



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»**

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»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент  
Крит Борис Львович

Москва 2019

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	4
<b>1. Состояние вопроса</b> .....	10
1.1. Методы повышения характеристик материалов .....	10
1.2. Особенности электролитно-плазменного диффузионного насыщения (ЭПН) металлов и сплавов .....	18
1.2.1. Физико-химические основы плазменного электролиза.....	18
1.2.2. Электролитно-плазменное азотирование (ЭПА).....	22
1.2.3. Электролитно-плазменная цементация (ЭПЦ).....	24
1.2.4. Электролитно-плазменная нитроцементация (ЭПНЦ).....	25
1.2.5. Электролитно-плазменные борирование (ЭПБ) и бороцементация (ЭПБЦ) .....	26
1.3. Цель исследования и постановка задач .....	30
<b>2. Методика исследований</b> .....	35
2.1. Характеристика объекта исследования. Выбор гидродинамической схемы электролизера .....	35
2.2. Выбор материалов и состава электролита.....	39
2.3. Процедура электролитно-плазменной обработки .....	42
2.4. Методы исследования структуры, фазового состава и свойств обработанных сплавов.....	44
2.5. Методика испытаний крепежных пар.....	47
<b>3. Особенности теплообмена в системе электролит – парогазовая оболочка – деталь</b> .....	48
3.1. Теоретический анализ нагрева цилиндрических деталей.....	49
3.2. Температура образца-анода .....	54
3.3. Плотность тока .....	56
3.4. Распределение плотности тока по поверхности образца.....	59
3.5. Распределение плотности теплового потока по поверхности образца .	62

3.6. Выводы по главе 3. ....	66
<b>4. Бороазотирование малоуглеродистой стали .....</b>	<b>69</b>
4.1. Особенности электролита на основе борной кислоты и нитрата аммония.....	69
4.2. Структура слоя и его состав.....	71
4.3. Микротвердость и шероховатость .....	75
4.4. Трибологические свойства.....	77
4.5. Коррозионные свойства .....	79
4.6. Выводы по главе 4 .....	79
<b>5. Насыщение титановых сплавов азотом .....</b>	<b>82</b>
5.1. Особенности анодной ЭПО сплава ВТ1-0.....	82
5.2. Структура азотированного слоя и его состав.....	87
5.3. Микротвердость, шероховатость и трибологические свойства .....	92
5.4. Коррозионные свойства. ....	95
5.5. Выводы по главе 5 .....	95
<b>6. Практическое применение результатов работы.....</b>	<b>97</b>
6.1. Испытания резьбовых пар.....	97
6.2 Технологический процесс упрочнения резьбовой пары .....	100
6.3. Натурные испытания дрельборов. ....	101
6.4. Выводы по главе 6 .....	101
<b>Заключение.....</b>	<b>103</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>106</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>119</b>

## Введение

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 вес традиционных сплавов на основе железа, свойства которых улучшаются различными средствами поверхностной модификации. К ним 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 их преимуществ. К ним относятся быстрота обработки, составляющая несколько минут, возможность совмещения диффузионного насыщения с закалкой в том же электролите и на той же установке без повторного нагрева, удобство выполнения локального упрочнения, невысокая стоимость оборудования и отсутствие токсичных соединений при реализации процесса. Насыщающая среда постоянно обновляется естественным движением паров и газов в приэлектродной области, при этом выработка электролитов происходит достаточно медленно,

поскольку 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. В последние годы показана возможность и перспективность многокомпонентного насыщения сталей, в частности, азотом и бором. Положительный результат получен для катодного варианта бороазотирования. Представляет интерес анодный процесс бороазотирования, при котором отсутствует отрицательное действие интенсивных электрических разрядов, ухудшающих шероховатость поверхности. Как правило, имеющиеся публикации всего лишь показывают возможность повышения отдельных характеристик стали, при конкретном режиме обработки. Все они не являются комплексными исследованиями, охватывающими широкий диапазон режимов обработки, рассматривающих 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 хотя бы по поверхности цилиндрической детали 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.

Также заслуживает внимания насыщение титановых сплавов азотом и другими элементами, особенно возможность повышения их износостойкости.

**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 и износостойкость.

#### **Решаемые задачи:**

1. Выбрать составы рабочих электролитов для анодного насыщения низкоуглеродистых сталей и технического титана азотом и бором; определить диапазоны управляющих параметров обработки.

2. Изучить структуру, элементный и фазовый состав поверхностных слоев, образующихся при насыщении изучаемых материалов азотом и бором, зависимости структурных характеристик от режимов обработки.

3. Исследовать влияние режимов обработки на шероховатость поверхности, коэффициенты трения, износостойкость, микротвёрдость и коррозионную стойкость.

4. Модернизировать математическую модель теплообмена в системе анод/электролит/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.

#### **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.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

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 TiO<sub>2</sub>) 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 бороазотирования 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 бороазотированию 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, позволяющая прогнозировать влияние параметров обработки и геометрии детали на ключевые характеристики анодного нагрева.

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, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0179.

# 1. Состояние вопроса

## 1.1. Методы повышения характеристик материалов

Приблизительно со второй половины XX века характеристики прочности машин и аппаратов перестали быть первостепенными. Важнейшими оказались характеристики трения, определяющие надежность и экономичность изделий, а также их влияние на окружающую среду. На преодоление трения человечество расходует от четверти до трети вырабатываемой энергии, а потери от износа деталей составляют 4–5% национального дохода [1]. Изнашивание пар трения снижает точность, уменьшает коэффициент полезного действия, увеличивает динамические нагрузки, повышает уровень шума и способствует росту вредных выбросов. До 80% машин выходят из строя после недопустимого износа сопряжений в узлах трения [2].

В процессе взаимодействия движущихся и контактирующих поверхностей действуют многие элементарные процессы, что существенно усложняет физико-химическую картину трения. По этой причине разрушение пар трения описывается различными механизмами изнашивания, которые описаны в литературе, а их классификация регламентируется стандартами, в частности ГОСТом 27674–88, действующим в Российской Федерации. Во всех случаях износ представляет собой поверхностный процесс, где важную роль играет промежуточная среда в той или иной степени разделяющая контактирующие тела. По этой причине важнейшими средствами уменьшения интенсивности изнашивания и снижения коэффициента трения являются применение смазочно-охлаждающих жидкостей, подбор совместимых материалов и разработка рациональных конструкций. Тем не менее, выбор материалов, а в ряде случаев конструкций и даже смазки, связан с решением многих задач, которые требуют различных подходов. Проектируемое изделие должно характеризоваться надежностью и долговечностью при возможном снижении себестоимости его изготовления.

В более широком смысле требуются технологичность, ремонтпригодность, сохранность при транспортировке или хранении и другие свойства. В последние десятилетия важную и, вероятно, возрастающую роль играют возможность неразрушающего контроля механизма в процессе его эксплуатации и удобство утилизации после окончания срока службы. Эти противоречия эффективно разрешаются применением различных методов поверхностной модификации деталей.

Во многих случаях для повышения износостойкости требуется сочетание твердого («несущего») подслоя, в котором происходят упругие деформации, и тонкого наружного слоя, обладающего должной микротвёрдостью, шероховатостью и коррозионной стойкостью. Задача решается различными способами. Прежде всего, рассмотрим методы нанесения покрытий[3].

Широкое распространение получили электрохимические покрытия, которые разделяют на электрофоретические, электролитические, композиционные покрытия и анодирование. Электрофоретические покрытия наносят в жидкой среде, где протекают самопроизвольные электрохимические процессы, в результате которых получается пористый слой, дополнительно упрочняемый смолами и полимерами[4]. Электролитические покрытия наносятся в гальванической ванне при протекании тока через электролит достаточно высокой плотности (до  $\text{kA}/\text{m}^2$ ). Одно из главных мест занимает хромирование, благодаря высокой твердости электролитического хрома и высокой химической стойкости. Недостатком процесса являются отходы, содержащие шестивалентный хром. Кадмиевые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, но быстро разрушаются при контакте со смазочными материалами. На вкладыши подшипников наносят олово, свинец и другие пластичные металлы для ускорения приработки деталей. Композиционные покрытия содержат порошки карбидов, боридов и оксидов соединений вольфрама, титана, цинка, гафния, кремния, тантала, алюминия и др. Одновременное присутствие

твердых частиц и частиц смазочных материалов обеспечивает повышение износостойкости и снижение коэффициента трения. Анодирование алюминиевых сплавов, создающее оксидную пленку на поверхности путем электролиза, обеспечивает повышение твердости, жаростойкости и коррозионной стойкости. Однако эти покрытия имеют высокую хрупкость, что способствует развитию трещин, снижающих антикоррозионные свойства слоя. Сцепление гальванических слоев с основой не всегда достаточно при высоких контактных нагрузках. Как правило, требуется подготовка детали к нанесению покрытия.

Микродуговое оксидирование вентильных металлов осуществляется в электролитной плазме и приводит к формированию твердого керамикоподобного покрытия [5]. Одним из вариантов таких покрытий является оксидный слой с хорошей сцепляемостью, а также с высокими диэлектрическими и антикоррозионными свойствами. Применение процесса ограничивается относительно высокими затратами энергии и сложностью получения равномерных покрытий на изделиях сложной формы.

Износостойкие покрытия могут напыляться различными способами с использованием наносимых материалов в виде проволоки, прутков или порошков. В результате образуется покрытие осаждением оплавленных капель или частиц материала. При газопламенном или детонационном напылении источником тепловой энергии служит смесь горючего газа и кислорода. В случае электродугового, высокочастотного или плазменного напыления источником тепла является электрический ток. Эти методы характеризуются высокой производительностью (до 10 кг/ч), низкой стоимостью и портативностью применяемого оборудования. Частным случаем можно считать ионно-плазменное напыление или иные способы осаждения посредством ионного распыления. Недостатком является слабая адгезия покрытия – поверхностный слой не выдерживает ударных нагрузок и разрушается при объемной деформации детали.

Электроискровое упрочнение достигается переносом материала анода, разрушающегося в искровом разряде, на поверхность детали-катода вместе с термическим воздействием и химическими изменениями в слое при участии окружающей газовой среды[6]. Покрытие характеризуется высокой прочностью сцепления с основой, возможностью переноса сплавов и металлокерамических композиций, простотой реализации и малогабаритностью оборудования. Применение метода ограничивается возникновением растягивающих напряжений в поверхностном слое, которые снижают усталостную прочность металла, и повышением шероховатости поверхности.

Универсальным и гибким способом улучшения эксплуатационных характеристик трибосопряжений является наплавка – нанесение слоя расплавленного металла на поверхность детали. При газопламенной наплавке в качестве горючего газа используется ацетилен. Для наплавки используют проволоку или ленту из различных видов стали, порошковые материалы или сплавы на медной основе. Те же материалы наплавляются электрической дугой. Метод позволяет существенно повысить износостойкость деталей, но ограничивается опасностью коробления изделий за счет значительных остаточных напряжений.

Покрытие может представлять собой лист металла, который наносится на заготовку с помощью взрыва, прокатывания или экструзии, то есть, за счет механического и термомеханического воздействия. Этот метод, называемый плакированием, позволяет получать биметаллы и триметаллы в виде лент, листов, полос, проволоки, труб и других изделий простой формы. В этом случае обеспечивается рациональное использование дорогостоящих сплавов. Также возможно нанесение слоев из порошковых металлов и керамики с последующим спеканием и горячей прокаткой.

Помимо рассмотренных разработаны финишные технологии нанесения тонких слоев латуни, меди или бронзы путем трения соответствующего прутка с переносом материала на поверхность детали. Коэффициент трения

можно снизить, а износостойкость повысить нанесением тонкого слоя молекул, ориентированных специальным образом для уменьшения поверхностной энергии материала (эпиламирование) [4].

Поверхность детали может быть модифицирована без нанесения покрытий. Одним из наиболее применяемых и изученных направлений в триботехнологии является поверхностное пластическое деформирование, обеспечивающее минимальную шероховатость поверхности, создание сжимающих остаточных напряжений и плавное повышение микротвердости на глубину до 3 мм. Способами деформирования являются дробеструйная обработка, обкатка шариками или роликами, дорнование, чеканка или алмазноевыглаживание. Наклеп поверхностных слоев уменьшает их смятие и истирание, препятствует совместной пластической деформации пары трения, что снижает вероятность схватывания. Методы применимы к пластически деформируемым сплавам, но не подходят для хрупких и твердых материалов. Кроме того, для его реализации требуются специальный инструмент и переналадка оборудования.

Лазерное упрочнение отличается высокой степенью локальности и может сочетать термическую обработку, поверхностное легирование и плакирование. Лазерная закалка в импульсном режиме характеризуется высокими скоростями нагрева (сотни градусов в секунду) и охлаждения (тысячи градусов в секунду) за счет быстрого отвода тепла в толщу металла. Концентрированный поток энергии обеспечивает более высокую твердость стали после закалки и дает возможность проводить аморфизацию поверхностного слоя. Лазерное плакирование заключается в расплавлении лучом материала, предварительно нанесенного на обрабатываемую поверхность. В настоящее время разработан довольно широкий спектр методов поверхностного упрочнения с использованием лазерного луча, включая лазерно-магнитные технологии[7]. Упрочняемую поверхность перед лазерной обработкой необходимо очищать от загрязнений, глубина упрочнения не превышает 1,5 мм.

Обилие современных методов повышения износостойкости изделий не приводит к отказу от наиболее традиционных технологий – также разнообразных вариантов химико-термической обработки, где отсутствует проблема адгезии покрытий. По триботехническим результатам способы диффузионного насыщения делят на две основные группы [4]. К первой относятся методы, повышающие износостойкость за счет образования слоя повышенной твердости (цементация, азотирование, борирование и др.). Вторая группа включает процессы создания тонких поверхностных слоев, предотвращающих схватывание и задиры (сульфидирование, сульфоцианирование, селенирование, теллурирование и др.). Эти методы, как правило, не повышают твердость, но уменьшают коэффициент трения.

Цементацию сталей, обычно низкоуглеродистых, проводят при температурах 930–950 °С в области устойчивого аустенита с высокой растворимостью углерода [8]. После цементации проводится закалка с последующим низким отпуском. Насыщение углеродом может проводиться в твердом карбюризаторе (древесный или каменный уголь с активизаторами) или в газовой среде, содержащей углеводороды или монооксид углерода. Средняя поверхностная твердость стали достигает 600–650 HV. Продолжительность выдержки составляет от 6 до 14 часов (при толщине слоя до 1,7 мм).

Нитроцементацию чаще проводят в газовой атмосфере, содержащей аммиак и соединения углерода. Процесс проводится при более низкой температуре (840–860 °С), чем цементация, что снижает возможное коробление деталей. Толщина слоя составляет от 0,2 до 0,8 мм. При большей толщине слоя ухудшаются механические свойства. Поверхностная твердость после закалки и низкого отпуска достигает 570–690 HV. Продолжительность насыщения азотом и углеродом от 4 до 10 часов.

Азотирование сталей чаще проводят при температурах 500–560 °С в диссоциированном аммиаке, реже при температурах выше эвтектоидной (до 650 °С). Как правило, азотированию подвергают стали, легированные

хромом, молибденом, ванадием и алюминием для повышения растворимости азота в феррите и образования нитридов легирующих элементов. В этом случае твердость стали на поверхности достигает 1200 HV, которая сохраняется при нагреве до 450–500 °С. Износостойкость азотированной стали выше, чем у цементованных с закалкой. Кроме того, азотирование приводит к возникновению остаточных напряжений сжатия до 800 МПа, что повышает предел выносливости на 30–40%. Процесс азотирования занимает 24–60 ч.

Борирование обычно применяется для повышения износостойкости среднеуглеродистых сталей перлитного класса. Насыщение бором может осуществляться в порошковых смесях, в жидкости без электролиза или в газовой фазе. В России и странах Восточной Европы наиболее распространено электролизное борирование, где изделие служит катодом [9]. Температура насыщения 930–950 °С, продолжительность 2–6 ч. Поверхностная твердость достигает 2000 HV.

Износостойкость стальных деталей может быть повышена силицированием, которое проводят в различных средах. Поверхностный слой, насыщенный кремнием, имеет низкую твердость (200–300 HV), но благодаря пористой структуре хорошо пропитывается маслом. Похожие результаты достигаются с помощью сульфидирования при различных температурах также с образованием пористого слоя, хорошо удерживающим смазку. Сульфидирование может сочетаться с цементацией, цианированием, азотированием и другими процессами диффузионного насыщения. Отметим также класс технологий, называемых диффузионной металлизацией. К ней относятся насыщение сталей алюминием (алитирование), хромирование, меднение, молибденирование, цинкование и др. Диффузия элементов ускоряется в условиях циклических или иных деформаций, что используется в различных вариантах термохимико-механической обработки.

