

На правах рукописи



БЕЛКИН ВАСИЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО - ПЛАЗМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ
СТАЛИ 20 И ТИТАНА ВТ1-0 АЗОТОМ И БОРОМ**

Специальность

05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2019

Работа выполнена на кафедре «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Крит Борис Львович

Официальные оппоненты: **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор, АО
«Российская самолетостроительная корпорация
«МиГ», начальник лаборатории

Сомов Олег Васильевич,
кандидат технических наук, ОАО «Полигон МТ»,
заместитель генерального директора

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
авиационный технический университет»

Защита диссертации состоится 26 декабря 2019 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mat.i.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/f40/Belkin_Dissertatsiya.pdf

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Создание современных материалов, обеспечивающих наилучшие конструктивные и эксплуатационные свойства изделий, остается важнейшей задачей современного машиностроения. Широкое распространение композиционных материалов, сплавов цветных металлов и полимеров существенно не уменьшает использование традиционных сплавов, свойства которых улучшают различными способами поверхностной модификации. К этим способам относятся разнообразные процессы химико-термической обработки, в том числе электролитно-плазменное диффузионное насыщение. Такой подход позволяет наиболее эффективно использовать комбинацию свойств материала основы и модифицированного слоя; кроме того, операции поверхностной обработки могут быть достаточно легко встроены в технологический процесс производства или ремонта изделий, необходимостью комплексного изменения характеристик. Разработка и внедрение новых экологически чистых технологий модифицирования поверхностных слоёв широкого круга материалов в настоящее время является одной из актуальных задач современной науки и техники.

Анализ публикаций, отражающих результаты электролитно-плазменного диффузионного насыщения металлов и сплавов элементами, образующими растворы внедрения, показывает перспективность развития этих технологий в силу ряда преимуществ. К ним относятся быстрота обработки, составляющая несколько минут, возможность совмещения в одной операции диффузионного насыщения с закалкой в том же электролите без повторного нагрева, удобство выполнения локального упрочнения, невысокая стоимость оборудования и отсутствие токсичных соединений при реализации процесса. Насыщающая среда в приэлектродной области постоянно обновляется, при этом выработка электролитов происходит достаточно медленно, их ресурс составляет несколько часов, то есть – не менее одной смены при непрерывной работе установки.

Наиболее подробно изучены процессы цементации, азотирования и нитроцементации, которые дают возможность существенно увеличить поверхностную твердость низкоуглеродистых сталей и титановых сплавов. В последние годы показана возможность и перспективность многокомпонентного

насыщения азотом и бором. В частности, положительный результат получен для катодного варианта электролитно - плазменного бороазотирования (ЭПБА). Однако более предпочтительны является анодное ЭПБА, при котором отсутствует отрицательное действие интенсивных электрических разрядов, ухудшающих шероховатость поверхности. Вместе с тем, имеющиеся публикации показывают лишь возможность повышения отдельных характеристик стали, при конкретных режимах обработки. Все они не являются комплексными исследованиями, охватывающими широкий диапазон режимов обработки и рассматривающими совокупность характеристик: микротвёрдость, износостойкость, коррозионное сопротивление, шероховатость поверхности. Кроме того, известные результаты получены на образцах, удобных для проведения анализов и испытаний, а не на реальных изделиях. Имеется проблема распределения твердости и других свойств по поверхности деталей из-за наличия вертикального градиента температуры. В первую очередь современные авторы изучают вопросы металловедения, упуская практически важные вопросы теплофизического механизма электролитно-плазменной обработки. В относительно немногих публикациях исследуется само явление анодного нагрева, в частности картина теплообмена в процессе обработки, хотя такие исследования упростили бы подбор режимов обработки под конкретные задачи.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей формирования модифицированных слоёв при анодном бороазотировании низкоуглеродистой стали 20 и азотировании технического титана марки ВТ1-0 и разработке на этой основе способа обработки изделий, обеспечивающего повышенные коррозионную стойкость и износостойкость.

Решаемые задачи:

1. Выбор составов электролитов для анодного насыщения низкоуглеродистых сталей и технического титана азотом и бором; определение диапазонов управляющих параметров обработки.
2. Изучение структуры, элементного и фазового состава поверхностных слоев, образующихся при насыщении выбранных материалов азотом и бором, зависимости структурных характеристик от режимов обработки.
3. Исследование влияния режимов обработки на шероховатость

поверхности, коэффициенты трения, износостойкость, микротвёрдость и коррозионную стойкость.

4. Модернизировать математическую модель теплообмена в системе анод/электролит/парогазовая оболочка (ПГО)/атмосфера применительно к длинномерным объектам.

5. Опробовать результаты, полученные при выполнении диссертационного исследования, применительно к плазменно-электролитной обработке конкретных изделий для повышения их эксплуатационных характеристик.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что при анодном электролитно-плазменном бороазотировании стали 20 в электролите, содержащем борную кислоту, имеет место одновременное насыщение стали бором и азотом, в результате чего формируется глубокий (до 200 мкм) упрочнённый слой, включающий оксидно-нитридно-мартенситные фазы, обеспечивающие повышение триботехнических и антикоррозионных характеристик.

2. Экспериментально установлено, что анодное электролитно-плазменное бороазотирование стали 20 при температуре 900 °С в электролите, содержащем 10% хлорида аммония 3% борной кислоты и 5% нитрата аммония, позволяет достичь микротвёрдости модифицированного слоя 1180 HV и увеличения износостойкости в 5 раз по сравнению с исходной сталью.

3. Показано, что сопутствующее анодному электролитно-плазменному азотированию сплава ВТ1-0 в водных электролитах при температурах 750-900 °С формирование поверхностного слоя оксидов титана (TiO и TiO₂) снижает глубину азотированного слоя вследствие ингибирования сорбционных процессов и диффузии азота.

4. Разработана модель, описывающая теплообмен при анодной электролитно-плазменной обработке и учитывающая отвод тепла в атмосферу через непокрытую электролитом часть анода. Предложены критерии подобия процесса, определяющие температуру нагрева и толщину парогазовой оболочки

(ПГО): безразмерный параметр, зависящий от выделяющейся в ПГО энергии, и коэффициент отношения тепловых потоков из ПГО в электролит и деталь.

