$  [236]. Эта реакция обедняет поверхностный слой азотом, вызывая снижение микротвердости.

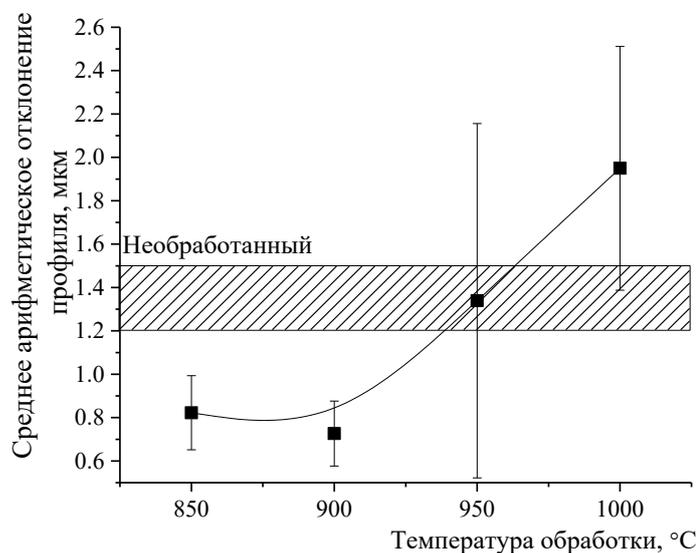


**Рисунок 6.45.** Диаграмма состояния титан-азот. Взято из работы [ ].

Сравнение уравнений аппроксимации (6.4) и (6.5) показывает, что предэкспоненциальные множители и числовой коэффициент при температуре совпадают. Это косвенно говорит о том, что повышение микротвердости определяется одними и теми же процессами адсорбции и диффузии, вызывающие схожие фазовые превращения в поверхностном слое образцов.

В ходе электролитно-плазменного насыщения за счет реакций на поверхности образца изменяется профиль поверхности и, как следствие, его шероховатость (рис. 6.46). В отличие от ранее полученных данных, когда

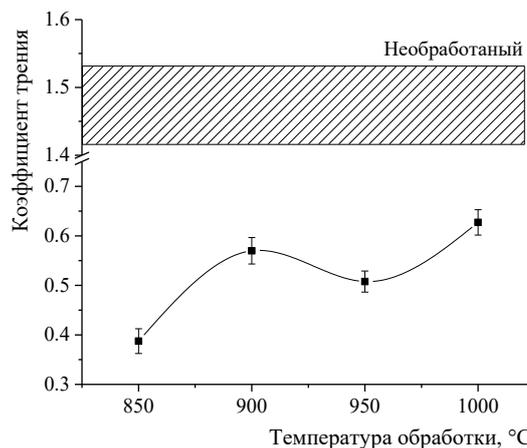
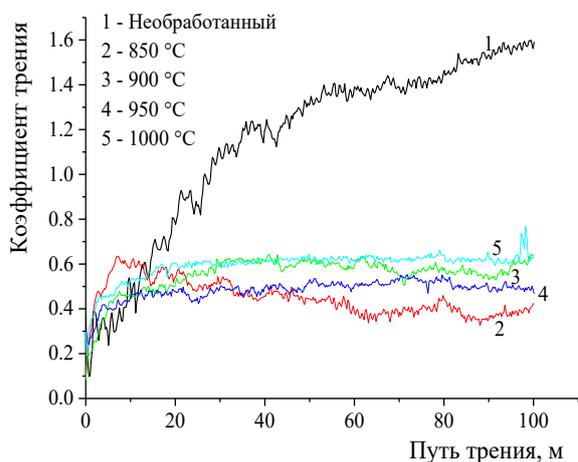
шероховатость образцов при росте напряжения нагрева, снижается, в данном случае наблюдается противоположная зависимость. Рост напряжения нагрева, приводящий к увеличению температуры образца, повышает значения средней шероховатости поверхности от  $0,8 \pm 0,17$  мкм при температуре насыщения  $850$  °С до  $2,0 \pm 0,35$  мкм при  $1000$  °С. При этом так же наблюдается рост величины отклонения от среднего значения. Наиболее вероятно, что скорость окисления поверхности сплава ВТ1-0 выше, чем у сплава ВТ6. Увеличение температуры от  $850$  до  $900$  °С незначительно снижает шероховатость поверхности. Дальнейшее увеличение температуры нагрева приводит к образованию более толстого и пористого оксидного слоя. Из-за значительной разности в твердости между диффузионным и оксидным слоями в переходной зоне между ними возникают значительные напряжения. При быстром охлаждении происходит разрушение и отслаивание оксидного слоя, что увеличивает как среднее значение шероховатости, так и разброс в значениях.



**Рисунок 6.46.** Изменение средней шероховатости поверхности титановых образцов ВТ1-0 от температуры электролитно-плазменной нитроцементации. Время насыщения 5 мин, охлаждение в электролит.

Трибологические испытания проводились в тех же условиях, что и у образцов из сплава ВТ6 после двухкомпонентного насыщения. Стабилизация коэффициента трения необработанного образца на пути 100 м не достигается (рис. 6.47). Для всех образцов сплава ВТ1-0 после электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом коэффициент трения стабилизируется после прохождения дистанции трения не более чем 20 метров. При этом наблюдаются значения коэффициента трения, превышающие единицу. Это означает, что при трении сырого образца по стали ХШ15 происходит «схватывание» в зоне трибологического контакта, связанное с межмолекулярным взаимодействием. Рост температуры насыщения приводит к немонотонному увеличению установившегося коэффициента трения (рис.6.48).

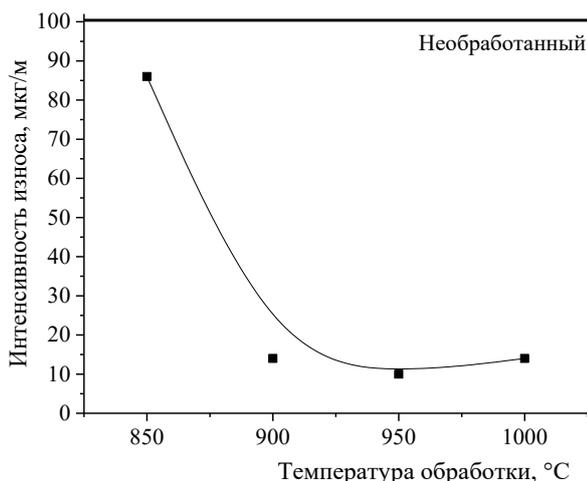
На рисунке 6.49 приведены данные интенсивности массового износа образцов после анодной электролитно-плазменной обработки. Наиболее вероятно, что снижение износа связано с ростом микротвердости края диффузионной зоны.



**Рисунок 6.47.** Зависимость коэффициента трения образцов из титанового сплава ВТ1-0 до и после АЭПН от пути трения.

**Рисунок 6.48.** Влияние температуры обработки на установившийся коэффициент трения образцов из титанового

## сплава ВТ1-0.



**Рисунок 6.49.** Влияние температуры насыщения на интенсивность износа образцов из титанового сплава ВТ1-0 после электролитно-плазменного насыщения.

### Выводы по главе 6

1. Выявлены особенности формирования оксидного слоя при анодной электролитно-плазменной обработке титановых сплавов в водных растворах. По данным рентгеноструктурного анализа на поверхности сплавов ВТ1-0, ВТ2-0 и ВТ6 формируется монофазный слой оксида титана (IV) – рутил при использовании электролитов, содержащих хлорид аммония, глицерин, ацетон, сахарозу или этиленгликоль. Показано, что на процесс окисления поверхности влияет как углеродсодержащий компонент, так и легирующие добавки титанового сплава. Максимальная толщина оксидного слоя  $13,5\pm 0,5$  мкм обнаружена после обработки сплава ВТ1-0 в растворе с добавлением глицерина, а минимальная  $4,5\pm 0,5$  мкм – после обработки в растворе с добавлением этиленгликоля. В то же время толщина оксида не зависит от используемого компонента при обработке сплава ВТ6.

2. Установлено, что модифицированный слой состоит из оксидного слоя, диффузионного и материала основы для изученных сплавов.

Максимальная микротвердость диффузионного слоя у сплава ВТ6 достигает 730 НV, а у сплава ВТ1-0 – 850 НV. Повышение температуры насыщения приводит к росту микротвердости титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 при их насыщении в растворе с добавлением нитрата аммония и глицерина. Упрочнение поверхностного слоя определяется образованием твердого раствора кислорода и углерода в титане. Концентрация углерода снижается с увеличением концентрации кислорода, что подтверждает гипотезу торможения диффузии элементов оксидным слоем, сформулированную для случая насыщения сталей.

3. Выявлены закономерности массового износа и изменения коэффициента трения от пути скольжения для разных режимов обработки титановых сплавов после их цементации. Массовый износ сплава ВТ2-0 насыщения для всех случаев снижается на 3 порядка по сравнению с необработанным образцом в условиях трения со смазкой. Коэффициент трения уменьшается от 0,5 до 0,16. Минимальный массовый износ и коэффициент трения наблюдаются после насыщения в диапазоне температур 750–800 °С. В случае обработки сплава ВТ1-0 наблюдается зависимость коэффициента трения и массового износа от используемого компонента донора углерода.

4. Методом обратного ядерного рассеяния установлено распределение азота и кислорода по толщине диффузионного слоя после анодного азотирования сплава ВТ1-0. Максимальная доля азота на поверхности образца после азотирования в растворе с добавлением 5 % аммиака достигает 10 ат. %.

5. На примере трения нитроцементованного сплава ВТ6 с контртелом из закаленной стали изучено влияние условий скольжения на коэффициент трения и массовый износ. Показано, что анодное насыщение сплава ВТ6 азотом и углеродом приводит к снижению коэффициента трения в 2 раза на всем пути трения по сравнению с необработанным образцом.

Дифференциальная интенсивность износа у обработанного образца уменьшается от 20 до 3 мкг/м при увеличении пути трения от 100 до 900 м. Интенсивность износа контртела при трении обработанного образца возрастает до значений необработанного сплава 6 мкг/м только после 700 метров скольжения. С помощью критерия Крагельского установлено, что анодная нитроцементация изменяет характер трения титанового образца по стали от микрорезания у необработанного сплава на пластическое оттеснение поверхностного слоя после обработки. Удаление оксидного слоя приводит к снижению средней интенсивности износа титанового сплава до 3 мкг/м.

## Глава 7. Теплофизические особенности электролитно-плазменного нагрева и его технологические применения.

### 7.1. Расчет толщины ПГО на основе модели пленочного кипения

Для осуществления химико-термической обработки одним из самых важных параметров является температура процесса. Поэтому практически важной задачей является возможность построения распределения температуры в обрабатываемой детали.

Как уже было сказано ранее, стационарный режим анодного электролитно-плазменного нагрева с точки зрения теплофизики представляет собой пленочное кипение. Однако, в этом случае источником тепла является сама ПГО. На толщину ПГО влияют такие внешние факторы, как скорость продольного обтекания ПГО электролитом, температуры раствора, размеры обрабатываемой детали. В свою очередь, распределение тепловых потоков в ПГО будет определять температурное поле обрабатываемой детали.

Самая простая модель, позволяющая найти влияние некоторых режимных параметров на профиль ПГО и температуру детали, основана на модификации расчета опубликованного, например, в [45]. На рисунке 7.1 показаны основные элементы рассматриваемой системы.

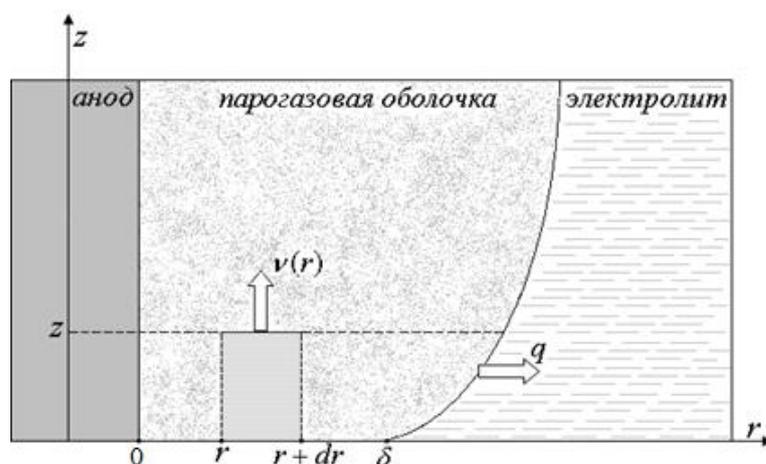


Рисунок 7.1. Схема к расчету толщины ПГО

Перечислим основные допущения, положенные в основу модели:

1. Так как согласно оценкам толщина ПГО на 2 порядка меньше размеров обрабатываемых деталей, то цилиндрическую систему координат заменим на декартовую, а начало оси  $r$  поместим на поверхность образца.

2. Зависимость плотности тока в системе от напряжения описывается законом Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \quad (7.1)$$

где  $j$  – плотность тока в системе,  $E$  – напряженность электрического поля в ПГО,  $\sigma$  – удельное сопротивление ПГО. Напряженность поля в ПГО будем считать постоянной, поэтому она будет связан с напряжением элементарным выражением

$$E = \frac{U}{\delta}, \quad (7.2)$$

где  $\delta$  – толщина ПГО. Здесь следует отметить, что удельное сопротивление ПГО в общем случае должно зависеть от режимных параметров, таких как напряжение, скорость расхода, электропроводность раствора, чтобы обеспечить совпадение экспериментально наблюдаемой и теоретической вольт-амперных характеристик.

3. В стационарном состоянии пренебрегают распределением температуры по диаметру образца согласно [61], потому на поверхности детали достигается максимальная температура. Тогда тепловой поток из оболочки в образец равен нулю:

$$\frac{dT}{dr}(0) = 0 \quad (7.3)$$

4. Скорость пара на границе с раствором равна средней скорости движения электролита.

5. Оценки скорости движения среды в ПГО и её размеры позволяют считать движение ламинарным и использовать уравнение Навье-Стокса в следующем виде

$$\eta_v \frac{d^2 v_v}{dr^2} = g(\rho_v - \rho_w), \quad (7.4)$$

где  $v_v$  – вертикальная проекция скорости пара;  $\eta_v$  – динамическая вязкость пара;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho_v$  – плотность пара;  $\rho_w$  – плотность электролита.

На границе ПГО с образцом скорость движения парогазовой среды равна нулю, поэтому с учетом граничных условий распределение скорости в ПГО будет иметь вид:

$$v_v(r) = \frac{v_w}{\delta} r + \frac{g(\rho_v - \rho_w)}{2\eta_v} r^2, \quad (7.5)$$

где  $v_w$  – скорость проточного электролита в рабочей камере

Так как ПГО является источником тепла, то в уравнение энергии добавим член, определяющий объемную плотность выделяемой энергии:

$$\lambda_v \frac{d^2 T}{dr^2} + \omega = 0, \quad (7.5)$$

где  $T$  – температура пара;  $\lambda_v$  – теплопроводность парогазовой смеси. Первое граничное условие определяется выражением (7.3), а второе тем, что температура на границе раздела фаз ПГО – электролит равна температуре насыщения раствора:

$$T(\delta) = T_s. \quad (7.6)$$

Решение (7.5) с учетом граничных условий (7.3) и (7.6) имеет вид

$$T(r) = T_s + \frac{\omega}{2\lambda_v} (\delta^2 - r^2). \quad (7.7)$$

Полученные уравнения распределения температуры и скорости потока парогазовой смеси в оболочке используются в уравнении баланса тепла в системе. На участке ПГО, расположенном на высоте от 0 до  $z$  за время  $dt$  выделяется количество теплоты, определяемое выражением:

$$dQ_0 = 2\pi R_A q z dt. \quad (7.8)$$

где  $q=\omega\delta$  – плотность теплового потока;  $R_A$  – радиус образца. Часть от этой величины расходуется на нагрев прилегающего к ПГО слоя электролита, объем которого равен:

$$dV = \pi(R_K^2 - R_A^2)v_w dt \approx \pi R_K^2 v_w dt, \quad (7.9)$$

где  $R_K$  – радиус катода цилиндрической рабочей камеры. Для нагрева рабочего раствора на температуру  $\Delta T$  необходимо отдать энергию

$$dQ_1 = c_w \rho_w \Delta T dV, \quad (7.10)$$

где  $c_w$  и  $\rho_w$  – удельная теплоемкость и плотность электролита. Еще один тепловой поток определяет количество испаряемого с поверхности ПГО раствора:

$$dQ_2 = 2\pi R_A \psi \rho_v \delta \bar{v}, \quad (7.11)$$

где  $\rho_v$  – плотность пара в оболочке, а  $\psi$  – удельная теплота парообразования,  $\bar{v}$  – средняя скорость движения смеси газов в ПГО..

Оставшееся количество теплоты идет на разогрев испаренного электролита до стационарной температуры ПГО

$$dQ_3 = 2\pi R_A c_v \rho_v (\bar{T} - T_s) \bar{v} dt. \quad (7.12)$$

где  $\bar{T}$  – усредненная по  $x$  температура пара;  $c_v$  – теплоемкость парогазовой смеси.

Усреднение распределения температуры по толщине ПГО дает следующее значение:

$$\bar{T} = T_s + \frac{\omega \delta^2}{3\lambda_v}, \quad (7.13)$$

а усреднение скорости

$$\bar{v} = \frac{v_w}{2} + \frac{g \delta^2 (\rho_w - \rho_v)}{12\eta}. \quad (7.14)$$

Подстановка полученных выражений в уравнение теплового баланса  $dQ_0 = dQ_1 + dQ_2 + dQ_3$  приводит к алгебраическому уравнению относительно величины толщины ПГО:

$$\delta^4 + \frac{6\eta_v v_w}{g(\rho_w - \rho_v)} \delta^2 + \frac{18\lambda_v \eta_v c_w \rho_w \Delta T R_K^2 v_w}{g R_A \rho_v (\rho_w - \rho_v) (c_v \sigma U^2 + 3\lambda_v \psi)} \delta = \frac{36\lambda_v \eta_v \sigma U^2 z}{g \rho_v (\rho_w - \rho_v) (c_v \sigma U^2 + 3\lambda_v \psi)}. \quad (7.15)$$

Полученное уравнение (7.15) допускает ряд частных случаев [237]. Во-первых, возможно рассмотреть случай реализации анодного ЭПО в растворе с объемной температурой равной точке кипения, тогда  $\Delta T = 0$ , а уравнение допускает аналитическое решение

$$\delta = \sqrt{\frac{3\eta_v v_w}{g(\rho_w - \rho_v)}} \left[ \sqrt{1 + \frac{4g\lambda_v (\rho_w - \rho_v) \sigma U^2 z}{\rho_v \eta_v v_w^2 (c_v \sigma U^2 + 3\lambda_v \psi)}} - 1 \right]. \quad (7.16)$$

В этом выражении величина безразмерного комплекса во всем диапазоне значений напряжений, при которых возникает явление анодного ЭПО, на 3–5 порядков больше 1. Эти оценки позволяют пренебречь первым слагаемым под внутренним корнем и получить упрощенное решение, которое совпадает со случаем отсутствия механического взаимодействия на границе ПГО – электролит:

$$\delta = \sqrt[4]{\frac{36\eta_v \lambda_v \sigma U^2 z}{g \rho_v (\rho_w - \rho_v) (c_v \sigma U^2 + 3\lambda_v \psi)}}. \quad (7.18)$$

Схожее выражение было использовано для оценки величины толщины ПГО при катодном варианте ЭПО [238]. Однако, позволяет лишь оценить значения толщины ПГО по порядку величины, так как устойчивая оболочка не может существовать при температуре электролита, превышающей 80 °С. Вторым существенным недостатком полученного выражения является несоответствие теоретической воль-амперной характеристики и экспериментально наблюдаемых закономерностей. Это следует из подстановки полученного выражения (7.18) в (7.1).

Так как численные оценки коэффициентов уравнения (7.15) показывают, что нелинейные члены уравнения на 2 порядка меньше остальных, то исходное уравнение упрощается до линейного с решением:

$$\delta = \frac{2\sigma U^2 R_A z}{c_w \rho_w v_w \Delta T R_K^2}. \quad (7.18)$$

Основным недостатком полученного выражения является нулевая толщина ПГО в нижней ее части, что не имеет физического смысла, так как это означает наличие физического контакта между межфазной границей ПГО и металлическим образцом. Для устранения этого противоречия введем дополнительное слагаемое  $\delta_0$ , по смыслу равное толщине ПГО в нижней ее части. Тогда итоговое решение имеет вид:

$$\delta = \delta_0 + \frac{2\sigma U^2 R_A z}{c_w \rho_w v_w \Delta T R_K^2}. \quad (7.19)$$

Так как в реальных условиях в качестве варьируемого параметра используется расход электролита, а не скорость его течения, то преобразуем последнее выражение с учетом того, что расход раствора связан со средней скоростью течения жидкости в межэлектродном пространстве как

$$Q = S v_w = \pi(R_K^2 - R_A^2) v_w \approx \pi R_K^2 v_w, \text{ откуда } v_w R_K^2 = Q / \pi. \quad (7.20)$$

В таком случае толщина парогазовой оболочки будет равна

$$\delta = \delta_0 + \frac{2\pi R_A \sigma U^2 z}{c_w \rho_w Q \Delta T} = \delta_0 + Az \quad (7.21)$$

Полученное выражение для профиля ПГО позволяет рассчитать вольт-амперную характеристику процесса нагрева. Величина полного тока в системе определяется как

$$I = \int_0^h j(z) dS = \int_0^h \frac{\sigma U}{\delta} 2\pi R_A dz = \frac{c_w \rho_w Q \Delta T}{U} \ln\left(1 + \frac{2\pi R_A h \sigma U^2}{\delta_0 c_w \rho_w Q \Delta T}\right), \quad (7.22)$$

где  $h$  – полная глубина погружения детали. Полученное выражение представляет собой убывающую функцию напряжения, что согласуется с экспериментально наблюдаемыми характеристиками. Так же в выражение (7.22) помимо напряжения входят и другие режимные параметры: расход раствора, геометрические размеры образца, средний перегрев электролита, а

так же табличные характеристики свойств электролита (плотность, удельная теплоемкость). Однако в полученном выражении присутствуют неопределенные величины: удельная электропроводность электролита и толщина ПГО в нижней части образца. Из (7.22) после преобразований получаем выражение

$$\frac{\sigma}{\delta_0} = \frac{c_w \rho_w Q \Delta T}{2\pi R_A h U^2} \left[ \exp\left(\frac{IU}{c_w \rho_w Q \Delta T}\right) - 1 \right] \quad (7.23)$$

Для оценки диапазона значений полученного комплекса используем следующие режимные параметры:  $R_A = 4$  мм,  $h = 90$  мм,  $Q = 2,8$  л/мин,  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ . Удельная теплоемкость раствора  $c_w = 4,22 \cdot 10^3$  Дж/кг·К [73], плотность  $\rho_w = 1,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Тогда в реальном диапазоне изменений напряжения и тока при анодной ЭПО значения отношения (7.23) изменяются в пределах от 70 до 470 Ом<sup>-1</sup> м<sup>-2</sup>. Увеличение расхода электролита приводит к снижению отношения  $\sigma / \delta_0$ . Известно, что рост напряжения приводит к утолщению ПГО, в том числе и в нижней ее части. Наиболее вероятно, что величина  $\sigma$  растет с увеличением напряжения в системе, но скорость роста меньше, чем у толщины ПГО. Отметим, что в рамках рассматриваемой модели удельная электропроводность рассматривалась как постоянная величина, не зависящая от варьируемых параметров. Ее среднее значение можно оценить следующим образом. Температура поверхности образца согласно (7.1), (7.2) и (7.7) будет равна

$$T_A = T_S + \frac{\sigma U^2}{2\lambda_v}, \quad (7.24)$$

откуда среднее значение удельной электропроводности равно:

$$\sigma = \frac{2\lambda_v(T_A - T_S)}{U^2}. \quad (7.25)$$

Следует отметить, что зависимость температуры образца от приложенного к системе напряжения имеет несколько иной вид. Согласно

(7.24) вторая производная температуры по напряжению  $\frac{d^2T}{dU^2} = \frac{\sigma}{\lambda_v} > 0$ , то есть

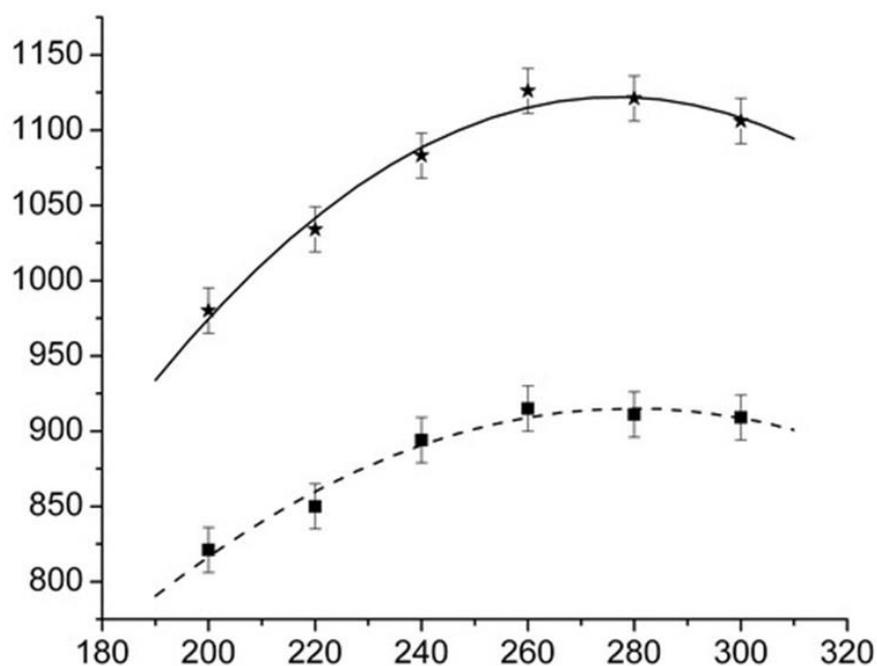
график вогнутый, тогда как реальные зависимости имеют выпуклый характер, то есть  $\frac{d^2T}{dU^2} < 0$  в диапазоне напряжений от 100 до 260 В.