Общим недостатком диффузионных процессов является значительная продолжительность технологического цикла, что повлекло за собой



разработку многих средств интенсификации химико-термической обработки. Положительные результаты получены в рамках традиционной обработки. К ним относятся выбор специальных составов атмосфер при диффузионном насыщении в газовой среде, термоциклирование, повышение или понижение давления в печи, наложение ультразвуковых колебаний на обрабатываемую деталь, применение псевдооживления или наложения электрического поля при положительном потенциале изделия.

Более радикальные результаты дает применение дополнительных источников тепла или создание новых процессов нагрева. Например, пропускание электрического тока через виброкипящий слой графита или азотирование в тлеющем разряде. Значительное ускорение ряда процессов термической или химико-термической обработки достигается применением индукционного нагрева [10]. Объемно-поверхностная закалка существенно улучшает свойства сталей за счет измельчения зерна аустенита благодаря высоким скоростям нагрева и благоприятного распределения остаточных напряжений сжатия.

Рассмотренные методы также имеют свои ограничения и недостатки. Стабилизация температуры при индукционном нагреве затруднительна, как и при лазерном облучении. Имеются трудности при обработке деталей сложной формы, некоторые технологии связаны с дорогостоящим оборудованием. Локальное упрочнение, как правило, требует защиты участков, не подлежащих обработке. Лазерное упрочнение создает зоны отпуска, что может снизить прочностные свойства и вызвать деформацию детали. Кроме того, нестационарный нагрев иногда приводит к растягивающим напряжениям, также ухудшающим свойства изделий.

От некоторых недостатков свободна электролитно-плазменная обработка (ЭПО), выполняемая в течение нескольких минут [11]. Характерные для нее скорости нагрева сочетают достоинства ионного насыщения и индукционной обработки. Это возможность регулирования температуры и ее стабилизации величиной напряжения наряду с высокими

скоростями нагрева. Закалка после насыщения осуществляется в том же электролите отключением напряжения, что избавляет от необходимости повторного нагрева. Имеется возможность локальной обработки детали погружением в электролит ее участков или подачей на них струи электролита, в том числе внутренних поверхностей, например, отверстий. Процесс реализуется на недорогом оборудовании без использования токсичных веществ.

Электролитно-плазменные процессы недавно приобрели популярность для нанесения покрытий и обработки металлов. Поэтому они являются перспективной областью исследований [23], так как процесс проводится на недорогом оборудовании без использования токсичных веществ и позволяют существенно улучшить поверхностные свойства.

Более подробно особенности ЭПО будут рассмотрены в следующем разделе.

## **1.2. Особенности электролитно-плазменного диффузионного насыщения (ЭПН) металлов и сплавов**

### **1.2.1. Физико-химические основы плазменного электролиза**

Обычный электролиз в сильных электролитах существует при относительно небольших напряжениях, когда выделением тепла в электролите за счет прохождения электрического тока можно пренебречь. При увеличении напряжения картина изменяется. Исследованиями Ясногородского [12], Келлога [13] и Сенгупты [14] доказано, что преимущественную роль в прекращении электролиза играют тепловые процессы, особенно в несимметричном электролизере, когда площадь одного электрода гораздо больше, чем площадь другого. В этом случае уже при напряжениях десятки вольт наблюдается вскипание электролита в окрестности активного электрода с меньшей поверхностью вплоть до его изоляции от раствора парогазовой оболочкой (ПГО). Состояние этой оболочки определяет различные режимы прохождения тока через

систему [15]. После электролиза наступает режим прерываний тока, когда сплошная, но неустойчивая ПГО периодически разрушается и восстанавливается. Температура детали-электрода не превышает точки кипения электролита. При дальнейшем повышении напряжения сплошная ПГО становится устойчивой, и температура детали-анода достигает сотен градусов. Именно в этом режиме стационарного высокотемпературного нагрева проводится ЭПН. Деталь-катод может нагреваться до более высоких температур вплоть до плавления, если в ПГО возникает дуговой разряд, невозможный при анодном процессе. При напряжениях выше примерно 300 В режим прохождения тока через анодную ПГО снова изменяется. Температура детали падает до 100–200 °С, что объясняется восстановлением контакта электрода с электролитом, вероятно, локального. Этот режим, применяемый для электролитно-плазменного полирования, мало изучен и не имеет общепринятого наименования.

К настоящему времени установлено, что режим высокотемпературного нагрева представляет собой аналог пленочного кипения, отличающийся выделением тепла в ПГО за счет прохождения через нее электрического тока. В этом режиме важную роль играет полярность активного электрода, поэтому процессы обработки разделяются на анодные и катодные, отличающиеся природой тока через ПГО. Применение слова «плазма» в названии метода связано с электрическими разрядами в ПГО, наличие которых подтверждено спектральным анализом и их действием на обрабатываемую поверхность в катодных процессах, где металлический катод обеспечивает достаточную эмиссию электронов для зажигания разряда типа тлеющего [15]. Для анодных процессов, где катодом является поверхность электролита, таких доказательств не обнаружено. При анодной ЭПО роль катода выполняет поверхность электролита на границе с ПГО, где существенная эмиссия электронов не считается возможной. Поэтому состояние парогазовой среды и природа ее свечения зависит от напряжения на электролизере. В режиме прерываний тока свечение сплошной, но

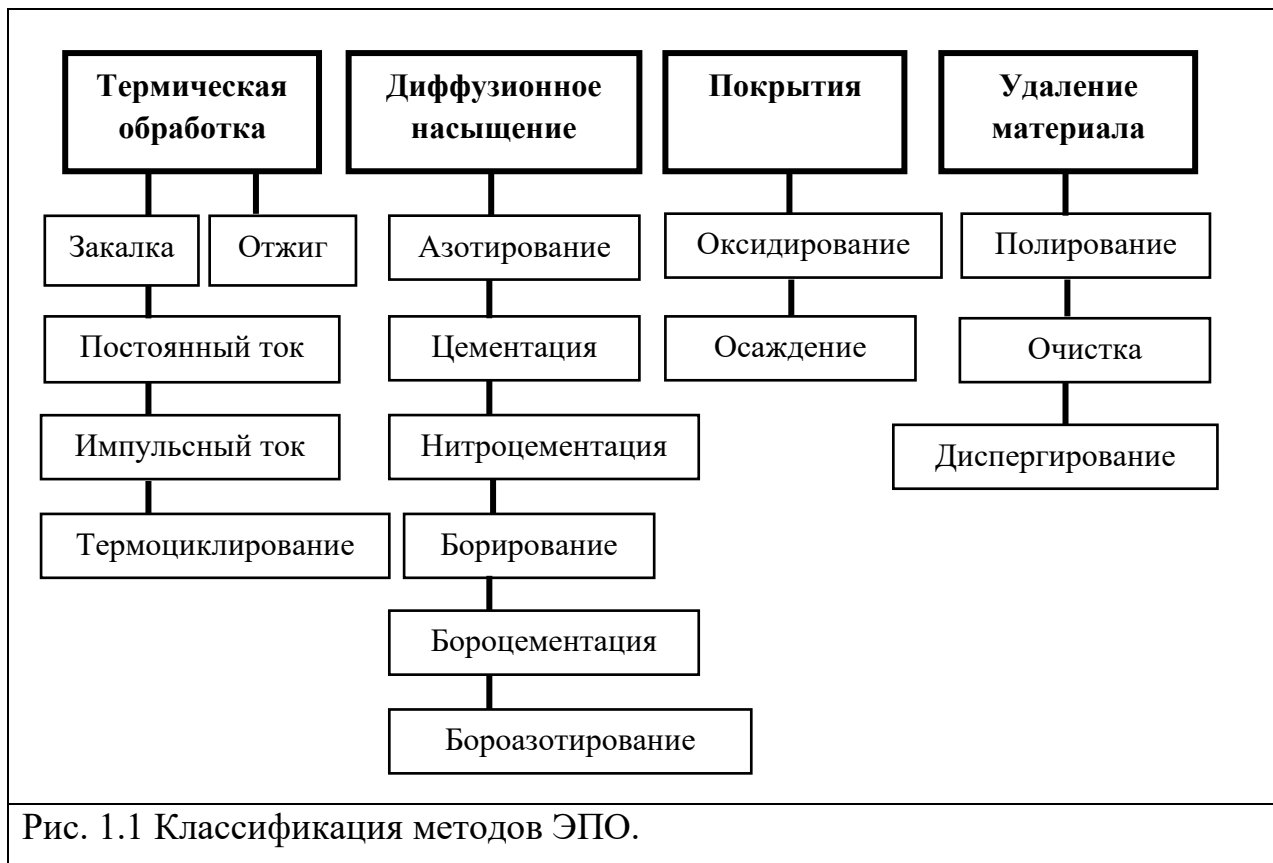
неустойчивой ПГО обусловлено электрическими разрядами типа искровых [15]. В режиме стационарного нагрева спектр свечения ПГО представляет собой излучение нагретого тела без спектральных линий элементов электролита и анода [15]. Прохождение тока через анодную ПГО объясняется эмиссией анионов из кипящего электролита и их переносом на анод под действием электрического поля. Такой механизм подтверждается протеканием анодного растворения детали, непрерывным спектром свечения ПГО и влиянием состава электролита на окисление обрабатываемой поверхности [15, 16]. Установлено, что первичным источником тепла в системе является ПГО, определены зависимости потоков тепла из оболочки в электролит, деталь и в атмосферу от основных режимов обработки. Разработаны методы расчета температуры анодного нагрева и выявлены закономерности теплообмена в электролизере [17, 18]. Обоснованы зависимости температуры нагрева и тока в системе от напряжения, температуры электролита и скорости его течения. Полученные модели касаются лишь относительно коротких образцов и не учитывают реально наблюдаемый вертикальный градиент температуры, что ограничивает их применение к длинномерным деталям.

В интервале напряжений, соответствующих режиму полирования, свечение ПГО является электрохимической люминесценцией, вызванной реакциями на поверхности анода [19]. В спектре свечения появляются линии кислорода, водорода и элементов анода, но не элементов электролита, что указывает на отсутствие ионизации ПГО. Только при напряжениях выше 400 В спектр анодного свечения содержит линии всех элементов электролита и анода, когда в ПГО загорается разряд типа тлеющего [20].

Установлено, что ПГО в качестве насыщающей среды содержит пары воды, летучих компонентов электролита и продукты их разложения при высокой температуре. Определены реакции разложения некоторых насыщающих компонентов, в частности глицерина, ацетона, карбамида, сахарозы, этиленгликоля и ацетонитрила. Установлено, что модификация

поверхностного слоя определяется одновременным протеканием процессов анодного растворения, высокотемпературного окисления и диффузионного насыщения. Изучено влияние напряжения, продолжительности обработки и состава электролита на изменение массы стальных образцов, подтверждающее механизм анионной проводимости ПГО и объясняемое конкуренцией процессов анодного растворения и окисления. Некоторые результаты получены для нагрева хрома и меди, но совершенно недостаточно исследованы процессы растворения и окисления титановых сплавов, по обработке опубликовано немало статей.

Существуют различные классификации направлений ЭПО, предложенные Ерохиным [21], Алиофхазраи [22] и Парфеновым [23], в которых учитываются полярность процесса, обрабатываемый металл, характер применяемого напряжения, способ подачи электролита и др. Приведем упрощенную схему, в которой методы классифицируются по их воздействию на обрабатываемый материал (рис. 1.1). В схему включено новое направление ЭПО, связанное с диспергированием графита для получения графеноподобных структур [24]. Среди указанных технологий почти все способствуют повышению износостойкости различных металлов и сплавов.



Результаты, полученные различными исследовательскими группами по электролитно-плазменному насыщению сталей и сплавов элементами, образующими растворы внедрения, приводятся ниже.

### 1.2.2. Электролитно-плазменное азотирование (ЭПА)

В известных публикациях насыщение сталей азотом проводилось в водных растворах, содержащих аммиак, карбамид, формамид, нитрат калия, анилин, карбонат натрия, нитрат аммония [11]. Например, катодное ЭПА чугуна и литой стали в растворе карбамида позволило получить нитридную зону толщиной 45 мкм и диффузионный подслоу 100 мкм за 8 мин насыщения при напряжении 280 В, что соответствовало температуре поверхности примерно 600 °С [25]. На чугунных образцах толщина нитридной зоны составила 10 мкм, диффузионной – 40 мкм (5 мин, 250 В, 570 °С). Благодаря увеличению микротвердости (до 610–780 НV чугуна и до 560–700 НV стали) и вопреки повышению шероховатости износостойкость

чугуна и стали возросла примерно в два раза по данным испытаний в условиях сухого трения. Аналогичные результаты получены после катодного ЭПА быстрорежущей стали в карбамидном электролите [26].

Анодное ЭПА отличается образованием более заметного оксидного слоя и, в ряде случаев, снижением шероховатости поверхности за счет анодного растворения. Следует отметить, что диффузия азота существенно понижает температуру аустенитизации [28], поэтому после насыщения при температурах 650–800 °С структура модифицированного слоя содержит не только оксидную и нитридную зоны, но и твердый мартенситный подслоя с максимальной микротвердостью до 1070 HV. Именно сочетание наружного слоя с высокой прирабатываемостью, содержащего оксиды и нитриды железа, и твердого мартенсита обеспечивает повышение износостойкости. Наилучшие характеристики трения показала среднеуглеродистая сталь 45 [29] после ЭПА в электролите, содержащем хлорид аммония и аммиак. Объемный износ стали в условиях сухого трения снизился в 4,6 раза по сравнению с контрольными необработанными образцами. Поверхность дорожек трения азотированной стали выглядела полированной в отличие от таковых у контрольных образцов со следами абразивно-адгезионного изнашивания. После ЭПА обнаружено повышение износостойкости стали 40X в 3 раза по данным испытаний со смазкой [30]. Относительная износостойкость сталей 45, 40X и 20X13 в условиях трения с абразивом также увеличивается в 1,7–1,9 раза после их ЭПА в аммиачном электролите [31].

Анодный нагрев сплава ВТ1-0 может быть осуществлён в растворе, содержащем 5 % аммиака и 10 % хлорида аммония. В нитратно-хлоридном электролите нагрев оказывается неустойчивым из-за образования нерастворимых соединений на поверхности образца. Установлено, что применение аммиачно-хлоридного раствора для насыщения сопровождается окислением поверхности титана, как и стальных образцов, при всех вариантах анодного нагрева [96]. Рентгенографическое исследование

азотированных поверхностных слоев (ДРОН-2, кобальтовое излучение) позволило обнаружить нитрид титана TiN с некоторым количеством оксидов TiO<sub>2</sub>, обладающих повышенной стойкостью против коррозии [97]. Анодное азотирование титановых сплавов приводит к некоторому повышению микротвёрдости в поверхностном слое до 300 HV [69.]

### 1.2.3. Электролитно-плазменная цементация (ЭПЦ)

Для проведения ЭПЦ используются водные электролиты, содержащие глицерин, ацетон, сахарозу, этиленгликоль, этиловый спирт, карбамид [11]. Катодная обработка сопровождается повышением поверхностной шероховатости без образования выраженного оксидного слоя. Наибольшая скорость роста цементованного слоя обнаружена при катодной ЭПЦ малоуглеродистой стали, где электролитом служил раствор ацетата калия в глицерине [32]. Тем не менее, этот состав не получил распространения, глицерин как наиболее популярный компонент используется в водных растворах. Цементованные слои стандартного состава получены при катодной ЭПЦ технического железа [33], высокоуглеродистой стали Т8 [34], нержавеющей стали 12Х18Н10Т [35]. Показана возможность образования наноразмерных карбидов железа при катодной импульсной ЭПЦ аустенитной нержавеющей стали 316 [36]. Отметим также образование алмазоподобных частиц углерода с помощью катодной ЭПЦ [37].