Практическая значимость работы

1. Предложены состав электролита для бoroазотирования и режимы насыщения малоуглеродистой стали, позволяющие повысить её микротвёрдость до 1180 HV, на 40% снизить шероховатость поверхности, увеличить в 5 раз износостойкость и в 4,8 раз коррозионную стойкость.

2. Установлены режимы азотирования технического титана, уменьшающие шероховатость его поверхности от 1,67 мкм до 0,082 мкм, а также повышающие его микротвёрдость до 400 HV и износостойкость на два порядка в условиях трения со смазкой.

3. Разработаны технологические рекомендации по анодному электролитно-плазменному бoroазотированию стальной резьбовой пары, позволяющие повысить её ресурс в 45 раз.

4. Результаты работы опробованы и внедрены в ИП «Григорьев Д.Л.» и ГАУЗ «Стоматологическая поликлиника 32 департамента здравоохранения города Москвы», что подтверждено актами, приведенными в Приложении к диссертации.

5. Результаты работы использованы в учебном процессе кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» Института №12 «Аэрокосмические наукоемкие технологии и производства» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» при преподавании дисциплин цикла «Физические основы элионных технологий».

6. Разработанная математическая модель, описывающая теплообмен при электролитно-плазменной обработке, позволяет прогнозировать влияние параметров обработки и геометрии детали на ключевые характеристики анодного нагрева.

Достоверность полученных результатов

Исследования проведены с использованием современного оборудования, поверенного метрологическими службами и имеющим действующие

свидетельства, а также независимых методов анализа. Научные выводы подтверждаются большим экспериментальным материалом, полученным в лабораторных условиях, а также сопоставлением полученных данных с известными результатами.

Защищаемые положения

1. Закономерности влияния температуры насыщения бором и азотом на структуру и свойства модифицированного слоя стали 20 и титана ВТ1-0.

2. Влияние конкуренции высокотемпературного оксидирования и анодного растворения на образование модифицированного слоя в ходе анодного электролитно-плазменного азотирования технического титана.

3. Зависимости характеристик процесса анодного нагрева от технологических параметров и размеров образца – анода, выраженные в виде математической модели.

4. Технологические рекомендации по повышению ресурса работы конкретных изделий.

Личный вклад автора

Автор участвовал в анализе литературы, в постановке цели и задач исследования, в проведении экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке выводов по диссертации, а также подготовке публикаций и чтении докладов на научных конференциях.

Апробация результатов

Материалы работы были доложены на общероссийских и международных научных конференциях, совещаниях и семинарах с 2013 по 2019 г., среди которых: «7th International conference on material science and condensed matter physics», Молдавия, Кишинёв, 16-19 сентября, 2014 г.; «Corrosion and Surface Treatment in Industry», Словакия, Кошице, 30 сентября - 2 октября, 2015 г.; «Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces», Россия, Кострома, 15 декабря, 2016 г.; «8th International conference on material science and condensed matter physics», Молдавия, Кишинёв, 12-16 сентября, 2016 г.; «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации

металлических поверхностей», Россия, Плёс, 16-20 сентября, 2013 г.; «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии », Россия, Плёс, 8-12 сентября, 2014 г.; «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Россия, Москва, 25-26 ноября, 2014 г.; «2nd International Conference on Materials Design and Applications», Япония, Токио, 13–15 апреля, 2019; «Современные электрохимические технологии и оборудование», Белоруссия, Минск, 13–17 мая 2019 г.; «Быстрозакаленные материалы и покрытия », Россия, Москва, 15-16 октября, 2019 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и базу данных Scopus.

Объём диссертации и её структура

Диссертация содержит 120 страниц машинописного текста, 40 рисунков, 8 таблиц. Работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 101 наименований и 1 приложения.

Работа выполнена в НИУ «Московский авиационный институт» в соответствии с планами научно-исследовательских работ, а также 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» и 15-19-20027 «Поверхностная модификация титановых сплавов с помощью электролитно-плазменного насыщения «легкими» химическими элементами») и Минобрнауки РФ, уникальные идентификаторы проектов RFMEFI57417X0179.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность, определены цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе исследовано состояние вопроса в области методов повышения характеристик металлов и сплавов. Сделан вывод о целесообразности

углублённого исследования анодной ЭПО. Рассмотрены особенности электролитно-плазменного насыщения: физико-химические основы плазменного электролиза, электролитно-плазменное азотирование, электролитно-плазменная цементация, электролитно-плазменная нитроцементация, электролитно-плазменные борирование и бороцементация. Сделаны выводы об отсутствии исследований комплексного характера по анодному бороазотированию малоуглеродистых сталей. Учитывая положительные результаты катодного бороазотирования для повышения износостойкости сталей, спланировано исследование зависимости структуры, состава, микротвёрдости, износостойкости, шероховатости, коррозионной стойкости модифицированной малоуглеродистой стали при анодной полярности. Проанализированы работы, показывающие возможность улучшения характеристик технического титана после анодного азотирования. Сделан вывод о необходимости более детального исследования электролитно-плазменного азотирования технического титана. Кроме того, в рассмотренных публикациях не было обнаружено математической модели, объясняющей зависимость параметров анодного нагрева от управляющих параметров для длинномерных деталей.

Сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе обоснован выбор материалов и описана методика исследований. Дана характеристика объекта исследования. Обоснован выбор гидродинамической схемы электролизёра и формы исследуемых образцов, составов использованных электролитов. Подробно описана последовательность действий при электролитно-плазменной обработке, а также процедура подготовки образцов. Представлены методы исследования структуры, фазового состава и свойств обработанных сплавов. Изложена методика испытания крепёжных пар.

В третьей главе рассмотрены особенности теплообмена в системе электролит–ПГО–анод. Предложено теоретическое описание теплообмена при ЭПО, отличающееся от известных моделей учетом рассеивания тепла в окружающую среду через выступающую из электролита часть образца. Результаты расчета качественно объясняют характер вольтамперной (ВАХ) и вольт-температурной (ВТХ) характеристик (на восходящей ветви), зависимость толщины ПГО от параметров процесса и роль интенсивности обтекания образца

электролитом. Кроме того, решение задачи в безразмерных переменных позволило выявить критерии подобия параметров процесса, откуда следует, что условия нагрева цилиндрического образца могут быть описаны двумя комплексами: безразмерным параметром, зависящим от выделяющейся в ПГО энергии, и коэффициентом отношения тепловых потоков из ПГО в электролит и деталь.