Полученная вольт-температурная характеристика позволяет лишь оценить порядок величины удельной электропроводности ПГО, которое составляет  $(4 \pm 1) 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

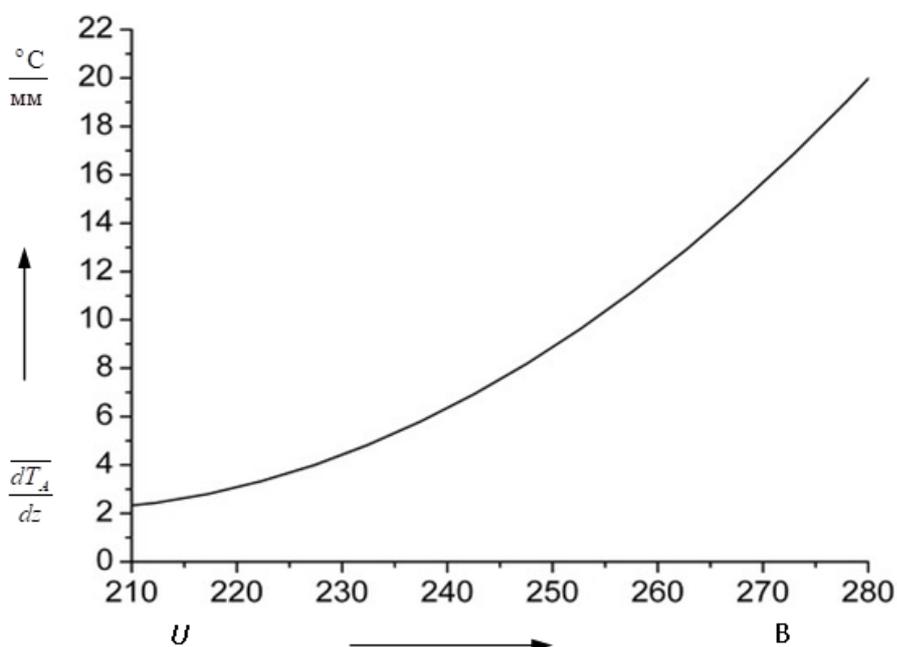
Полученное значение позволяет оценить толщину ПГО в ее нижней части. Так для расхода 2,8 л/мин и напряжения 180 В получается величина  $\delta_0 = 25,1$  мкм.

## **7.2. Моделирование температурного поля длинномерной цилиндрической обрабатываемой детали.**

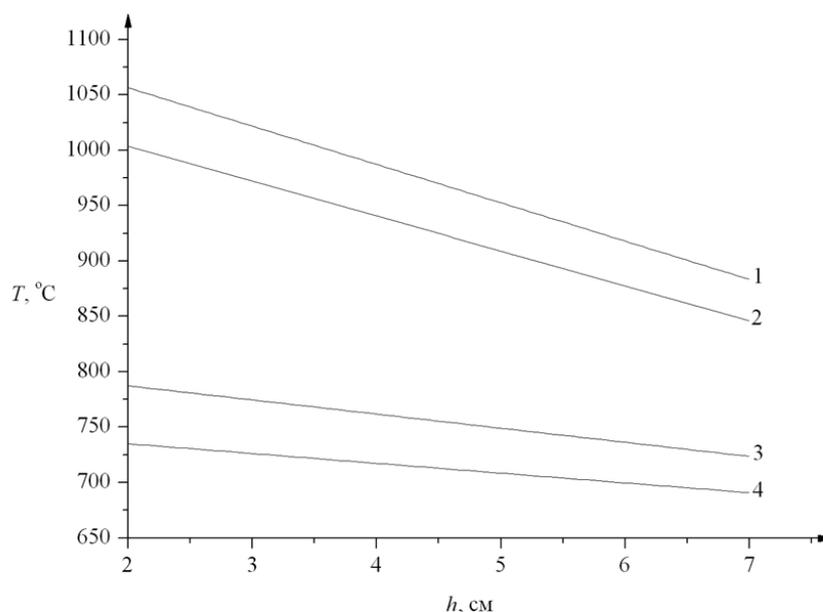
Одной из особенностей анодного ЭПН является неоднородное распределение температуры по высоте обрабатываемой детали. При этом сама деталь, как и в случае нагрева образцов в печи при ХТО, нагревается внешними источниками тепла, почти полностью окружающими ее. По длине детали возникает вертикальный градиент, достигающий в отдельных случаях  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ . На рисунке 7.2 показаны значения температур в нижней и верхней точках образца от приложенного к системе напряжения. Как и в случае нагрева коротких образцов, для которых глубина погружения сравнима с поперечным размером, зависимость имеет нелинейный характер по всей длине образца. Увеличение приложенного напряжения в рабочем диапазоне анодного ЭПН приводит к нелинейному росту величины среднего градиента температуры (рис. 7.3). Следует отметить, что рост градиента температуры не прекращается даже при переходе на начало ниспадающей ветви ВТХ [239].



**Рисунок 7.2.** Зависимость температуры образца в нижней (1) и верхней (2) точках рабочей поверхности от приложенного напряжения. Диаметр рабочей камеры 50 мм, скорость расхода электролита 4 л/мин. Электролит 10 % хлорид аммония.



**Рисунок 7.3.** Зависимость среднего градиента температуры в детали от напряжения. Длина образца 5 см, диаметр 1 см. Электролит 10 % хлорид аммония, скорость расхода электролита 2 л/мин.



**Рисунок 7.4.** Зависимость температуры цилиндрического анода в верхней (3, 4) и нижней (1, 2) точка в зависимости от длины образца при двух приложенных напряжениях: 300 В (1, 3) и 260 В (2, 4). Электролит 10 % хлорид аммония, скорость расхода электролита 2 л/мин.

Увеличение длины нагреваемого цилиндрического образца приводит к более сильному снижению максимальной температуры в нижней части, чем в верхней (рис. 7.4). Такая зависимость температур приводит к линейному снижению вертикального градиента по высоте обрабатываемой детали. Наиболее вероятно, что разность температур по длине образца зависит от толщины ПГО: ее уширение в верхней части приводит к снижению удельной мощности внутренних источников тепла.

Рассмотрим модель, которая на основе экспериментальных данных позволит проанализировать теплообмен в системе деталь – ПГО. Для этого, как и в предыдущем случае, найдем распределение температуры в тонком горизонтальном слое ПГО. В данной модели будем использовать цилиндрические координаты. Тогда уравнение теплопроводности будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT}{dr} \right) + \frac{\omega}{\lambda_v} = 0 \quad (7.26)$$

Определим граничные условия к (7.26) из следующих соображений:

1. Как и в предыдущем случае, учтем, что температура на границе ПГО и электролита равна температуре насыщения (7.6);

2. Тепловой поток из ПГО в анод будем определять по закону Ньютона-Рихмана

$$\lambda_v \frac{dT}{dr} = \alpha_M [T_M - T_A], \quad (7.27)$$

где  $T_A = T(R_A + \delta)$  – температура поверхности детали;  $\alpha_M$  – коэффициент теплоотдачи от парогазовой оболочки в образец;  $T_M$  – максимальное значение температуры на данной высоте в оболочке. В теплофизике уравнение Ньютона-Рихмана применяется для описания теплоотдачи от поверхности нагретого тел. В рассматриваемом случае за теплоотдающую поверхность принимают геометрическое место точек в ПГО, для которых температуры на данной высоте максимальна. Использование такой условной поверхности позволяет задать тепловой поток из ПГО в анод. Таким образом, эта точка делит ПГО на две части. Из одной из них тепловой поток направлен в сторону обрабатываемой детали, а из другой – в сторону границы раздела ПГО с электролитом. При известном распределении температуры в оболочке радиальная координата  $r_M$  этой поверхности будет определяться соотношением:

$$\frac{dT}{dr}(r_M) = 0. \quad (7.28)$$

Общее решение уравнения (7.26) имеет следующий вид:

$$T(r) = -\frac{\omega}{4\lambda_v} r^2 + C_1 \ln(r) + C_2, \quad (7.29)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы интегрирования. Так как диапазон изменений переменной  $r$  принадлежит отрезку  $[R_A, R_A + \delta]$  и с учетом  $\delta \ll R_A$ , можно ввести новую переменную  $x = r - R_A$ . Кроме того, разложим логарифм по

степеням малости  $x/R_A$ , оставляя в разложении только линейный член. Тогда выражение (7.29) приобретает вид:

$$T(x) = -\frac{\omega}{4\lambda_v}(R_A + x)^2 + C_1 \left( \ln(R_A) + \frac{x}{R_A} \right) + C_2 \quad (7.30)$$

Подставим (7.30) в условие (7.28) и получим выражение для координаты максимальной температуры

$$x_m = \frac{2C_1\lambda_v}{R_A\omega} - R_A. \quad (7.31)$$

С помощью полученного выражения найдет значение для первой константы интегрирования, подставив выражение (7.31) в условие Ньютона-Рихмана и после преобразований получим квадратное уравнение относительно искомой переменной:

$$\frac{\lambda\alpha}{R^2\omega}C_1^2 - \left[ \frac{\lambda}{R} - \alpha_M \right] C_1 + \frac{\omega\alpha_MR^2}{4\lambda} + \frac{\omega R}{2} = 0. \quad (7.32)$$

Это уравнение допускает два корня:

$$C_{1,1} = \frac{\omega R_A^2}{2\lambda_v}, \quad (7.33a)$$

$$C_{1,2} = \frac{\omega R_A}{2} \left( \frac{R_A}{\lambda_v} + \frac{2}{\alpha_M} \right), \quad (7.33b)$$

Первый корень при постановке в (7.27) дает нулевое значение теплового потока в анод, что противоречит исходной постановке задачи. Поэтому в дальнейшем рассматриваемая модель с данным решением рассматриваться не будет. Второй корень дает не нулевой поток из ПГО в анод

$$q_A = \lambda \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R_A} = \frac{\lambda_v\omega}{\alpha_M}. \quad (7.34)$$

Вторая константа интегрирования определяется из условия равенства температуры на границе ПГО и электролита температуре кипения раствора:

$$C_2 = T_S - \frac{\omega R_A}{2} \left( \frac{R_A}{\lambda_v} + \frac{2}{\alpha_M} \right) \ln(R_A + \delta) + \frac{\omega(R_A + \delta)^2}{4\lambda_v}. \quad (7.35)$$

С учетом значений констант и, возвращаясь к исходным переменным, распределение температуры в тонком горизонтальном слое ПГО имеет вид:

$$T(r) = -\frac{\omega}{4\lambda_v} \left( r^2 - [R_A + \delta]^2 \right) + \frac{\omega R_A}{2} \left( \frac{R_A}{\lambda_v} + \frac{2}{\alpha_M} \right) \ln \frac{r}{R_A + \delta} + T_S, \quad (7.36)$$

а температура поверхности анода в точке, прилегающей к этому слою:

$$T(R) = \frac{\omega \delta}{4\lambda} (2R + \delta) + \frac{\omega R}{2} \left( \frac{R}{\lambda} + \frac{2}{\alpha} \right) \ln \frac{R}{R + \delta} + T_S. \quad (7.37)$$

Далее рассмотрим уравнение распределения температуры в тонком стержне, на который с боковой стороны действует тепловой поток. Вывод этого уравнения разобран, например в [240]:

$$\frac{d}{dz} \left( \lambda_M(T_A) \frac{dT_A}{dz} \right) = \frac{2}{R_A} q_A. \quad (7.38)$$

Подстановка (7.27) в (7.38) с учетом, что толщина ПГО является функцией вертикальной координаты  $\delta=f(z)$ , позволяет получить нелинейное дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{3\lambda_A}{8\alpha_M} - \frac{\lambda_A}{16\lambda_v} \delta(z) \right) \delta(z) \frac{d^2 \delta(z)}{dz^2} + \\ & + 6 \left( -\frac{\lambda_A}{4\alpha_M} + \frac{\lambda_A}{32\lambda_v} \delta(z) \right) \left( \frac{d\delta(z)}{dz} \right)^2 + \frac{\lambda_v}{4R_A \alpha_M} \delta(z) = 0 \end{aligned} \quad (7.39)$$

Полученное уравнение не разрешается в квадратурах. Но в случае известных теплофизических величин и геометрических параметров задачи, позволяет найти профиль ПГО для обрабатываемой цилиндрической длинномерной детали. Например, если предположить, что тепловой поток из ПГО в образец через нижний торец пренебрежительно мал по сравнению с остальными потоками, то есть

$$\left. \frac{dT_A}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (7.40)$$

Это условие позволяет при подстановке в (7.37) найти толщину ПГО в нижней части анода:

$$\delta_0 = \frac{6\lambda_v}{\alpha_M}, \quad (7.41)$$

которая зависит только от теплофизических характеристик системы.

Однако, рассмотренная модель позволяет с учетом экспериментальных данных не только найти профиль ПГО, но и определить входящие в нее коэффициенты. Для этого распределение температуры по длине обрабатываемой детали аппроксимировалось полиномом 3-ей степени:

$$T_A(z) = \sum_{i=0}^3 a_i z^i, \quad (7.42)$$

где  $a_i$  – эмпирические константы, определяемые методом наименьших квадратов. Подстановка полученной экспериментальной зависимости в (7.38) позволяет найти не только зависимость величины теплового потока из ПГО в анод, но и с учетом (7.34) зависимость коэффициента теплоотдачи от режимных параметров нагрева. Однако, анализ полученных данных показывает, что на некоторой высоте  $z_0$  происходит смена знака теплового потока в анод. Это означает, что выше этой точки тепло отдается анодом в ПГО, а условная поверхности теплоотдачи в этой части совпадает с поверхностью анода.

Для уточнения полученных результатов необходимо модифицировать рассмотренную выше модель следующим образом. В нижней части для высот от 0 до  $z_0$  теплообмен направлен из ПГО в анод, а распределение температуры в тонком слое ПГО имеет вид (7.36). В верхней части анода от  $z_0$  до  $h$  для уравнения (7.29) второе граничное условие заменяется на следующее:

$$\lambda \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R_A} = \alpha' [T_A - T_S] \quad (7.43)$$

где  $\alpha'$  – коэффициент теплоотдачи от анода в ПГО в верхней части анода. Очевидно, что этот коэффициент будет совпадать с  $\alpha_M$  по величине только в точке  $z_0$ . Тогда с учетом нового граничного условия распределение температуры в тонком слое ПГО в ее верхней части имеет вид:

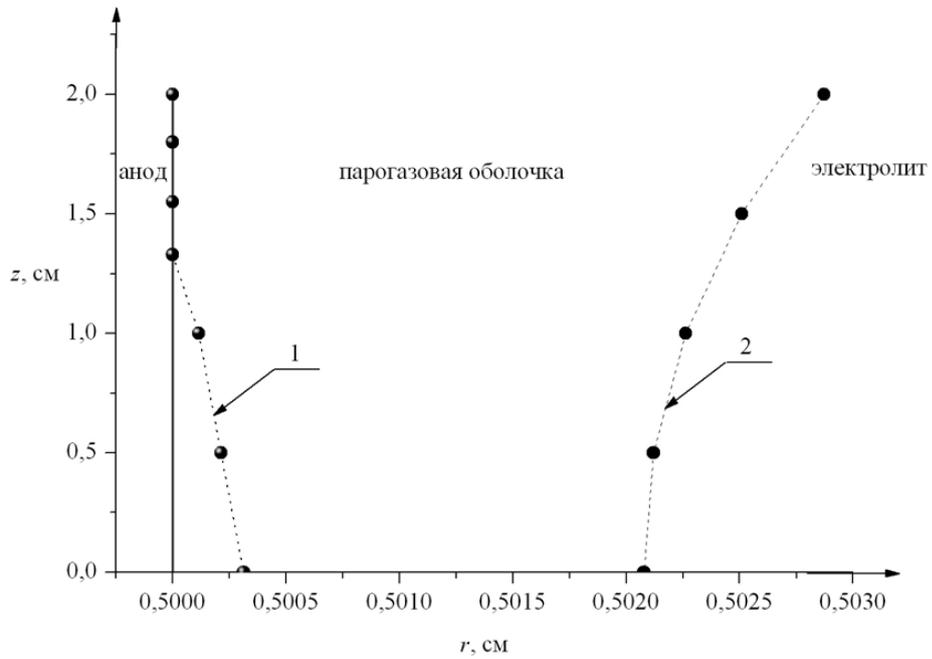
$$T(R) = \frac{\omega}{4\lambda_v} [(R + \delta)^2 - r^2] + T_s + \frac{\frac{\omega\delta}{4}(2R + \delta) + \frac{\omega}{\alpha_M \lambda_v} \frac{(R + \delta)}{2}}{\frac{\lambda_v}{\alpha_M (R + \delta)} - \ln \frac{R}{R + \delta}} \ln \frac{r}{R + \delta}. \quad (7.44)$$

Уравнение распределение температуры по вертикальной координате в верхней части анода принимает следующий вид:

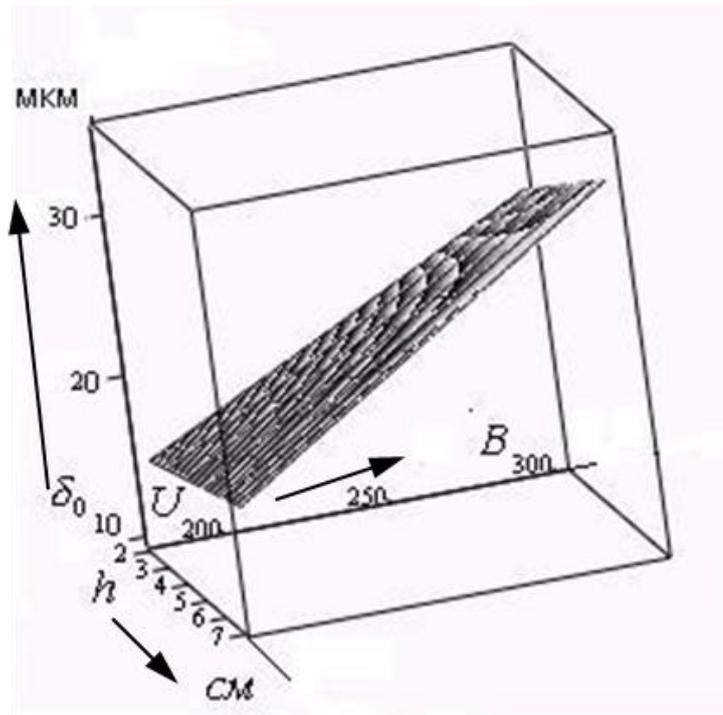
$$\lambda_v \frac{d^2 T_A}{dz^2} - \frac{2\alpha'}{R} [T_A - T_s] = 0. \quad (7.45)$$

Подстановка экспериментальных данных в уточненную модель позволяет получить как общую схему теплообмена в ПГО, так и профиль самой ПГО (рис.7.5). Толщина ПГО в нижней части анода совпадает по порядку величины с ранее полученными данными [47]. Кроме того, как и в более ранних моделях оболочка расширяется кверху, но не линейно, как в модели из предыдущего параграфа. Так же из полученных данных следует, что в нижней части условная теплоотдающая поверхность отстоит от поверхности анода не более чем на 5 мкм.

Толщина ПГО в нижней части образца практически линейно растет как с увеличением длины погружаемой части анода, так и с ростом напряжения (рис.7.6). Отметим, что рост напряжения приводит к большему росту толщины, чем увеличение глубины погружения. Последнее наиболее вероятно связано с ростом гидростатического давления, оказываемого на оболочку со стороны раствора в электролизере. Максимальная толщина ПГО всего в 3 раза превышает минимальное значение.



**Рисунок 7.5.** Поверхность максимальной температуры (1) и профиль ПГО для анода высотой 2 см при напряжении 240 В.



**Рисунок 7.6.** Зависимость толщины парогазовой оболочки у основания образца от длины и приложенного напряжения

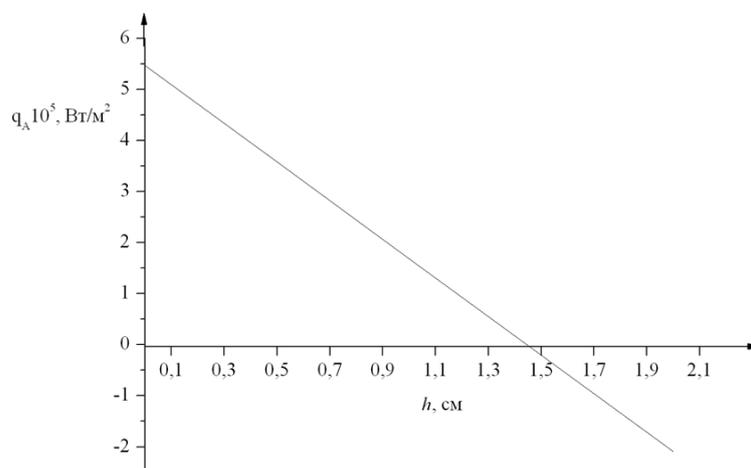
На рисунке 7.7 показана зависимость величины теплового потока из оболочки в анод. Как было сказано ранее, существует вертикальная координата, на которой наблюдается смена знака теплового потока в рассматриваемой системе. Увеличение длины погруженной части анода приводит к смещению точки смены знака теплового потока к середине длины обрабатываемой детали. Полученные данные позволяют найти долю тепла, поступающего в анод. С учетом вольт-амперной характеристики, общее средняя доля тепла, поступающего в анод, определяется по формуле:

$$\eta = \frac{\int_0^h q_A(z) dz}{IU} \quad (7.46)$$

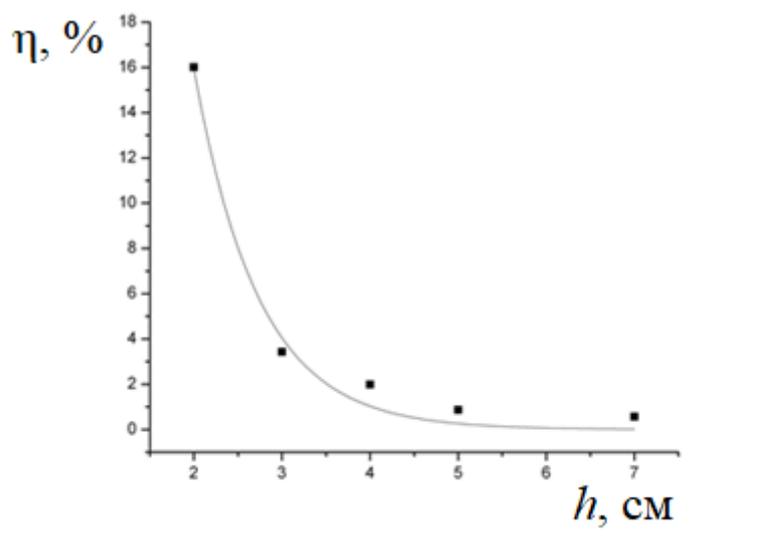
Согласно полученным данным максимальная доля тепла в анод, равная 18 %, наблюдается у образца, длина которого равна 20 мм. Дальнейшее увеличение длины нагреваемого образца от 30 мм до 70 мм приводит к монотонному снижению доли от 5 до 1 %. Для более длинных образцов расширение ПГО в верхней части более сильное из-за большего объемного перегрева электролита в верхней части электролизера. Рост толщины ПГО приводит к снижению выделяемой в верхней ее части тепла. Подвод тепла в верхнюю часть ПГО возможен двумя путями. Один из них – подъем нагретой парогазовой смеси из более нижних слоев. Второй – за счет отвода тепла из анода в ПГО. Так как теплопроводность материала анода высокая, то тепловой поток через горизонтальное сечение аноды больше, чем поток тепла, связанный с подъемом парогазовой смеси. Таким образом, наличие теплового потока из анода в ПГО в ее верхней части связано с перераспределением тепла в системе для поддержания стационарного нагрева в системе. Поэтому увеличение длины погруженной части анода в электролит приводит к снижению доли общего теплового потока в анод.