Повышение износостойкости после катодной ЭПЦ в глицериновом электролите обнаружено при испытаниях технического железа, где интенсивность изнашивания в условиях сухого трения снизилась на порядок [38]. ЭПЦ сталей S15C, SCM21, SNC21 в глицериновом растворе ацетата калия приводит к повышению их износостойкости в 2 раза по сравнению с газовой цементацией [32]. Также положительный результат получен при анодной ЭПЦ железистографитов [39]. Испытания образцов на машине СМЦ-2 со смазкой показали, что интенсивность изнашивания образцов ЖГр1Д2 в 3 раза ниже по сравнению с необработанным материалом



и в 1,6 раза меньше, чем после газовой цементации. Отметим также возможность повышения на порядок износостойкости двухфазного титанового сплава ВТ6 после анодной ЭПЦ в сахарозном электролите [40] и алюминиевого сплава 6082 после катодной ЭПЦ в глицериновом растворе [41].

#### 1.2.4. Электролитно-плазменная нитроцементация (ЭПНЦ)

Во многих случаях электролиты для ЭПНЦ содержат компоненты, применяемые для отдельного насыщения сталей азотом или углеродом, в том числе карбамид или ацетонитрил, способные служить источниками этих элементов одновременно. Кроме них могут использоваться гексацианоферрат (III) калия в глицерине и водные растворы этаноламина, формамида, ацетамида и моноэтаноламина[40]. Примерами катодной ЭПНЦ могут служить обработка малоуглеродистой стали Q235 в водном растворе этаноламина[43] или в смеси формамида и этаноламина[44], среднеуглеродистых сталей 1045[45] и DIN1.8509 [46], нержавеющей стали 316 L[47] в карбамидных электролитах чугуна в растворе глицерина и ацетамида [48]. Обнаружено что ЭПНЦ азотируемой стали DIN1.8509 с использованием биполярных импульсов приводит к образованию поверхностного слоя, содержащего частицы и поры субмикронного размера (от 110 до 930 нм).

Спецификой анодной ЭПНЦ, как и других видов ЭПО, является образование оксидного слоя. Интенсивное окисление наблюдается в электролите, содержащем хлорид аммония, глицерин и азотную кислоту [42]. Ниже выявляются две диффузионные зоны – наружный нитроцементированный слой с нитридами, мартенситом, перлитом и остаточным аустенитом, и внутренний слой, представляющий собой твердый раствор углерода и азота. Максимальная твердость наблюдается в области наибольшей суммарной концентрации азота и углерода в наружном нитроцементированном слое. Ее

величина составляет 990 HV<sub>в</sub> в нитратно-глицериновом [49], 930 HV<sub>в</sub> в аммиачно-ацетоновом [50] и 740 HV<sub>в</sub> в карбамидном электролите [51].

Приведенные примеры также показывают улучшение трибологического поведения образцов после ЭПНЦ. Массовый износ стали Q235 после катодной обработки снизился в 3 раза в условиях сухого трения по чугунному цилиндру [43]. Износостойкость чугуна также повысилась в 6,5 раз [48], как и нитроцементованной стали 316L [47]. Дополнительное повышение износостойкости нержавеющей стали 304 может быть достигнуто нанесением алмазоподобного покрытия на подложку, предварительно нитроцементованную в растворе карбамида [52]. Сталь 20 после анодной ЭПНЦ испытывалась с контртелом из закаленной до 50 HRC стали 45 в присутствии смазки. Показано, что износостойкость стали увеличилась в 14 раз после ЭПНЦ в нитратно-глицериновом растворе, примерно также (в 13,5 раз) в аммиачно-ацетоновом и в 6,5 раз в карбамидном электролите [53]. В данном случае отмечена некоторая корреляция с твердостью поверхностного слоя. Для сравнения укажем, что испытания стали 20, нитроцементованной в нитратно-глицериновом электролите, в условиях сухого трения с корундовым шариком также показали снижение массового износа в 9,5 раз [29].

#### 1.2.5. Электролитно-плазменные борирование (ЭПБ) и бороцементация (ЭПБЦ)

Наиболее распространенным веществом для ЭПБ является тетраборат натрия (бура), в водный раствор которой при катодном процессе добавляют гидроксид натрия для повышения удельной электропроводности электролита [54]. Кроме того, в качестве источников бора предложены борат аммония и борная кислота [55], раствор буры в N,N-диметилформамиде [56] и подача порошка бора непосредственно в ПГО [57].

Катодное ЭПБ среднеуглеродистой низколегированной стали H13 в растворе на основе буры приводит к образованию боридного слоя с поверхностной твердостью до 1930 HV при общей толщине слоя повышенной твердости 60 мкм за 10 мин [58]. В этом случае обработка производилась с источником постоянного тока. Толщина слоя увеличивается при использовании импульсного источника (частота 10 кГц, коэффициент заполнения 40%) при близком значении поверхностной микротвердости 1800 HV [59]. Кроме того, в этом случае размеры зерен уменьшаются до 67–105 нм в отличие от ЭПБ на постоянном тока, где они составляют 100–160 нм. Похожие результаты получены при обработке низкоуглеродистой стали St14 в аналогичном электролите на основе буры, где максимальная микротвердость составила 1250 HV [60].

Анодное борирование стали 45 проводилось в водном растворе, содержащем 10% хлорида аммония и 5% борной кислоты с последующей закалкой [61]. Здесь модифицированный слой содержал оксиды и бориды железа при небольшом количестве хрупкого бориды FeB. Максимальная микротвердость 1800 HV получена при температуре насыщения 850 °C за 5 мин при толщине слоя повышенной твердости 160 мкм. Шероховатость слоя снизилась от исходного значения Ra 1,01 мкм до 0,16 мкм.

Интенсивность изнашивания стали H13 после катодного ЭПБ снижается в 12 раз по сравнению с необработанным образцом [58]. Интенсивное микрорезание, наблюдаемое на поверхности контрольного образца, существенно уменьшается на дорожках трения борированной стали с некоторыми признаками выкрашивания. Износостойкость стали 45 после анодного ЭПБ также повышается, но существенно зависит от условий испытаний [61]. В условиях сухого трения интенсивность изнашивания борированных образцов при всех температурах насыщения ниже, чем у контрольного образца. Наилучший результат достигается после ЭПБ при 850 °C, когда массовый износ уменьшается в 16 раз. Фотографии дорожек трения показывают, что абразивное изнашивание, свойственное

необработанной стали, переходит в адгезионное после ЭПБ. При трении со смазкой положительный результат достигается только после ЭПБ при 900 °С, когда интенсивность изнашивания снижается в 2 раза.

Возможность одновременного насыщения стали Q235 бором и углеродом при катодной ЭПБЦ достигается в растворе глицерина и карбида бора [62]. В этом случае также отмечается повышение шероховатости поверхности, а максимальная микротвердость составляет 1450 HV. Повышение износостойкости в 12 раз требует обработки в течение 30 мин, что приводит к изменению трибологического поведения от абразивного к адгезионному изнашиванию в условиях сухого трения с керамическим индентором из диоксида циркония. Анодная бороцементация стали 20 выполнена в растворе борной кислоты, глицерина и хлорида аммония [63]. Максимальная микротвердость достигается после насыщения при 800 °С с последующей закалкой и составляет 1000 HV, а шероховатость поверхности снижается более, чем в 6 раз. Трибологические испытания стали 20 после анодной ЭПБЦ показали, что минимальный массовый износ наблюдается после насыщения при температуре 900 °С. Здесь отсутствует прямая корреляция с микротвердостью или шероховатостью, что указывает на важную роль растущего оксидного слоя, демонстрирующего хорошую прирабатываемость.

В заключение приведем сопоставление различных процессов повышения износостойкости на примере стали Н13, которая подвергалась катодным процессам борирования, бороцементации, бороазотирования (ЭПБА) и нитроцементации [64]. Установлено, что в одинаковых условиях трения (скольжение по контртелу из SiC с подачей кварцевого песка в качестве абразива) бороазотирование в электролите, содержащем буру и нитрит натрия, обеспечивает минимальный массовый износ, составляющий 0,44 от износа контрольного необработанного образца.

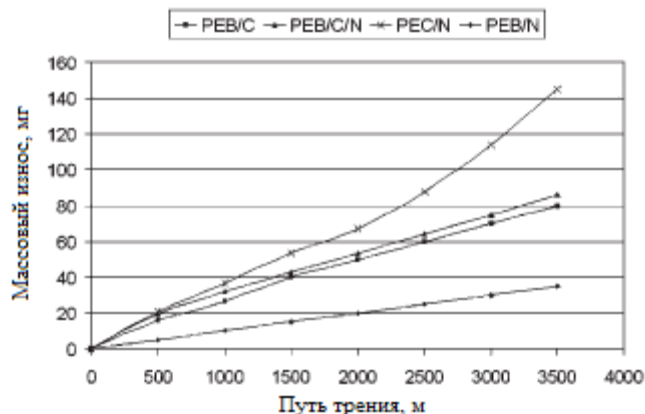


Рис. 1.2. Массовый износ образцов стали Н13, обработанных различными методами [64]. РЕВ/С – борцементация, РЕВ/С/Н – боронитроцементация, РЕС/Н – нитроцементация, РЕВ/Н – бороазотирование [64]

Наивысшая износостойкость образцов после ЭПБА объясняется наличием боридных и нитридных нанокристаллических фаз. Боридная фаза FeB занимает небольшую часть зоны соединений, что является преимуществом способа, ибо эта фаза снижает износостойкость вопреки своей высокой твердости.

В заключение раздела отметим, что проблема повышения износостойкости касается не только стальных изделий. В современной промышленности все шире распространяются титановые сплавы, которые также подвергаются поверхностной обработке для повышения их износостойкости или твердости. Эффективным методом повышения износостойкости титановых сплавов является их микродуговое оксидирование [5] или химико-термическая обработка, в том числе и ЭПО. В последние годы появились исследования, касающиеся электролитно-плазменного диффузионного насыщения титановых сплавов элементами, образующими растворы внедрения. К ним относятся цементация, азотирование, борирование [42], а также нитроцементация или совместное насыщение бором и кислородом [15]. Эти методы имеют такие же преимущества, как и при обработке сталей, связанные со спецификой нагревающей и насыщающей среды – парагазовой оболочки (ПГО)

### 1.3. Цель исследования и постановка задач

Несмотря на всё более широкое распространение новых композиционных материалов, сплавов цветных и лёгких металлов, значительную долю по-прежнему составляют чёрные металлы на основе железа, прежде всего – стали. Широкое применение низкоуглеродистых сталей во многих отраслях обусловлено их сравнительно низкой стоимостью, доступностью и легкостью механической обработки [65]. Достаточно высокие прочность, жёсткость, не дефицитность и экономичность позволяют рассматривать стали данного класса в качестве основного материала для изготовления нагруженных и ответственных крепёжных деталей с повышенным ресурсом для, например, современного нефтегазового комплекса [66, 67], оснастки для интрамедуллярного остеосинтеза [68]. При этом недостаточный уровень требуемых характеристик компенсируется возможностью улучшения поверхностных свойств с помощью химико-термической обработки, в частности, электролитно-плазменного диффузионного насыщения [69, 70].

То же самое актуально для технического титана. По использованию в качестве конструкционного материала титан находится на 4-ом месте, уступая лишь алюминию, железу и магнию. Технический титан из-за недостаточно высокой тепловой прочности мало распространён в авиастроении, но благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии в ряде случаев незаменим в химической промышленности и судостроении. Его применяют при изготовлении компрессоров и насосов для перекачки таких агрессивных сред, как серная и соляная кислота и их соли, трубопроводов, запорной арматуры, автоклавов, различного рода емкостей, фильтров и т. п. Только титан обладает коррозионной стойкостью в таких средах, как влажный хлор, водные и кислые растворы хлора, поэтому из данного металла изготавливают оборудование для хлорной промышленности. Также из него делают теплообменники, работающие в коррозионно-активных средах, например в азотной кислоте (не дымящей). В судостроении титан

используется для изготовления гребных винтов, обшивки морских судов, подводных лодок, торпед и т.д. На данный материал не налипают ракушки, которые резко повышают сопротивление судна при его движении. Биологическая безвредность данного металла делает его превосходным материалом для пищевой промышленности и восстановительной хирургии. Титановые сплавы перспективны для использования во многих других применениях, но их распространение в технике сдерживается высокой стоимостью. ЭПО технического титана, позволяет повысить его микротвёрдость, износостойкость, коррозионную стойкость, что позволяет использовать более дешёвый технический титан вместо более дорогих сплавов.

Вместе с тем, в связи с всё более усложняющимися условиями эксплуатации, неуклонно растут требования к используемым материалам. Экстенсивные пути развития материаловедения в последнее время практически полностью исчерпали себя, уступив место поискам способов модифицирования (изменения в сторону улучшения, усовершенствования) свойств. Довольно часто предпочтение отдается способам поверхностной обработки, т.к. в большинстве случаев именно характеристики поверхности определяют уровень свойств изделия в целом. Кроме того, модифицирование поверхности представляется более привлекательным по отношению к способам изменения объёмных характеристик материалов и изделий с экономических позиций. Все вышесказанное обусловило развитие научных исследований и технологических разработок, направленных на совершенствование традиционных и создание новых методов воздействия на поверхность с целью придания ей заданных условиями эксплуатации параметров. 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 [66].

Имеются исследования показывающие возможность повышения характеристик титановых сплавов. Положительные результаты получены и для анодного азотирования, однако в них не отражены зависимости получаемых характеристик от температуры обработки.

Значительный массив исследований ЭПО посвящен процессам цементации, азотирования и нитроцементации, которые дают возможность существенно увеличить поверхностную твердость низкоуглеродистых сталей. В последние годы показана возможность и перспективность многокомпонентного насыщения сталей, в частности, азотом и бором. Положительный результат получен для катодного варианта ЭПО. Заслуживает внимания его анодный вариант, при котором отсутствует отрицательное действие интенсивных электрических разрядов, ухудшающих шероховатость поверхности. Как правило, имеющиеся публикации всего лишь показывают возможность повышения отдельных характеристик стали, при конкретном режиме обработки. Все они не являются комплексными исследованиями, охватывающими широкий диапазон режимов обработки, рассматривающих 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 хотя бы по поверхности цилиндрической детали из-за наличия вертикального градиента температуры. В первую очередь современные авторы изучают вопросы металловедения, упуская практически важные вопросы теплофизического механизма ЭПО. 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. Также заслуживает внимания насыщение титановых сплавов азотом и другими элементами, особенно возможность повышения их износостойкости.

Анализ литературы, посвященной ЭПО, показывает перспективность развития этих технологий в силу ряда их преимуществ. К ним относятся быстрота обработки, составляющая несколько минут, возможность совмещения диффузионного насыщения с закалкой в том же электролите и на той же установке без повторного нагрева, удобство выполнения локального упрочнения, невысокая стоимость оборудования и отсутствие токсичных соединений при реализации процесса. Насыщающая среда постоянно обновляется естественным движением паров и газов в приэлектродной области, при этом выработка электролитов происходит достаточно медленно, поскольку их ресурс составляет несколько часов, то есть не менее одной смены при непрерывной работе установки. Анодная ЭПО обладает большим инновационным потенциалом, позволяющим улучшить свойства относительно недорогих сталей и титановых сплавов до уровня качественных. Имеющиеся результаты касаются в основном цементации и азотирования, в меньшей степени борирования сталей и титановых сплавов. Работ по комплексному насыщению немного. Также следует отметить, что теплообмен в системе электролит – ПГО – обрабатываемая деталь изучен недостаточно. Существующие модели теплообмена анодной ЭПО, построенные для коротких образцов (меньше 15 мм), не могут объяснить наблюдаемые распределения температуры и свойств по обрабатываемой поверхности и обосновать рекомендации по управлению этими характеристиками. По этой причине представляется целесообразным проведение исследований, направленных на создание технологий, улучшающих физико-механические характеристики и сопротивляемость коррозии недорогих сталей и титановых сплавов.

**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 и износостойкость.

**Решаемые задачи:**

1. Выбрать составы рабочих электролитов для анодного насыщения низкоуглеродистых сталей и технического титана азотом и бором; определить диапазоны управляющих параметров обработки.

2. Изучить структуру, элементный и фазовый состав поверхностных слоев, образующихся при насыщении изучаемых материалов азотом и бором, зависимости структурных характеристик от режимов обработки.

3. Исследовать влияние режимов обработки на шероховатость поверхности, коэффициенты трения, износостойкость, микротвёрдость и коррозионную стойкость.

4. Модернизировать математическую модель теплообмена в системе анод/электролит/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.