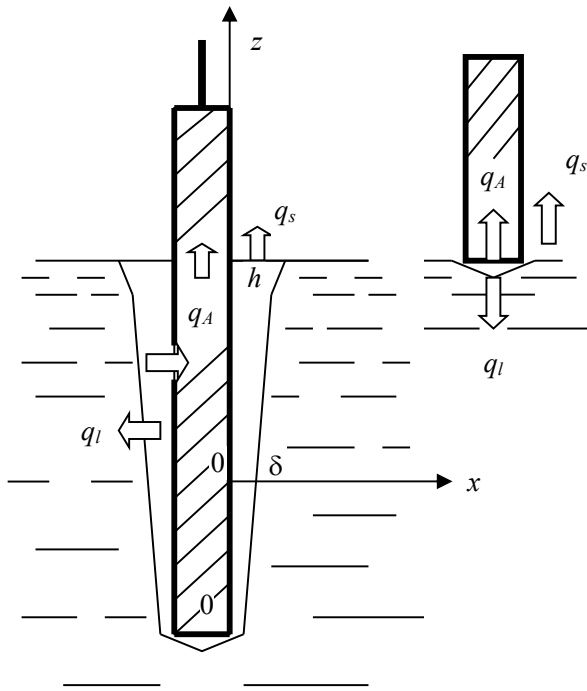


Рис. 1. Схема теплообмена в прианодной области. Обозначения: q_A – плотность теплового потока из оболочки в анод; q_l – плотность теплового потока из оболочки в электролит; q_s – плотность теплового потока из оболочки в атмосферу. Слева – погружение образца на глубину h , справа – торцевой нагрев.

На рисунке 1 показана схема теплообмена в прианодной области. Горизонтальная координата x отсчитывается от поверхности образца-анода, δ – средняя по вертикали толщина ПГО, h – длина погруженной части образца. Вертикальная координата z отсчитывается от его торца. При выборе граничного условия учтено, что в стационарном состоянии тепло, поступающее в образец из оболочки, проходит через него и полностью рассеивается в атмосферу из участка образца над электролитом.

С учетом системы крепления обрабатываемой детали вместе с токоподводом, выступающую из электролита часть можно моделировать полубесконечным ребром круглого сечения и использовать известную формулу для конвективного отвода тепла.

Тогда плотность потока последнего из

ПГО в образец будет определяться следующим образом:

$$q_A = \frac{Q}{2\pi R h + \pi R^2} = \frac{\pi R (T_A - T_0) \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2\pi R h + \pi R^2} = \frac{(T_A - T_0) \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2h + R} \quad (1)$$

где Q – поток тепла из выступающей части анода в атмосферу; R – радиус образца; T_A – температура нагреваемого участка анода; T_0 – температура окружающей среды (комнатная); α – коэффициент теплоотдачи от участка образца над электролитом в окружающую атмосферу; λ_A – теплопроводность материала анода.

Уравнение теплопроводности в ПГО вместе с граничными условиями имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = -w = -\frac{jU}{\delta} = -\frac{\chi U^2}{\delta^2} & \quad \lambda \frac{dT}{dx}(0) = \frac{\sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2h+R} [T(0) - T_0] \\ T(\delta) = T_s & \quad -\lambda \frac{dT}{dx}(\delta) = q_l \end{aligned} \quad (2)$$

где λ – теплопроводность пара; T – температура парогазовой среды как функция x , w – объемная мощность источников тепла в ПГО; j – средняя плотность тока через оболочку; U – напряжение, χ – удельная электропроводность ПГО; T_s – температура насыщения пара, равная 100°C , $T(0) = T_A$, q_l – плотность теплового потока из ПГО в электролит.

Безразмерная постановка задачи приводит к появлению критериев подобия при описании ЭПО. Физический смысл комплекса W – энергия, выделяемая в ПГО. Критерий E соответствует безразмерной толщине оболочки, а F описывает отношение плотности теплового потока из оболочки в электролит к плотности теплового потока в образец-анод. Решение системы (3) дает параболическую зависимость температуры ПГО от координаты y :

$$\begin{aligned} \theta = \frac{T(x) - T_0}{T_s - T_0}; \quad y = \frac{x}{\delta} & \quad \frac{d^2 \theta}{dy^2} = -W, \quad W = \frac{\chi U^2}{\lambda \Delta T}, \\ \theta(1) = 1, \quad \Delta T = T_s - T_0, & \\ \frac{d\theta}{dy}(0) = E\theta(0); \quad E = \frac{\delta \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{\lambda(2h+R)}, & \\ \frac{d\theta}{dy}(1) = -EF, \quad F = \frac{q_l(2h+R)}{\Delta T \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}. & \end{aligned} \quad (3)$$

Явная зависимость распределения температуры в ПГО от всех параметров процесса получается после перехода к натуральным переменным, откуда находятся температура образца $T_A = T(0)$ и вольт-температурная характеристика

(ВТХ), то есть $T_A(U)$. Теоретические ВТХ и ВАХ в натуральных переменных оказываются относительно громоздкими, но легко строятся численными методами. Анализ показывает, что теоретические характеристики адекватны экспериментальным данным. Повышение напряжения приводит к расширению ПГО, возрастанию температуры образца и убыванию тока. Из модели и экспериментальных данных следует, что при увеличении глубины погружения образца наступает состояние, в котором верхние участки ПГО нагреваются не только собственными источниками тепла, но и теплом, поступающим из образца-анода, которое в силу высокой теплопроводности металла легко распространяется из нижних участков образца в верхние. Это означает, что при росте вертикальной координаты z , отсчитываемой от торца образца, локальная плотность теплового потока меняет знак и тепловой поток поступает в образец-анод только из нижней части ПГО. При увеличении длины погруженного в электролит участка суммарный тепловой поток из ПГО в образец перестает увеличиваться. Следовательно, плотность теплового потока q_A при увеличении длины погруженного участка будет снижаться, что подтверждается экспериментально.

В четвёртой главе представлены результаты исследования особенностей ЭПБА стали 20. На рисунке 2 показана микроструктура полученных слоёв при различных температурах насыщения. После анодного ЭПБА при 650–750 °С образуется сплошной нитридно-мартенситный слой. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в модифицированном слое оксидов (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO) и нитрида железа Fe_3N (при 800 °С), но не выявил присутствие боридов. Тем не менее, результаты анализа ядерного обратного рассеяния протонов позволили установить наличие бора в поверхностном слое (рис. 3). Из представленных данных следует, что максимальное количество 13 ат. % бора достигается после обработки при 900 и 950 °С. Концентрация азота при этих температурах составляет 11 ат. %.