Для более коротких анодов высокие значения доли потока в анод связаны с иным механизмом перераспределения тепла в системе. Так как

электролитно-плазменный нагрев образцов наиболее часто осуществляется в стационарном режиме, то высокие значения общего тепла, поступающего из ПГО в короткие образцы, связаны с его отведением в атмосферу через систему крепления детали.



**Рисунок 7.7.** Зависимость величины теплового потока в системе анод – ПГО от вертикальной координаты для образца длиной 20 мм. Напряжение нагрева 280 В. Раствор 10 % хлорид аммония. Скорость расхода электролита 2 л/мин.



**Рисунок 7.8.** Зависимость доли тепла, поступающего в деталь, от длины образца. Скорость расхода электролита 2 л/мин, диаметр рабочей камеры 100 мм.

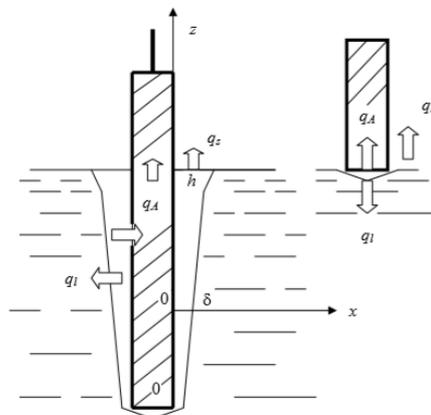
### 7.3. Особенности теплообмена при анодной электролитно-плазменной обработке цилиндрических деталей

Предложенная в предыдущем параграфе модель позволяет описать закономерности теплообмена в системе ПГО-анод. Но существенным ее недостатком является искусственное введение в ПГО теплоотдающей поверхности, под которой понимается лишь поверхность максимальных температур для возможности введения в расчет уравнение Ньютона-Рихмана. Используемая величина  $\alpha_M$  коэффициента теплоотдачи от парогазовой оболочки в образец в точке изменения направления теплового потока становится неопределенной согласно (7.27). Более строгое и формальное описание теплообмена в рассматриваемом случае требует отказа от описания теплового потока по уравнению (7.27) и привлечения других экспериментальных данных.

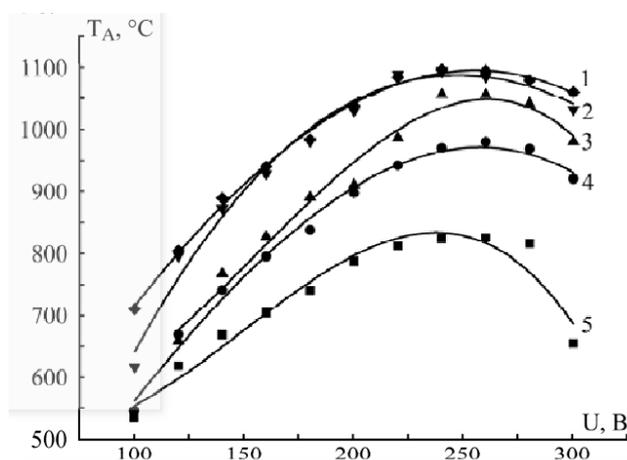
Для этого расширим описываемую систему, включив в нее как отдельный элемент выступающую часть анода и окружающую ее атмосферу, и будем рассматривать более детально процессы теплообмена в системе электролит – ПГО – анод – атмосфера (рис.7.9). На рисунке указаны все существующие тепловые потоки в системе. Но здесь не будем учитывать тепловой поток из ПГО в атмосферу  $q_z$  [241].

Согласно экспериментальным данным, полученным при измерении температуры в нижней части анода, увеличение глубины погружения приводит к росту температуры в указанной точке на всем диапазоне измерений (рис.7.10). Минимальные значения температур на всем интервале напряжений наблюдаются у образца с торцевым вариантом нагрева. Наиболее вероятно, что это связано с особенностями профиля ПГО и связанного с ней эвакуацией пара в атмосферу. По мере роста глубины погружения рост температуры при постоянном напряжении нагрева снижается. А у образцов с глубиной погруженной части 15 и 20 мм почти совпадает. Эти данные не противоречат ранее полученным, так как предыдущий эксперимент отличался от рассматриваемого. Во-первых, длина образцов была от 20 мм и более, во вторых, длина выступающей части

определялась только системой крепления, тогда как в рассматриваемом случае над поверхностью электролита возвышалась заданная рамками эксперимента часть образца. Рост температуры при погружении образца свидетельствует о росте величины теплового потока из ПГО в деталь.



**Рисунок 7.9.** Модель процессов теплообмена в прианодной области. Обозначения:  $q_A$  – плотность теплового потока из оболочки в анод;  $q_l$  – плотность теплового потока из оболочки в электролит;  $q_z$  – плотность теплового потока из оболочки в атмосферу. Слева – погружение образца на глубину  $h$ , справа – торцевой нагрев.

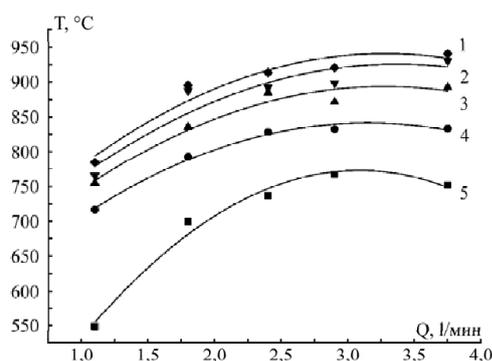


**Рисунок 7.10.** Зависимость температуры в нижней части цилиндрического образца от приложенного к системе напряжения. Длина погруженной в электролит части анода: 1 – 20, 2 – 15, 3 – 10, 4 – 5 и 5 – 0 мм. Используемый электролит – водный раствор 10 % (масс.) хлорида аммония. Скорость расхода раствора 3 л/мин.

Другим параметром, оказывающим влияние на температуру образца, является расход электролита (рис. 7.11). Во всех случаях его увеличение приводит к монотонному росту значений температуры в нижней точке образца. Однако, увеличение расхода свыше 3,5 л/мин не приводит к дальнейшему повышению температуры анода, что может быть связано со стабилизацией пограничного теплового слоя и, как следствие, стабилизацией теплового потока из оболочки в раствор. Участок роста температуры в литературе связывают с уменьшением толщины ПГО [56]. Ранее была опубликована зависимость теплового потока в электролит от параметров нагрева [29]:

$$q_w = q_0 + (\beta + v_w \gamma) U, \quad (7.47)$$

где  $q_0 = 0,9 \text{ МВт/м}^2$ ;  $\beta = 3 \text{ кА/м}^2$ ;  $\gamma = 1,26 \cdot 10^5 \text{ Кл/м}^3$ ;  $v_w$  – скорость течения раствора;  $U$  – напряжение нагрева. Очевидно, что данная формула применима не только для определенного диапазона напряжений, но и средних скоростей потока электролита в электролизере. Согласно (7.46) рост скорости расхода приводит к увеличению теплового потока из оболочки в раствор, что приводит к уменьшению толщины ПГО и росту выделяемой в ней мощности.



**Рисунок 7.11.** Зависимость температуры нижней части образца от расхода электролита при постоянном напряжении 180 В. Длина погруженной в электролит части анода: 1 – 20, 2 – 15, 3 – 10, 4 – 5 и 5 – 0 мм. Используемый электролит – водный раствор 10 % (масс.) хлорида аммония.

Рассмотрим вопрос о распределении плотности тока по вертикальной координате. При постоянном расходе электролита в системе все вольт-амперные характеристики убывающие, что соответствует литературным данным [29] (рис. 7.12). Из полученных данных можно построить зависимость средней плотности тока от длины погруженной части образца (рис.7.13). На этом рисунке экспериментальные данные представлены точками. Увеличение глубины погружения приводит к линейному снижению средней плотности тока в системе. Увеличению напряжения нагрева приводит к увеличению угла наклона зависимости, а при напряжении 300 В зависимость имеет минимальный угол наклона, близкий к 180 °. Тепловой поток из оболочки в анод в первом приближении можно считать линейной функцией от длины вертикальной координаты погруженной части образца. Если учесть, что плотность внутренних источников тепла в ПГО пропорциональна плотности тока в системе, то можно предположить, что распределение плотности тока по вертикальной координате должно также иметь линейный характер и описываться формулой:

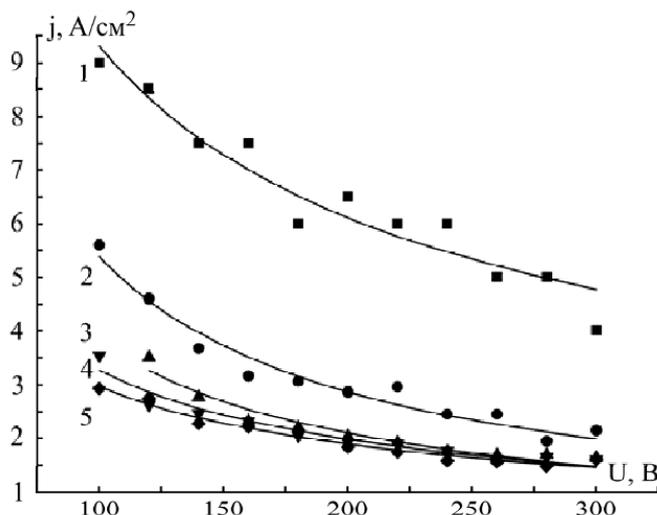
$$j = j_0 + kz \quad (7.48)$$

где  $j_0$  – плотность тока в нижней части образца, связанная с протеканием тока через торец,  $k$  – вертикальный градиент плотности тока, зависящий от параметров нагрева,  $z$  – вертикальная координата. Тогда среднее значение плотности тока в системе можно найти следующим образом:

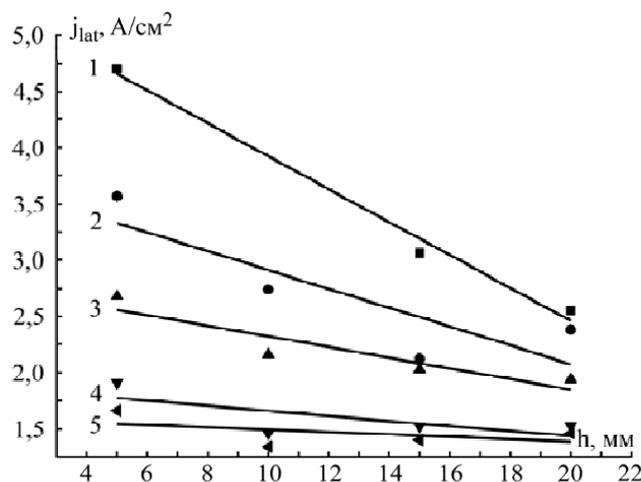
$$j_{lat} = \frac{I_{lat}}{2\pi Rh} = \frac{1}{2\pi Rh} \int_0^h (j_0 + kz) 2\pi R dz = j_0 + \frac{kh}{2}, \quad (7.49)$$

где  $j_{lat}$  – среднее значение плотности тока в системе,  $I_{lat}$  – среднее значение силы тока в системе,  $h$  – длина погруженной части анода в электролит,  $R$  – радиус анода. Для определения константы  $j_0$  будем считать, что часть тока в системе, связанная с его протеканием через торец, не зависит в первом приближении от глубины погружения. Тогда согласно экспериментальным

данной величина  $j_0$  убывает с ростом напряжения от  $5,40 \pm 0,14$  А/см<sup>2</sup> при напряжении 100 В до значения  $1,88 \pm 0,23$  А/см<sup>2</sup> при 300 В.



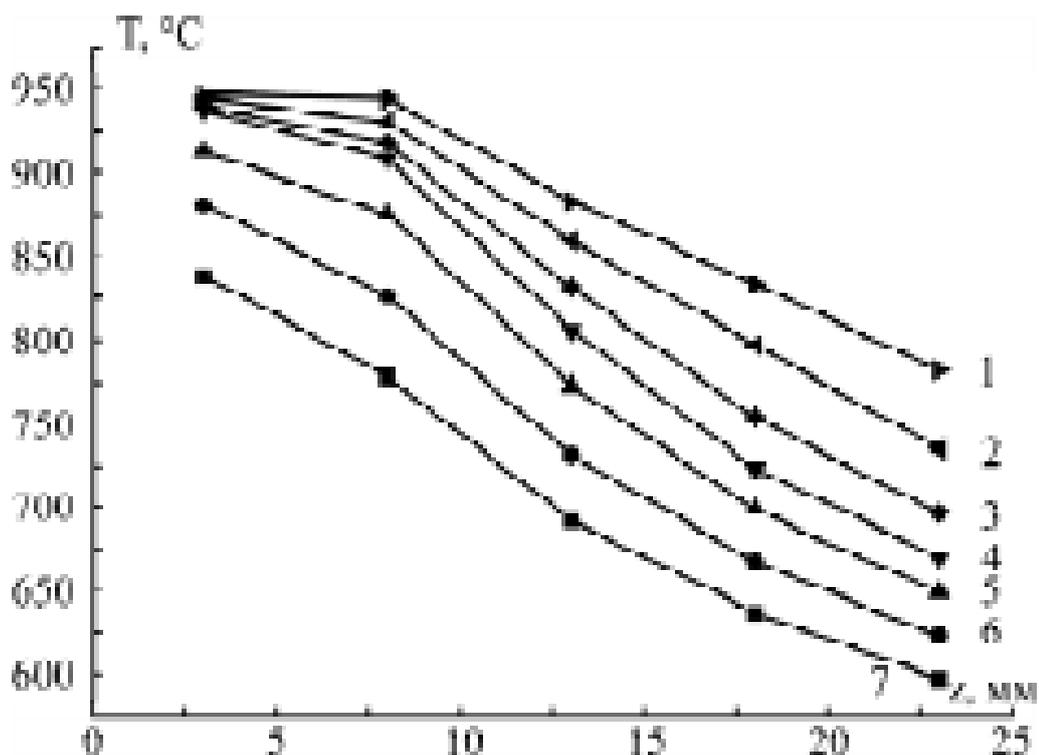
**Рисунок 7.12.** Вольт-амперная зависимость при анодном нагреве цилиндрического образца диаметром 12 мм. Длина погруженной в электролит части анода: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15 и 5 – 20 мм. Используемый электролит – водный раствор 10 % (масс.) хлорида аммония. Скорость расхода раствора 3 л/мин.



**Рисунок 7.13.** Зависимость средней по поверхности плотности тока при анодном нагреве цилиндрического образца диаметром 12 мм от длины образца при разных напряжениях: 1 – 100, 2 – 120, 3 – 140, 4 – 200 и 5 – 300 В. Используемый электролит – водный раствор 10 % (масс.) хлорида аммония. Скорость расхода раствора 3 л/мин.

Построенные по экспериментальным данным зависимости (7,48) для диапазона напряжений от 100 до 300 В на рисунке (7.13) обозначены прямыми линиями. Угол наклона прямых уменьшается от  $-0,146 \text{ A}/(\text{см}^2 \cdot \text{мм})$  при напряжении нагрева 100 В до  $-0,022 \text{ A}/(\text{см}^2 \cdot \text{мм})$  при напряжении 300 В. Если убыль коэффициента  $j_0$  отражает падающий характер вольт-амперной характеристики при торцевом нагреве, то уменьшение угла наклона прямых свидетельствует о процессе выравнивания плотности тока по длине обрабатываемой детали. Одной из наиболее вероятных причин может быть снижение скорости роста толщины ПГО при увеличении длины погруженной в электролит части анода. В этом случае доля тепла, выделяемого в ПГО в зависимости от вертикальной координаты, также выравнивается, что должно приводит к снижению вертикального градиента температуры в образце. Такая зависимость наблюдается для данных, представленных на рисунке 7.4.

Предложенная ранее в [239] модель определения теплового потока из оболочки в анод использует уравнение Ньютона-Рихмана (7.27), которое требует введения коэффициента теплоотдачи. Как было показано, использование такого подхода приводит к разрыву значений величины  $\alpha_m$ , поэтому необходимо предложить другой вариант нахождения зависимости величины теплового потока в анод от вертикальной координаты, свободной от указанного недостатка. Такой подход был предложен в работах [243, 244]. В работе обрабатывались цилиндрические образцы из стали 20 диаметром 5–12 мм и длиной 30–100 мм (рис. 7.14.). Температура измерялась на оси образца по всей его длине. Для нахождения искомой величины можно воспользоваться подходом, используемым в работе [245]. Но в рассматриваемом случае авторы использовали упрощенную схему расчета. Основная идея состоит в том, чтобы заранее задать вид зависимость теплового потока из ПГО в анод. В [243, 244] сразу же использовалась линейная зависимость искомой величины от вертикальной координаты  $q(x)=b+kx$ , где  $b$  и  $k$  – неопределённые коэффициенты.



**Рисунок 7.14.** Зависимость температуры на оси образца диаметром 12 мм от вертикальной координаты, отсчитываемой от его торца вверх по вертикали. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15; 5 – 10; 6 – 5; 7 – 0. Расход электролита 3 л/мин, напряжение 260 В.

Математическая модель имеет следующий вид. Для погруженной в электролит области образца (рис. 7.9.) используется уравнение (7.38) при условии независимости коэффициента теплопроводности материала анода от температуры. Предполагается, что тепловой поток в анод через торец пренебрежимо мал и описывается уравнением (7.40). Распределение температуры в выступающей части анода описывается уравнением

$$\frac{d^2 T_2}{dz^2} - m^2 (T_2 - T_f) = 0, \quad (7.50)$$

где  $m = \sqrt{\frac{\alpha p}{\lambda S}}$ ,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от анода к атмосфере,  $\lambda$  – теплопроводность материала анода,  $p$  – периметр анода,  $S$  – площадь его поперечного сечения,  $T_f = 20$  °С – температура окружающего воздуха. Будем

считать, что тепловой поток из выступающей части анода отдается в атмосферу в основном через боковую поверхность, тогда потоком через торец в выступающей части можно пренебречь, то есть при  $z=l$ :

$$\frac{dT_2}{dz} = 0., \quad (7.51)$$

где  $l$  – это длина выступающей части анода, отсчитываемая от уровня поверхности электролита. На уровне поверхности электролита должны выполняться условия сопряжения тепловых полей:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ \frac{dT_1}{dx} &= \frac{dT_2}{dz}, \end{aligned} \quad (7.52)$$

при  $x=h$  и  $z=0$ . Совместное решение системы уравнений (7.38), (7.40) и (7.50) – (7.52) позволяет найти распределение температуры в погруженной части анода:

$$T_1(x) = T_f + \frac{2bh - kh^2}{m\lambda R \operatorname{th}(ml)} + \frac{bh^2}{\lambda R} \left(1 - \frac{x^2}{h^2}\right) - \frac{kh^3}{3\lambda R} \left(1 - \frac{x^3}{h^3}\right) \quad (7.53)$$

и в выступающей части:

$$T_2(z) = T_f + \frac{2bh - kh^2}{m\lambda R} \frac{\operatorname{ch}(m(l-z))}{\operatorname{sh}(ml)}. \quad (7.54)$$

Значения неопределенных коэффициентов  $b$  и  $k$  находились методом наименьших квадратов при подстановке экспериментальных данных распределения температуры по всей длине анода в полученные уравнения. Согласно полученным данным рост напряжения в системе приводит к незначительному увеличению теплового потока в верхнюю не погруженную в раствор часть анода. Это объясняется увеличением общей энергии, вводимой в систему.

Согласно полученным данным величина теплового потока из выступающей части анода не зависит от длины погруженной части образца и составляет  $0,67 \pm 0,04$  МВт/м<sup>2</sup> при постоянной длине выступающей части 50 мм и напряжении нагрева 260 В. Уменьшение напряжения нагрева до 200 В

приводит к уменьшению величины этого потока до значений  $0,56 \pm 0,04$  МВт/м<sup>2</sup>. Наиболее вероятно, что при постоянном напряжении величина теплового потока определяется только геометрическими характеристиками выступающей над электролитом части образца. Рост вводимой энергии, связанной с увеличением обрабатываемой поверхности образца компенсируется перераспределением тепла в системе и увеличением теплового потока из оболочки в электролит. При этом средняя по длине плотность теплового потока из ПГО в анод, определяемый как отношение теплового потока, рассеиваемого в атмосферу к площади погруженной части в электролит образца, будет убывающей функцией.

**Таблица 7.1** – Влияние напряжения и длины выступающей части анода на плотность теплового потока из оболочки в деталь. Электролит – 2 М раствор нитрата аммония.

$L$ , мм	$U$ , В	$q$ , МВт/м <sup>2</sup>
54	200	0,98
40	200	0,63
40	260	0,68

**Таблица 7.2** – Зависимость плотности теплового потока из оболочки в анод от длины погруженной в раствор части образца. Диаметр образца 12 мм. Электролит – 2 М раствор нитрата аммония. Напряжение нагрева 260 В

$h$ , мм	$L$ , мм	$q$ , МВт/м <sup>2</sup>	$q_A$ , МВт/м <sup>2</sup>
0	50	0,656	0,656
10	50	0,667	0,154
20	50	0,660	0,086
30	50	0,682	0,062
40	50	0,680	0,047
50	50	0,706	0,040

Схожие закономерности наблюдаются при обработке образцов фиксированной длины 40 мм (табл. 7.3). При получении результатов, представленных в таблице 7.3, к исходным экспериментальным данным распределения температуры по длине образца применялось численное дифференцирование [245], так как до сих пор в литературе нет обоснованного выбора аппроксимационной кривой распределения температуры. Как и в случае модели [241] максимальный тепловой поток в анод наблюдается только при малых глубинах погружения образца в электролит. Дальнейший рост глубины погружения приводит к резкому снижению теплового потока

**Таблица 7.3** – Характеристики нагрева цилиндрического образца диаметром 12 мм и общей длиной 40 мм. Электролит – 2 М раствор хлорид аммония.

$h$ , мм	$L$ , мм	$U$ , В	$q$ , МВт/м <sup>2</sup>	$q_A$ , МВт/м <sup>2</sup>
5	35	200	0,660	0,247
25	15	200	0,480	0,051
30	10	200	0,470	0,043
5	35	260	0,710	0,266
25	15	260	0,560	0,060
30	10	260	0,490	0,044

Снижение теплового потока в анод при росте глубины его погружения является следствием ранее высказанного предположения об изменении направления теплового потока в верхней части системы анод – ПГО. Использование линейной зависимости плотности теплового потока от вертикальной координаты погруженной части образца позволяет по известным коэффициентам  $b$  и  $k$  найти координату смены знака. Согласно полученным данным смена знака теплового потока происходит примерно на середине погруженной в раствор части образца. На данный момент без дополнительного анализа теплофизической картины электролитно-

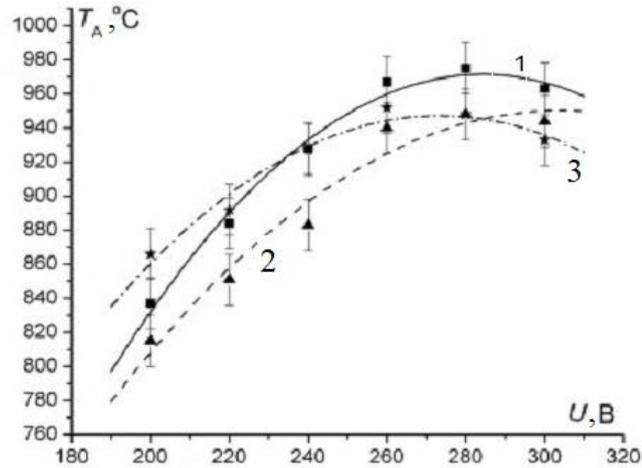
плазменного не представляется возможным сделать однозначный вывод, о том, что координата смены знака не зависит от других параметров нагрева. Возможно, что это значение является особенностью применяемых для ее нахождения вычислительных алгоритмов и математических моделей. Но следует сделать вывод, о том, что две разные модели теплообмена в системе анод-ПГО приводят к схожим выводам о распределении тепла по длине обрабатываемой части образца.