## **2. Методика исследований**

### **2.1. Характеристика объекта исследования.**

#### **Выбор гидродинамической схемы электролизера**

Анодная ЭПО происходит после образования системы электролит – оболочка – упрочняемая деталь (анод). ПГО является нагревающей средой, именно в ней сосредоточено основное электрическое сопротивление цепи. Кроме того, ПГО является обрабатывающей средой, в которой осуществляется выделение насыщающего компонента, его транспортировка к поверхности детали, адсорбция азота и бора и их диффузия в исходный материал. Процесс ЭПО определяется набором количественных и качественных факторов. К последним относятся компоненты электролита, обрабатываемый материал и гидродинамические условия в электролизере, которые рассмотрим в первую очередь.

Простейший вариант – это обработка в сосуде без охлаждения электролита и его принудительного движения [71], то есть в условиях естественной конвекции, ибо избежать нагрева электролита при используемых напряжениях невозможно. В этом случае стабилизация температуры, плотности тока и других параметров не достигается. Вариантом этой методики является естественная конвекция в ячейке Н-типа без охлаждения электролита, но с разделением на анодные и катодные пространства [14]. Стабилизация условий может быть обеспечена в условиях естественной конвекции путем охлаждения электролита с помощью наружного кожуха [72] или змеевика внутри рабочей камеры [73]. Здесь обеспечена стабилизация условий, но область перегретого электролита определяется размерами рабочей камеры и составляет несколько сантиметров и более.

Контролируемая гидродинамика путем перемешивания электролита в сосуде со змеевиком или охлаждающим кожухом [74] не только создает стабильные условия нагрева, но и уменьшает область перегретого

электролита, которая определяется скоростью его перемешивания (вращения мешалки) и составляет миллиметры или десятки миллиметров. Похожие результаты достигаются путем перемешивания электролита потоком воздуха в сосуде со змеевиком или охлаждающим кожухом [15]. Отличается от предыдущего варианта более простым и дешевым, но менее регулируемым способом перемешивания. Также контролируемая гидродинамика создается путем продольного обтекания образца или детали электролитом с последующим переливом через край электролизера и его охлаждением в теплообменнике [75]. Здесь область перегретого электролита определяется величиной его расхода и составляет миллиметры или десятки миллиметров. Имеется возможность фильтрования электролита и корректировки его состава в процессе обработки. Вариантом обтекания является подача электролита через коническое сопло на горизонтальную обрабатываемую поверхность [76]. Метод удобен для плоских образцов, применяемых для коррозионных или трибологических испытаний. Кроме того, электролит может подаваться через перфорированный анод на участок обрабатываемой поверхности с возможностью локального катодного упрочнения отдельных участков [77]. Наконец, возможна подача струи электролита на внутренние участки детали, например, отверстия [78].

В данной работе выбран вариант контролируемой гидродинамики с продольным обтеканием цилиндрических образцов из-за надежной стабилизации температуры обработки, контролем скорости течения электролита и близостью формы образца к широкому классу реальных деталей (рис. 2.1).

Количественными факторами, определяющими анодную ЭПО, являются напряжение, размеры образца заданной формы, шероховатость его поверхности, скорость движения электролита в условиях продольного обтекания (или расход), концентрации компонентов электролита, его температура, время обработки, среда охлаждения образца после окончания насыщения (электролит или воздух). Изучаемыми функциями отклика или

отслеживаемыми параметрами будут температура образца, сила тока, скорость нагрева, структура модифицированного слоя, его фазовый состав и разнообразные свойства. Отметим, что при обработке реальной детали ее форма, размеры, шероховатость поверхности и материал уже заданы и не могут считаться факторами. Температура детали всегда функция отклика (итоговый параметр), ибо в деталь не вводят термопару, а бесконтактные методы для данной системы пока не разработаны. Но температура образца может быть задаваемым фактором, если имеется возможность ею управлять, меняя напряжение и контролируя показания термопары. Имеются также по тем или иным причинам неконтролируемые параметры: скорость нагрева, градиенты температуры в образцах или в электролите, температура окружающей среды и др. На рисунке 2.2 показаны обсуждаемые параметры и их взаимосвязь.

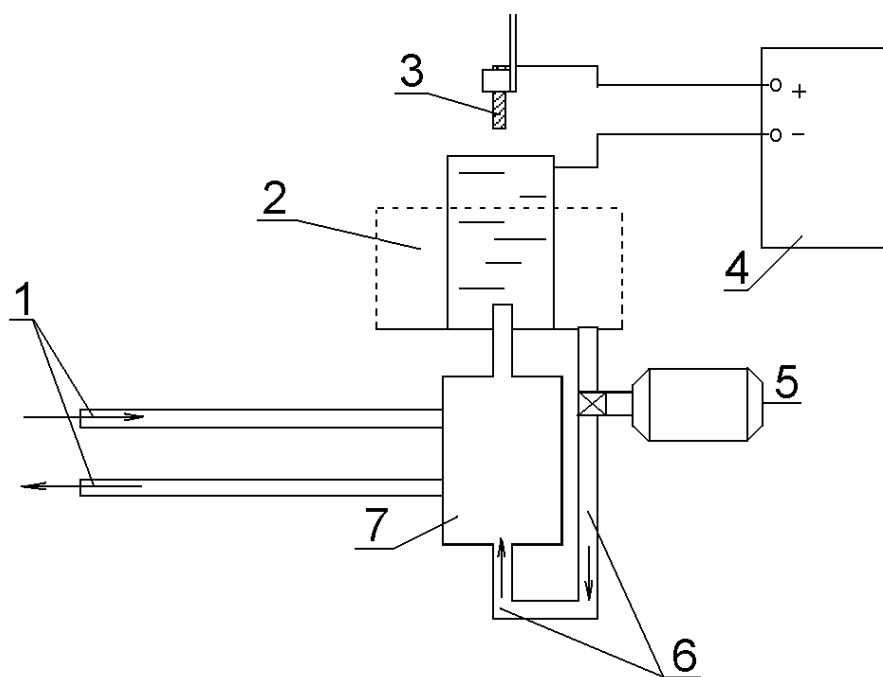
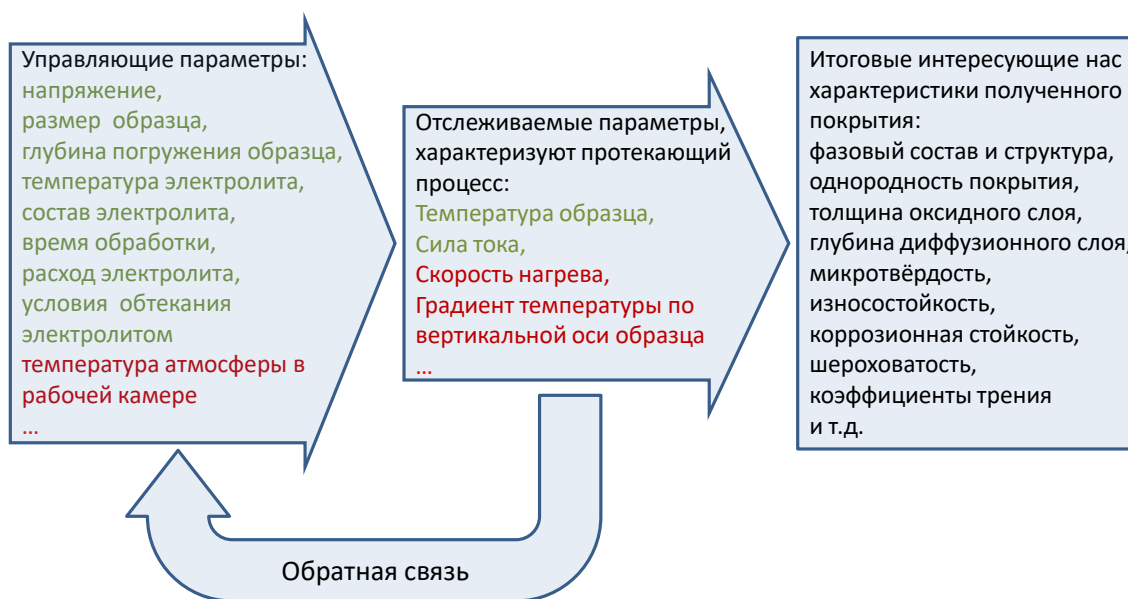


Рис. 2.1. Установка для электролитно-плазменной обработки: 1 – охлаждающая вода, 2 – рабочая камера, 3 – образец-анод, 4 – источник питания, 5 – насос, 6 – электролит, 7 – теплообменник

В свете изложенного режимными параметрами ЭПО являются напряжение или температура обработки, концентрации компонентов электролита, скорость его подачи, температура электролита, продолжительность обработки и способ охлаждения после окончания насыщения – закалка в электролите или охлаждение на воздухе. Основной задачей исследования является анализ взаимосвязи между режимами обработки и конечными материаловедческими характеристиками полученного покрытия (структурой, фазовым составом и свойствами). На данный момент, эта задача решается подбором из-за отсутствия целостной модели, связывающей режимы обработки и получаемые результаты. Кроме того, имеется задача выявления закономерностей между управляющими параметрами процесса и значениями отслеживаемых величин. Эти сведения расширяют представления о механизме явления электролизной плазмы, а в идеале формулируются на уровне физических законов.

В данной работе изучаются структура бороазотированного слоя, включая его фазовый и элементный состав, распределение микротвердости, измерения поверхностной шероховатости, коэффициента трения, массового износа при трибологических испытаниях и параметры электрохимического поведения при коррозионных испытаниях. Кроме того, изучается изменение массы образцов в процессе ЭПО, отражающее конкуренцию процессов анодного растворения и высокотемпературного окисления. Теоретически и экспериментально исследуется влияние режимных параметров на температуру нагрева с целью выявления возможного подобия, обоснования вольт-амперных и вольт-температурных характеристик процесса и расчета толщины ПГО, которая до сих пор не измеряется экспериментально надежными средствами. Варьировались глубины погружения цилиндрических образцов для изучения ее влияния на температуру нагрева и плотность тока и выявления степени неоднородности выделения энергии по обрабатываемой поверхности.



Параметры специально контролируемы и отслеживаемые  
Параметры не контролируемые и не отслеживаемые, по разным причинам

Рис. 2.2. Взаимосвязь управляющих и отслеживаемых параметров анодной ЭПО.

## 2.2 Выбор материалов и состава электролита

В качестве малоуглеродистой стали для анодного ЭПБА использовалась сталь 20, как типичный представитель конструкционных углеродистых (низкоуглеродистых) качественных сталей.

Таблица 2.1 – Химический состав стали 20 (производитель – ОАО «Металлургический завод им. А. К. Серова», сертификаты качества № 05/3951 и № 05/2544).

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>
0,20	0,38	0,21	0,014	0,013	0,17	0,09	0,17	0,01

Сталь 20 применяют для производства малонагруженных деталей для длительной эксплуатации при температуре не выше 350 °С. Без термической обработки или после нормализации эта сталь используется для производства

крюков кранов, вкладышей подшипников и прочих деталей для эксплуатации под давлением в температурном диапазоне от -40 до 450°С. После ХТО сталь 20 идет на производство деталей, которым требуется высокая поверхностная прочность (червяки, червячные пары, шестерни). В состав сплава входят: углерод (С) – 0.17–0.24 %, кремний (Si) – 0,17–0,37%, марганец (Mn) – 0,35–0,65 %; содержание меди (Cu) и никеля (Ni) допускается не более 0,25%, мышьяка (As) – не более 0,08%, серы (S) - не более 0,4%, фосфора (P) – 0,035%. Здесь и далее указаны массовые проценты, если не оговорено иное. Структура стали 20 представляет собой смесь перлита и феррита. Термическая обработка стали позволяет получать структуру речного (пакетного) мартенсита. После термического упрочнения прокат из стали 20 можно использовать для изготовления метизной продукции.

Таким образом, сталь 20 является хорошим конструкционным материалом и имеет широкое применение в промышленности. Благодаря высокой пластичности и легкости в обработке позволяет изготавливать детали любой формы. Однако, в ряде случаев, необходима дополнительная поверхностная обработка для увеличения срока службы ответственных деталей и расширения эксплуатационных характеристик. Анодный вариант ЭПО позволяет повысить такие характеристики, как твердость стали, устойчивость к износу и коррозии в агрессивных средах, тем самым значительно расширить их применение, снижая затраты на дорогостоящее легирование сплава.

Как наиболее дешёвый, доступный и распространённый из технических сплавов титана, для анодного ЭПА использовали технический титан марки ВТ1-0.

Таблица 2.2 – Химический состав в %титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807 - 91).

<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>N</b>	<b>Ti</b>	<b>O</b>	<b>H</b>	<b>Примеси</b>
0,25	0,07	0,1	0,04	99,24-99,7	0,2	0,01	0,3

ВТ1-0 используется для изделий с высокой прочностью при достаточной пластичности и вязкости, высоким сопротивлением малым



пластическим деформациям, хрупкому и усталостному разрушению, применяемых в машиностроении, приборостроении и инструментальной промышленности, для изготовления изделий криогенной техники.

Для удобства измерения температуры обработки были выбраны образцы цилиндрической формы, внутри которых размещалась хромель-алюмелевая термопара. Анодному ЭПА подвергались цилиндрические образцы высотой 15 мм и диаметром 10–12 мм из стали 20, состав которой приводится в таблице 2.1.

Анодному нагреву и насыщению азотом подвергались цилиндрические образцы диаметром 8–10 мм и длиной 10–20 мм из титана ВТ1-0.

Кроме того, теплофизические измерения выполнялись на стальных цилиндрических образцах диаметром 12 мм и длиной от 30 мм до 100 мм.

Перед обработкой образцы зачищались наждачной бумагой для удаления наклепанного слоя до поверхностной шероховатости  $R_a \sim 1.0$  мкм и очищались ацетоном в ультразвуковой ванне.

Для обеспечения достаточно высокой удельной электропроводности применялся водный раствор, содержащий хлорид аммония. Этот компонент выгодно отличается от щелочей и кислот отсутствием агрессивности и заметной интенсивностью анодного растворения сталей, способствующего снижению шероховатости поверхности и удалению заусенцев. В данной работе была выбрана концентрация хлорида аммония, равная 10%, которая обеспечивала максимальную температуру нагрева при прочих равных условиях.

В качестве боросодержащего компонента выбрана борная кислота, обеспечивающая повышенную микротвердость борированной стали 45 (1800 НВ) [79] по сравнению с растворами буры. Влияние концентрации борной кислоты на насыщающую способность ПГО не установлено из-за низкой растворимости компонента при комнатной температуре. Реальная растворимость кислоты вблизи ПГО в среде нагретого электролита, определяющая ее испарение в оболочку, не измерена, поэтому в данной

работе выбрана концентрация 3% согласно положительным результатам предыдущих исследований.

Азотсодержащим компонентом служил нитрат аммония, раствор которого характеризуется более высокой долговечностью, чем водные растворы летучего аммиака, и достаточно высоким азотным потенциалом, составляющим 5,7% [27]. Нитрат аммония является не только донором азота, но и окислительным агентом, который приводит к образованию довольно значительного оксидного слоя. Согласно результатам предыдущих исследований была выбрана концентрация 5%, при которой наблюдалось достаточное насыщение азотом с образованием нитридов железа и умеренный рост оксидного слоя.

Анодный нагрев сплава ВТ1-0 может быть осуществлён в растворе, содержащем 5 % аммиака и 10 % хлорида аммония. В нитратно-хлоридном электролите нагрев оказывается неустойчивым из-за образования нерастворимых соединений на поверхности образца.

### **2.3. Процедура электролитно-плазменной обработки**

Установка для ЭПО, показанная на рис. 2.1, снабжена цилиндрической осесимметричной рабочей камерой из нержавеющей стали с внутренним диаметром 100 мм и высотой 210 мм, в которую подается электролит через патрубок, расположенным в дне камеры. В верхней части камеры-катода электролит переливается через край в поддон, откуда далее прокачивался через теплообменник при расходе 3–4 л/мин. Скорость расхода электролита поддерживается постоянной и контролируется поплавковым ротаметром РМФ-0,16 ЖУЗ. Указанная величина расхода достаточна для обеспечения стабилизации температуры нагрева и не превышает критических значений, при которых возникают волны на свободной поверхности электролита, изменяющие площадь поверхности контакта и температуру образца. Температура электролита, контролируемая цифровым термометром MS-6501 с использованием термопары быстрого отклика ТР-01, поддерживалась

равной  $(21 \pm 1)$  °С с помощью теплообменника, охлаждаемого водопроводной водой.