При температурах ЭПБА 800–900 °С сплошной модифицированный слой исчезает. Однако толщина мартенситного слоя, обогащенного дисперсными нитридами, продолжает увеличиваться с ростом температуры.

Распределение микротвердости в модифицированном слое соответствует его строению и фазовому составу (рис. 4.). Плавное убывание микротвердости указывает на диффузионное происхождение мартенсита, который образовался

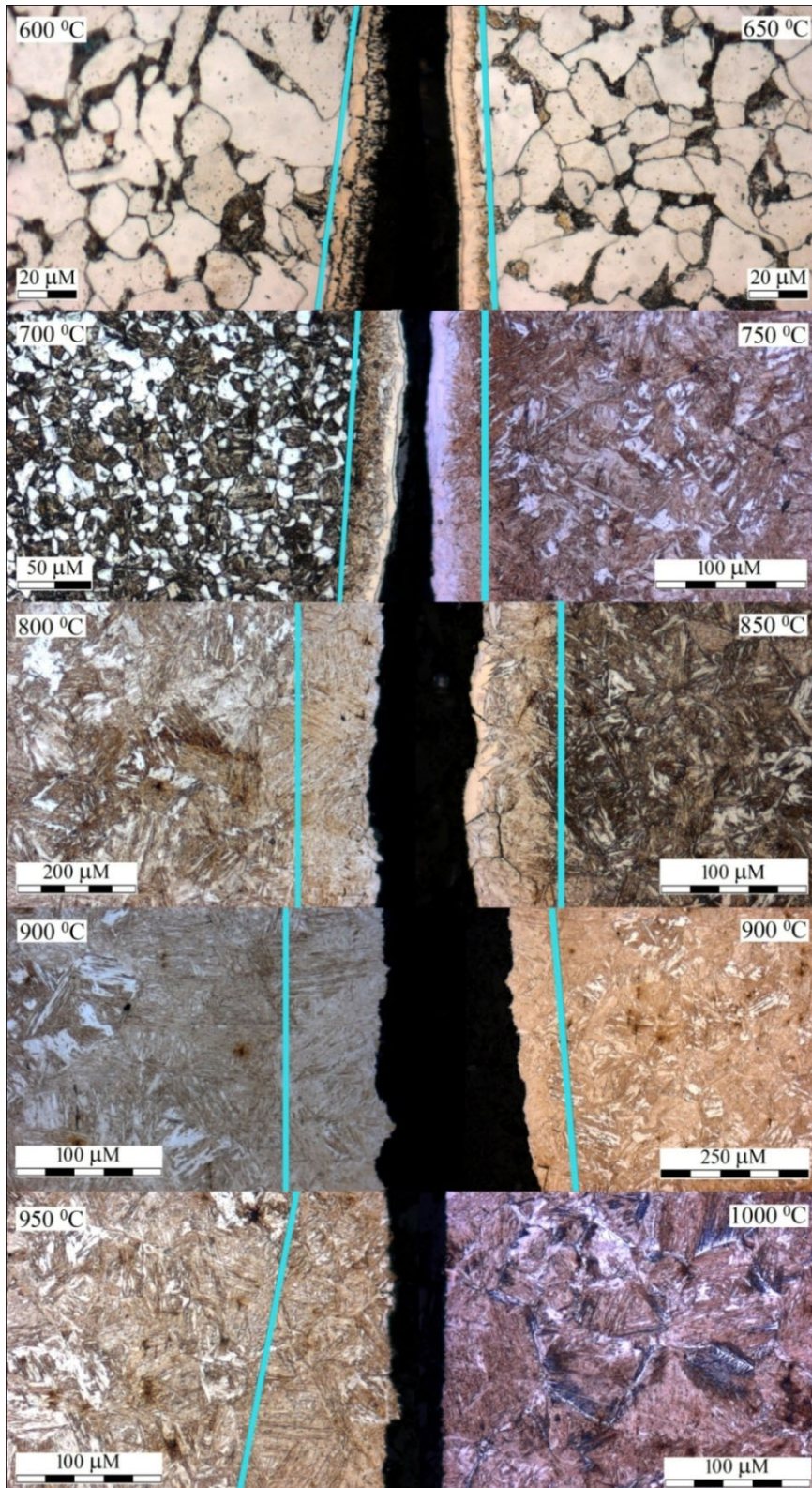


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя стали 20 после ЭПА при различных температурах насыщения.

там, куда проникли атомы азота.

Чем выше температура обработки (до 900 °С), тем толще слой повышенной микротвёрдости.

Снижение твёрдости у поверхности образца обусловлено наличием менее твёрдых фаз (оксидов железа, нитрида Fe_3N и остаточного аустенита) и является типичным для анодной электролитно-плазменной обработки. Наибольшая

микротвёрдость 1180 HV и наибольшая толщина упрочнённого слоя 160 мкм, достигаются при температуре обработки 900 °С, что можно объяснить наличием мартенсита и боридов железа.

Благоприятное для уменьшения шероховатости сочетание растворения и

окисления наблюдается при температурах ЭПБА 700 и 750 °С. При более высоких температурах очевидна тенденция не только к росту толщины оксидного слоя, но и к увеличению шероховатости поверхности.