#### **7.4. Влияние условий обтекания образца и размеров электролизера на распределение температуры образца**

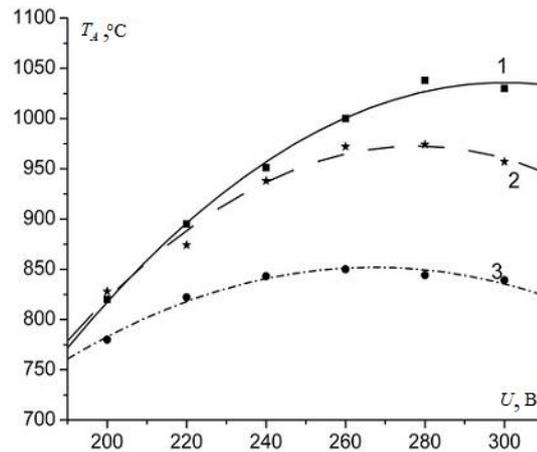
Большое количество установок, используемых для проведения обработки деталей методом электролитно-плазменного нагрева, выполняются по схеме цилиндрического катода с подачей электролита через отверстие, расположенное по центру дна. Эта схема обеспечивает простоту эксплуатации установки и обслуживания. В этом решении для управления температурным полем длинномерного анода можно изменять диаметр катода и расход электролита. В предыдущем параграфе была приведена зависимость влияния расхода электролита на температуру в нижней части образца. Рассмотрим более подробно, как влияют на величину среднего градиента температуры по длине образца диаметры катода и анода. При постоянном расходе электролита.

Согласно полученным данным увеличение диаметра обрабатываемой детали приводит к снижению максимальной температуры не только в нижней части, но и по всей длине образца, а также приводит к смещению максимума значений температуры в сторону более низких напряжений (рис. 7.16). Увеличение диаметра катода при одном и том же расходе раствора в системе приводит к незначительному росту значений температуры (рис.7.15). Также было установлено, что уменьшение диаметра электролизера приводит к росту значений среднего вертикального градиента температуры. Увеличение диаметра образца приводит к снижению температурного градиента (рис. 7.17). Увеличение диаметра обрабатываемой детали влечет за собой рост

теплового потока, переносимого через диаметрально сечение образца, с чем и связано как снижение среднего градиента образца, так и уменьшение зависимости самого градиента от рабочего напряжения.



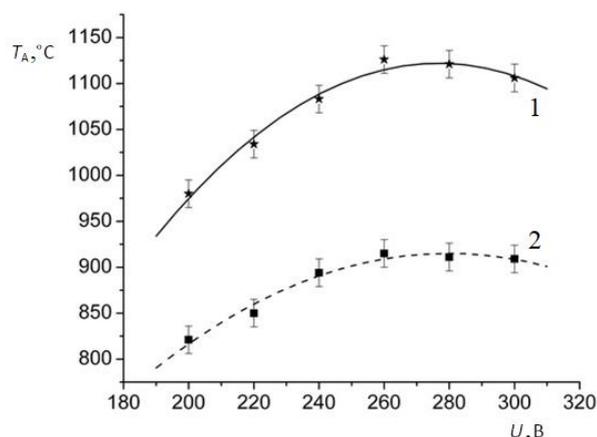
**Рисунок 7.15.** Зависимость температуры нижней точки обрабатываемой детали от диаметра рабочей камеры: 1 – 50 мм, 2 – 70 мм, 3 – 90 мм. Напряжение нагрева 260 В, скорость расхода электролита 4 л/мин, диаметр детали 10 мм.



**Рисунок 7.16.** Зависимость температуры нижней точки детали от напряжения: 1) диаметр детали 10 мм; 2) 20 мм; 3) 30 мм. Диаметр катода 70 мм, расход электролита 6 л/мин

Таким образом, изменение диаметра рабочей камеры приводит к одновременному изменению двух технологически важных параметров: увеличению максимальной температуры детали и росту среднего по длине вертикального градиента.

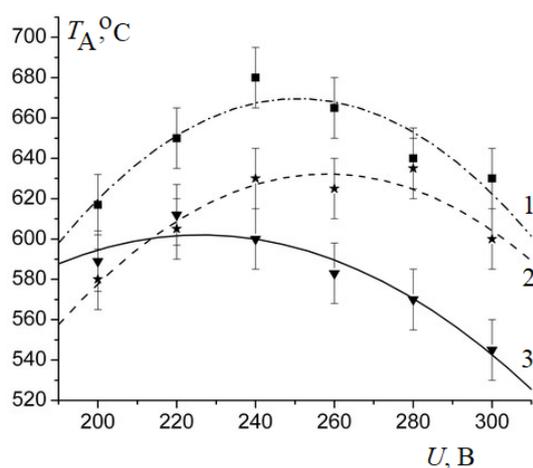
Далее более подробно рассмотрим вопрос о влиянии на температурное поле анода скорости расхода электролита. Наиболее вероятно, что варьирование расхода электролита влияет на распределение температуры по вертикальной координате двумя способами. Во-первых, это механическое сжатие ПГО за счет добавочного гидродинамического давления. Во-вторых, это отвод перегретого электролита из прианодной зоны, что приводит к росту теплового потока из оболочки в раствор. В свою очередь, это приводит к уменьшению толщины ПГО, росту вводимой в систему энергии и повышению температуры образца.



**Рисунок 7.18.** Зависимость температуры образца в нижней (1) и верхней (2) точках рабочей поверхности от приложенного напряжения. Диаметр рабочей камеры 50 мм, скорость расхода электролита 2 л/мин

В нижней части длинномерного образца большее влияние на толщину оболочки оказывает механическое давление, связанное с движением жидкости, так как зона перегрева ее в этой части не велика. В верхней же части профиль движения скорости изменяется из-за перелива жидкости через

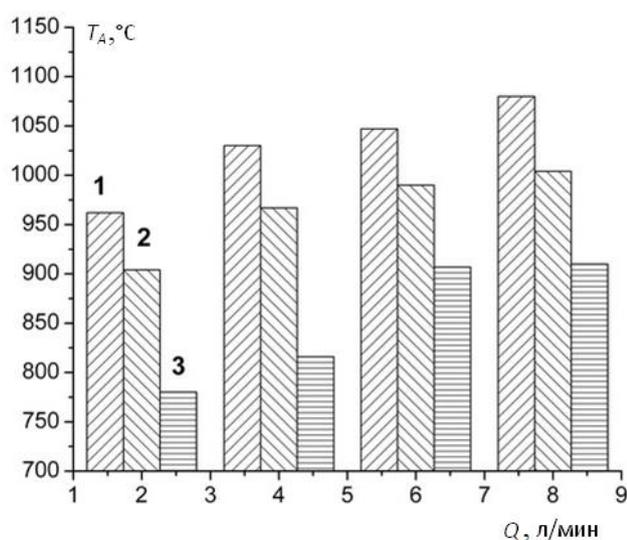
край электролизера. При этом размеры области перегретой жидкости увеличиваются [56]. Поэтому становится существенным отвод тепла за счет удаления перегретой массы воды из прианодной области. При обработке больших деталей или при малых расходах электролита это приводит к увеличению значения вертикального градиента температуры с ростом напряжения (рис. 7.18). Температура нижней точки детали увеличивается, достигая своего максимума при напряжении 280 В. В то же время, за счет перегрева электролита в верхней части рабочей камеры, максимальное значение температуры верхней части образца соответствует более низким значениям напряжения, например, 240 В. При дальнейшем увеличении напряжения на системе температура верхней части детали начинает уменьшаться, что приводит к увеличению градиента температуры образца с повышением напряжения (рис. 7.19).



**Рисунок 7.19.** Зависимость температуры образца в верхней части рабочей поверхности от приложенного напряжения для образцов различного диаметра (1 – 10 мм; 2 – 20 мм; 3 – 30 мм). Диаметр рабочей камеры 90 мм, скорость расхода электролита 3 л/мин

Повышение расхода электролита с 1 до 3 л/мин значительно увеличивает температуру нижней части обрабатываемой части детали, особенно для образцов большего диаметра. Дальнейшее увеличение расхода

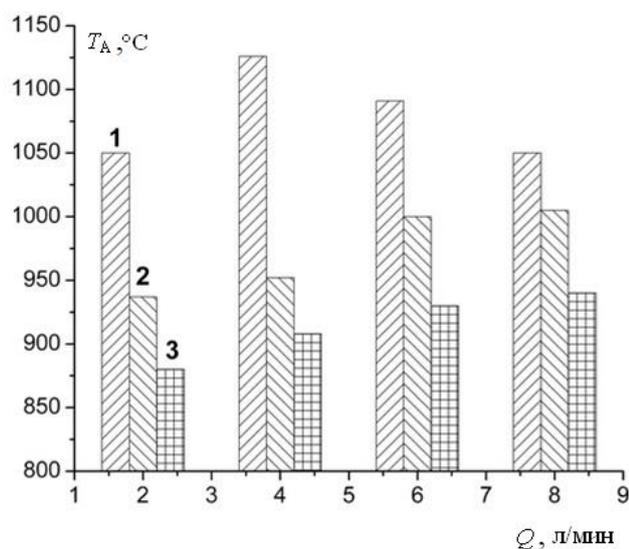
электролита уменьшает рост максимальной температуры детали (рис 7.20). Как было отмечено ранее, значительную особенность имеет нагрев образца малого диаметра при больших расходах электролита (рис 7.21). Увеличение скорости течения жидкости от 2 до 4 л/мин приводит к уменьшению максимальной температуры детали на  $76^{\circ}\text{C}$ . Наиболее вероятно, что увеличение расхода электролита в рабочей камере с минимальным диаметром приводит к интенсификации теплообмена между оболочкой и электролитом. Это влечет за собой перегрев электролита и утолщение парогазовой оболочки. Как следствие, снижается выделение энергии в системе. Все это приводит к уменьшению теплового потока в деталь и уменьшению температуры обрабатываемого образца по всей поверхности. У образцов с большим диаметром происходит выравнивание температуры по длине рабочей части за счет теплопроводности по сечению.



**Рисунок 7.20.** Зависимость температуры нижней точки образцов различного диаметра (1 – 10 мм; 2 – 20 мм; 3 – 30 мм) при увеличении расхода электролита. Диаметр рабочей камеры 90 мм, напряжение нагрева 280 В

Объяснение полученных закономерностей АЭН возможно при рассмотрении зависимости зоны термического влияния  $\delta_T$  от геометрических и гидродинамических параметров нагрева. В основу модели положим

известный в теплофизике расчет зоны термического влияния при конвективном обтекании жидкости горизонтальной теплоотдающей поверхности. Здесь базовыми соотношениями являются уравнения переноса энергии и движения электролита. Теплоотдающей поверхностью в рассматриваемом случае служит поверхность парогазовой оболочки, имеющая температуру, равную температуре насыщения электролита  $T_S$ .



**Рисунок 7.21.** Зависимость температуры нижней точки образцов различного диаметра (1 – 10 мм; 2 – 20 мм; 3 – 30 мм) при увеличении расхода электролита. Диаметр рабочей камеры 50 мм, напряжение нагрева 280 В

Учитывая, что толщина парогазовой оболочки много меньше радиуса обрабатываемой детали и рассматриваемая система не затрагивает процессы, происходящие в парогазовой оболочке, без уменьшения общности задачи можно принять поверхность детали за теплоотдающую при температуре насыщения электролита, то есть:

$$\Theta(R_A) = T_S, \quad (7.55)$$

где  $\Theta$  – температура электролита.

На границе зоны термического влияния  $\delta_T$  температура электролита равна начальной температуре, которую раствор приобретает при охлаждении в теплообменнике:

$$\Theta(\delta_T) = T_0, \quad (7.56)$$

где  $T_0$  – начальная температура раствора.

Уравнения (7.55) и (7.56) составляют граничные условия к уравнению переноса энергии в электролите, которое в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\Theta}{dr} \right) = 0 \quad (7.57)$$

Решение (7.57) с учетом граничных условий имеет вид:

$$\Theta(r) = (T_S - T_0) \frac{\ln\left(\frac{r}{\delta_T}\right)}{\ln\left(\frac{R_A}{\delta_T}\right)} + T_0 \quad (7.58)$$

Тепловой поток от теплоотдающей поверхности в электролит согласно определению равен:

$$q_L = -\lambda_w \left. \frac{d\Theta}{dr} \right|_{r=R_A} = -\frac{\lambda_w}{R_A} \cdot \frac{T_S - T_0}{\ln(R_A/\delta_T)} \quad (7.59)$$

Далее рассмотрим движение электролита в межэлектродном зазоре. Соответствующее уравнение Навье – Стокса аналогично применяемому для движения жидкости по цилиндрической вертикальной трубе:

$$\frac{\eta_w}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dv_w}{dr} \right) + \frac{dp}{dz} - g\rho_w = 0 \quad (7.60)$$

В классической постановке задачи о теплоотдаче с вертикальной поверхности при конвективном движении жидкости к (7.60) добавляют граничные условия: на удалении от теплоотдающей поверхности скорость течения жидкости имеет некоторое невозмущенное значение и равна нулю на поверхности самой стенки [45]. В рассматриваемом случае для описания

граничных условий, накладываемых на движение электролита в межэлектродном зазоре, более уместна аналогия с течением жидкости между двумя коаксиальными трубами.

На внутренней поверхности рабочей камеры скорость электролита равна нулю:

$$v_w(R_K) = 0. \quad (7.61)$$

Предположим в первом приближении, что касательные напряжения на границе парогазовой смеси и электролита отсутствуют:

$$\left. \frac{dv_w}{dr} \right|_{r=R_A} = 0. \quad (7.62)$$

Подобным образом описывается движение эйлеровой жидкости на границе с твердым телом. Вертикальный градиент давления определяется скоростью расхода электролита через насос  $Q$ :

$$2\pi \int_{R_A}^{R_K} v_w(r) r dr = Q \quad (7.63)$$

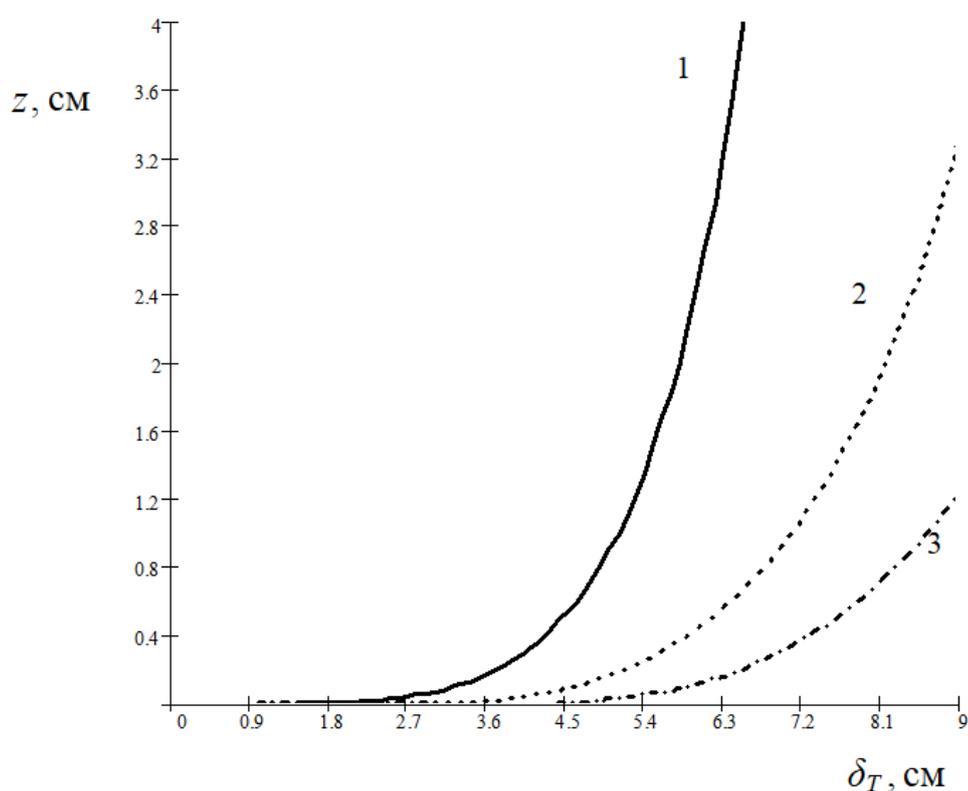
Решение (7.63) с граничными условиями (7.60), (7.61) и дополнительным ограничением (7.62) дает распределение скорости электролита в горизонтальном направлении:

$$v_w(r) = \frac{Q \left( \frac{r^2 - R_K^2}{2} + R_A^2 \ln \left( \frac{r}{R_A} \right) \right)}{2\pi \left( \frac{(R_A^2 - R_K^2)^2}{16} + \frac{R_K^2 - R_A^2}{4} R_A^2 + \frac{R_A^4}{2} \ln \left( \frac{R_A}{R_K} \right) \right)} \quad (7.64)$$

Уравнение теплового баланса для рассматриваемого случая можно представить в виде:

$$2\pi c_w \rho_w \frac{d}{dz} \int_{R_A}^{\delta_r(z)} v_w(r) (T_S - \Theta(r)) r dr = q_L \quad (7.65)$$

Подстановка (7.58), (7.59) и (7.64) в (7.65) определяет дифференциальное уравнение зависимости толщины зоны термического влияния  $\delta_T$  от вертикальной координаты  $z$ . Получаемое в ходе подстановки уравнение не интегрируется в квадратурах, поэтому для его решения итоговое значение интеграла в (7.65) разлагалось в ряд Тейлора в окрестности точки  $r = R_A$  с точностью до 5-го члена разложения. Численные оценки коэффициентов ряда показывают, что значимы коэффициенты только при степенях выше 3-й.

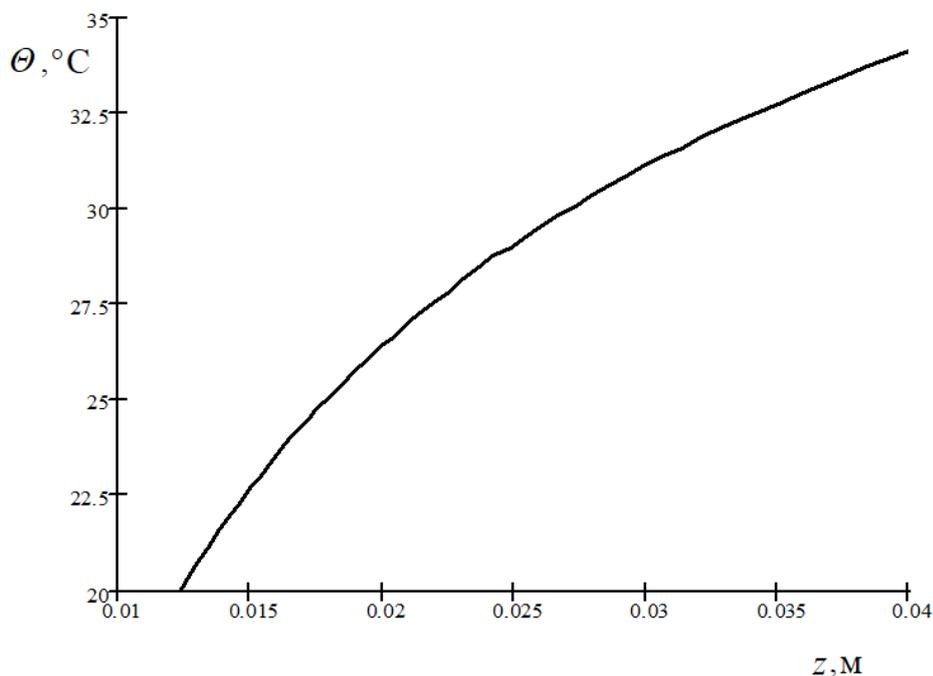


**Рисунок 7.22.** Профиль зоны термического влияния для образцов различного диаметра (1 – 10 мм, 2 – 20 мм, 3 – 30 мм). Диаметр рабочей камеры 90 мм, скорость расхода электролита 3 л/мин

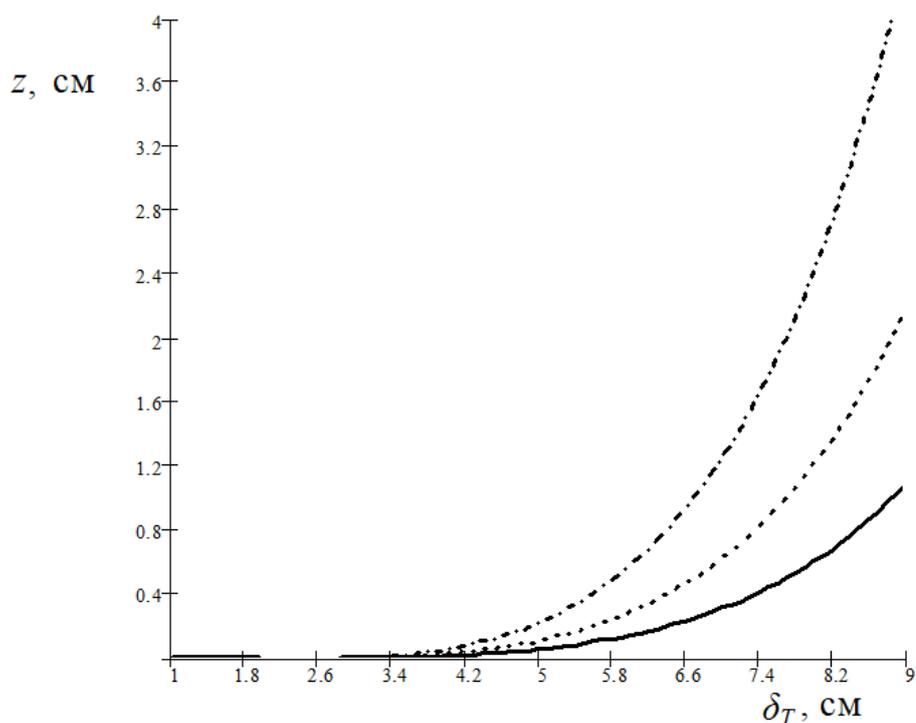
На основе полученного численного решения уравнений можно сделать следующие выводы. Увеличение диаметра обрабатываемой детали приводит

к росту зоны термического влияния. Так, например, для образца диаметром 30 мм при скорости расхода 3 л/мин зона термического влияния достигает границы катода уже на высоте 12 мм от нижнего края обрабатываемого образца (рис. 7.22). Как следствие, весь объем электролита, находящийся выше этой точки будет иметь температуру, превышающую значения на выходе из теплообменника (рис. 7.23). Увеличение средней температуры электролита в прианодной зоне приведет к снижению теплового потока из ПГО в электролит и росту вертикального градиента температуры в образце за счет расширения ПГО в вертикальном направлении.

Одним из вариантов уменьшения зоны термического влияния является увеличение расхода электролита. При росте расхода электролита наблюдается увеличение температуры нижней части образца как следствие утонения зоны перегрева электролита (рис. 7.24).