Начальный разогрев образца осуществлялся подачей напряжения на деталь с последующим ее плавным погружением в электролит, что облегчало формирование ПГО на площади первоначального контакта и ее постепенное распространение на всю обрабатываемую поверхность. При отключении напряжения на участке детали, погруженном в электролит, происходит закалка, сопровождающаяся характерным шипением и резким охлаждением. Подъем детали без отключения напряжения приводит к ее охлаждению на воздухе и дополнительному окислению с увеличением толщины наружного оксидного слоя. Температура образцов измерялась мультиметром MS-8221 и хромель-алюмелевой термопарой М89-К1 с точностью 2 % в диапазоне от 400 до 1000 °С. Термопара устанавливалась в отверстии на оси образца на расстоянии 3 мм от торца образца.

Обработка исследуемого образца состоит из следующих действий

- закрепление образца в соответствующем устройстве с подводом тока;
- подача на образец предварительного напряжения нагрева (180–200 В);
- опускание образца до контакта с электролитом и образования стационарной ПГО;
- плавное погружение образца на заданную глубину со скоростью 1,5–2 мм/с;
- коррекция напряжения для достижения заданной температуры;
- обработка в течение заданного времени;
- закалка или охлаждение на воздухе.

Интервал варьирования температур ЭПБА и других вариантов обработки составлял 650–1050 °С, что примерно соответствует возможностям анодного нагрева. При более низких температурах образуются слишком толстые слои на поверхности образцов в течение обычной

продолжительности обработки. Более высокие температуры при анодном процессе недостижимы. Продолжительность обработки составляла 5 мин, поскольку влияние времени насыщения на характеристики ЭПО изучено достаточно. Толщина слоя, как правило, увеличивается по параболическому закону при увеличении времени обработки, но вместе с этим повышаются масса растворенного металла и толщина оксидного слоя, наряду с ростом его пористости. Обработка при меньшей ее продолжительности возможна, а для малогабаритных изделий даже необходима, но для исследования возможностей метода недостаточна.

Способ охлаждения образца или детали после окончания диффузионного насыщения определяет скорость охлаждения и существенно влияет на фазовый состав слоя. Как правило, используют один из двух способов. Первым является отключение напряжения после выдержки, что приводит к быстрой конденсации ПГО с охлаждением детали в электролите, то есть к закалке. Вторым способом предполагает подъем образца из электролита при включенном напряжении, то есть к замедленному охлаждению на воздухе. В этом случае не исключается частичная закалка и гарантированно наблюдается дополнительный рост оксидного слоя в кислородной атмосфере.

Рабочее напряжение измерялось с помощью вольтметра LM-1 (точность  $\pm 0.5\%$ ). Ток контролировался мультиметром MS8221. Температура цилиндрических образцов измерялась вторым мультиметром MS8221 и термопарой M89-K1, помещенной в отверстие образца на удалении 3 мм от его нижней поверхности.

#### **2.4. Методы исследования структуры, фазового состава и свойств обработанных сплавов**

Строение модифицированных слоев на исследуемых образцах изучалось с использованием оптических микроскопов Innova Test500 и

EUMETAMCM21, а также сканирующего электронного микроскопа Supra-40 (Zeiss) с энергодисперсионной приставкой INCA (OxfordInstruments) и последующим элементным микроанализом. Образцы полировались и травились в растворах, содержащих 4%азотной кислоты в этиловом спирте (стальные образцы) или раствор равных объемов плавиковой кислоты и глицерина (титан). Продолжительность травления составляла 5–10 с для образцов из стали 20 и достигала несколько минут для титановых образцов. Рентгеновский анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-4 (излучение  $CuK\alpha$ ) или ARL X'tra (ThermoFisherScientific) в излучении  $Cu-K\alpha$  длиной волны 0,154056 нм в режиме  $2\theta$  при скорости сканирования 0,02 градуса в секунду.

Кроме того, элементный анализ модифицированных поверхностных слоев выполнялся с помощью ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 7–8 МэВ на циклотроне. Отраженные протоны регистрировались детектором; их энергия зависела от атомной массы рассеивающего их ядра. Получаемый спектр давал выход рассеянных частиц как функцию их энергии (или номера канала). Искомое распределение концентраций элементов в поверхностном слое получалось сравнением экспериментального спектра с исходным путем компьютерного моделирования.

Распределение микротвердости измерялось на микротвердомере ПМТ–3М или Innovatest FALCON 503 с нагрузкой 50 г и выдержкой 10 с. Величины микротвердости усреднялись по результатам 5 измерений. Шероховатость поверхности до и после обработки измерялась профилометром TR200.

Трибологические свойства стальных образцов после ЭПБА изучали на трибометре по схемам «шарик-по-диску» в условиях сухого трения при нагрузке 3 и 5 Н, скорости скольжения 0,2 м/с при комнатной температуре. Контртелом служил шарик диаметром 6,35 мм из корунда, диаметр дорожки трения составлял 8 мм, а путь трения – 240 м. Рыхлую часть оксидного слоя перед испытаниями удаляли наждачной бумагой 2000Grit. Объемный износ

рассчитывали по усредненной, для одного образца, площади поперечного сечения дорожки трения. Титановые образцы испытывались по схеме «палец-по-диску» со смазкой при нагрузке 70 Н, угловой скорости вращения 290 мин<sup>-1</sup> на пути трения 500 м с контртелом из диска стали 45, закаленной до 58–60 HRC. Смазкой служило промышленное масло «Литол». Массовый износ образцов до и после трения измерялся электронными весами CitizenCY224C после предварительного обезжиривания в растворе ацетона.

Коррозионную стойкость стальных образцов оценивали по потенциодинамическим поляризационным кривым, полученных с помощью потенциостата-гальваностата в водном растворе хлорида натрия (3,5%). Использовалась стандартная трехэлектродная ячейка с исследуемым образцом в качестве рабочего электрода, величина экспонируемой поверхности составляла 0,31 см<sup>2</sup>. Вспомогательным электродом служил графит, электрод сравнения был хлорсеребряный. Рабочий электрод выдерживали в растворе хлорида натрия в течение 150 минут перед проведением испытаний. После этого снимали потенциодинамические поляризационные кривые со скоростью развертки 1 мВ/с. По этим кривым определяли потенциал коррозии и плотность тока коррозии с помощью тафельской экстраполяции.

Коррозионные испытания титана проводились в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата-гальваностата IPC Pro M. В качестве корродирующей среды был выбран раствор Рингера (6,5 г/л хлорида натрия, 0,42 г/л хлорида калия, 0,25 г/л хлорида кальция и 1 моль/л карбоната натрия). Плотность тока коррозии определялась по уравнению Аллена-Хиклинга:

$$\ln \left\{ \frac{j}{1 - \exp\left[-\frac{zF(E - E_{corr})}{RT}\right]} \right\} = \ln j_{corr} + f(\alpha, z, T)(E - E_{corr}), \quad (2.1)$$

где  $j$  – плотность тока в системе,  $z$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции коррозии поверхности,  $F$  – постоянная Фарадея,

$E$  – потенциал,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура среды,  $j_{corr}$  – плотность тока коррозии,  $\alpha$  – коэффициент,  $E_{corr}$  – потенциал коррозии. Уравнение Аллена-Хиклинга применимо в тех случаях, когда на диаграмме Эванса у катодной или анодной ветви отсутствует достаточный участок для аппроксимации прямой линией. В этом случае плотность тока коррозии определяется по уравнению (1) в диапазоне потенциалов ( $E - E_{corr}$ ), равном  $\pm 20$ –100 мВ.

## 2.5. Методика испытаний крепежных пар

Испытания крепежных пар гайка-болт были выполнены по циклической схеме (рис. 2.2), в которой один цикл включал вкручивание болта в гайку и последующее выкручивание с общей продолжительностью операции 8,5 с.

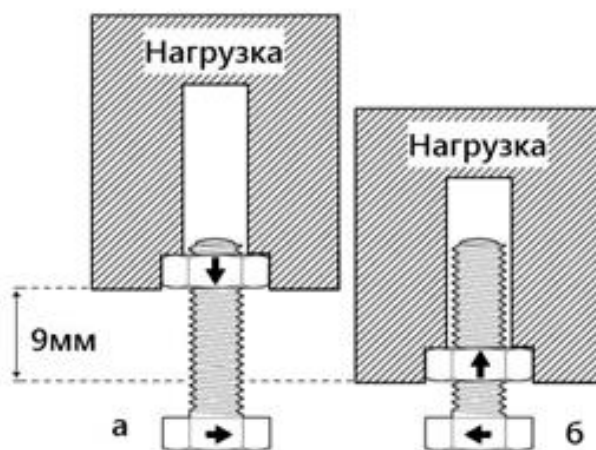


Рис. 2.2.Схема испытания пары гайка-болт, а) начало и конец цикла, б) середина цикла. Гайка движется только поступательно, болт только вращательно.

Поступательное перемещение гайки вдоль оси болта составляло 9 мм с возвращением на исходную позицию при обратном движении. Каждый участок поверхности трения проходил путь 302,4 мм и был одинаков для всех циклов. На протяжении всего испытания к гайке была приложена нагрузка 14,7 Н по оси болта в направлении вкручивания-выкручивания. Скорость скольжения составляла 35,6 мм/с. Изменения массы болтов и гаек

измеряли через каждые 240 мин. Испытания прекращали при отказе работы пары трения (когда болт заклинивало в результате перекоса), либо при истирании гайки вплоть до невозможности её удержания на резьбе.



### **3. Особенности теплообмена в системе электролит – парогазовая оболочка – деталь**

Класс деталей, упрочняемых ЭПО, часто ограничивается возможностью их равномерного нагрева, поэтому изучение распределения температуры, плотности тока и плотности тепловых потоков по поверхности модифицируемого изделия имеет важный технологический аспект. Теплофизическое состояние ЭПО принято считать аналогом пленочного кипения в недогретой жидкости [11]. Общими признаками являются: устойчивая поверхность раздела жидкость–пар и наличие минимальной плотности теплового потока в жидкость, обеспечивающего устойчивость указанной границы. Существенным отличием оказывается действие внутренних источников тепла в ПГО, связанных с прохождением через нее электрического тока. Использование стандартных методик анализа теплообмена при ЭПО не приводит к успеху в связи с отсутствием материализованной теплоотдающей поверхности, роль которой играет математическая поверхность максимальной температуры в ПГО. Именно профиль этой поверхности связан с неоднородным выделением энергии по высоте вертикально погруженной обрабатываемой детали. В данном разделе рассматриваются особенности нагрева протяженных (более 15 мм) цилиндрических деталей, когда необходимо учитывать неоднородное распределение температуры по их поверхности, а, следовательно, и получаемых свойств.

#### **3.1. Теоретический анализ нагрева цилиндрических деталей**

В качестве первого приближения рассмотрим простую модель нагревания относительно короткого образца без учета неравномерного по вертикали выделения энергии. Температура нагреваемого образца и сила тока в системе находится решением уравнения теплопроводности в ПГО

согласно известной методике [17]. Задача решается при следующих допущениях. Выделение тепла за счет прохождения тока через электролит и образец не учитывается. Тепло в ПГО по ее горизонтальному сечению выделяется равномерно, поскольку толщина ПГО на два-три порядка превышает длину свободного пробега заряженных частиц в среде при атмосферном давлении. Перенос тепла в оболочке осуществляется теплопроводностью. Ток через оболочку описывается законом Ома. В ПГО могут существовать пространственные заряды [80], но их учет не приводит к изменению вида вольт-амперных характеристик (ВАХ) или зависимости толщины ПГО от напряжения [17]. В модели пренебрегается зависимостью теплопроводности пара от его температуры. Также не учитываются гипотетические изменения механизма проводимости ПГО, которыми объясняют уменьшение температуры при росте напряжения выше 260–280 В.

На рисунке 3.1 показана схема теплообмена в прианодной области. Горизонтальная координата  $x$  отсчитывается от поверхности образца-анода,  $\delta$  – 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 [81]. Тогда плотность потока последнего из ПГО в образец будет определяться следующим образом:

$$q_A = \frac{Q}{2\pi R h + \pi R^2} = \frac{\pi R (T_A - T_0) \sqrt{2\alpha \lambda_A R}}{2\pi R h + \pi R^2} = \frac{(T_A - T_0) \sqrt{2\alpha \lambda_A R}}{2h + R} \quad (3.1)$$

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);  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от участка образца над электролитом в окружающую атмосферу;  $\lambda_A$  – теплопроводность материала анода. Уравнение теплопроводности в ПГО вместе с граничными условиями имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = -w = -\frac{jU}{\delta} = -\frac{\chi U^2}{\delta^2} & \quad \lambda \frac{dT}{dx}(0) = \frac{\sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2h + R} [T(0) - T_0] \\ T(\delta) = T_s & \quad -\lambda \frac{dT}{dx}(\delta) = q_l \end{aligned} \quad (3.2)$$

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

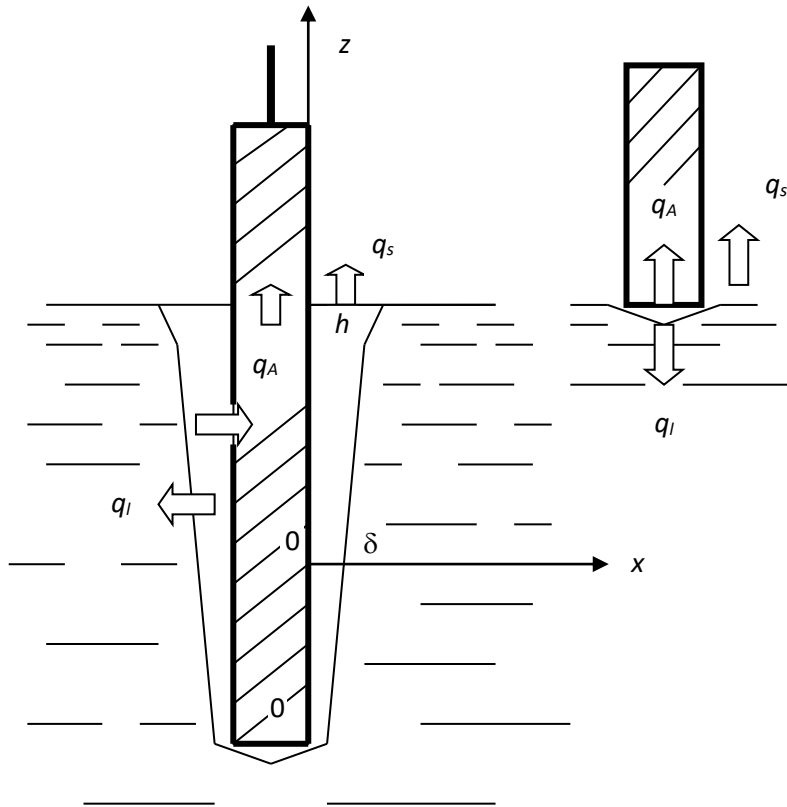


Рис. 3.1. Схема теплообмена в прианодной области. Обозначения:  $q_A$  – плотность теплового потока из оболочки в анод;  $q_l$  – плотность теплового потока из оболочки в электролит;  $q_s$  – плотность теплового потока из оболочки в атмосферу. Слева – погружение образца на глубину  $h$ , справа – торцевой нагрев.