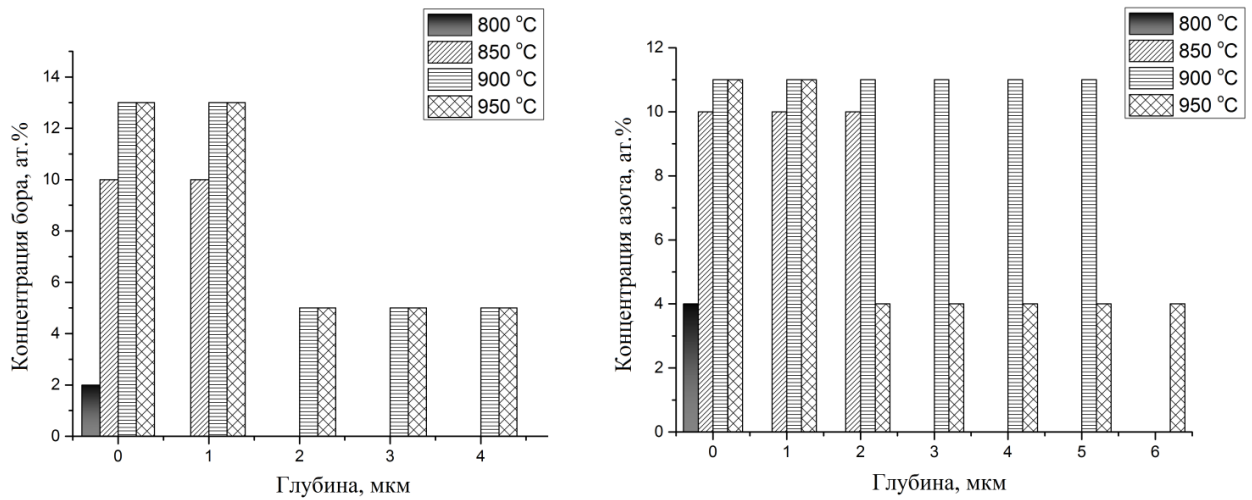


Рис. 3. Зависимость среднего содержания бора и азота (ат.%) в стали 20 от глубины.

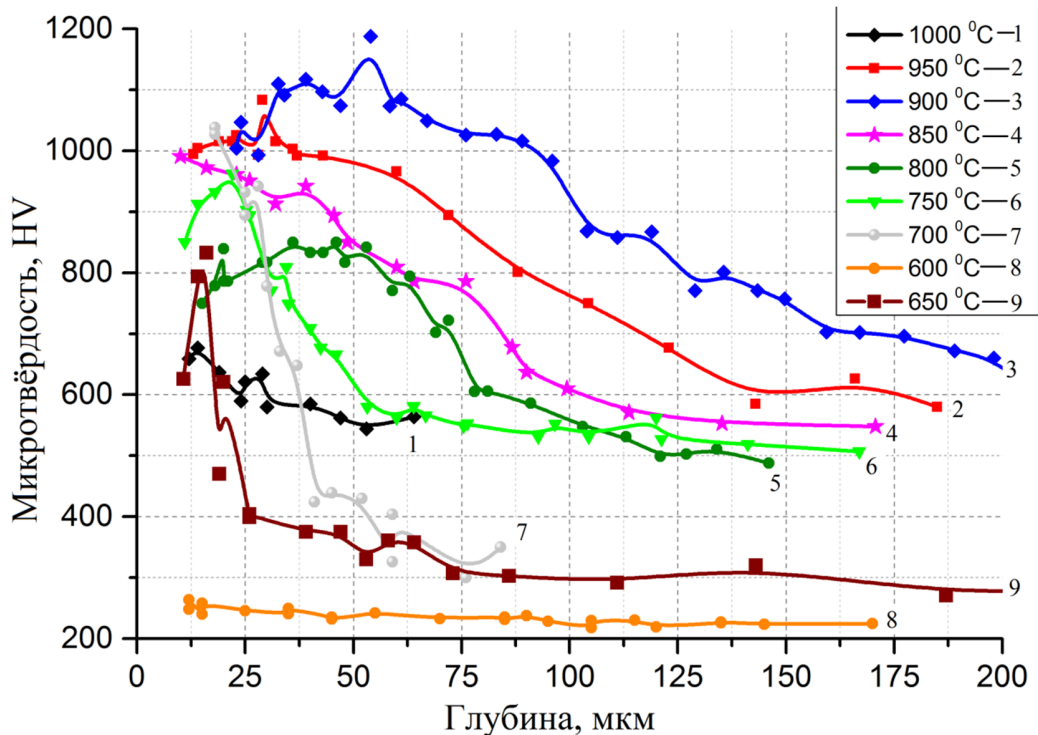


Рис. 4. Распределение микротвёрдости в поверхностном слое стали 20 после ЭПБА.

Износостойкость образцов после ЭПБА выше, чем у необработанных, практически во всём изученном диапазоне температур до 1000 °С (рис. 5 и 6). В

интервале от 700 °С до 900 °С износ образцов примерно одинаковый и в среднем в 5 раз меньше, чем у необработанных образцов. Корреляция износа с микротвёрдостью выявлена не была.

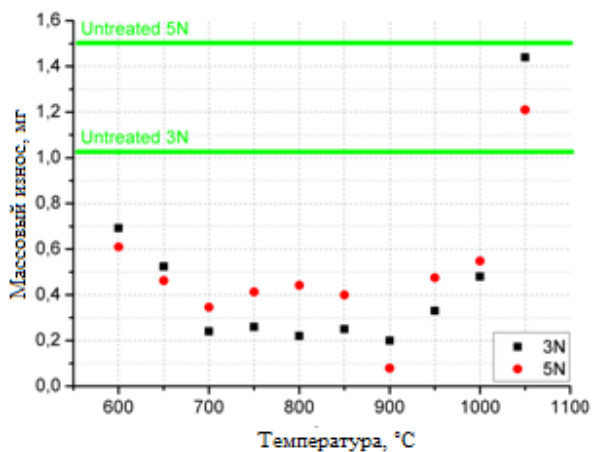


Рис. 5. Массовый износ образцов после ЭПБА

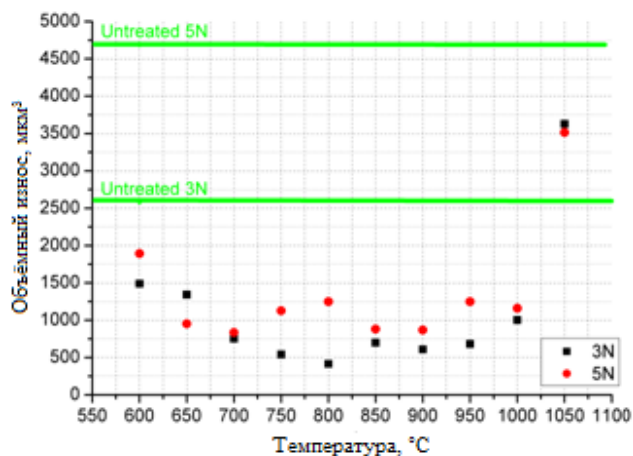


Рис. 6. Объемный износ образцов после ЭПБА

В пятой главе изложены результаты исследования особенностей азотирования титана марки ВТ1-0. В ходе исследований выявлены закономерности изменения массы образца, в зависимости от времени, температуры насыщения и состава электролита. В процессе анодной обработки в водных электролитах всегда протекают два конкурирующих процесса: анодное растворение материала, приводящее к убыли его массы, и высокотемпературное окисление, способствующего приросту массы образца. Преобладание того или иного процесса определяет общее изменение массы образца при анодном оксидировании титанового сплава (табл. 1). Для кратковременной обработки установлено, что при увеличении напряжения (и соответственно температуры нагрева) изменение массы образца меняет знак. Это означает, что при низких температурах превалирует растворение титана (убыль массы), а при высоких – окисление (прирост массы). Аналогичная зависимость наблюдается при увеличении концентрации хлорида аммония, что вероятнее всего связано с ростом температуры нагрева и, соответственно, интенсивности окисления.