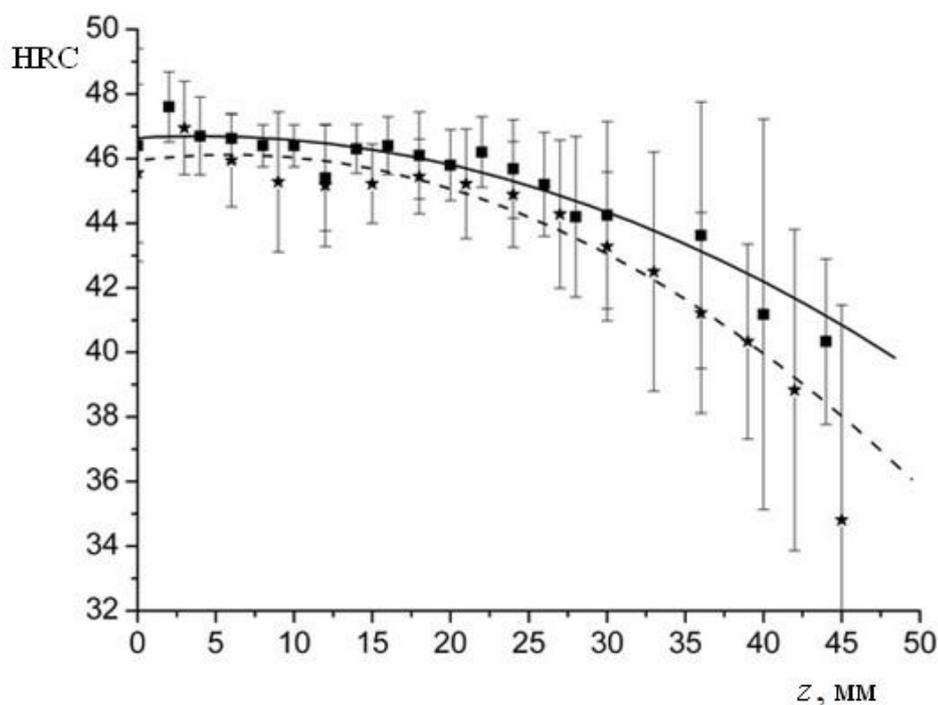
**Рисунок 7.23.** Зависимость температуры электролита на внутренней стороне рабочей камеры диаметром 70 мм при обработке образца диаметром 20 мм и расходе электролита 3 л/мин



**Рисунок 7.24.** Профиль зоны термического влияния при обработке образца диаметром 20 мм при изменении расхода электролита: 1 – 1 л/мин; 2 – 2 л/мин; 3 – 4 л/мин. Диаметр рабочей камеры 90 мм

Рост диаметра электролизера не оказывает существенного влияния на профиль зоны перегрева электролита. Увеличение линейного размера рабочей камеры приводит к снижению средней скорости движения электролита при одинаковом расходе рабочего раствора в системе. В свою очередь это приведет к снижению скорости отвода тепла из прианодной зоны и росту вертикального градиента температуры в образце. Для выравнивания температурного поля по высоте в обрабатываемой детали необходимо будет увеличить расход электролита в системе. Однако, рост расхода электролита в качестве параметра управления состоянием системы эффективен только при ламинарном движении жидкости в электролизере. Снижение максимальной температуры детали при увеличении расхода с 3 до 4 л/мин является косвенным свидетельством перехода течения жидкости от ламинарного к

смешанному с уменьшением отвода тепла из прианодной зоны. Исходя из полученных экспериментальных данных и данных, полученных при моделировании зоны термического влияния, можно рекомендовать использование цилиндрического электролизера диаметром 90 мм и скорости расхода до 3-4 л/мин. Использование такой рабочей камеры позволило повысить однородность распределения твердости по длине обрабатываемой детали. Разброс твердости по закаленной поверхности не превысил 6 HRC при скорости расхода электролита 3 л/мин, и увеличился до 12 HRC при уменьшении расхода до 2 л/мин (рис. 7.25). В предыдущих экспериментах разброс показаний твердости составлял не менее 20 HRC. Значительный разброс показаний твердости наблюдается на нижнем торце образца и в верхней части, что может быть связано с неустойчивым режимом охлаждения в этих точках.



**Рисунок 7.25.** Распределение твёрдости по длине образца при различных скоростях расхода электролита: 1 – 3 л/мин; 2 – 2 л/мин. Напряжение нагрева 260 В, диаметр рабочей камеры 90 мм

## **7.5. Повышение однородности распределения температуры при распределенной подаче электролита в прианодной области.**

Для управления распределением температурного поля обрабатываемой длинномерной детали был предложен ряд технических решений [29]. Одним из наиболее эффективных способов изменения температуры по длине обрабатываемой детали было применение сосредоточенной подачи электролита в горизонтальном направлении [29]. Основной идеей всех предложенных технических решений состояло в изменении толщины зоны перегретого слоя в прианодной области. Другим вариантом является перераспределение движения жидкости в вертикальном направлении с использованием распределенной подачи электролита в прианодную область [246]. В эксперименте использовали рабочие камеры, описанные в главе 2 (рис. 2.2). Сравнение проводили в трех вариантах нагрева: 1) с использованием сосредоточенной подачи электролита через центральное отверстие в центре дна электролизера; 2) применяя радиальные потоки через отверстия в боковой части катода; 3) используя распределенное продольное обтекание удаленными от оси образца струями рабочего раствора.

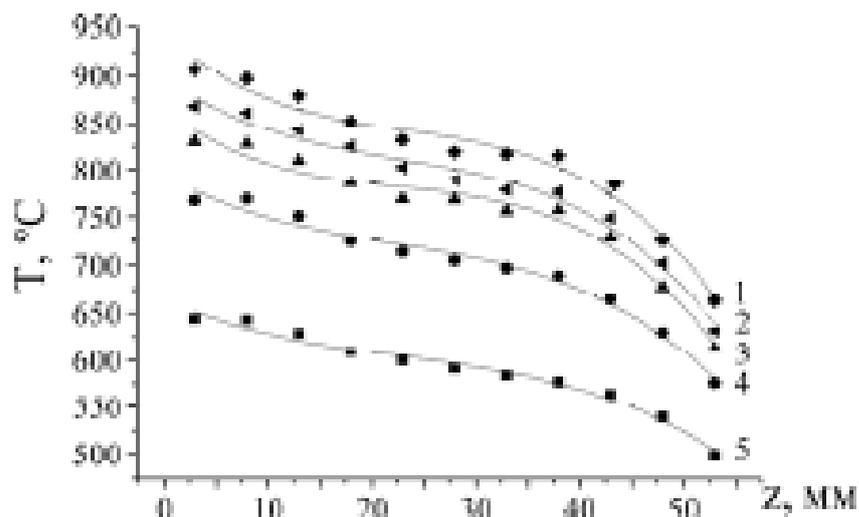
В таблице 7.4 приведены данные по характеристикам распределения температуры по длине образца при нагреве с использованием первого варианта рабочей камеры. Все зависимости, по которым получены данные для обсуждаемой таблице, не отличаются от ранее полученных экспериментальных данных, например, рисунок 7.14. В качестве выходных значений использовались не только величины средней температуры по длине образца и среднего градиента, но и дисперсия значений температуры. Следует отметить, что среднее значение градиента температуры образца и среднеквадратичное отклонение значений от средней температуры для случая монотонного изменения значений температуры по вертикальной

координате образца одинаково зависят от изменения внешних параметров. Их отличие состоит лишь только в том, что значения среднего градиента позволяют в линейном приближении восстановить значения температуры в произвольной точке, а дисперсия значений температуры позволяет лишь определить диапазон значений температуры по всей длине образца.

**Таблица 7.4** – Характеристики распределения температуры по длине образца при осесимметричной подаче электролита в рабочую камеру. Длина образца 40 мм, напряжение нагрева 200 В.

Диаметр, мм	10	10	10	20	30
Расход электролита, л/мин	2,8	4,6	6,5	6,4	6,4
Средняя по длине образца температура, °С	894	942	970	875	784
Среднеквадратичное отклонение от значений средней температуры, °С	91	86	78	59	56
Среднее значение градиента температуры, °С	11	10	9	6	5,7

Рассмотрим, как влияет изменение обтекания цилиндрического осесимметричного образца на примере подачи радиальных струй электролита (вариант 2). На рисунке 7.26 представлено распределение температуры по высоте. Отсчет ведется от нижней точки образца. Как и в случае центральной подачи раствора при увеличении напряжения до 260 В наблюдается рост температуры по всей длине образца. Дальнейшее повышение напряжения обработки приводит к снижению температуры нагреваемой детали. Такая вольт-температурная зависимость является характерной для электролитно-плазменного нагрева [29].



**Рисунок 7.26.** Зависимость температуры от вертикальной координаты при распределенной подаче горизонтальных струй рабочего электролита. Диаметр образца 14 мм, длина погруженной части в раствор 50 мм. Напряжение нагрева: 1 – 260 В; 2 – 300 В; 3 – 180 В; 4 – 140 В; 5 – 100 В.

Положительным фактом при применении радиальной подачи электролита является снижение градиента температуры до  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$  на высоте до 40 мм от нижней погруженной части образца. Однако, с учетом значительного снижения температуры в верхней погруженной части образца, общее значение среднего градиента температуры достигает  $2,5 - 4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ . Это связано как с расширением ПГО в верхней части, так и с теплоотводом в место крепления детали. Отметим, что из-за особенностей конструкции рабочей камеры отверстия под формирование радиальных потоков на глубине до 20 мм от поверхности раздела электролита не были предусмотрены.

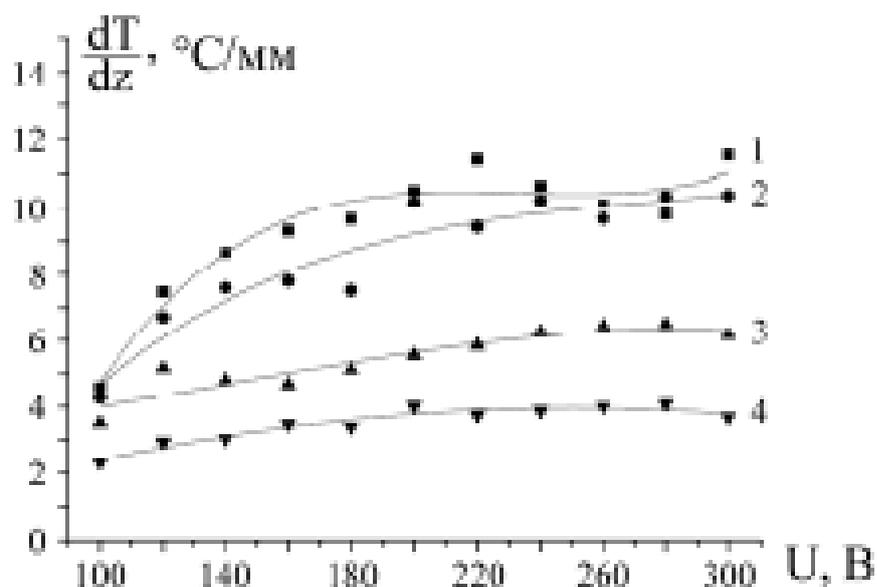
В таблице 7.5 приведены значения среднего градиента температуры для образцов меньшего диаметра. Из представленных данных следует, что для образцов меньшего диаметра характерны большие значения градиента температуры. Это может быть связано с недостаточным количеством тепла, отводимого в верхнюю часть 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.

**Таблица 7.5** – Значения среднего градиента температуры при обтекании распределенными горизонтальными потоками электролита. Глубина погруженной части образцов – 60 мм

Диаметр образца, мм	Напряжение, В					
	100	140	180	220	260	300
	Средний градиент температуры, °С/мм					
6	6,33	6,63	8,0	8,57	8,87	6,23
8	4,10	4,83	6,30	6,27	6,80	6,01
10	4,97	7,17	7,83	9,13	9,53	9,10
12	4,60	5,47	6,17	7,10	6,67	7,13

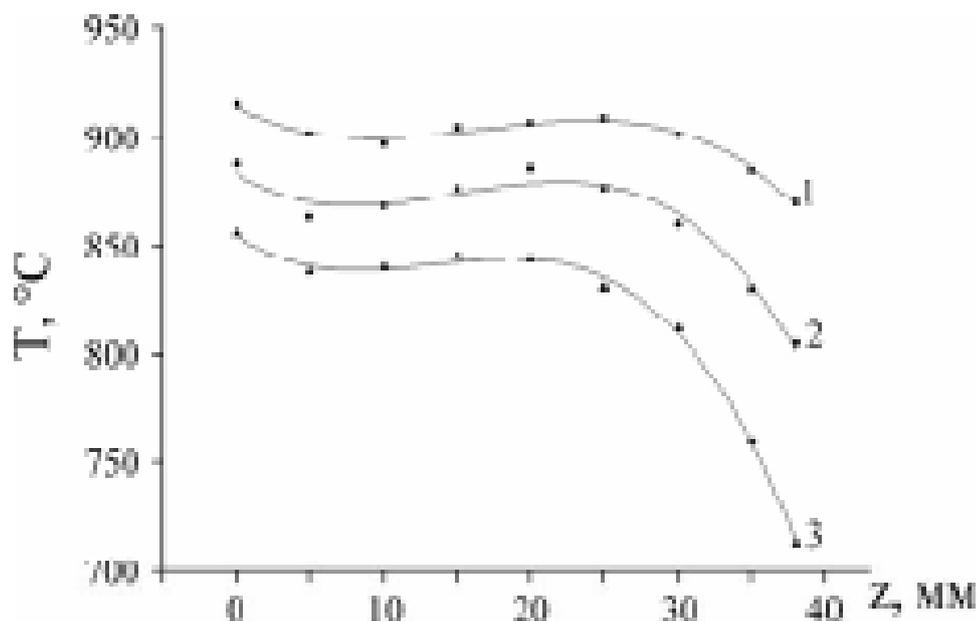
Рост глубины погружения в случае распределенной горизонтальной подачи электролита приводит к снижению вертикального градиента температуры (рис.7.27). Наиболее вероятно, что такое снижение связано с уменьшением количества отводимого в атмосферу тепла через выступающую часть, как и в случае с сосредоточенной подачей раствора. Однако эта закономерность может иметь практическое применение. При необходимости локальной обработки в электролит погружается лишь небольшая часть образца. Значения температуры будут быстро снижаться в глубину детали, поэтому при закалке фазовый переход аустенита в мартенсит испытает только внешняя прогретая до необходимой температуры толщина обрабатываемого изделия. Внутренняя структура останется более вязкой. Это обеспечит сочетание свойств твердого внешнего слоя и более вязкой сердцевины. При необходимости можно применить теплоизоляцию вокруг обрабатываемого участка, что увеличит глубину прогрева детали.



**Рисунок 7.27.** Зависимость среднего градиента от напряжения нагрева при распределенной горизонтальной подаче электролита. Диаметр образца – 14 мм, длина – 60 мм. Глубина погружения: 1 – 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм; 4 – 50 мм.

Распределение температуры по длине обрабатываемой детали для третьего варианта гидродинамики показано на рисунке 7.27. Обращает внимание немонотонный характер изменения температуры от вертикальной координаты. Второй особенностью является резкое снижение температуры в верхней части особенно при малых скоростях обтекания. В настоящее время нет математических моделей, позволяющих описать влияние распределенного потока электролита на распределение температуры. Однако, похожая картина локального повышения температуры наблюдается при подаче горизонтальной сосредоточенной струи электролита, описанная в [29]. По аналогии можно предположить, что распределенные вертикальные потоки электролита более эффективно удаляют массы нагретого раствора из

прианодной области. Возникает область повышенной теплоотдачи из ПГО в раствор и локальный рост температуры анода.



**Рисунок 7.27.** зависимость температуры от вертикальной координаты при распределенном продольном обтекании. Расход электролита: 1 – 6,1 л/мин; 2 – 3,9 л/мин; 3 – 2,5 л/мин. Диаметр образца 10 мм. Глубина погружения 40 мм. Напряжение нагрева 200 В.

Такой способ нагрева позволяет значительно снизить средний градиент температуры (табл. 7.6). При этом зависимость среднего градиента температуры от расстояния до центра образца имеет локальный экстремум: минимальное значение градиента  $0,8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мм}$  и минимальный разброс температуры  $6 \text{ } ^\circ\text{C}$  наблюдается при расположении четырех равнорасположенных отверстий, удаленных на 13 мм от оси симметрии рабочей цилиндрической камеры.

Так же приведем результаты измерения распределения твердости образцов из ст 50 диаметром 12 мм, подвергнутых нагреву в течении 1 минуты при напряжении 260 В. Для обработки использовался водный раствор хлорида аммония (10 % масс.). В нижней части образца значения

твердости достигали  $67 \pm 2$  HRC и снижались монотонно по высоте до  $63 \pm 2$  HRC в верхней части образца.

**Таблица 7.6** – Влияние расстояния распределенной струи от центра образца на параметры распределения температуры

	Сосредоточенное продольное обтекание	Распределенное продольное обтекание			
		10	13	16	19
Удаление продольных струй от оси камеры, мм	0	10	13	16	19
Средняя температура, °С	938	945	924	883	875
Среднее квадратичное отклонение от средней температуры, °С	41	20	6	14	41
Средний градиент, °С	4,1	1,7	0,8	1,9	1,0

**Выводы.**

1. Предложена методика расчета зависимости толщины ПГО от режимных параметров анодного нагрева. Для частных случаев показано качественное совпадение теоретических результатов с экспериментально наблюдаемыми характеристиками. На основе этой модели выполнена оценка удельной электропроводности ПГО для реальных условий нагрева, составляющая  $(4 \pm 1) 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

2. По экспериментальным данным определено влияние режимных параметров нагрева на величину среднего вертикального градиента температуры по длине вертикального образца.

3. Обнаружено снижение величины вертикального градиента при увеличении длины нагреваемых образцов. Показано, что основную роль в формировании вертикального градиента температуры играет перераспределение тепла в системе.

## Глава 8. Технологические решения для анодной ЭПО

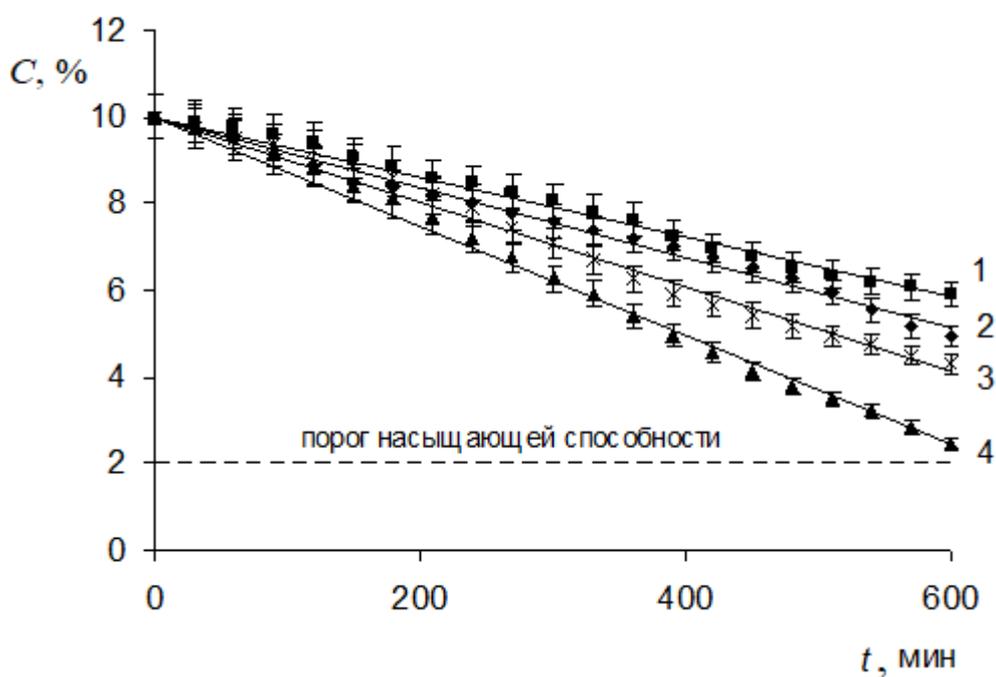
### 8.1. Влияние выработки электролита при анодной электролитно-плазменной цементации на параметры диффузионного слоя.

Следующей важной технологической задачей является определение ресурса электролита, то есть времени или количества обработанных при заданном режиме деталей, за которое не происходит существенного изменения свойств получаемых изделий. Основной причиной снижения свойств поверхности является изменение состава электролита за счет накопления продуктов растворения материала анода и снижения концентрации исходных компонентов раствора. Существующие в литературе данные по оценке ресурса электролита связаны с изменением его оптической плотности [247, 258]. В первую очередь уменьшение прозрачности раствора связано с продуктами растворения материала анода, то есть с накоплением ионов  $Fe^{3+}$  в растворе. Как было показано выше, этот процесс является линейным по времени при фиксированном режиме обработки детали. Поэтому следует отталкиваться от других характеристик раствора и изменения режимных параметров с течением времени работы электролита.

Результаты изменения концентрации углеродсодержащих компонентов приведены на рисунке 8.1. Начальная концентрация всех компонентов была одинаковая и составляла 10 % (масс.). Для всех исследованных систем установлено линейное уменьшение концентрации УСК от времени работы раствора. Наклон прямой коррелирует с температурой кипения данного компонента: чем ниже скорость кипения, тем с большей скоростью уменьшается его содержание в растворе [249].

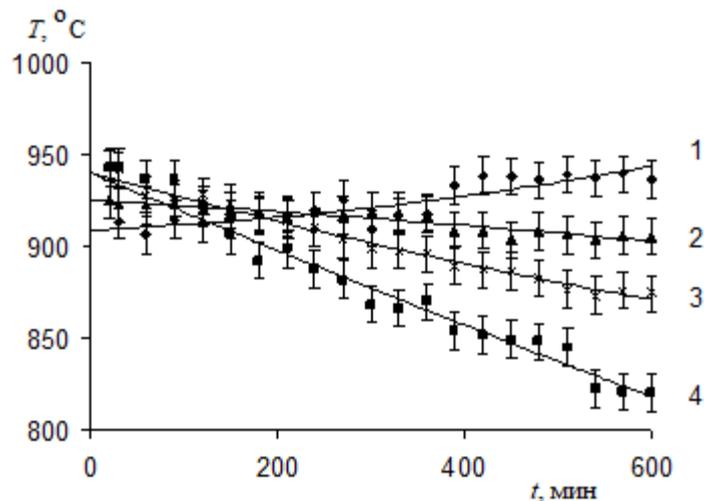
Однако, выработка раствора отражается не только на концентрации УСК в электролите. При постоянном напряжении обработки происходит одновременное изменение температуры образца (рис. 8.2) и средней силы тока в системе (рис. 8.3). Использование только одного УСК – глицерина –

приводит к незначительному росту средней температуры образца с увеличением времени работы электролита. Для растворов с добавлением остальных УСК происходит снижение значений температуры с разной интенсивностью. С учетом погрешности измерений в первом приближении можно использовать линейную аппроксимацию экспериментальных кривых на рисунке 8.2. Выработка электролита связана с накоплением в нем ионов железа, которые по мере накопления приводят к повышению средней объемной температуры рабочего раствора [58]. Следует отметить, что в случае с использованием глицерина в качестве УСК рост средней температуры обработки может быть связан с процессами образования сложных комплексов с ионами железа. Как было описано в главе 3 при АЭПЦ с добавлением глицерина в растворе наблюдается заметно меньшее количество осадков.

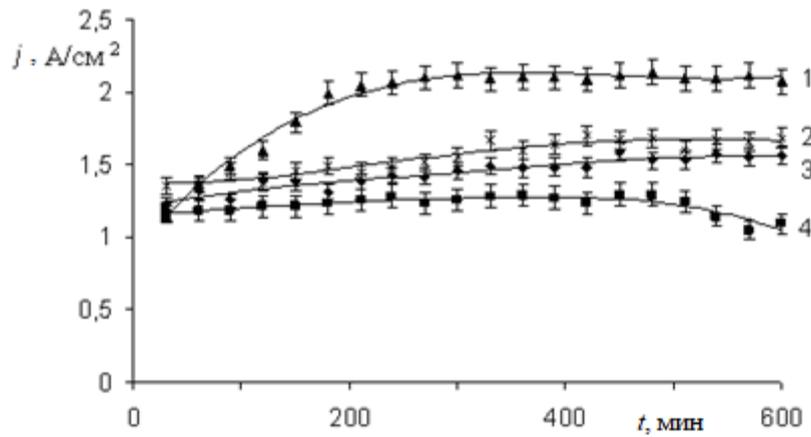


**Рисунок 8.1.** Влияние времени работы на концентрацию УСК в растворе при постоянном напряжении обработки детали 210 В. Обозначения компонентов: 1 – сахароза, 2 – глицерин, 3 – этиленгликоль, 4 – ацетон. Начальный объем раствора 3 л. Скорость расхода электролита 3 л/мин.

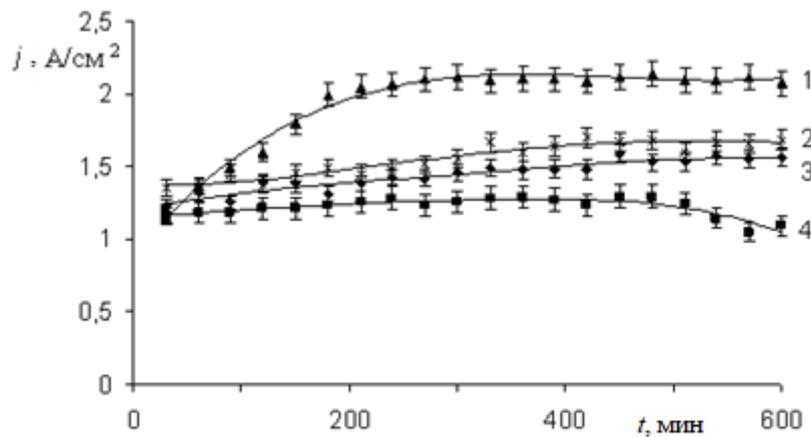
Изменение средней плотности тока коррелирует с величиной электропроводности раствора (рис. 8.3 и 8.4). Максимальный рост плотности тока наблюдается у электролита с добавлением ацетона. Наиболее вероятно увеличение электропроводности раствора связано с интенсивным выкипанием ацетона. Известно, что добавление органических компонентов, используемых для АЭПЦ, снижает электропроводность раствора и, как следствие, средние значения тока в системе. Уменьшение концентрации ацетона, связанное с его испарением с поверхности электролита и поступлением в ПГО, приводит к росту удельной электропроводности и тока в системе. Схожие закономерности наблюдаются и для остальных УСК: чем быстрее убывает концентрация компонента в растворе с течением времени использования электролита, тем выше его удельная электропроводность. Меньшая скорость роста плотности тока связана с процессам уменьшения не только УСК, но и остальных изначальных компонентов раствора – ионов хлора. Так же может влиять и накопление ионов железа.