Необходимость третьего граничного условия, где задана плотность потока тепла из ПГО в электролит  $q_l$ , связана с зависимостью толщины оболочки от внешних параметров. Здесь используется эмпирическая зависимость

$$q_l = q_0 + (\beta + \gamma v)U, \quad (3.3)$$

где  $q_0 = 0,9$  МВт/м<sup>2</sup>,  $\beta = 3$  кА/м<sup>2</sup>,  $\gamma = 1,26 \cdot 10^5$  Кл/м<sup>3</sup>,  $v$  – скорость течения электролита [82]. Переход к безразмерным величинам приводит к следующей краевой задаче:

$$\begin{aligned}
\theta &= \frac{T(x) - T_0}{T_s - T_0}; \quad y = \frac{x}{\delta} & \frac{d^2\theta}{dy^2} &= -W, & W &= \frac{\chi U^2}{\lambda \Delta T}, \\
\theta(1) &= 1, & \Delta T &= T_s - T_0, \\
\frac{d\theta}{dy}(0) &= E\theta(0), & E &= \frac{\delta \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{\lambda(2h + R)}, \\
\frac{d\theta}{dy}(1) &= -EF, & F &= \frac{q_l(2h + R)}{\Delta T \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Отметим также, что 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 (3.4) дает параболическую зависимость температуры ПГО от координаты  $y$ :

$$\theta(y) = \frac{W + 2}{2(E + 1)} + \frac{E(W + 2)}{2(E + 1)}y - \frac{W}{2}y^2 \tag{3.5}$$

Зависимость толщины ПГО от напряжения находится подстановкой (3.5) в третье граничное условие (3.4) и решением получаемого уравнения относительно  $E$ :

$$E^2 + \frac{2F - W + 2}{2F}E - \frac{W}{F} = 0 \tag{3.6}$$

Решение уравнения (3.6) после подстановки натуральных переменных дает зависимость толщины ПГО от напряжения и других параметров процесса:

$$\delta = \frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} - \frac{\lambda\Delta T}{2q_l} + \sqrt{\left[ \frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} - \frac{\lambda\Delta T}{2q_l} \right]^2 + \frac{\chi U^2 \lambda(2h+R)}{q_l \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}} \quad (3.7)$$

Согласно численным оценкам третий член правой части на два порядка меньше второго, что позволяет использовать упрощенное решение:

$$\delta = \frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} + \sqrt{\left[ \frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} \right]^2 + \frac{\chi U^2 \lambda(2h+R)}{q_l \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}} \quad (3.8)$$

Явная зависимость распределения температуры в ПГО от всех параметров процесса получается подстановкой (3.8) в (3.5) после перехода к натуральным переменным, откуда находятся температура образца  $T_A = T(0)$  и вольт-температурная характеристика (ВТХ), то есть  $T_A(U)$ . Аналогично учет (3.8) в выражении для плотности тока (3.2) приводит к ВАХ. Теоретические ВТХ и ВАХ в натуральных переменных оказываются относительно громоздкими, но легко строятся численными методами. Качественный анализ показывает, что теоретические характеристики адекватны экспериментальным данным. Повышение напряжения приводит к расширению ПГО, возрастанию температуры образца и убыванию тока.

### 3.2. Температура образца-анода

Экспериментальные ВТХ имеют стандартный вид с максимумом температуры при напряжениях 240–280 В (рис. 3.2). Такой характер зависимости обнаружен относительно давно и многократно подтверждён различными исследователями. Возможной причиной появления нисходящей ветви ВТХ могут быть процессы ионизации в ПГО с бомбардировкой электролита ионами, что вызовет его разбрызгивание и охлаждение образца-анода капельками электролита. Приведенный выше расчет температуры нагрева качественно соответствует наблюдаемым данным только на

восходящей ветви ВТХ, поскольку принятая модель не учитывала возможного изменения механизма проводимости.

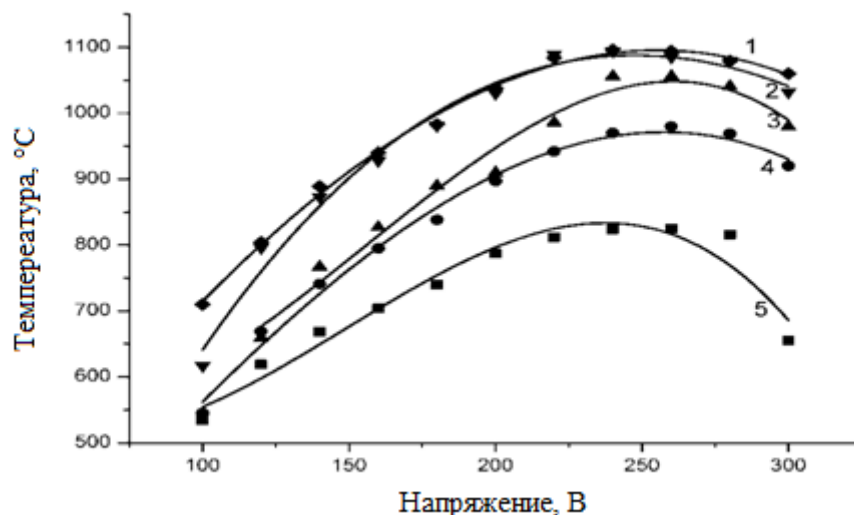


Рис 3.2. Зависимость температуры цилиндрического образца-анода от напряжения нагрева в 10% водном растворе хлорида аммония. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 0. Продольное обтекание образца электролитом при величине расхода 3 л/мин.

Температура образца в его нижней части увеличивается при росте глубины погружения во всех случаях. Увеличение площади контакта образца с ПГО способствует снижению электрического сопротивления системы, росту силы тока и величины энергии, выделяющейся в прианодной области. В то же время, судя по результатам, в меньшей степени усиливается и отвод тепла в выступающую из электролита часть образца. Этот поток тепла будет пропорционален температуре образца на уровне горизонтальной поверхности электролита. Почти при всех напряжениях температура образца в случае торцевого нагрева (нижняя кривая на рис. 3.2) заметно ниже, нежели при его погружении в электролит, исключая интервал напряжений 100–120 В. Очевидно, что при торцевом нагреве принципиально изменяются форма ПГО и условия эвакуации пара в атмосферу (рис. 3.1). К горизонтальному

движению пара при торцевом нагреве добавляется вертикальное, стимулированное продольным обтеканием образца электролитом. Увеличение погружения образца от 5 до 10 мм меньше влияет на его температуру, а данные для глубин 15 и 20 мм практически совпадают. Этот факт косвенно указывает на незначительный рост поступления энергии в образец по мере увеличения длины его погружаемой части в данном интервале.

На рис. 3.3 показана зависимость температуры анода от интенсивности его обтекания (расхода электролита). Выполненный выше теоретический анализ объясняет наблюдаемые зависимости. Усиление обтекания способствует увеличению температуры из-за уменьшения толщины ПГО. Согласно формулам (3.3) и (3.8) увеличение скорости течения электролита приведет к росту плотности теплового потока в электролит  $q_l$  и уменьшению толщины ПГО. Утонение оболочки понизит ее электрическое сопротивление и увеличит ввод энергии в ПГО. Рост температуры при увеличении расхода электролита сильнее при малых глубинах погружения. Далее покажем, что этот факт связан с неоднородным распределением плотности тока по вертикали.

### 3.3. Плотность тока

Прохождение тока в условиях ЭПО всегда носит пульсирующий характер. Имеется предположение, что импульсы тока связаны с неустойчивостью электрического разряда в условиях катодного азотирования [47], но есть основания считать картину более сложной. Установлено, что импульсы тока связаны с механическими колебаниями ПГО. Такой вывод сделан на основании сходства частот пульсаций тока с частотой звуковых колебаний в электролите рабочей камеры, записанных с помощью микрофона [83]. Частота пульсаций тока в среднем составляет десятки герц, а их амплитуда изменяется от 4 до 15% от среднего значения тока при записи тока механическим самописцем. Однако осциллограммы тока, полученные на



современном оборудовании, указывают на гораздо более широкий частотный диапазон. Помимо колебаний ПГО имеются высокочастотные пульсации, которые могут быть связаны с дискретным переносом заряда через ПГО [84]. Отметим, что пульсации оболочки должны существенно увеличивать отвод тепла из ПГО в электролит и, следовательно, способствовать росту соответствующего теплового потока. Этот вопрос выходит за рамки данной работы, поэтому для описания стационарного теплообмена использовались средние значения тока, показываемые цифровыми приборами.

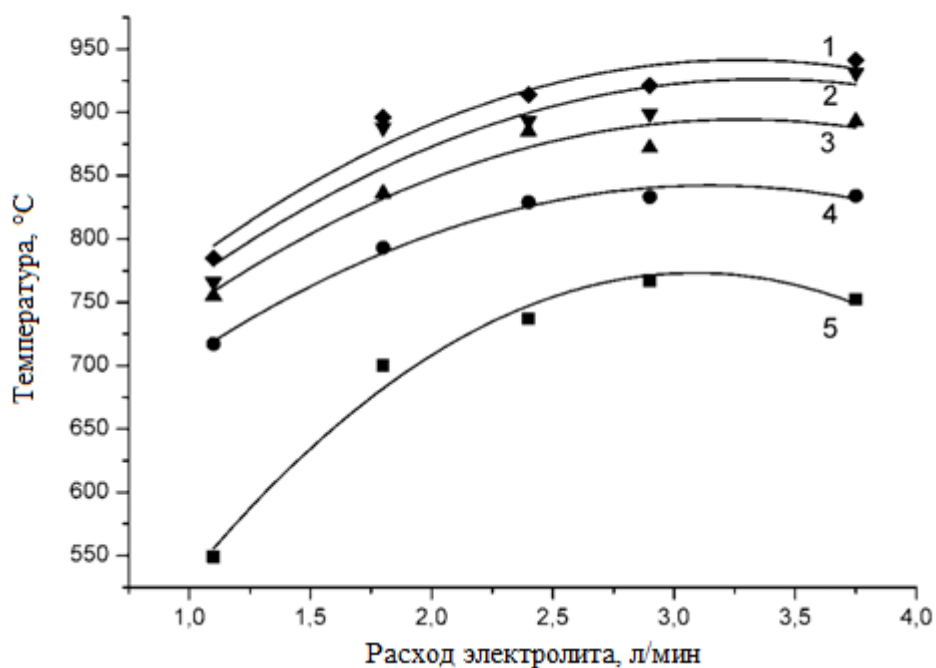


Рис. 3.3. Зависимость температуры образца-анода от интенсивности его обтекания электролитом. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 0. Напряжение нагрева 180 В.

Все ВАХ ЭПО, как правило, убывающие. Сила тока при увеличении длины погруженной части образца, естественно, возрастает, но средняя плотность тока, формально определяемая делением измеренного тока на площадь контакта с электролитом, уменьшается (рис. 3.4). Причиной падающего характера ВАХ является возрастание толщины ПГО при росте

напряжения согласно (3.8). Расчетные значения плотности тока по приведенной выше методике примерно в 3 раза ниже экспериментальных данных, что указывает на ограниченность используемой модели.

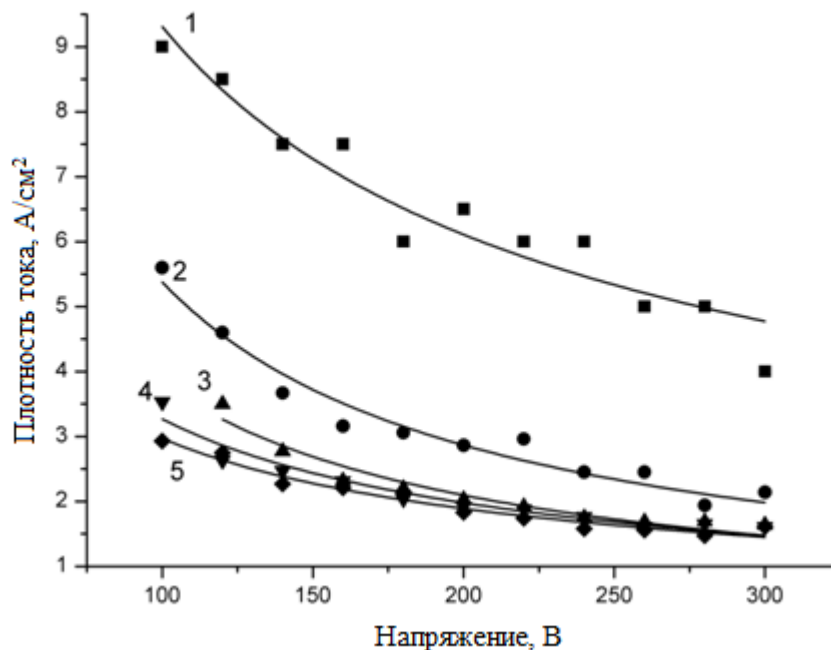


Рис. 3.4. Вольт-амперная характеристика нагрева цилиндрического образца диаметром 5 мм в 10% водном растворе хлорида аммония. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Продольное обтекание образца электролитом при расходе 3 л/мин.

Увеличение скорости обтекания образца электролитом всегда повышает среднюю плотность тока (рис. 3.5), что также можно объяснить утонением ПГО и снижением ее электрического сопротивления. Подача охлажденного электролита в зону обработки увеличивает градиент температуры в слое электролита, контактирующего с ПГО, следовательно, повышает тепловой поток из оболочки в электролит. Кроме того, охлаждение электролита в приэлектродной области увеличивает степень его недогрева до температуры насыщения, что приводит к уменьшению толщины ПГО.

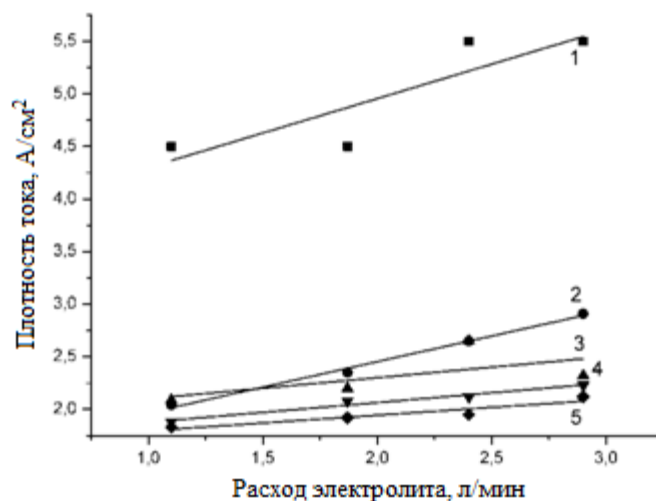


Рис. 3.5. Влияние интенсивности обтекания образца-анода электролитом на среднюю плотность тока. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Напряжение нагрева 180 В.

Интенсивность продольного обтекания образца электролитом оказывает наибольшее влияние на плотность тока при торцевом нагреве образца (кривая 1 на рис. 3). Здесь наблюдается прирост плотности тока на  $1,0 \text{ А/см}^2$  в изученных пределах изменения скорости электролита. Уже при погружении образца на 5 мм прирост плотности тока снижается до  $0,87 \text{ А/см}^2$ . Эта величина уменьшается до  $0,23\text{--}0,35 \text{ А/см}^2$  при дальнейшем увеличении глубины погружения. Однако в интервале глубин погружения 10–20 мм наклон зависимостей на рисунке оказывается практически одинаковым при достигнутой точности эксперимента.

### 3.4. Распределение плотности тока по поверхности образца

Можно предположить, что обнаруженная тенденция роста средней плотности тока при увеличении скорости обтекания образца электролитом связана с неоднородным распределением тока по поверхности нагреваемой детали, следствием чего является отмеченный выше вертикальный градиент ее температуры. Для оценки неравномерности распределения плотности тока по вертикали предположим, что локальная плотность тока убывает в

направлении координаты  $z$  по линейному закону. Тогда средняя плотность тока через боковую поверхность цилиндрической детали будет определяться следующим соотношением:

$$j_{lat} = \frac{I_{lat}}{2\pi Rh} = \frac{1}{2\pi Rh} \int_0^h (j_0 - kz) 2\pi R dz = j_0 - \frac{kh}{2} \quad (3.9)$$

где  $I_{lat}$  – ток через боковую поверхность образца;  $R$  – радиус образца;  $h$  – длина его погруженной в электролит части;  $j_0$  – плотность тока в нижней части образца;  $k$  – вертикальный градиент плотности тока. Для экспериментальной проверки зависимости (3.9) предположим, что ток через торец цилиндра при различных глубинах погружения изменяется незначительно. Вычитание этого тока, измеренного при торцевом нагреве для  $h = 0$ , из значений тока, полученных при других глубинах погружения, даст величины тока через боковую поверхность цилиндрического образца. Соответствующая зависимость плотности тока  $j_{lat}$ , построенная по экспериментальным данным, представлена на рисунке 3.6. Выражение (3.9) представляет собой убывающую функцию  $h$ , что дает обоснование экспериментальной зависимости  $j_{lat}(h)$ .