При повышении продолжительности обработки от 0,5 до 1 мин убыль массы почти не изменяется, а при дальнейшем увеличении времени обработки до 2 мин

Таблица 1. Изменение массы образцов после анодного азотирования титанового сплава ВТ 1-0 при различных условия обработки

Напряжение, В	Концентрация NH ₄ Cl, г/л	Время, мин	Изменение массы, 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

убыль массы растет. Таким образом, для получения на титановых сплавах оксидных покрытий достаточной толщины, необходимо проводить оксидирование при высокой температуре и в течение небольшого промежутка времени.

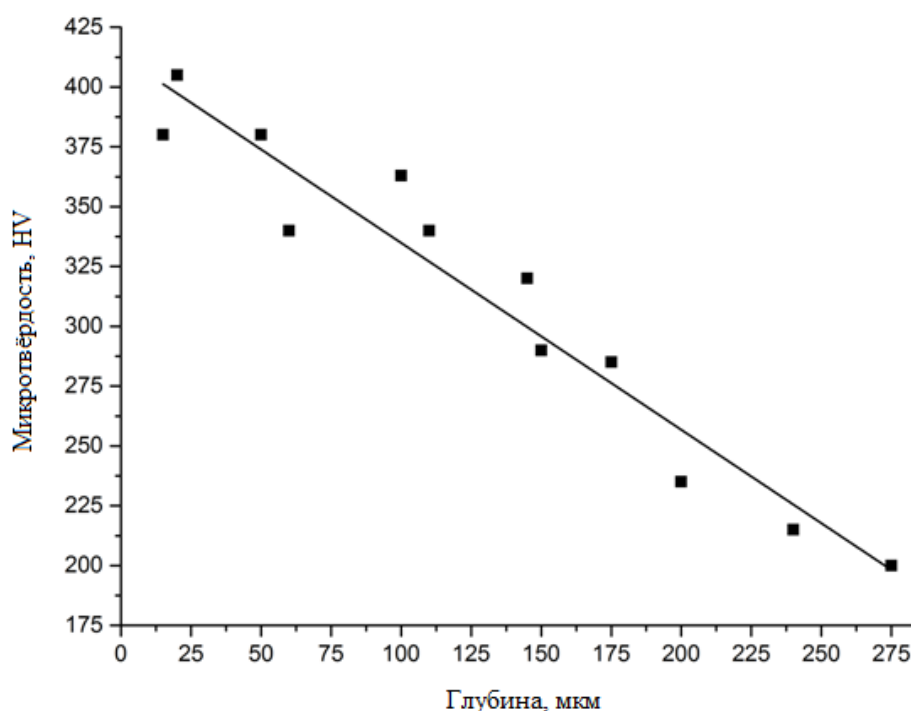


Рис. 7. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ 1-0 после азотирования с последующей закалкой в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) и аммиака (5 %) при 850 °С в течение 1 мин

После проведения азотирования образцов из сплава ВТ 1-0 с последующей закалкой в электролите было обнаружено повышение микротвердости в поверхностном слое (рис. 7).

После азотирования существенно улучшаются трибологические свойства поверхностного слоя титанового сплава. Шероховатость поверхности R_a уменьшается от 1,67 мкм для контрольного образца до 0,082 мкм у азотированного при 800 °С (рис. 8). Также снижаются коэффициент трения и износ образца (табл. 2).

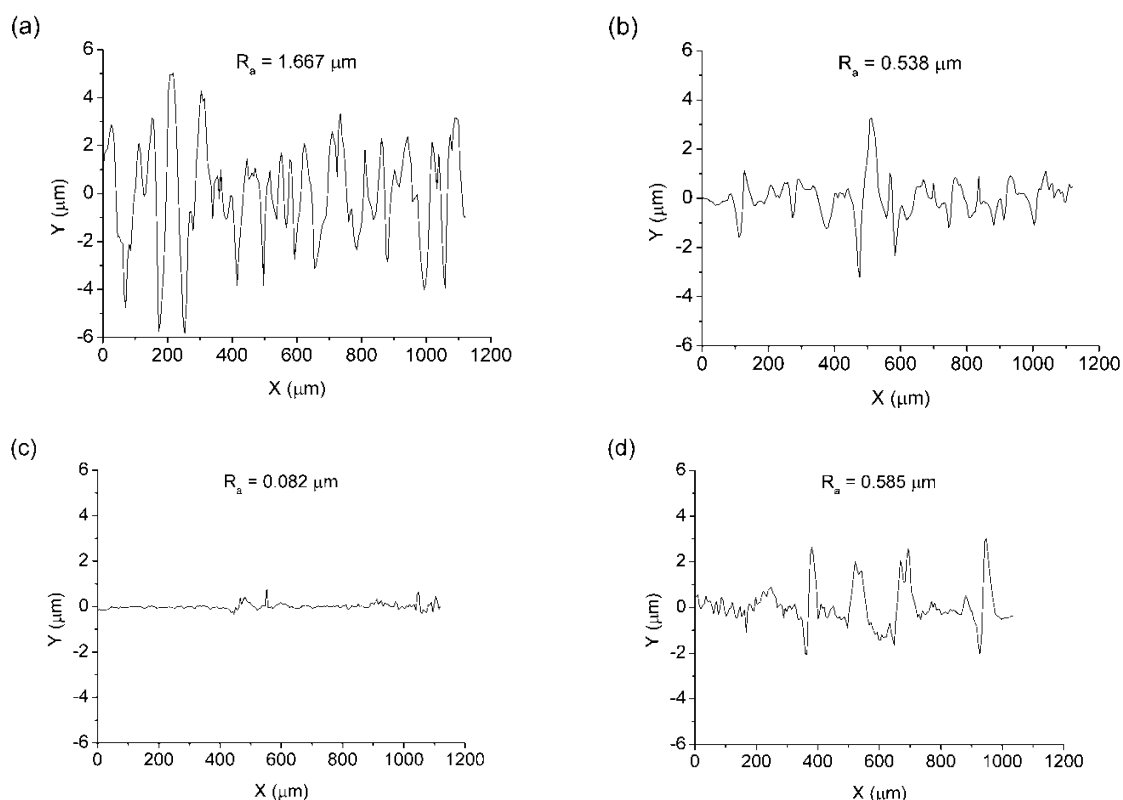


Рис. 8. Профиль поверхности титана до обработки (а) и после азотирования в растворе хлорида аммония (10%) и аммиака (5%) в течение 5 мин при температурах 700 °С (b), 800 °С (c) и 900 °С (d).