**Рисунок 8.2.** Влияние времени работы электролита на изменение средней температуры образцов. Напряжение нагрева 210 В, скорость расхода электролита 3 л/мин. Обозначения компонентов: 1 – глицерин, 2 – ацетон, 3 – этиленгликоль, 4 – сахараза.



**Рисунок 8.3.** Изменение средней по времени обработки одного образца плотности тока с течением выработки электролита. Напряжение нагрева 210 В, скорость расхода электролита 3 л/мин. Обозначения компонентов : 1 – ацетон, 2 – этиленгликоль, 3 – глицерин, 4 – сахароза



**Рисунок 8.4.** Изменение удельной электропроводности раствора в зависимости от времени выработки. Напряжение нагрева 210 В, скорость расхода электролита 3 л/мин. Обозначения компонентов : 1 – ацетон, 2 – этиленгликоль, 3 – глицерин, 4 – сахароза

Влияние ионов железа носит сложный характер. С одной стороны было отмечено, что их накопление в растворе способствует росту вязкости раствора и повышению его средней объемной температуры, то есть приводит к росту перегрева электролита [58]. В других работах авторы указывают, что накопление ионов железа приводит к образованию коллоидного раствора [29]. Мицеллы этого коллоида имеют сложную структуру и способны адсорбировать на поверхности часть ионов хлора из раствора, уменьшая тем самым количество свободных носителей заряда, удельную электропроводность раствора, что может приводить к снижению температуры нагреваемой детали. Отметим, что до конца роль накопления ионов железа в растворе на технологические и эксплуатационные характеристики раствора до конца не изучена. Существуют рекомендации по фильтрации раствора после достижения количества прошедшего электричества в 2 (А·литр/час) [58].

**Таблица 8.1** – Коэффициента аппроксимационных кривых для различных используемых УСК

	Температура	Удельная электропроводность раствора	Убыль концентрации УСК
Ацетон	- 0,0372	0,1466	0,0126
Глицерин	+0,0594	0,0453	0,0081
Сахароза	- 0,1211	0,0524	0,0069
этиленгликоль	-0,2061	0,0227	0,0098

Итоговым параметром, влияющим на эксплуатационные характеристики упрочняемой детали, является толщина упрочненного слоя. В таблице 8.1. приведены данные по изменению толщины мартенситного слоя образцов из ст 20 после цементации в растворах с разным УСК после определенного времени работы раствора. Максимальное снижение толщины

упрочненного слоя наблюдается у раствора, в котором в качестве УСК используется ацетон, что наиболее вероятно, связано с максимальной скоростью убыли этого компонента с течением времени работы электролита. Для остальных компонентов снижение толщины не превышает 10 мкм за 600 минут работы раствора, а в случае использования в качестве УСК этиленгликоля наблюдается даже незначительный рост упрочненного слоя.

**Таблица 8.2** – Влияние времени выработки электролита на толщину цементованного слоя для электролитов с разными УСК. Время цементации 10 мин. Напряжение насыщения 210 В.

Углеродсодержащий компонент	Толщина перлитного слоя	
	30 мин работы электролита	600 мин работы электролита
Ацетон	134±5	125±5
Глицерин	83±5	75±5
Сахароза	75±5	73±5
Этиленгликоль	54±5	65±5

На основе полученных данных можно сформулировать следующие технологические рекомендации по использованию и регенерации электролитов для АЭЩ на основе указанных органических компонентов. Оптимальным составом обладает раствор с массовой долей хлорида аммония и УСК по 10 % (масс.). Минимальный рабочий объем раствора составляет 3 литра, так как он обеспечивает получение одинаковых по толщине диффузионных слоев в течение 10 часов работы, то есть примерно одной смены. После этого времени концентрация оставшегося УСК может быть определена с учетом скорости его убыли по данным таблицы 8.2. В конце смены раствор нужно слить с установки произвести его декантацию. В начале смены произвести фильтрование декантированного электролита через

фильтр пористостью 50 мкм. И перед началом обработки добавить необходимое количество УСК.

## **8.2. Разработка технологии упрочнения нитепроводников пряделных машин**

В льняной промышленности широко используется технологическая оснастка, изготовленная нержавеющей сталей, в частности проволочные нитепроводники, нитеводители и др. Использование стали 12Х18Н10Т в льняной промышленности для изготовления нитепроводителей льнопряделных машин типа ПМ-88-Л8 продиктовано соображениями коррозионной устойчивости данных деталей, так как рабочая атмосфера в цехах отличается повышенной влажностью. Прочностные характеристики нержавеющей нитепроводителей длительное время удовлетворяли предъявляемым к ним требованиям. Однако при появлении современных нитей, изготовленных из прочных синтетических материалов, данные детали подвергаются более интенсивному механическому износу, что приводит к повышению обрывности и необходимости замены нитепроводников.

Для улучшения механических свойств нитепроводников необходимо либо использовать более износостойкие материалы, либо применять химико-термическую обработку рабочей поверхности. В данной работе для повышения износостойкости предлагается выполнять скоростную анодную цементацию с последующей закалкой в том же электролите.

Анодный нагрев нитепроводников проводился в ячейке с вертикальным погружением детали (раздел 2). В качестве электролита использовался водный раствор, содержащий 10% хлорида аммония и 10 % глицерина.

Размеры ячейки позволяют производить нагрев двух нитепроводников одновременно. Система крепления представляла собой два стальных крючка, закрепленных в трапециевидном зажиме. Нитепроводники подвешивались на

крючках обрабатываемым участком вниз. Скорость течения электролита подбиралась экспериментально таким образом, чтобы свободная поверхность электролита в ячейке оставалась невозмущенной.

Технология упрочнения предусматривала проведение следующих операций:

- закрепление двух нитепроводников;
- подачу водопроводной воды в теплообменник со скоростью 3 л/мин;
- подачу напряжения 280 В на детали;
- подачу электролита в рабочую камеру со скоростью 4 л/мин;
- погружение нитепроводников в раствор со скоростью 1–2 мм/мин на глубину 25 мм;

- выдержка в течение 5 мин, отсчитываемая от окончания погружения на заданную глубину;

- отключение напряжения;
- выдержка в течение 5 с;
- подъем деталей из раствора;
- промывка деталей водопроводной водой;
- вытирание ветошью и сушка на воздухе;
- смазывание машинным маслом.

Средняя сила тока при обработке двух нитепроводников составляла 6 А, что соответствует затратам энергии 0,058 кВт·ч/дет.

По предлагаемой технологии была обработана партия из 100 нитепроводников. Лабораторные испытания, проведенные в Костромском государственном технологическом университете на специальной установке, воспроизводящей изнашивание поверхности нитепроводника пряжей с повышенной абразивной способностью, показали, что износ цементованных с закалкой нитепроводников в 10 раз меньше, чем у контрольных необработанных. Производственные испытания на прядильной машине ПМ-88-Л8 Вологодского льнокомбината показали не только значительно

более высокую износостойкость упрочненных нитепроводников, но и заметное снижение загрязнения рабочей зоны при их использовании. По-видимому, дополнительный эффект повышения ресурса деталей получен благодаря снижению шероховатости нитепроводников, обусловленный их анодным растворением в процессе упрочнения.

### **7.8. Разработка технологии упрочнения резьбовой пары «болт-гайка»**

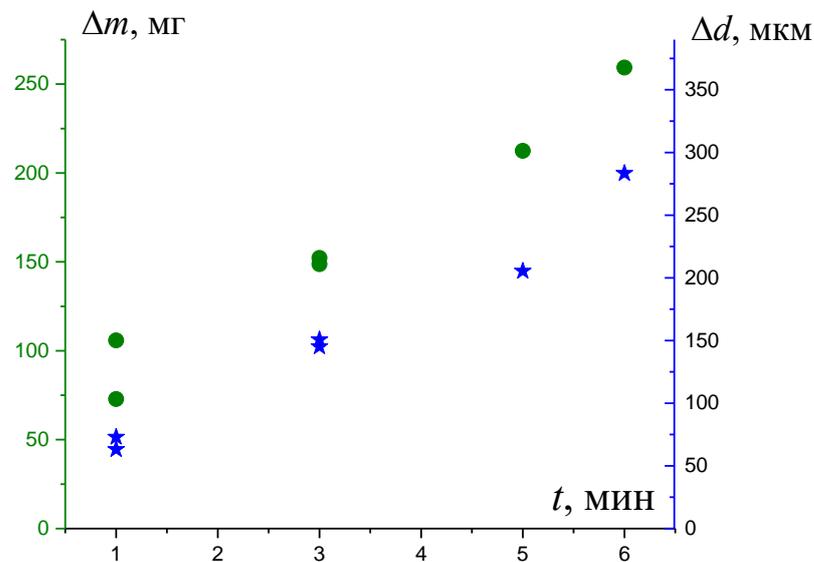
По техническому заданию, поставленному малым предприятием «ИН Григорьев Д. Л.», необходимо было повысить ресурс пары трения «болт-гайка». Эта пара на малом предприятии используется при изготовлении каркаса автомобильных шторок. Для этого проволока зажимается болтами в определенной последовательности и ей придается нужная форма. Пара «болт-гайка» испытывает большое количество циклов закручивания-откручивания. У используемых в производстве болтов класса 5.8 и гаек класса 8 (ГОСТ 1759.5-87) изнашивается резьбовое соединение. Поэтому была поставлена задача упрочнения поверхностей трения с минимальными затратами.

Болты и гайки указанного класса прочности выполнены из стали 20. Поэтому выбор из возможных вариантов химико-термической обработки был сделан в пользу технологии анодной электролитно-пламенной цементации и нитроцементации с последующей закалкой в электролите. Оптимизация режимов обработки была выполнена в несколько этапов. На первом этапе оценивалась возможность применения электролитов для упрочнения. Основным параметром выступали изменения геометрических параметров резьбы и убыль массы образца после анодной электролитно-плазменной обработки. Были использованы следующие водные электролиты: 1) 10 % (масс.) хлорида аммония и глицерина в равных долях; 2) по 10 % (масс.) сульфата аммония и глицерина; 3) 10 % (масс.) нитрата аммония и

глицерина. Для всех электролитов были произведены измерения температуры в центре болта. Болт погружался в рабочий электролит резьбой вниз на 20 мм от нижнего торца. Результаты измерений максимальной температуры и разности температуры по длине обрабатываемой части приведены в таблице 8.3. Данные приведены для напряжения нагрева 240 В, при котором достигались максимальные значения. Отметим, что электролит на основе хлорида аммония показывает максимально достижимую при используемом напряжении температуру, но не подходит по параметру уменьшения массы образца за время обработки. На рисунке 8.5 приведены зависимости убыли массы и изменения диаметра резьбы в средней части обработанного участка. Как было установлено в главе 3 этот электролит характеризуется высоким выходом железа по току и скоростью растворения. Так как растворению в первую очередь подвергаются острые кромки обрабатываемой детали, то, не смотря на большие величины достигаемой твердости поверхностного слоя, данный электролит был признан не удовлетворяющим для дальнейших исследований. При проведении испытаний на скручивающий момент наиболее частой причиной проворота болта стало срезание резьбы на гайках. У двух других электролитов убыль массы за время обработки до 10 минут не превышает 50 мг, а уменьшение диаметра резьбы – 20 мкм. При малых временах наблюдается незначительное увеличение до 10 мкм линейных размеров детали, связанное с образованием в поверхностном слое мартенсита и более толстой оксидной пленки.

**Таблица 8.3** – Зависимости температурных параметров нагрева болта от используемого электролита.

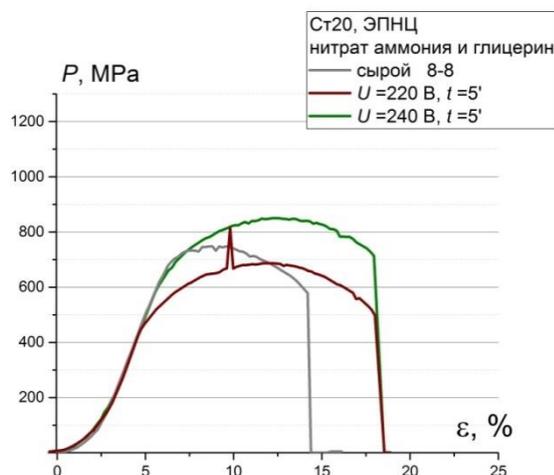
электролит	Максимальная температура	Разница температур в верхней и нижней точках
ХА+ГЛ	950±25	150
СА+ГЛ	815±25	100
НА+ГЛ	850±25	100



**Рисунок 8.5.** Зависимость убыли массы и уменьшения диаметра резьбы болта от времени обработки в электролите на основе хлорида аммония. Напряжение обработки 240 В, скорость расхода электролита 3 л/мин.

На втором этапе проводились исследования изменения прочностных характеристик болта после упрочнения. Для исследования момента сил, при котором происходит разрушение болта или его резьбы использовалась следующая методика. На болт накручивалась гайка почти до конца резьбы и эта конструкция неподвижно фиксировалась с помощью тисков. Далее на болт накручивалась еще одна гайка, к которой впоследствии прикладывалось крутящее усилие. Использовались гайки класса 12. Максимальное значение силы, при котором начинало происходить разрушение резьбового соединения, фиксировалось с использованием динамометрического ключа со шкалой. При увеличении времени обработки от 3 до 10 минут в растворе с использованием нитрата аммония максимальный момент возрастал от 37 Н·м до 40 Н·м, в то время как у сырого болта эта величина составляла  $30 \pm 1$  Н·м.

Вторым видом исследований стали испытания на растяжение, выполненных в КГУ. На рисунке 8.6 показаны диаграммы растяжения для болтов, подвергнутых обработке.



**Рисунок 8.6.** Диаграмма растяжения болтов при разных напряжениях обработки в растворе на основе хлорида аммония.

Итоговые данные механических испытаний на разрыв приведены в таблице 8.4. На рисунке 8.6 приведена кривая растяжения для болта класса прочности 8.8, а не 5.8. Из полученных данных следует, что ХТО методом АЭПН при одновременном насыщении азотом и углеродом позволяет повысить прочностные характеристики болта класса прочности 5.8 до значений, характерных для болтов класса прочности 8.8, выполняемых из сталей 35 или 20Г2Р. Увеличение напряжения обработки при одинаковом времени нагрева приводит к небольшому росту временного сопротивления, но не влияет на относительное удлинение. В то же время при обработке при одинаковом напряжении рост времени насыщения с 3 до 7 минут увеличивает относительное удлинение с 17 до 21 %.

Итоговым этапом испытаний стали исследования на износостойкость. Итоговые данные циклических испытаний приведены в таблице 8.5. Максимальное время работы было установлено после насыщения при температуре 900 °С в растворе нитрата аммония и глицерина. На

предложенную технологи и режим обработки был получен акт о промышленной апробации и внедрения результатов научно-исследовательской работы. Технологический процесс следует проводить по следующему алгоритму:

1. Залить электролит в систему установки для АЭПН;
2. Включение насоса и задание скорости расхода электролита в системе по ротаметру на уровне 2 – 3 л/мин;
3. Подача холодной воды в теплообменник;
4. Включение вентиляции;
5. Закрепление детали в держателе;
6. Подача напряжения 250 В на деталь;
7. Плавное погружение болта в электролит;
8. Включение таймера на 2 мин, в течение которых происходит насыщение;
9. Закалка детали в электролите происходит посредством отключения напряжения;
10. Извлечение болта из электролита;
11. Деталь необходимо промыть в воде для удаления остатков электролита, а затем в ацетоне для дополнительной очистки. После этого высушить потоком теплого воздуха.

**Таблица 8.4** – Значения пределов пропорциональности  $\sigma_{ПЦ}$ , условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  и временного сопротивления  $\sigma_B$  согласно измеренных диаграммам растяжения

Условия обработки	$\sigma_{ПЦ}$ (МПа)	$\sigma_{0.05}$ (МПа)	$\sigma_{0.2}$ (МПа)	$\sigma_B$ (МПа)
240 В, 3 мин	483	513.6	620	847
220 В, 5 мин	426	452	475	687
240 В, 5 мин	462	562	623	850
240 В, 7 мин	502	524	589	855
240 В, 7 мин	473	511	557	829
Сырой 8.8	540		680	750

**Таблица 8.5** – Влияние условий обработки на время работы пары «болт-гайка»

электролит	Температура нагрева, °С	Время работы пары, мин
10 % хлорида аммония + 10 % глицерина	900	175
10 % нитрата аммония + 10 % глицерина	900	193
10 % сульфата аммония + 10 % глицерина	850	54
контрольный		30

#### Выводы к главе 8.

1. Установлены зависимости изменения состава электролита и режимных параметров от времени выработки раствора. Для растворов, используемых для цементации, предложены технологические рекомендации по регенерации растворов.

2. Предложено технологическое решение для повышения износостойкости нитеводителя для прядильной машины.

3. Предложено технологическое решение для увеличения времени эксплуатации пары «болт-гайка».

## Основные выводы

1. Выявлены основные закономерности образования упрочненных слоев после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом. Показано, что структура слоя определяется окислением 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 процессов электрохимического растворения и высокотемпературного окисления на изменение массы образца-анода. 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.

2. Установлено, что структура 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.

3. 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: повысить толщину мартенситного слоя от 80 до 160 мкм (за 10 мин обработки) и условный предел прочности от  $420 \pm 20$  до  $930 \pm 50$  МПа. Установлено, что с повышением концентрации хлорида аммония усиливается интенсивность диффузии углерода в сталь и толщина образующегося цементованного слоя, что связано с усилением анодного растворения, уменьшающего толщину оксидного слоя, который тормозит диффузию углерода. 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 резкое уменьшение толщины слоя из-за снижения насыщающей способности электролитов. При концентрациях выше 2 % происходит снижение тока, определяющего интенсивность анодного растворения, вследствие чего увеличивается толщина оксидного слоя и уменьшается толщина цементованного слоя. 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.

### Список литературы.

1. Evgeny Parfenov et al. Non-oxidizing trend in plasma electrolytic technologies // 25th IFHTSE Conference, Xi'an, 2018
2. Мирзоев Р.А Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов: учеб. Пособие / Р.А. Мирзоев, А.Д. Давыдов. – СПб.: изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 382 с.
3. Хасуй А. Техника напыления. Перевод с японского Масленникова С. Л.. М. Изд-во Машиностроение. 1975 г. 288с. С ил.
4. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. Москва, Машиностроение, 1981 г. В. В. Кудинов В. М. Иванов
5. Определение свойств газотермических покрытий. Методическое руководство/ Захаров Б. М., Новиков В. Н., 1993.
6. Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Фомин В. М. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. – М. Физматлит, 2010, 536 с
7. Каширин А. И., Шкодкин А. В. Газодинамическое напыление металлических покрытий – возникновение метода и его современное состояние. – Упрочняющие технологии и покрытия. 2007, № 12(36), с. 22-33
8. Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. – 406 с.
9. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. Пер. с яп. Москва «Машиностроение» 1985 г.
10. Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. — 406 с.
11. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. Пер. с яп. Москва «Машиностроение» 1985 г.

12. Суминов, И. В. Микродуговое оксидирование: теория, технология, оборудование / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин. – М. : Экомет, 2005. – 368 с.
13. Суминов, И. В. Микродуговое оксидирование (обзор) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, А. М. Борисов и др. // Приборы. – 2001. – № 9. – С. 13-23.
14. Суминов, И. В. Микродуговое оксидирование (окончание) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, А. М. Борисов и др. // Приборы. – 2001. – № 10. – С. 26-36.
15. Тимошенко, А. В. Защита от коррозии. Неметаллические покрытия и жаростойкие материалы / А. В. Тимошенко, А. Г. Ракоч, А. С. Микоэлян. – М. : Каравелла, 1997. – 336 с.
16. Гордиенко, П. С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденков. – М. : Наука, 1997. – 185 с.
17. Гордиенко, П. С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах в условиях электрического пробоя / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев. – Владивосток : Дальнаука, 1999. – 233 с.
18. Yerokhin, A. L. Plasma electrolysis for surface engineering. Review / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 122. – P. 73-79.
19. Мукаева В.Р., Горбатков М.В., Фаррахов Р.Г., Парфенов Е.В. и др. Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2017, 21(3), 32–39.
20. Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н., Беляев Г.Я. Электроимпульсное полирование сплавов на основе железа, хрома и никеля. Минск: БНТУ, 2014, 325 с.
21. Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р., Горбатков С.А., Ерохин А.Л. Электролитно-плазменная обработка: моделирование, диагностика, управление: монография. М.: Машиностроение, 2014. 380 с

22. Ясногородский, И. З. Нагрев металлов и сплавов в электролите / И. З. Ясногородский. – М.: Машгиз, 1949. – 39 с.
23. Ясногородский, И. З. Электролитный нагрев // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов: сб. науч. тр. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 117-157.
24. B. Wang, W. Xue, Z. Wu, X. Jin, J. Wu, J. Du. Influence of discharge time on properties of plasma electrolytic borocarbided layers on Q235 low-carbon steel. *Materials Chemistry and Physics* 168 (2015) 10–17.
25. Wu J., Zhang Y., Liu R., Wang B., Hua M., Xue W. Anti-corrosion layer prepared by plasma electrolytic carbonitriding on pure aluminum. *Applied Surface Science* Volume 347, 30 August 2015, Pages 673–678.
26. Liu R., Wang B., Zhang Y., Xue W. Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarbiding on q235 low-carbon steel. *Applied Surface Science* 321 (2014) 348–352.
27. Meletis, E. I. Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces / E. I. Meletis, X. Nie, F. L. Wang, J. C. Jiang // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 150. – P. 246-256.
28. S.Yu. Shadrin, P.N. Belkin, I.V. Tambovskiy, S.A. Kusmanov. Physical features of anodic plasma electrolytic carburising of low-carbon steels. *Plasma Chemistry Plasma Processing*. 40(2) (2020) 549–570. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11090-020-10062-6>.
29. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Мир, 2005. 336 с.
30. Sen Gupta S.K. Contact glow discharge electrolysis: a novel tool for manifold applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017. Т. 37. № 4. С. 897-945.
31. Дураджи В.Н., Брянцев И.В. Некоторые особенности нагрева металлов в электролитной плазме при анодном процессе. *Электронная обработка материалов*. 1977. № 1, С. 45–48.

32. Белкин П.Н., Ганчар В.И. О возникновении режима коммутации при прохождении тока через электролиты // Электронная обработка материалов. – 1981. – №6. – С. 55–58.
33. Белкин П. Н., Ганчар В. И., Петров Ю. Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве // Доклады АН СССР. 1986. Т. 291, № 5. С. 1116–1119.
34. Белкин П. Н., Ганчар В. И. Прохождение тока через парогазовую оболочку при анодном электролитном нагреве // Электронная обработка материалов. 1988. № 5. С. 59–62.
35. Garbarz-Olivier J., Guilpin C. Etude des discharges electriques produites entre l'electrode et la solution lors des effets d'anode et de cathode dans les electrolytes aqueux // J. Chim. phys. – 1975. – v.72. – N2. – P. 207–214.
36. S. Yu. Shadrin, A. V. Zhiron, P. N. Belkin. Formation Regularities of Gaseous Vapour Plasma Envelope in Electrolyser. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2016. №1. С. 110–116.
37. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Electrodynamics of Continuous Media*. 2 ed., Vol. 8. Pergamon, 1984, P. 33.
38. Галанин С.И., В.И. Ганчар, Э.Г. Дмитриев. О природе носителей заряда в анодном процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. – 1989. – №4. – С. 55–57.
39. Субботин А.В. Электрогидродинамика конусов на поверхности жидкости. Письма в ЖЭТФ, 100(10) (2014) 741–746.
40. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Анионный перенос отрицательного заряда из электролитного катода в газоразрядную плазму, Электронный журнал «Исследовано в России» 2004. – С. 2352– 2361.
41. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том I. М.: Техносфера, 2011. 464 с.