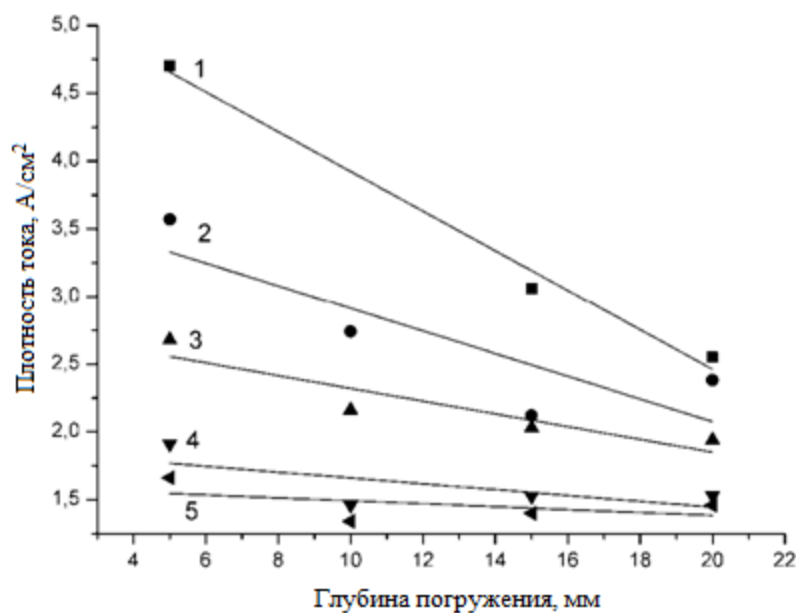


Рис. 3.6. Зависимость средней плотности тока через боковую поверхность нагреваемой цилиндрической детали от глубины ее погружения в электролит. Напряжение нагрева, В: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 300; 5 – 300. Расход электролита 3 л/мин.

Из полученных данных следует, что не только средняя плотность тока через боковую поверхность убывает при увеличении длины нагреваемого участка, но и ее градиент снижается при увеличении напряжения нагрева. Чем больше напряжение, тем более равномерно распределение тока по поверхности детали. Можно предположить, что увеличение энергии, поступающей в ПГО за счет роста напряжения, способствует выравниванию условий нагрева по поверхности детали. Возможно, тот же эффект достигается увеличением площади контакта детали с электролитом при неизменном напряжении. Такой механизм объясняет менее выраженное влияние скорости обтекания детали электролитом на ее температуру при более значительных глубинах погружения, как это следует из рисунка 3.3.

Неравномерному распределению плотности тока по длине образца соответствует неоднородное распределение температуры по его оси (рис. 3.7). Здесь совокупное влияние оказывают поступление тепла из ПГО, связанное с величиной локальной плотности тока, и высокая

теплопроводность материала, способствующая выравниванию температуры по длине образца. Количественные характеристики распределения температуры соответствуют полученным в условиях продольного, но сосредоточенного обтекания детали электролитом [85].

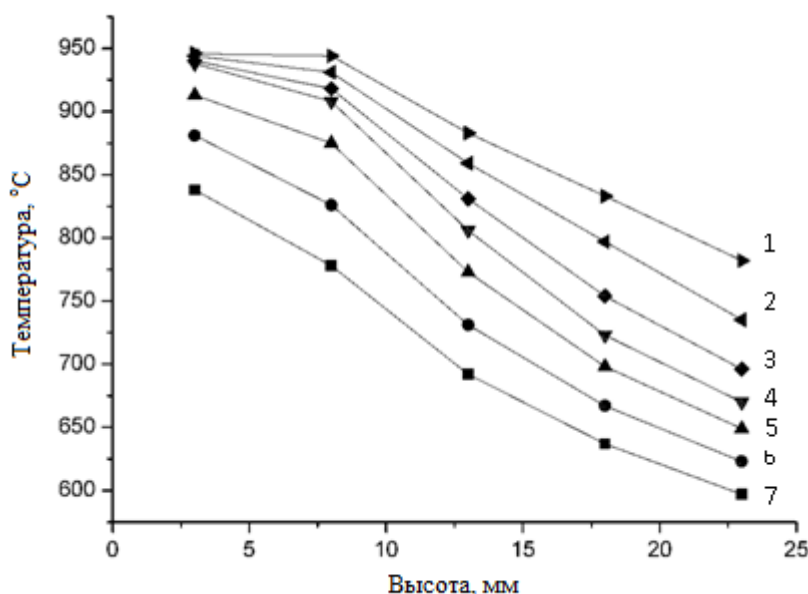


Рис. 3.7. Зависимость температуры на оси образца диаметром 12 мм от вертикальной координаты, отсчитываемой от его торца вверх по вертикали. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15; 5 – 10; 6 – 5; 7 – 0. Расход электролита 3 л/мин, напряжение 260 В.

### 3.5. Распределение плотности теплового потока по поверхности образца

Вначале рассмотрим тепловой поток из погруженного участка образца в его выступающую из электролита часть, который будет равен потоку тепла из ПГО в образец, с помощью решения обратной задачи стационарной теплопроводности. Будем считать, что через сечение образца на уровне поверхности электролита действует тепловой поток из погруженной части образца плотностью  $q$ , а на остальных поверхностях его выступающей части происходит теплообмен с окружающей средой. Распределением температуры

по горизонтальному сечению образца можно пренебречь, как показали численные оценки [15]. Для сравнения рассмотрим не только полубесконечное ребро, но и ребро конечной длины  $L$ . Соответствующие распределения температуры в образце над поверхностью электролита имеют следующий вид [42]:

$T'(z) = T_0 + \frac{q}{m\lambda_A} \exp(-mz); \quad T''(z) = T_0 + \frac{q}{m\lambda} \frac{\operatorname{ch}\{m(z-L)\} - k' \operatorname{sh}\{m(z-L)\}}{\operatorname{sh}mL + k' \operatorname{ch}mL}, \text{ где}$ $m = \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda_A R}}, \quad k' = \sqrt{\frac{\alpha R}{2\lambda_A}}.$	(3.10)
---	--------

Здесь вертикальная координата  $z$  отсчитывается от границы между погруженной частью образца и выступающей из электролита,  $L$  – длина выступающей части образца. Плотность теплового потока из ПГО в анод определяется аппроксимацией экспериментально полученного вертикального распределения температуры в участке образца над электролитом методом наименьших квадратов (табл. 3.1).

Из полученных данных следует, что повышение напряжения в изученных пределах увеличивает плотность теплового потока в выступающую из электролита часть образца. Очевидной причиной этого является рост энергии, вводимой в систему. Кроме того, наблюдается существенная зависимость плотности теплового потока от длины выступающего над электролитом участка образца, что говорит о большей адекватности модели конечной длины ребра по сравнению с полубесконечным приближением. Для сравнения этих моделей приводятся характеристики торцевого нагрева образца длиной 40 мм. При замене образца конечной длины на полубесконечный стержень оценка теплового потока уменьшается на 20% (от 0,63 до 0,508 МВт/м<sup>2</sup>), другая замена на стержень с изолированным свободным торцом приводит к росту оценки плотности теплового потока на 3%.

Таблица 3.1. Плотности теплового потока из оболочки в образец диаметром 12 мм для различных моделей расчета. Электролит – водный раствор 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Модель расчета	$L$ , мм	$U$ , В	$q$ , МВт/м <sup>2</sup>
Образец конечной длины с теплообменом на боковой поверхности и на верхнем торце	54	200	0,98
То же	40	200	0,63
То же	40	260	0,68
Образец конечной длины с теплообменом на боковой поверхности и с изолированным свободным торцом	40	200	0,65
Полубесконечный образец	40	200	0,51

Влияние длины погруженного в электролит участка на плотность теплового потока в одинаковую выступающую часть представлено в таблице 3.2. Оказалось, что тепловой поток из погруженной части в выступающую часть образца и равный ему поток из ПГО в образец не зависят от длины погруженного участка. Средняя плотность теплового потока в выступающую часть  $q$  составляет  $(0,67 \pm 0,04)$  МВт/м<sup>2</sup> при напряжении нагрева 260 В и  $(0,56 \pm 0,04)$  МВт/м<sup>2</sup> при 200 В. Из этого следует, что при увеличении глубины погружения цилиндрических образцов рост вводимой в ПГО энергии за счет увеличения поверхности контакта с оболочкой и снижения ее сопротивления практически полностью компенсируется отводом тепла в электролит. В таком случае средняя плотность теплового потока из ПГО в образец  $q_A$ , равная отношению потока тепла в выступающую из электролита часть к площади контакта образца с ПГО, будет убывающей функцией длины погруженного участка.



Таблица 3.2. Плотности теплового потока из оболочки в образец диаметром 12 мм при различных глубинах его погружения. Электролит – водный раствор 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

$h$ , мм	$L$ , мм	$q$ , МВт/м <sup>2</sup>	$q_A$ , МВт/м <sup>2</sup>
0	50	0,6565	0,656
10	50	0,6670	0,154
20	50	0,6602	0,086
30	50	0,6817	0,062
40	50	0,6789	0,047
50	50	0,7057	0,040

Те же закономерности наблюдаются при обработке образца фиксированной длины 40 мм. В таблице 3.3 приводятся результаты расчета плотности теплового потока из погруженной части образца в выступающую  $q$  и плотность теплового потока из ПГО в образец  $q_A$ . Здесь применялся менее точный метод численного дифференцирования экспериментального распределения температуры по всей длине образца (кубических сплайнов) в связи с отсутствием обоснованной модели распределения температуры.

Таблица 3.3. Характеристики нагрева цилиндрического образца диаметром 12 мм и длиной 40 мм. Электролит – водный раствор 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

$h$ , мм	$L$ , мм	$U$ , В	$q$ , МВт/м <sup>2</sup>	$q_A$ , МВт/м <sup>2</sup>
5	35	200	0,66	0,247
25	15	200	0,48	0,051
30	10	200	0,47	0,043
5	35	260	0,71	0,266
25	15	260	0,56	0,060
30	10	260	0,49	0,044

Согласно полученным данным возрастание площади контакта образца с ПГО приводит к увеличению поступающего в него тепла только при

небольших глубинах погружения. В нижней части образца толщина ПГО минимальна, а локальная плотность тока и плотность теплового потока  $q_A$  – максимальны. В верхней части ПГО ее толщина максимальна, соответственно снижены локальная плотность тока и плотность теплового потока в анод. Всего в ПГО поступает достаточно тепла, чтобы ее температура по всей длине превышала температуру образца.

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. Имеется численная оценка координаты, где плотность теплового потока меняет знак, для цилиндрического образца длиной 4 см. При значении этой координаты 2,3 см, отсчитываемой от торца образца, плотность теплового потока в анод  $q_A$  становится нулевой [15]. Этот результат, полученный для ЭПО в 10% растворе хлорида аммония при 280 В, не противоречит данным, приводимым в данной работе.

По этой же причине тепловой поток поступает в образец-анод только из нижней части ПГО. При увеличении длины погруженного в электролит участка сверхкритической величины суммарный тепловой поток из ПГО в образец перестает увеличиваться. Следовательно, плотность теплового потока  $q_A$  при увеличении длины погруженного участка будет снижаться, что и получено экспериментально.

### **3.6. Выводы по главе 3.**

1. 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 ВАХ и ВТХ (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: безразмерной энергией, выделяющейся в оболочке, и отношением плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод.

2. Обнаружено уменьшение средней плотности тока при увеличении глубины погружения детали в электролит, объясняемое неоднородным распределением тока по поверхности детали. Установлено, что вертикальный градиент плотности тока существенно зависит от приложенного напряжения. Практически важное распределение температуры по длине обрабатываемой детали, зависящее от распределения плотности тока и плотности теплового потока, определяется довольно сложной взаимосвязью многих режимных параметров.

3. Увеличение глубины погружения цилиндрического образца до 5–10 мм вызывает рост выделения тепла в оболочке; доля тепла, поступающего в анод, не снижается, поэтому его абсолютная величина растёт. При обработке более длинных изделий ПГО нагревает только их нижнюю часть, дополнительное тепло, выделяющееся при увеличении глубины погружения образца, будет поступать 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 ПГО. В результате увеличение длины погружаемой детали не влияет на тепловой поток в нее, который определяется длиной выступающей из электролита части и условиями конвективного теплообмена над поверхностью электролита. При этом плотность теплового потока из ПГО в образец будет снижаться при

возрастании площади контакта с оболочкой, что и подтверждается результатами измерений.

## 4. Бороазотирование малоуглеродистой стали

### 4.1. Особенности электролита на основе борной кислоты и нитрата аммония

Испытания нового электролита, содержащего 10% хлорида аммония, 3% борной кислоты и 5% нитрата аммония, показали, что этот состав дает возможность проводить электролитно-плазменное бороазотирование (ЭПБА) в интервале температур от 600 до 1000 °С. Потребляемая электрическая мощность составляет 200–280 Вт/см<sup>2</sup>, что близко к характеристикам других растворов для ЭПО. Типичные зависимости, полученные в процессе ЭПБА стали 20, представлены на рис.4.1. На представленных диаграммах вольт-амперная характеристика убывает из-за расширения ПГО и увеличения её сопротивления, а вольт-температурная характеристика имеет максимум, предположительно связанный с изменением механизма проводимости ПГО, что удовлетворительно согласуется с ранее полученными данными [15]. Имеется гипотеза о появлении электрических разрядов в ПГО, которые могут вызвать разбрызгивание электролита и некоторое охлаждение обрабатываемого образца каплями водного раствора с высокой энергией парообразования.

Характерным отличием нитрата аммония в качестве насыщающего компонента от аммиака является повышенная окислительная способность, следствием которой является образование более толстого оксидного слоя до 20 мкм [27]. В данном случае при использовании электролита, содержащего нитрат аммония и борную кислоту, характер влияния температуры обработки на поверхностные процессы сохраняется. Ранее установлено, что повышение температуры нагрева способствует не только интенсификации высокотемпературного окисления в ПГО [27], но и ускоряет анодное растворение, предположительно связанное с образованием оксидов железа [86]. Очевидно, что анодное растворение уменьшает, а окисление увеличивает массу обрабатываемой детали. Первый процесс существенно

зависит от концентрации хлорида аммония, в растворах которого стальные образцы растворяются более интенсивно, нежели в растворах нитрата аммония [87]. На рисунке 4.2 показана суммарная убыль массы образца стали 20 после ЭПБА и механического удаления оксидного слоя перед трибологическими испытаниями. Нелинейный рост убыли массы при повышении температуры можно объяснить экспоненциальным увеличением скорости окисления согласно закону Аррениуса при постоянной энергии активации, как это было установлено ранее [89]. Примерно также растет толщина оксидного слоя при увеличении температуры по результатам измерений на изображениях поперечного сечения образца (рис. 4.3). Скорость растворения также увеличивается при повышении температуры, но по закону близкому к линейному [87].

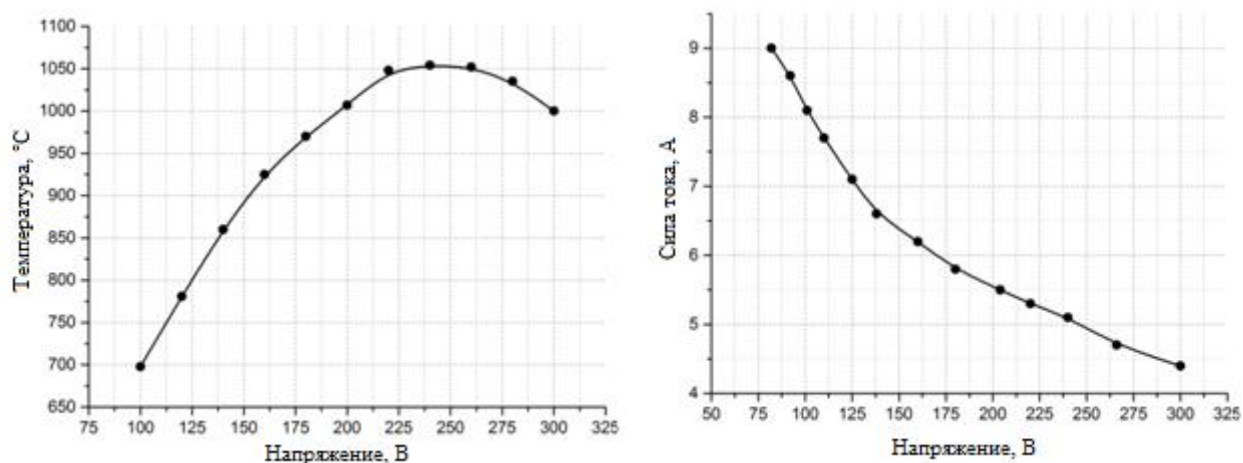


Рис. 4.1. Вольт-температурная и вольт-амперная характеристики ЭПБА стали 20.

Отметим также, что величина убыли массы (70 мг при 800 °С) в применяемом электролите примерно в 2 раза меньше, нежели в растворе, содержащем только нитрат аммония и хлорид аммония (149 мг при 800 °С) [27]. Учитывая различное содержание нитрата аммония в электролите для ЭПБА (5%) и в электролите для нитрозакалки (10%), можно считать, что

именно концентрация  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определяет интенсивность окисления, а борная кислота в применяемой концентрации значимо не влияет на изменение массы стального образца.