Таблица 2. Результаты трибологических испытаний после азотирования технического титана в течение 5 мин при различных температурах

Температура обработки, °С	Не обработанный	750	800	850
Коэффициент трения	0,7	0,25	0,22	0,15
Убыль массы, мг	37	1,77	0,52	0,88

В шестой главе представлены результаты практического применения результатов исследования. В их числе повышение ресурса работы резьбовой пары гайка болт из стали 20. Испытания показали, что наибольший ресурс демонстрирует пара, состоящая из бороазотированной гайки и необработанного болта. Величину электрического напряжения обработки гаек выбирали по вольтамперным характеристикам бороазотирования в соответствии с данными трибологических испытаний, приведёнными в четвёртой главе. При этом значения напряжения обработки 160, 175, 190 В обеспечивали температуры модифицирования 825, 860 и 900 °С, соответственно. Результаты испытаний показаны на рисунке 9.

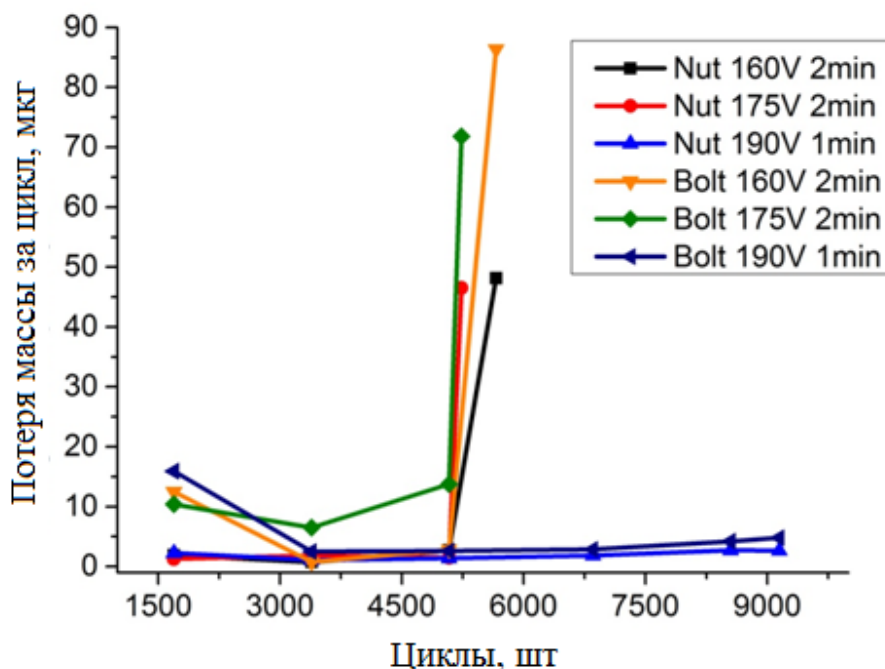


Рис. 9. Зависимость убыли массы за один цикл от количества циклов испытания для бороазотированных гаек и составляющих с ними пары болтов.

Истирание модифицированного слоя приводит к резкому увеличению убыли массы за цикл в конце испытания. При испытании пары с необработанным болтом и гайкой, бороазотированной при напряжении 190 В в течение 1 мин, достигнут ресурс стойкости в 9100 циклов против 190 циклов для необработанной резьбовой пары.

Испытания останавливали после окончательной потери работоспособности резьбовой пары. При этом полного истирания упрочнённого слоя на гайке не

происходило, что косвенно подтверждается относительно небольшим и неизменным массовым износом на протяжении всего испытания.

По результатам диссертационных исследований разработаны технологические рекомендации для повышения износостойкости резьбовой пары «болт-гайка». Предложено ЭПБА в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 5% нитрата аммония и 3% борной кислоты в анодном режиме электролитно-плазменной обработки с продольным обтеканием детали электролитом, охлаждаемым в теплообменнике.

Разработанные технологические рекомендации предусматривают следующую последовательность действий: 1. закрепить обрабатываемую деталь в держателе; 2. включить принудительную вентиляцию; 3. залить электролит в электролизер установки; 4. включить установку; 5. включить насос установки; 6. обеспечить циркуляцию электролита с величиной расхода 3,7 л/мин; 7. подать хладагент (водопроводную воду) в теплообменник; 8. закрыть шторкой с блокировкой зону обработки; 9. подать на деталь напряжение 180 В; 10. погрузить деталь в электролит со скоростью 1,5–2 мм/с; 11. установить напряжение 190 В; 12. включить реле времени на 1 мин; 13. после окончания обработки поднять деталь из электролита; 14. промыть деталь водой, просушить и смазать маслом.

Кроме того, была показана возможность повышения ресурса работы дрельборов из стали ХВ5. В электролит для ЭПБА был добавлен глицерин в количестве 5 мас.%, для нейтрализации обезуглероживания стали, характерного для ЭПО. Испытания дрельборов показали, что модифицированный инструмент приходит в негодность, в среднем, после высверливания 14 каналов, против 9 для необработанных инструментов.

Выводы по работе:

1. Предложен водный электролит, содержащий 10% хлорида аммония, 3% борной кислоты и 5% нитрата аммония и обеспечивающий анодный нагрев в интервале температур от 700 °С до 1000 °С при варьировании напряжения от 100 до 300 В для насыщения стального образца бором и азотом. Получаемая структура бороазотированного слоя по данным рентгеновского и металлографического анализов содержит наружную оксидную зону (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO) и нитридно-мартенситный слой (Fe_3N , мартенсит и остаточный аустенит). Методом ядерного

обратного рассеяния протонов установлено наличие бора и азота в модифицированном слое.