42. Белкин П.Н., Ганчар В.И., Петров Ю.Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве (Conduction of the vapor film during electrolytic anode heating) // Доклады АН СССР, 1986, т. 291, N5. С. 1116–1119.
43. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1992. – С. 55.
44. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов / Успехи физических наук. – 1983. – т. 140. – вып. 1. – С. 137–151.
45. Исаченко В.П. Теплопередача. Учебник для вузов / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – Изд. 3-е перераб. и доп. – М.: Энергия, 1975. – 488 с.
46. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. – М.: Гостехиздат, 1954. – 408 с.
47. Белкин П.Н., Ганчар В.И., Товарков А.К. Теплообмен между анодом и парогазовой оболочкой при электролитном нагреве // Инженерно-физический журнал, 1986, т. 51, № 1, – С. 154–155.
48. Жиров А.В., Белкин П.Н., Шадрин С.Ю. Теплообмен в прианодной области при электролитно-плазменном нагреве цилиндрического образца // Инженерно-физический журнал. 2017. – т. 90, №4. – С. 908–918.
49. Ганчар В.И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева // Инженерно-физический журнал. – 1991. – т. 60. – № 1. – С. 92–95.
50. Муллахметов Р.Х., Хорн Е.А. // Гидроаэромеханика. Вып. 5. Харьков. 1967. С 84–90.
51. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. – 488 с.
52. Алифанов О. М. Обратные задачи теплообмена. – М.: Машиностроение, 1988. – 280 с.
53. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. – М: Наука, 1979. – 285 с.

54. Белкин П.Н., Товарков А.К. Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах // Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. – 2001. – №3. – С. 8–12.
55. Шадрин С. Ю. Влияние барботажа на температуру нагрева деталей при анодной химико-термической обработке // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Теплофизика технологических процессов». – Рыбинск: РГАТА, 2005. – С. 128–130.
56. Дьяков И.Г., Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. Особенности анодного нагрева при движении электролита в режиме свободной конвекции // Электронная обработка материалов. – 2004. – №4. – С. 9–13.
57. Жиров А.В., Шадрин С.Ю. Экспериментальное определение теплового баланса при анодном электролитном нагреве // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» – Кострома: Изд-во КГУ им. Н. А. Некрасова, 2010. – С. 240–242
58. Белихов А.Б., Белкин П.Н. Особенности анодной цементации железобитуменов // Электронная обработка материалов. – 1998. – № 5-6. – С. 23–31.
59. S.Yu. Shadrin, A.V. Zhiron, P.N. Belkin, Thermal features of plasma electrolytic heating of titanium, International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – v. 107 pp. 1104–1109.
60. Белкин П. Н., Дьяков И. Г., Кусманов С. А. Влияние концентрации компонентов электролита на параметры цементованного слоя // Труды 7-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия». 2-3 декабря 2008 г. «МАТИ–РГТУ им. К. Э. Циолковского: Сб. трудов. – М.: МАТИ, 2008. – С. 50–54.

61. Белкин П.Н. Влияние размеров анода на его температуру при нагреве электролитной плазмой // Электронная обработка материалов. – 1976. – №2. – С. 40–42.
62. Мурас В.С. О связи между температурой и напряжением тока при электролитном нагреве металлов// Машиностроитель Белоруссии. – Минск: Госиздат БССР, 1955. – С. 90–94.
63. Ганчар В.И. Физические процессы в растворах электролитов при анодном эффекте. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. – Одесса, 1992. – 15 с.
64. Feasibility study of aqueous electrolyte plasma nitriding / A. Roy, R. K. Tewari, R.C. Sharma, R. Sherhar // Surface Engineering. 2007. Vol. 23, № 4. P. 243–246.
65. Sengupta S. K., Singh O. P. Contact glow discharge electrolysis: a study of its onset and location // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1991. Vol. 301. P. 189–197.
66. Analyses of quenching process during turn-off of plasma electrolytic carburizing on carbon steel / J. Wu, R. Liu, W. Xue, B. Wang, X. Jin, J. Du // Applied Surface Science. 2014. Vol. 316. P. 102–107.
67. Шадрин С. Ю., Белкин П. Н. Анодный нагрев в условиях естественной конвекции электролита // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2004. Вып. 7.4. С. 107–111.
68. Комаров А. О. Влияние диаметра рабочей камеры на температуру анодного нагрева в водных электролитах // Инженер. Донецк: ДонНТУ, 2006. № 7. С. 41–44.
69. Белкин П. Н., Ганчар В. И. Температурное поле анода в условиях обтекания радиальными потоками электролита // Электронная обработка материалов. 1985. № 1. С 24–26.
70. Дьяков И. Г., Азарян Н. С., Мухачёва Т. Л. Влияние радиального обтекания анода электролитом на характеристики его нагрева // Вестник

Воронежского государственного технического университета. 2004. Вып. 7.4. С. 151–153.

71. Шадрин С. Ю. Анодный нагрев в условиях естественной конвекции / Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии». Т. 2, 2004. – С. 131–132.

72. Kellogg H.H. Anode effect in the aqueous electrolysis // J. Electrochem. Soc. – 1950. – v. 97. – No 4. – P. 133–142.

73. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А., Факторович А.А. О распределении температуры в стальном аноде при его нагреве электролитной плазмой // Известия АН МССР, сер. ф. - техн. и мат. наук. – 1977. – № 1, – С. 82–84.

74. Белихов А.Б. Анодная цементация материалов на основе железа с целью повышения их износостойкости. Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Кострома, 1999. – 15 с.

75. Ясногородский И.З. Проводимость электролитных ванн // Автомобильная и тракторная промышленность. – 1954. – №4. – С. 19–24

76. В.Н. Дураджи, Н.А. Полотебнова, А.К. Товарков, О регулировании распределения температуры образца при нагреве в электролитной плазме, Электронная обработка материалов (4) (1981) 40–42.

77. А.с. СССР 834235, МКИ С23с 9/00. Способ химико-термической обработки изделий в элеткролитах / Дураджи В.И., Брянцев И.В., Товарков А.К – Б. И. 1981. – № 20.

78. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. Нагрев металлов в электролитной плазме. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 216 с.

79. Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. – 1994. – №4. – С. 69–77.

80. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 207 с.

81. Реснер Э., Маркс Г., Зайцев В.А., Сухотин А.М. Износ электрода при обработке малоуглеродистой стали в электролитной плазме при анодном процессе // Электронная обработка материалов. – 1983. – №3. – С. 59–61.
82. Зайцев В.А., Сухотин А.М., Хорошайлов В.Г., Реснер Э. Высокотемпературная коррозия малоуглеродистой стали в условиях электроплазменной обработки // Электронная обработка материалов. – 1983. – №5. – 56–58.
83. Tuck C.W. Die Verzunderungsgeschwindigkeit von reinem Eisen und Flusstahl in sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen 850 °C und 1000 °C / C.W. Tuck, M. Odgers, K. Sachs // Korrosion 18, Weinheim / Bergstr: Verlag Chemie, 1966.
84. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikumar A. I., Pasinkovskii E. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry. – 1997. – No 2. – p. 1–15.
85. Белкин П.Н. Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов / П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский, // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – №5. – С. 12-17.
86. Шкурпело А. И., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А. Фазовый состав и структура поверхностного слоя армко-железа и аустенитной нержавеющей Cr-Ni-стали 12X18H10T после нитроцементации при анодном электролитном нагреве // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 2. С. 116–125.
87. Жиров А. В., Шадрин С. Ю. Закономерности растворения анода при электролитной химико-термической обработке // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: тез. докл. I Междун. научн. конф. Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ, 2008. С. 37.
88. Жиров А. В., Дьяков И. Г., Белкин П. Н. Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, № 2. С. 89–93.

89. Кусманов С.А., Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Влияние оксидного слоя на характеристики анодной цементации малоуглеродистых сталей // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 4. – 15–21.
90. Ganchar V.I., Zgardan I.M., Dicusar A.I. Anodic dissolution of chromium during electrolytic heating // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 1996. – No 5. – P. 13–19.
91. Згардан И.М., Ганчар В.И., Дикусар А.И. Аномальное анодное растворение меди в условиях электролитного нагрева // Электрохимия. – 1999. – т. 35. – № 4. – С. 542–544.
92. Кидин И.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов / И.Н. Кидин, В.И. Андрюшечкин, В.А. Волков, А.С. Холин // М.: Металлургия, 1978. – 320 с.
93. Дураджи В. Н., Брянцев И. В., Пасинковский Е. А. Цементация и нитроцементация стали при нагреве в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. 1977. № 2. С. 15–18.
94. Пат. 0152144 ГДР, МКИ С23с 9/12. Способ цементации в анодной электролитной плазме / Реснер Э., Маркс Г., Вихт Х., Сухотин А., Хорошайлов В., Зайцев В.; заявитель и патентообладатель Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt 222635; заявл. 16.07.80; опубл. 18.11.81.
95. Химико-термическая обработка металлов электрическими разрядами в электролитах при анодном процессе / Б. Р. Лазаренко, А. А. Факторович, В. Н. Дураджи, И. В. Брянцев // Электронная обработка материалов. 1974. № 5. С. 11–13.
96. Plasma electrolytic surface carburized and hardening of pure iron / M. Tarakci, K. Korkmaz, Y. Gencer, M. Usta // Surface and Coating Technology. 2005. Vol. 199, № 2–3. P. 205–212.
97. Çavuşlu F., Usta M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257, is. 9. P. 4014–4020.

98. Ванин В. С., Семенова Г. А. Цианирование стали с нагревом в электролите // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1965. № 10. С. 47–48.
99. Ванин В. С. Химико-термическая обработка стали в жидких средах // *Металловедение и термическая обработки металлов*. 1968. № 1. С. 55–60.
100. Ванин В. С., Семенова Г. А. Цианирование чугунов с нагревом в электролите // *Электронная обработка материалов*. 1976. № 1. С. 42–43.
101. Aliofkhazraee M., Rouhaghdam A. S., Shahrabi T. Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of a  $\alpha$ -TiAl alloy. P. 1. Effect of frequency and duty cycle // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 460, is. 1/2. P. 614–618.
102. Changes of Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti after Electrolytic-Plasma Cementation / S. Kurbanbekov, M. Skakov, M. Scheffler, A. Naltaev // *Advanced Material Research*. 2013. Vol. 601. P. 59–63
103. Комаров А. О., Белкин П. Н. Влияние поверхностно-активных веществ на характеристики анодной цементации конструкционных сталей // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008. № 2. С. 46–49.
104. Kusmanov S. A., Shadrin S. Yu., Belkin P. N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing // *Surface and Coating Technologies*. 2014. Vol. 258. P. 727–733.
105. Characterization of carburized layer on T8 steel fabricated by cathodic plasma electrolysis / J. Wu, W. Xue, B. Wang, X. Jin, J. Du, Y. Li // *Surface and Coating Technologies*. 2014. Vol. 245. P. 9–15.
106. Белкин П. Н. Анодная электрохимико-термическая модификация металлов и сплавов на основе железа и титана // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52, в. 2. С. 65–69.

107. Пасинковский Е. А., Гольдман И. М., Сорокина Р. П. Азотирование нержавеющей стали в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. – 1976. – №2. – С. 86–87.
108. А. с. 618447 СССР, МКИ С23с 9/16. Электролит для цианирования стальных деталей / В. Н. Дураджи, И. В. Брянцев, А. К. Товарков; заявитель и патентообладатель Институт прикладной физики АН Молдавской ССР. № 2451535; заявл. 10.02.1977; опубл. 28.06.1978, Бюл. № 29. 2 с
109. Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel / S. A. Kusmanov, A. A. Smirnov, Yu. V. Kusmanova P. N. Belkin // Surface and Coating Technology. 2015. Vol. 269. P. 308–313.
110. Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, is. 5/6. P. 1745–1750.
111. Применение спектрометрии обратного рассеяния при разработке процессов диффузионного насыщения поверхности сталей / Е. А. Романовский, А. Б. Белихов, П. Н. Белкин, О. В. Беспалова, А. М. Борисов, В. В. Железнов, В. А. Кордюкевич, В. С. Куликаускас // XXX Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: тез. докл. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 101.
112. Науглероживание стали в электролитной плазме при анодном процессе / В. Н. Дураджи, И. В. Брянцев, А. М. Мокрова, Т. С. Лаврова // Электронная обработка материалов. 1979. № 6. С. 20–24.
113. S.A. Kusmanov, S.Yu. Shadrin, P.N. Belkin, Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing. Surf. Coat. Technol. 2014. – 258. – P. 727–733.
114. Жиров А.В., Комаров А.О., Данилов В.В., Шорохов С.А. Влияние концентрации глицерина на растворение и окисление малоуглеродистых сталей // Электронная обработка материалов. – 2012. – № 3. – С. 117–119.

115. Рахимьянов Х.М., Еремина А.С. Моделирование теплофизических процессов в поверхностном слое деталей при цементации в условиях анодного нагрева. Сборник трудов 2<sup>й</sup> Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении». 2011. С. 406–411.
116. Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королев А.Ю., Пашуто А.Э. Особенности электролитно-плазменного нагрева при электрохимико-термической обработке стали. Наука и техника. 2013. № 6. С. 20–24.
117. Pat. 0152 144 DDR (C23c 9/12). Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Anodischen Elektrolytplasma. /E. Roessner, G. Marx, H. Wicht, A. Suchotin, V. Chorosailov, V. Saicev. 1981, in German
118. Andrei. V., Vlaicu Gh., Fulger M., Ducu C., Diaconu C., Oncioiu Gh., Andrei E., Bahrim M., Gheboianu A., Romanian Reports in Physics, 61(1) (2009) 95–104.
119. Дураджи В. Н., Мокрова А. М., Лаврова Т. С. О распределении углерода в стали, прошедшей химико-термическую обработку в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. 1984. № 5. С. 60–62.
120. Иосинори Т. Химико-термическая обработка в электролите // Кикай гидзюцу. 1977. Vol. 25, № 8. P. 118–119.
121. Inoue K., Shima Y. The characteristics of spark carburization // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. 1970. Vol. 10. No 5. P. 360–368.
122. Применение электролитной плазмы для интенсификации процесса азотирования / Б. Р. Лазаренко, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский, А. А. Факторович // Электронная обработка материалов. 1977. № 6. С. 19–22.
123. Белкин П. Н., Бурбелко А. А., Пасинковский Е. А., Рабинович А. В., Факторович А. А. Кинетика азотирования технического железа и стали 40Х в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1984. № 2. С. 68–70

124. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д. Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.
125. Коваленко В.С. Металлографические реактивы. Изд-во «Металлургия», 1970, 133 с.
126. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey // Surface and Coating Technologies 1999. Vol. 122. P. 73–93.
127. А. с. 461161 СССР, МКИ С23с 9/10. Способ химико-термической обработки металлов / Б. Р. Лазаренко, В. Н. Дураджи, А. А. Факторович, И. В. Брянцев; заявитель и патентообладатель Институт прикладной физики АН Молдавской ССР. № 1680682/22-1; заявл. 13.07.1971; опубл. 25.02.1975 Бюл. № 7. 2 с.
128. А. с. 922177 СССР, МКИ С23с 9/16. Электролит для обработки стальных деталей / В. Н. Дураджи, А. К. Товарков; заявитель и патентообладатель Институт прикладной физики АН МССР. № 2935721; заявл. 06.06.1980; опубл. 23.04.1982, Бюл. № 15. 3 с.
129. С.Е. Кузенков, Б.П. Саушкин, Борирование стали 45 в электролитной плазме, Электронная обработка материалов (4–6) (1996) 24–28.
130. Гладий Ю.П., Дьяков И.Г., Наумов А.Р. Борирование малоуглеродистой стали при анодном электролитном нагреве в электролитах на основе тетрабората натрия // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. тр. 4-й Всероссийской с междунар. участием науч.-техн. конф. М.: «МАТИ» – РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2005. С. 111–114.
131. Пат. 3840450 США, НКИ 204-181; МКИ С 23 в 13/00. Способ диффузионного поверхностного насыщения проводящих тел / Иноуэ К. № 195055; заявл. 21.10.63; опубл. 08.10.74.
132. S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, V.S. Sevostyanova, S.V. Savushkina, P.N. Belkin, Anode plasma electrolytic boriding of medium carbon steel, Surf. Coat. Technol. 291 (2016) 334–341.

133. Анодная электролитно-плазменная бороцементация малоуглеродистой стали / С. А. Кусманов, И. В. Тамбовский, А. Р. Наумов, И. Г. Дьяков, И. А. Колесникова, П. Н. Белкин // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2017. Т. 53, № 3. С. 321–328.
134. Anode Plasma Electrolytic Boronitrocarburising of Low-Carbon Steel / S. A. Kusmanov, I. V. Tambovskiy, A. R. Naumov, I. G. Dyakov, P. N. Belkin // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51, № 5. P. 462–467.
135. Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистой стали углеродом, азотом, бором и серой / С. А. Кусманов, А. Р. Наумов, И. В. Тамбовский, П. Н. Белкин // Письма о материалах. 2015. Т. 5, № 1. С. 35–38.
136. Белкин П. Н., Белихов А. Б., Данилов В. В. Физико-механические свойства железного графита после анодной цементации // Физико-математическое образование: традиции, проблемы, инновации: материалы регион. науч.-практ. конф. Кострома: КГУ им. Н.А. Некрасова, 1999. С. 70.
137. Белкин П. Н., Пасинковский Е. А. Поверхностная твердость сталей, азотированных в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1986. № 4. С. 27–29.
138. А. с. 487961 СССР, МКИ С23с 9/16. Способ нитроцементации стали / Лахтин Ю. М., Неустроев Г. Н., Коган Я. Д., Бординов В. М., Хрулев В. Н., Журавлев Б. И., Гольдштейн Б. Г.; заявитель и патентообладатель Московский автодорожный институт и Ивановский ордена Ленина Камвольный комбинат. № 1783194/22-1; заявл. 11.05.1972; опубл. 15.10.1976, бюл. №38. 2 с.
139. А.с. 1158601 СССР, МКИ С21d 1/78. Способ термообработки сталей с карбонитридным упрочнением / Лещенко А.Н., Мирко В.А., Сосковец О.Н., Михалев Л.М., Дворядкин Ю.С.; Днепропетровский металлургический институт. – Б.И. – 1984. – № 20.

140. А.С. 1090733 СССР, МКИ С21d 1/78. Способ поверхностного упрочнения стальных изделий / Бодяко М.Н., Гурченко П.С., Шипко А.А.; ФТИ АН БССР. – Б.И. – 1984. – № 17. – с. 88.
141. Белихов А.Б. Скоростное анодное упрочнение деталей машин и оснастки / А.Б. Белихов, П.Н. Белкин // Текстильная промышленность. – 1996. – №4. – с. 31–33.
142. Александров В. Н. Физико-механические свойства стали 45, азотированной в электролитной плазме / В. Н. Александров, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский, В. В., Понукалин, А. А. Факторович // Электронная обработка металлов. 1982. № 2. С. 17.
143. Марочник сталей и сплавов / М.М. Колосков, Е.Т., Долбенко, Ю.В. Каширский и др.; Под общей редакцией А.С. Зубченко – М.: Машиностроение, 2001, 672 с.
144. Лахтин Ю.М. Низкотемпературная комбинированная нитроцементация сталей с закалкой поверхностного слоя / Неустоев Г.Н., Ботов В.М. // Металловедение и термическая обработка материалов. – 1974. – №10. – С. 8–11.
145. Томашевская И.М. Разработка и исследование кратковременны процессов азотирования стали. Автореф. Дис. Канд. Техн. Наук. – М., 1976. – 22 с.
146. Влияние азотирования в электролитной плазме на усталостную прочность стали 45 / П. Н. Белкин, Р. С. Мардаревич, Е. А. Пасинковский, А. А. Факторович // Электронная обработка материалов. 1982. № 6. С. 43.
147. Повышение усталостной прочности деталей азотированием в условиях электролитного нагрева Д. А. Игнатьков, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский, Л. И. Дехтярь, А. А. Вембер, А. А. Факторович // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 65.
148. Белкин ПН. Повышение выносливости деталей электролитной нитрозакалкой / П.Н. Белкин, Д.А. Игнатьков, Е.А. Пасинковский //

Восстановление деталей электролитическим железом. – Кишинев: Штииница, 1987, – С. 100–103.

149. Дехтярь Л.И. Повышение выносливости валов азотированием в электролитной плазме / Л.И. Дехтярь, Д.А. Игнатков, П.Н. Белкин // Надежность и долговечность машин и сооружений. Вып. 7. – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 60–65.

150. Нейбер Г. Концентрация напряжений. М.-Л.: Гостехиздат, 1947. – 204 с.

151. Петерсон Р. Коэффициенты концентрации напряжений. – М.: Мир, 1977. – 302 с.

152. Влияние азотирования в электролитной плазме на характеристики трения стали 40X / П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский, Ю. Г. Ткаченко, А. А. Факторович, В. К. Юлюгин // Электронная обработка материалов. 1981. № 4. С. 43.

153. Михин Н. М. Внешнее трение твердых тел. – М.: Наука, 1977. – С. 221.

154. Романовский Е.А. Исследование процессов химико-термической обработки металлов с помощью спектроскопии ЯОР / Романовский Е.А., Белихов А.Б., Белкин П.Н., Беспалова О.В., Борисов А.М., Железнов В.В., Кордюкевич В.О., Куликаускас В.С. // Тезисы докладов ССІС Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1999. – С. 83

155. Влияние азотирования при электролитном нагреве на электрохимическое и коррозионное поведение стали 45 / В. Г. Ревенко, В. В. Паршутин, Г. П. Чернова, Н. Л. Богдашкина, Н. Д. Томашов, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский, А. А. Факторович // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 56.

156. Влияние процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий / В. Г. Ревенко, Г. П. Чернова, В. В. Паршутин, Н.

Л. Богдашкина, Н. Д. Томашов, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский // Защита металлов. 1988. Т. 24, № 2. С. 204–210.

157. Влияние электролитного азотирования на коррозионную стойкость технического титана ВТ1-0 / В. Е. Блащук, Н. М. Карета, Л. М. Оноприенко, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский // Электронная обработка материалов. 1986. № 3. С. 20–22.

158. Шеленков Г.М. Изготовление и эксплуатация оборудования из титана / Г.М. Шеленков, В.Е. Блащук, Р.К. Мелехов, О.Н. Романов, С.Т. Вовк. – Киев: Техніка, 1984. – 120 с.

159. Plasma electrolytic nitriding of alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte / S. A. Kusmanov, A. A. Smirnov, S. A. Silkin, V. I. Parfenyuk, P. N. Belkin. // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 307. P. 1291–1296.

160. Белкин В. С., Кусманов С. А. Азотирование технического титана при анодной электролитно-плазменной обработке // Быстрозакаленные материалы и покрытия: труды XIII Междунар. науч.-техн. конф. 25–26 нояб. 2014. М.: ПРОБЕЛ-2000, 2014. С.294–296.

161. Повышение коррозионной стойкости низколегированных титановых сплавов азотированием в электролите / В. Е. Блащук, И. Б. Лавровская, Л. М. Оноприенко, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский // Электронная обработка материалов. 1989. № 5. С. 18–20.

162. Влияние электролитного азотирования на коррозионную стойкость технического титана ВТ1-0 / В. Е. Блащук, Н. М. Карета, Л. М. Оноприенко, П. Н. Белкин, Е. А. Пасинковский // Электронная обработка материалов. 1986. № 3. С. 20–22.

163. Коррозия. Справочное издание / под ред. Л.А. Шрайера. М.: Металлургия, 1981. 632 с.

164. Самохоцкий А.И., Кунявский М.Н. Лабораторные работы по металловедению и термической обработке металлов. М. Машиностроение, 1981, 173с.

165. 4.Паисов И.В. Пособие к лабораторным работам по материаловедению и термической обработки металлов, М., Metallurgy, 1968, 95с.
166. Коваленко В.С. Металлографические реактивы. Изд-во «Металлургия», 1970, 133 с.
167. Русаков А.А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1977, 480 с.
168. N. Tsyntaru, J. Bobanova, X. Ye, H. Cesiulis, A. Dikusar, I. Prosycevas, J.-P. Celis. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths. *Surface and Coatings Technology*– 2009. – № 203. – P. 3136–3141.
169. В.Е. Warren, J. Biscoe, *J. Am. Ceramic Soc.* 21 (1938) 49
170. Приборы и методы физического материаловедения. Под ред. Ф. Вейнберга. М.: Мир, 1973, т. 1.
171. М.М. Matlin, Е.М. Kazankina, V.A. Kazankin, Calculation of the actual contact area between a single microasperity and the smooth surface of a part when the hardnesses of their materials are similar, [J. Frict. Wear](#), (2011) 32: 140.
172. National standard of the Russian Federation. Geometrical Product Specifications (GPS). Moscow, Standartinform, 2015.
173. N.B.Demkin, V.V.Izmailov, Surface topography and properties frictional contacts, *Trib. Int.* 24(1) (1991) 21–24
174. Марочник сталей и сплавов/ В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Вяткин и др.; под общ. ред. В. Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
175. I.V. Kragelsky, M.N. Dobychin, V.S. Kombalov. Friction and wear calculation methods. Pergamon Press. Oxford, 1982. P. 62.
176. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.