2. Микротвердость стали 20 после анодного бороазотирования в течение 5 минут при 900 °С достигает 1180 HV, а износостойкость увеличивается примерно в 5 раз в условиях сухого трения благодаря наличию твердого мартенситного слоя и наружного слоя с хорошей прирабатываемостью. Благодаря наличию оксидов железа, нитрида железа и остаточного аустенита, шероховатость поверхности снижается от 1,0 мкм до 0,6 мкм. При всех режимах бороазотирования коррозионная стойкость стали в 3,5%-ном растворе хлорида натрия увеличивается примерно в 4,8 раза, что объясняется защитным действием наружного слоя, содержащего оксиды и нитрид железа.

3. Исследован процесс анодного электролитно-плазменного насыщения азотом титанового сплава ВТ1-0. Установлены закономерности образования диффузионного слоя, заключающиеся в конкуренции процессов окисления поверхности и ее анодного растворения. Обнаружено образование наружного оксидного слоя, содержащего рутил, и диффузионного слоя, содержащего азот и кислород. Подтверждено подавление диффузии азота кислородом на малой глубине от поверхности, что препятствует образованию нитридной зоны, тормозящей дальнейшую диффузию азота в глубину материала. Показано, что анодное азотирование технического титана в аммиачном электролите позволяет повысить его поверхностную микротвердость до 400 HV, снизить шероховатости поверхности Ra от 1,67 мкм до 0,082 мкм и увеличить износостойкость на два порядка по сравнению с необработанным образцом при трении со смазкой.

4. Предложено теоретическое описание теплообмена при ЭПО, отличающееся от известных моделей учетом рассеивания тепла в окружающую среду через выступающую из электролита часть образца. Выявлены критерии подобия параметров процесса, позволяющие описать процесс нагрева цилиндрического образца двумя комплексами: безразмерным параметром, зависящим от выделяющейся в ПГО энергии, и коэффициентом отношения тепловых потоков из ПГО в электролит и деталь-анод. Экспериментально показано, что при обработке относительно длинных изделий парогазовая оболочка нагревает только их нижнюю часть, а дополнительное тепло, выделяющееся при

увеличении глубины погружения образца, поступает в электролит. Распространение тепла вдоль изделия, благодаря его собственной высокой теплопроводности, способствует выравниванию температуры, а также приводит к оттоку тепла из верхних участков детали в смежные области оболочки. Установлено, что увеличение длины погружаемой детали не влияет на тепловой поток в нее, а определяется длиной выступающей из электролита части и условиями конвективного теплообмена над поверхностью электролита. При этом плотность теплового потока из ПГО в образец уменьшается при возрастании площади контакта с оболочкой, что подтверждается результатами измерений.

5. Показано, что анодное электролитно-плазменное бороазотирование обеспечивает наиболее длительную эксплуатацию крепежной пары типа «гайка-болт» по сравнению с альтернативными процессами цементации, азотирования, нитроцементации или боронитроцементации. В результате испытаний установлено, что наибольшим ресурсом обладают резьбовые пары «гайка, упрочнённая ЭПА – необработанный болт», в 45 раз превышающие таковой для необработанных пар. Предложены технологические рекомендации по повышению ресурса работы резьбовых пар. Результаты работы опробованы и внедрены в ИП «Григорьев Д.Л.» и ГАУЗ «Стоматологическая поликлиника 32 департамента здравоохранения города Москвы», что подтверждено актами, приведенными в Приложении к диссертации.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Крит, Б.Л. Повышение износостойкости крепежных пар путем бороазотирования / Крит Б.Л., Белкин В.С., Силкин С.А., Губин Г.Т. // Приборы, 2017. №12. С. 42–45.

2. Кусманов, С.А. Электролитно-плазменное модифицирование поверхности титанового сплава ВТ 1-0 / Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Грачева Л.А., Белкин В.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 1. – 106–112.

3. Шадрин, С.Ю. Моделирование температурного поля цилиндрической детали при анодном нагреве длинномерных образцов / Шадрин С.Ю., Белкин В.С., Дьяков И.Г. // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова. – 2013. – № 4. – С. 32–34.

4. Belkin, P.N. Anode plasma electrolytic saturation of titanium alloys with nitrogen and oxygen / Belkin P.N., A.V. Zhirov, V.S. Belkin, V.I. Parfenyuk, S.A. Kusmanov // *Journal of Materials Science and Technology*, 32 (2016) 1027–1032.

5. D'yakov, I.G. Peculiarities of Heat Transfer at Anodic Plasma Electrolytic Treatment of Cylindrical Pieces / D'yakov I.G., V.S. Belkin, S.Yu. Shadrin, P.N. Belkin // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, No 4, pp. 346–355.

6. Belkin, P.N. Increase in Corrosion Resistance of Commercial Pure Titanium by Anode Plasma Electrolytic Nitriding / Belkin P.N., S.A. Kusmanov, V.S. Belkin // *Materials Science Forum*. 844 (2016) 125–132.

7. Белкин, В.С. Анодное плазменно-электролитное модифицирование сплавов на основе Fe и Ti / Белкин В.С., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Людин В.Б., Перетягин П.Ю., Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Бенцева Е.А. // *Материалы XVI МНТК «Быстрозакаленные материалы и покрытия»*, Москва, МАИ, 15-16 октября 2019 г.: Пробел-2000. – с. 248-254.

8. Белкин, П.Н. Анодное электролитно-плазменное бороазотирование малоуглеродистой стали / Белкин П.Н., Кусманов С.А., Силкин С.А., Крит Б.Л., Белкин В.С. // *Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Международной научно-технической конференции*, Минск, 13–17 мая 2019 года. Минск, БГТУ, 2019 – С. 53–57.

9. Kusmanov, S.A. Plasma electrolytic polishing of steel after diffusion saturation / I. Kusmanova, V. Belkin, S. Korableva, A. Naumov // *Proceedings of 25th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering*. 11–14 September 2018. Xi'an, China, p. 376.

10. Belkin, V.S. Anode plasma electrolytic saturation of commercial pure titanium with nitrogen and oxygen / Belkin V.S., S. Kusmanov, S. Mamtchenkova, V. Parfenyuk, P. Belkin // *Abstracts of 5th International Conference “Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces”*. Kostroma: Nekrasov Kostroma State University, 2016. P. 32.