177. Р. Ангал. Коррозия и защита от коррозии. Пер с англ.: Учебное пособие / Р. Ангал – 2-е изд. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2014. – 334 с.
178. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-, и масс-спектрометрии в органической химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 240 с. с ил.
179. Васильев В.П. и др. Практикум по аналитической химии: Учебн. пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; Под ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000, 328 с.
180. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., Издательство «Химия», 1965 г., 976 с.
181. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов и др.; Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.: ил.
182. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 272 с.
183. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. / М.: Альянс, 2013. – 448 с.: ил. Репринтное воспроизведение издания 1989 г.
184. Дьяков И.Г. Особенности электрохимических реакций при анодном электролитном нагреве в однокомпонентных растворах [Текст] / И. Г. Дьяков, А. Р. Наумов // Современные электрохимические технологии в машиностроении: мат. V международного научно-практического семинара. – Иваново: ИГХТУ, 2005. – С. 78–81.
185. 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
186. П. Н. Белкин, Дьяков И.Г., С. А. Силкин, С. В. Буров, С. А. Кусманов Влияние обтекания стальной детали электролитом на характеристики ее

электролитно-плазменного полирования / Электронная обработка материалов, 2019, 55(3), 15–22.

187. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во «Металлургия». – 1976. – 473 с.

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

189. S. A. Kusmanov, Yu. V. Kusmanova, P. N. Belkin, Dyakov I.G. Surface Modification of Low-Carbon Steels by Plasma Electrolytic Nitrocarburising // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2016, Vol 36, No. 5, pp. 1271-1286

190. E.J. W. Verwey // Physica, v. 2, N 10, p. 1059 (1935)

191. Феттер К. Электрохимическая кинетика – М.: Химия, 1967. – 849 с.

192. S. Yu. Shadrin, A. V. Zhirov, P. N. Belkin. Formation Regularities of Gaseous Vapour Plasma Envelope in Electrolyser. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2016. №1. С. 110–116.

193. Рентгенографический и электронно-оптический анализ // Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Учебное пособие для вузов 4-е изд. М.: МИСИС, 2002. – 360 с.

194. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. 3-е изд., перераб. и доп., М.: Машиностроение. 1990. - 528 с.

195. Гликопротеины [Текст] : Пер. с англ. : [В 2 т.] / Под ред. А. Готтшалка. - Москва : Мир, 1969. – Т 1

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

197. I.G. Dyakov, S. A. Kusmanov, Yu. V. Kusmanova, P. N. Belkin Surface Modification of Low-Carbon Steels by Plasma Electrolytic Nitrocarburising //

- Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2016, Vol 36, No. 5, pp. 1271-1286  
DOI 10.1007/s11090-016-9724-3
198. Дьяков И.Г., Кусманов С.А., Белкин П.Н. Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации // Вопросы материаловедения. 2009. – № 4. С. 7–14.
199. Дьяков И.Г., Кусманов С.А., Белкин П.Н. Влияние состава электролита на характеристики анодной цементации // Материалы международной научно-технической конференции «Ресурсо и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск: БГТУ, 2008, ч.1. 273—275
200. Дьяков И.Г., Кусманов С.А. Особенности анодной цементации сталей в водных электролитах // Тезисы докладов I Международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". Иваново: ГОУ ВПО "ИГХТУ", 2008. -С. 31.
201. Треногин, В.А. Уравнения в частных производных : учебное пособие / В.А. Треногин, И.С. Недосекина. – Москва : Физматлит, 2013. – 227 с.
202. Дьяков И.Г., Кусманов С.А., Белкин П.Н. Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации // Вопросы материаловедения. 2009. – № 4. С. 7–14.
203. Xiaoyun Song, Zhiwen Qiu, Xiaopeng Yang, Haibo Gong, Shaohua Zheng, Bingqiang Cao, Hongqiang Wang, Helmuth Mö hwald and Dmitry Shchukin Submicron-Lubricant Based on Crystallized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spheres for Enhanced Tribology Performance // August 2014 Chemistry of Materials 26(17)
204. Dyakov I.G. Increasing wear and corrosion resistance of tool steel by anodic plasma electrolytic nitriding / 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

205. Belkin, P.N. Plasma Electrolytic Hardening and Nitrohardening of Medium Carbon Steels [Текст] / P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 844. – P. 146–152.
206. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Кольцов В.Е., Бойназаров У.Р. Влияние предварительного оксидирования на процесс кратковременного азотирования. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1993, № 3, с. 31-33
207. Кусманов, С.А. Особенности нитрозакалки среднеуглеродистой стали при анодной электролитно-плазменной обработке [Текст] / С.А. Кусманов, А.А. Смирнов, П.Н. Белкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 105–112.
208. 243. Kusmanov, S.A. Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel [Текст] / S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 269. – P. 308–313.
209. Кусманов С. А., Касаткина М. Н., Дьяков И. Г., Силкин С. А., Белкин П. Н. Повышение износостойкости малоуглеродистой стали анодным электролитно-плазменным азотированием // Вопросы материаловедения. – 2017 – №1 (89). С. 99—108
210. Dyakov I.G. Treatment of steel 12H18N10T by plasma electrolite nitrocarburasing / Dyakov I.G., Burov S.V. // Corrosion and Treatment in industry (30<sup>th</sup> September – 2th October 2015), Liptovsky Mikulas, Slovakia, 2015, p. 52.
211. Dyakov I.G. Anode plasma electrolytic nitrocarburising of austenitic steel / Dyakov I.G., Burov S.V. // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16-20, 2016.—p.22.
212. Дьяков И.Г. Особенности распределения тепловых потоков в системе анод–парогазовая оболочка при анодном электролитном нагреве / Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Мухачева Т.Л. // Инженерно-физический журнал, 2008, – Т. 8, № 6. – С1027-1032

213. Дьяков И.Г. Повышение физико-химических свойств деталей при АЭН в электролитах на основе карбамида / Дьяков И.Г., Мухачева Т.Л. // 6-я Всероссийская научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва: «МАТИ»–ГРТУ им. К.Э.Циолковского, 2007. С. 267-271
214. Дьяков И.Г. Анодное двухкомпонентное насыщение сталей азотом и углеродом в водных электролитах / Дьяков И.Г., Мухачева Т.Л. // 7-я Всероссийская научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва: «МАТИ»–ГРТУ им. К.Э. Циолковского, 2008. – С. 85-89
215. Дьяков И.Г. Нитроцементация стали 12Х18Н10Т в условиях анодной электролитно-плазменной обработки / Дьяков И.Г., Буров С.В., Терешина С.И. // Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (21-25 сентября 2015 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН - Иваново, 2015. - 30 с.
216. Дьяков И.Г. Повышение коррозионной стойкости и износостойкости стали 45 с помощью анодного электролитно-плазменного азотирования. / Дьяков И.Г., Смирнов А.А., Силкин С.А., Белкин П.Н., Севостьянова В.С., Кусманов С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 81-86.
217. Archard I. F. and Hirst W. The Wear of Metals under Unlubricated conditions. «Proc. Roy. Soc.», 1956, No 1206, vol. 236, pp. 397—410.
218. Kusmanov, S.A. Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel [Текст] / S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 269. – P. 308–313.
219. Кусманов, С.А. Особенности нитрозакалки среднеуглеродистой стали при анодной электролитно-плазменной обработке [Текст] / С.А. Кусманов,

- А.А. Смирнов, П.Н. Белкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 105–112
220. Belkin P.N., Kusmanov S.A. Electrochemical Features of Plasma Electrolytic Thermochemical Processing of Steel and Titanium Alloys, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2016, Vol. 52, No. 6, pp. 1046–1063
221. Виноградов С.В. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов Вып 22
222. С. А. Кусманов Электродитно-плазменное модифицирование поверхности титанового сплава VT1-0 / С. А. Кусманов, П. Н. Белкин, Л. А. Грачева, В. С. Белкин // ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2015, № 1, с. 106–112
223. Виноградов С.В. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов Вып 22; Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры
224. Dyakov I.G. Plasma Electrolytic Modification of the VT10 Titanium Alloy Surface / I.G. Dyakov, S. A. Kusmanov, P. N. Belkin, L. A. Gracheva, and V. S. Belkin // Journal of Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2015, Vol. 9, No. 1, pp. 98–104. DOI: 10.1134/S1027451015010139
225. Dyakov I.G. Naumov A.R., Kusmanov S.A. Dynamics of 12X18H10T steel and VT1-0 alloy dissolving in the anodic electrolytic hearting // International conference dedicated to the 50<sup>th</sup> anniversary from the found of the Institute of Chemistry of the Academy of Science of Moldova, 2009, – P. 232
226. Dyakov I.G., M.R. Komissarova, Yu.P. Gladii Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburizing on Tribological Properties of Titanium Alloy VT 20 // Materials Science Forum, Vol. 844, pp 133-140
227. Борисов, Е.А., Бочвар, Г.А., Брун, М.Я., Глазунов, С. Г., Колачев, Б.А., Коробов, О.С., Мальков, А.В., Моисеев, В.Н., Ноткин, А.Б., Перцовский, И.З., Польшкин, И.С., Семенова, Н.М., Солонина, О.П., Шаханова, Г.В.

Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / под ред. Аношкин Н.Ф. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.

228. Дьяков И.Г., Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Парфенюк В.И., Белкин П.Н. Влияние состава электролита на свойства поверхности технического титана при анодной электролитно-плазменной цементации // Материалы VIII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (19-23 сентября 2016 г.) / Ивановский государственный химико-технологический университет - Иваново, 2016. - 32 с.

229. Дьяков И.Г., Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Белкин П.Н., Парфенюк В.И. Влияние состава электролита на поверхностные свойства титанового сплава ВТ6 при анодной электролитно-плазменной цементации. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 100–105.

230. Шеленков, Г. М. Изготовление и эксплуатация оборудования из титана [Текст] / Г. М. Шеленков, В. Е. Блащук, Р. К. Мелехов, О. Н. Романов, С. Т. Вовк. – Киев: Техніка, 1984. – 120 с

231. Минкевич, А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов [Текст] / А. Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. 491 с.

232. Беспалова, О. В. Исследование термодиффузного азотирования Fe и Ti методами спектрометрии ЯОР протонов и рентгеновского структурного анализа [Текст] / О. В. Беспалова, С. Я. Бецофен, А. М. Борисов, В. В. Затекин, В. С Куликаускас, Е. А. Романовский, М. В. Серков, А. Бакуи // Поверхность. – 2003. – №4. – С. 78–84.

233. Белкин, П. Н. Исследование процесса анодной химико-термической обработки технического титана [Текст] / П. Н. Белкин, А. М. Борисов, В. Г. Востриков, И. Г. Дьяков, Е. А. Романовский, М. В. Серков // Быстрозакаленные материалы и покрытия: мат. 4-ой Всероссийской с международным участием научно-технической конференции. – М.: МАТИ, 2005. – С. 107–110.

234. Дьяков И.Г. Электролитно-плазменное модифицирование поверхности титанового сплава ВТ1-0 / Дьяков И.Г., Кусманов С.А., Белкин П.Н., Грачева Л. А., Белкин В. С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, №1, С. 106 – 112
235. Титановые сплавы. Жаропрочные титановые сплавы. Солонина О. П., Глазунов С. Г., «Металлургия», 1976, с. 448.
236. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. Е. К. Молчанова – М.: Машиностроение, 1964, – 389 с.
237. Дьяков, И. Г. Толщина парогазовой оболочки при анодном нагреве вертикально погруженного цилиндра [Текст] / И. Г. Дьяков, А. К. Товарков, П. Н. Белкин // Электронная обработка материалов. – 2002. – №4 – С.43–49.
238. Теплотехника [Текст] / под ред. В. Н. Луканина. – М.: Высш. шк., 1999. – 671 с.
239. Дьяков И.Г. Особенности распределения тепловых потоков в системе анод–парогазовая оболочка при анодном электролитном нагреве / И.Г. Дьяков, П.Н. Белкин, Т.Л. Мухачева // Инженерно-физический журнал, 2008, – Т. 8, № 6. – С1027-1032
240. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел // Учеб. Пособие. – М.: Высшая школа, 2001, – 550 с.
241. V.S. Belkin, S.Yu. Shadrin, P.N. Belkin, Dyakov I.G. Peculiarities of Heat Transfer at Anodic Plasma Electrolytic Treatment of Cylindrical Pieces // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No 4, pp. 346–355.
242. Дьяков И.Г., Шадрин С.Ю. Моделирование температурного поля цилиндрической детали при анодном нагреве длинномерных образцов // Вестник Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова. – 2013. – №4. – С. 32–34
- 243.
244. Шадрин С.Ю. Влияние состава электролита на теплообмен при анодной электролитно-плазменной обработке технического титана / Шадрин

- С.Ю., Жирова А.В., Белкин П.Н. // Электронная обработка материалов. – 2017. – №6 – С.60–66
245. Зализняк, В. Е. Численные методы. Основы научных вычислений : учебник и практикум для академического бакалавриата / В. Е. Зализняк. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2018. — 356 с  
Зализняк численные методы
246. Комаров А.О. Влияние особенностей гидродинамических потоков электролита на температурное поле нагреваемой цилиндрической детали / Комаров А.О., Мухачева Т.Л., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. // Электронная обработка материалов. – 2012. – №2 – С.59–66
247. Белихов, А. Б. Исследование старения растворов электролита для анодного нагрева [Текст] / А. Б. Белихов, М. А. Михайленко // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А.Некрасова. – 2004. – №2. – С.16–19.
248. Белихов, А. Б. Изменение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в хлоридном электролите при анодном нагреве стали [Текст] / А. Б. Белихов, М. А. Михайленко // Современные электрохимические технологии в машиностроении: материалы IV международного научно-практического семинара. – Иваново: ИГХТУ, 2003. – С. 76–77.
249. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1980. – 231 с.

Приложение А (обязательное)

Документы, подтверждающие результаты внедрения результатов  
диссертационной работы

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2572663

**СПОСОБ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
СТАЛЬНОГО ИЗДЕЛИЯ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ  
НАГРЕВОМ**

Патентообладатель(и): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012153587

Приоритет изобретения 11 декабря 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 14 декабря 2015 г.

Срок действия патента истекает 11 декабря 2032 г.



*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 572 663** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК  
C23C 8/40 (2006.01)

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2012153587/02, 11.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.12.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2014 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Cavuslu F. et al. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron, Applied Surface Science, 2011, v.257, issue 9, p.4014-4020. RU 2362831 C2, 27.07.2009. SU 922177 A, 23.04.1982. US 2010/0018611 A1, 28.01.2010.

Адрес для переписки:

156961, г.Кострома, ул. 1 Мая, 14, Костромской  
государственный университет им. Н.А.  
Некрасова, КГУ

(72) Автор(ы):

Белкин Павел Николаевич (RU),  
Дьяков Илья Геннадьевич (RU),  
Наумов Александр Рудольфович (RU),  
Шадрин Сергей Юрьевич (RU),  
Жиров Александр Владимирович (RU),  
Кусманов Сергей Александрович (RU),  
Мухачева Татьяна Леонидовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Костромской государственный университет  
им. Н.А. Некрасова" (RU)

(54) СПОСОБ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНОГО ИЗДЕЛИЯ С  
ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ НАГРЕВОМ

(57) Формула изобретения

Способ химико-термической обработки стального изделия с электролитным нагревом, включающий подачу напряжения на стальное изделие, погружение стального изделия в электролит и осуществление нагрева и диффузионного насыщения упомянутого изделия в парогазовой среде, отличающийся тем, что на стальное изделие, являющееся анодом, подают постоянное напряжение 180-280 В, упомянутое изделие погружают в проточный и охлаждаемый электролит со скоростью 0,5-2 мм/с, а нагрев и диффузионное насыщение проводят при продольном обтекании изделия при величинах расхода электролита 1,0-10 л/мин.

«УТВЕРЖДАЮ»  
ИП Григорьев Д. Л



АКТ  
о промышленном опробовании и внедрении результатов НИР

В настоящем акте отражены результаты использования диссертационных исследований Дьякова Ильи Геннадьевича по повышению износостойкости резьбовой пары «болт-гайка» из стали 20, работающих в условиях сухого трения при создании каркаса для автомобильных шторок по изготовленным лекалам.

Предложена обработка поверхности резьбовой пары «болт-гайка» методом анодной электролитно-плазменной нитроцементации по технологии, разработанной в ФГБОУ ВО «Костромской государственной университет». Была произведена поверхностная обработка опытной партии болтов на установке анодной химико-термической обработки при следующих режимах: напряжение 242 В, продолжительность обработки 2 минуты, температура нагрева 900 °С. В качестве электролита использовался водный раствор нитрата аммония (10% масс) и глицерина (10% масс). В результате поверхностный слой метизов насыщался углеродом и азотом.

Результаты показали, что поверхностная нитроцементация болтов из стали 20 значительно повышает износостойкость резьбы и увеличивает ресурс работы резьбовой пары «болт-гайка» в 10 раз, по сравнению с ранее использованной резьбовой парой из той же стали без анодной поверхностной обработки.

Заключение: анодная электролитно-плазменная нитроцементация болтов повышает износостойкость резьбы пары трения «болт-гайка», значительно увеличивая их срок эксплуатации. Большое количество циклов закручивания и откручивания необработанных болтов приводит к износу нагруженных участков резьбовой пары, в результате чего возникает необходимость их частой замены и повышает себестоимость производства. Замена гаек в используемых лекалах по некоторым причинам не возможна, а изготовление новых лекал требует значительных временных затрат и отрицательно сказывается на объемах производства. Анодная электролитно-плазменная нитроцементация болтов, позволяющая в значительной степени увеличить срок эксплуатации резьбовой пары и лекал, внедрена в производство.

Начальник технического  
отдела

А.Е. Ширшов



«УТВЕРЖДАЮ»  
 Ректор ФГБОУ ВО  
 «Костромской государственной  
 университет»  
 \_\_\_\_\_ А. Р. Наумов  
 « \_\_\_\_\_ » 2021

Акт

об использовании результатов научной работы в учебном процессе

Мы, нижеподписавшиеся, проректор по учебно-методической работе, доцент Тимонина Л.И. и ведущие преподаватели: заведующий кафедрой общей и теоретической физики, к.т.н., доцент Шадрин С.Ю. и доцент кафедры химии, к.х.н., доцент Молчанов А. С. составили настоящий акт в том, что полученные Дьяковым Ильей Геннадьевичем и опубликованные в открытой печати результаты исследований в области теории и практики металловедения и химико-термической обработки металлов и сплавов используются при чтении курсов «Введение в материаловедение», «Физическое материаловедение», «Электролитно-плазменная модификация металлов», «Физико-химические методы нанесения покрытий и модификации поверхности», «Особенности массопереноса в условиях анодного электролитно-плазменного нагрева», «Технологии и оборудование для электролитно-плазменного нагрева» и при выполнении выпускных квалификационных работ студентами направлений подготовки «Технологии материалов», «Химическая технология», «Физика» и «Химия» на кафедрах общей и теоретической физики и химии.

Результаты исследований Дьякова И.Г. представлены и опубликованы в учебнике, рекомендованном в качестве основной учебной литературы для обучающихся:

Электролитно-плазменная модификация металлов: учебник / П.Н. Белкин, С.Ю. Шадрин, С.А. Кусманов, И.Г. Дьяков. – Кострома: КГУ им. Н.А. Некрасова, 2014. – 318 с. ISBN 978-5-7591-1475-8

Проректор по учебно-методической работе КГУ, к.п.н., доцент		Л.И. Тимонина
Заведующий кафедрой общей и теоретической физики, к.т.н., доцент		С.Ю. Шадрин
Доцент кафедры химии, к.х.н., доцент		А. С. Молчанов



УТВЕРЖДАЮ  
Начальник СКБТМ

2005г.

АКТ  
о внедрении результатов НИР

Мы, нижеподписавшиеся представители КГУ, КГТУ и СКБТМ составили настоящий акт о результатах НИР по повышению износостойкости нитепроводников из нержавеющей стали для льнопрядильных машин, изготавливаемых СКБТМ.

Применяющиеся проволочные нитепроводники из стали марки 12Х18Н9Т без дополнительной химико-термической обработки быстро изнашиваются, что приводит к повышению обрывности и необходимости замены нитепроводников.

Нами предложено производить упрочняющую химико-термическую обработку рабочей поверхности нитепроводников методом анодного нагрева в среде электролита по технологии, разработанной в КГУ.

Сотрудниками КГУ и КГТУ была произведена упрочняющая химико-термическая обработка 100 опытных проволочных нитепроводников из стали 12Х18Н9Т на установке анодной химико-термической обработки-АХТО при режимах: напряжение-280В, время обработки-5минут. В качестве электролита использовался водный раствор хлорида аммония-10%, глицерина-10%. В результате поверхностный слой насыщается углеродом и азотом и затем закаливается в конце обработки, что придает ему повышенную твердость и износостойкость при сохранении необходимой коррозионной стойкости в условиях повышенной влажности. Установлено также, что анодная химико-термическая обработка снижает шероховатость поверхности, что особенно важно для нитепроводящих деталей.

В КГТУ проведены лабораторные испытания обработанных нитепроводников на износостойкость. Использовалась специальная установка, воспроизводящая изнашивание поверхности нитепроводника пряжей с повышенной абразивной способностью. В результате испытаний установлено, что износ опытных нитепроводников в 10 раз меньше, чем у контрольных.

В 2005г. 100 опытных нитепроводников были переданы СКБТМ для производственных испытаний, которые были установлены на работающую прядильную машину ПМ-88-Л8 на Вологодском льнокомбинате. Производственные испытания показали значительно более высокую износостойкость опытных нитепроводников, а также заметное снижение загрязнения рабочей зоны при их использовании.

В результате проведенных работ можно сделать заключение, что анодная химико-термическая обработка нитепроводящих деталей из малоуглеродистых нержавеющей сталей значительно повышает их износостойкость, снижает загрязненность рабочей зоны и рекомендуется для широкого внедрения в текстильной промышленности.

От КГУ:

Аспирант Дьяков И.Г. Профессор Тусев В.А.

От КГТУ:

Тусев В.А.

От СКБТМ:

Полянский Ю.Б.

Аспирант Шадрин С.Ю. Доцент Данилов В.В.

Данилов В.В.

Общество с ограниченной  
ответственностью научно-  
производственная фирма «САНА-ТЕК»



140415, Россия, Московская обл., г.  
Коломна, ул. Левшина, 19, офис 308.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Генеральный директор  
ООО НПФ «САНА-ТЕК»

Савва В.В.



20\_\_ г.

### Акт внедрения

«18» января 2021 года

Московская область, г. Коломна

Настоящий акт составлен в том, что Дьяковым Ильей Геннадьевичем в рамках диссертационной работы при финансовой поддержке 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» в лаборатории электролитно-плазменных технологий Костромского государственного университета при участии МГТУ «СТАНКИН» была разработана установка, позволяющая проводить анодную электролитно-плазменную обработку деталей из стальных и титановых сплавов.

Установка состоит из электролизера, теплообменника и источника регулируемого постоянного напряжения.

Установка позволяет проводить скоростное химико-термическое насыщение поверхности деталей легкими элементами, в частности, азотом и углеродом. В результате испытаний были получены следующие результаты. Диапазон температур в ходе обработки варьируется в диапазоне от 500 до 1000 °С. Толщина получаемых слоев при анодной цементации за 5 минут при температуре 950 °С достигает 70 мкм, при азотировании при температуре 750 °С за 5 минут до 50 мкм.

Полученные модифицированные слои позволяют повысить коррозионную стойкость в 4-7 раз после нитроцементации или азотирования стали 45, а также массовый износ образцов при сухом трении в 1,5 раза по сравнению с закаленными или в 3,7 раза по сравнению с сырыми образцами, что подтверждается результатами входного контроля и испытаний, проведенных в соответствии с основными требованиями ГОСТ 9.908-85 для коррозионных испытаний и ГОСТ 9.908-85 для трибологических испытаний на базе ООО «САНА-ТЕК».

Рекомендуем применение данных модифицированных слоёв (покрытий) для защиты и создания многофункциональных свойств поверхностей деталей из стальных и титановых сплавов, работающих в аналогичных или подобных условиях.

Начальник лаборатории  
д.ф.-м.н.

Т.Д. Каценеленбоген