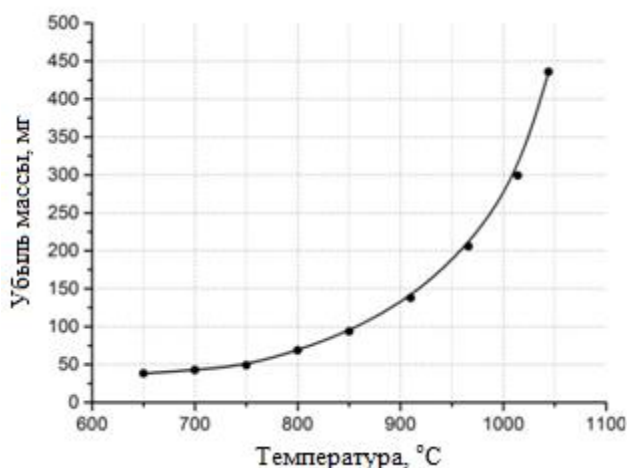


Рис. 4.2. Убыль массы образца из стали 20 после ЭПБА при различных температурах и удаления оксидного слоя

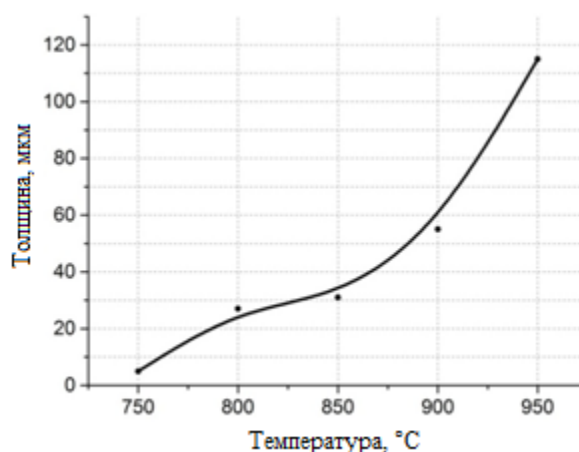


Рис. 4.3. Толщина оксидного слоя на образцах стали 20 после их ЭПБА при различных температурах

#### 4.2. Структура слоя и его состав

На рисунке 4.4 показана микроструктура бороазотированного слоя при различных температурах насыщения. Температуры 600 °C для закалки не достаточно, поэтому на изображении микроструктуры сечения слоя видны стандартные для стали 20 светлые зерна избыточного феррита (матрица) и перлит. Можно заметить белый, предположительно нитридный слой, такой же, как образующийся при традиционном азотировании [28]. Следует отметить, что азот сильно понижает закалочную температуру, поэтому аустенитизация стали наступает при температуре 591 °C, если в сталь проникла хотя бы 0,1 масс. % азота. Тогда при температуре насыщения образуется сплошной азотистый аустенит ( $\gamma$ -фаза), который при охлаждении распадается на смесь азотистого феррита ( $\alpha$ -фаза) и нитрида ( $\gamma'$ -фаза). В

результате на техническом железе под слоем нитридов, а это  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ -фаза) и  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -фаза), после медленного охлаждения появляется эвтектоид –  $(\alpha + \gamma')$ , имеющий тёмный цвет после травления. При быстром охлаждении (закалке) произойдёт мартенситное превращение, то есть аустенит превратится в азотистый мартенсит, или  $\alpha'$ -фазу белого цвета [28]. По этой причине после анодного бороазотирования при 650–750 °С образуется сплошной нитридно-мартенситный слой. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в модифицированном слое оксидов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ) и нитрида железа  $\text{Fe}_3\text{N}$  (при 800 °С), но не позволил обнаружить присутствие боридов (рис. 4.5). Тем не менее, результаты анализа ядерного обратного рассеяния протонов позволили установить наличие бора в поверхностном слое (рис. 4.6). 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. %.



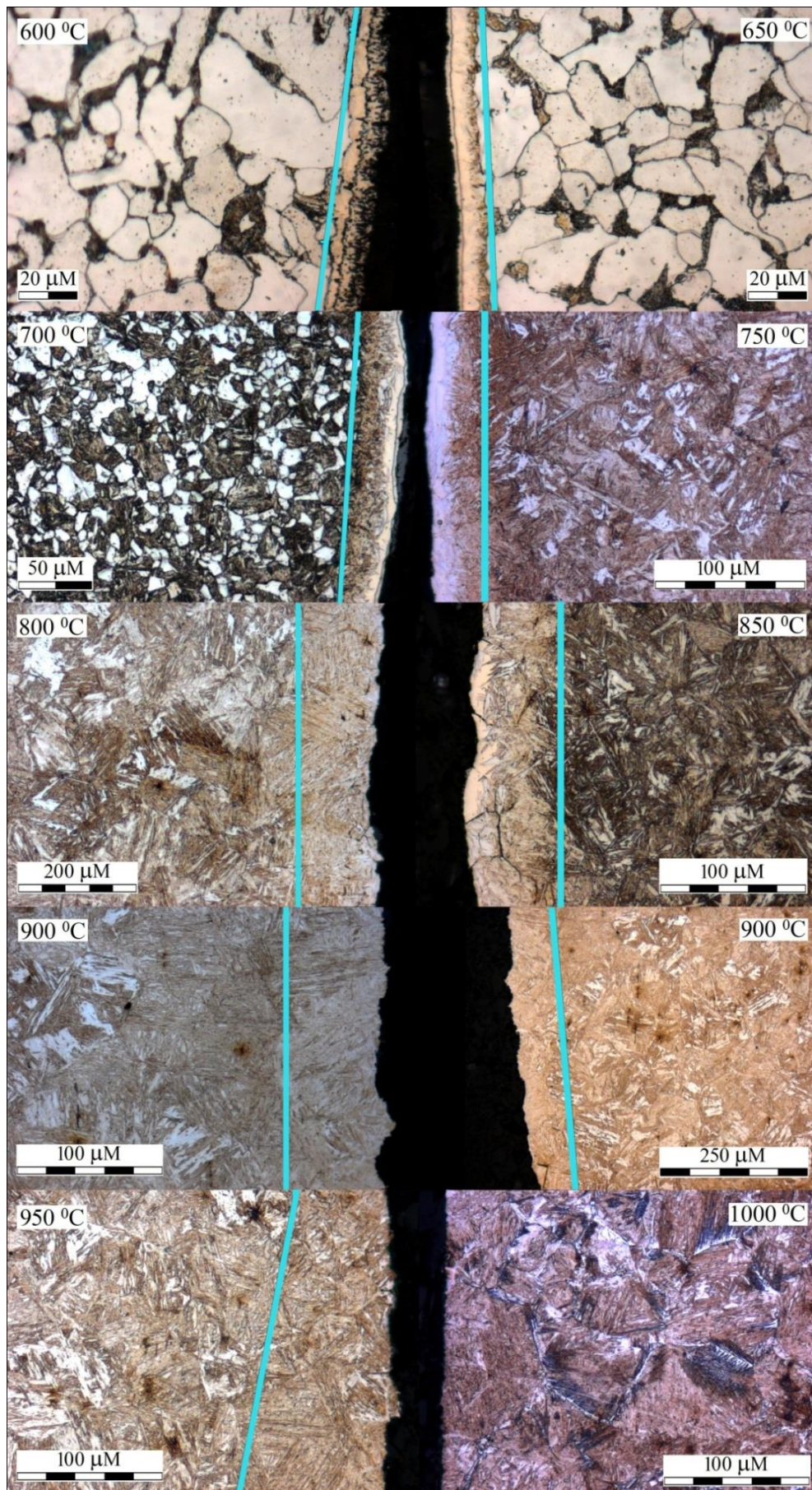


Рис. 4.4. Микроструктура поверхностного слоя стали 20 после ЭПБА при различных температурах насыщения (°C).

При температурах ЭПБА 800–900 °С сплошной модифицированный слой исчезает. Однако мартенситный слой, обогащенный дисперсными нитридами, продолжает увеличиваться с ростом температуры.

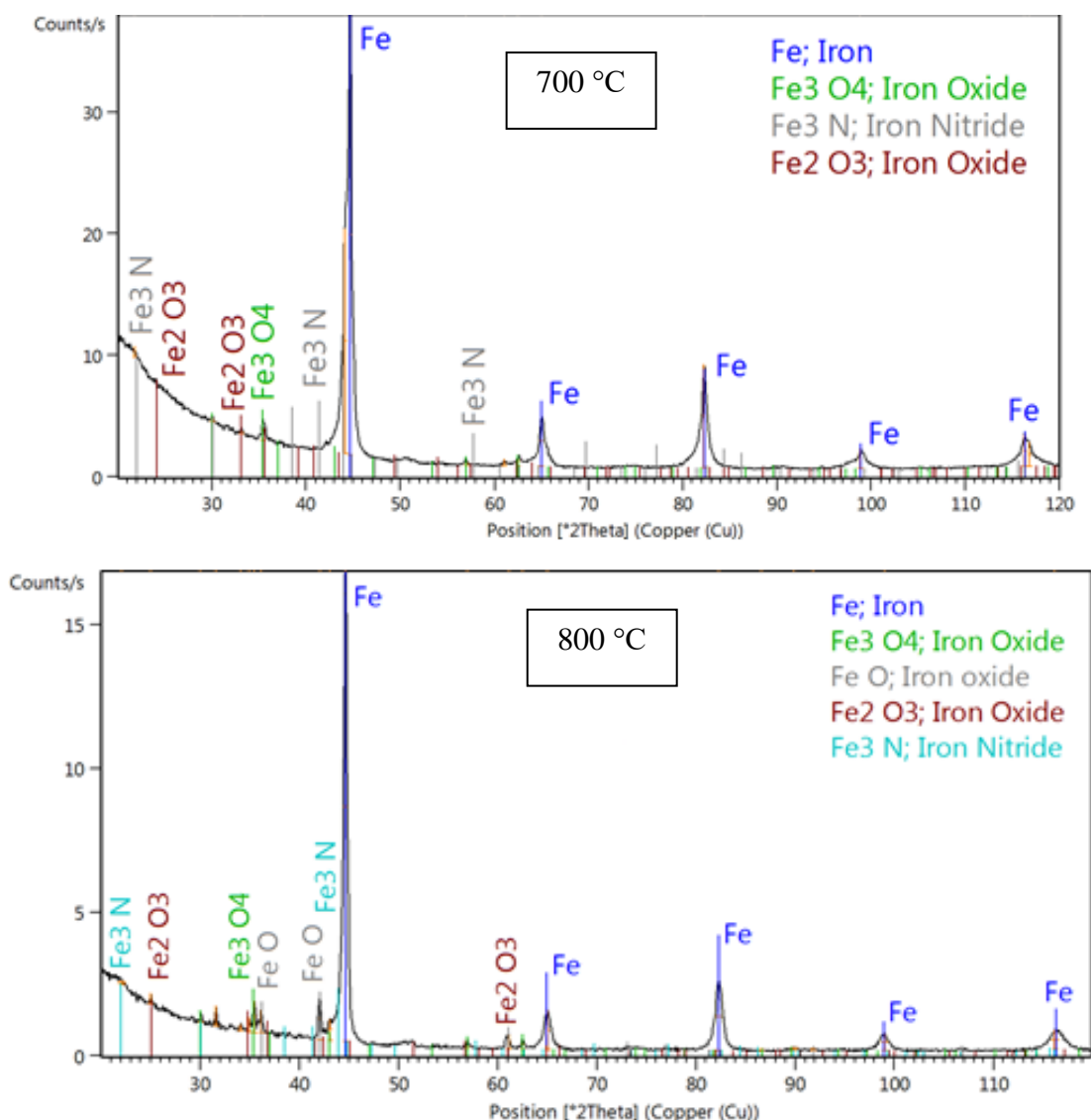


Рис. 4.5. Дифрактограмма поверхностного слоя стали 20 после анодного ЭПБА в течение 5 мин при температуре 700 и 800 °С.

При температурах свыше 950 °С рост диффузионного слоя, содержащего бориды и нитриды, прекращается, что обусловлено повышением роли оксидирования и торможением диффузии толстым оксидным слоем (рис. 4.7). Это можно считать общей особенностью анодного электролитно-плазменного диффузионного насыщения [7]. При 1000 °С наблюдается рост зерен до 50 мкм.

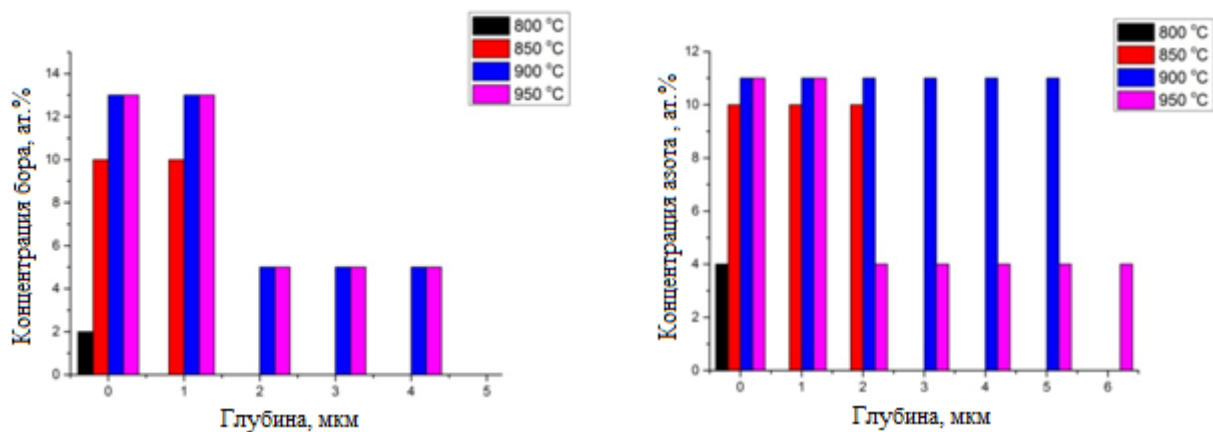


Рис. 4.6. Зависимость среднего процентного (проценты атомные) содержания бора и азота в образце от глубины.

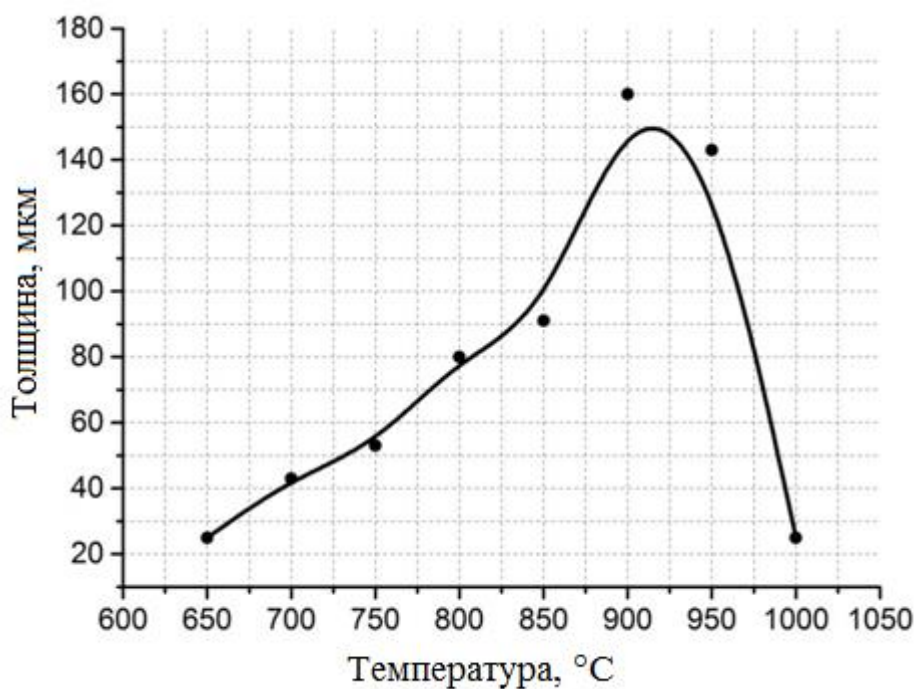


Рис. 4.7. Толщина диффузионного слоя на образцах стали 20 после ЭПБА при различных температурах

### 4.3. Микротвердость и шероховатость

Распределение микротвердости в модифицированном слое соответствует его строению и фазовому составу (рис. 4.8). Плавное убывание

микротвердости указывает на диффузионное происхождение мартенсита, который образовался там, куда проникли атомы азота.

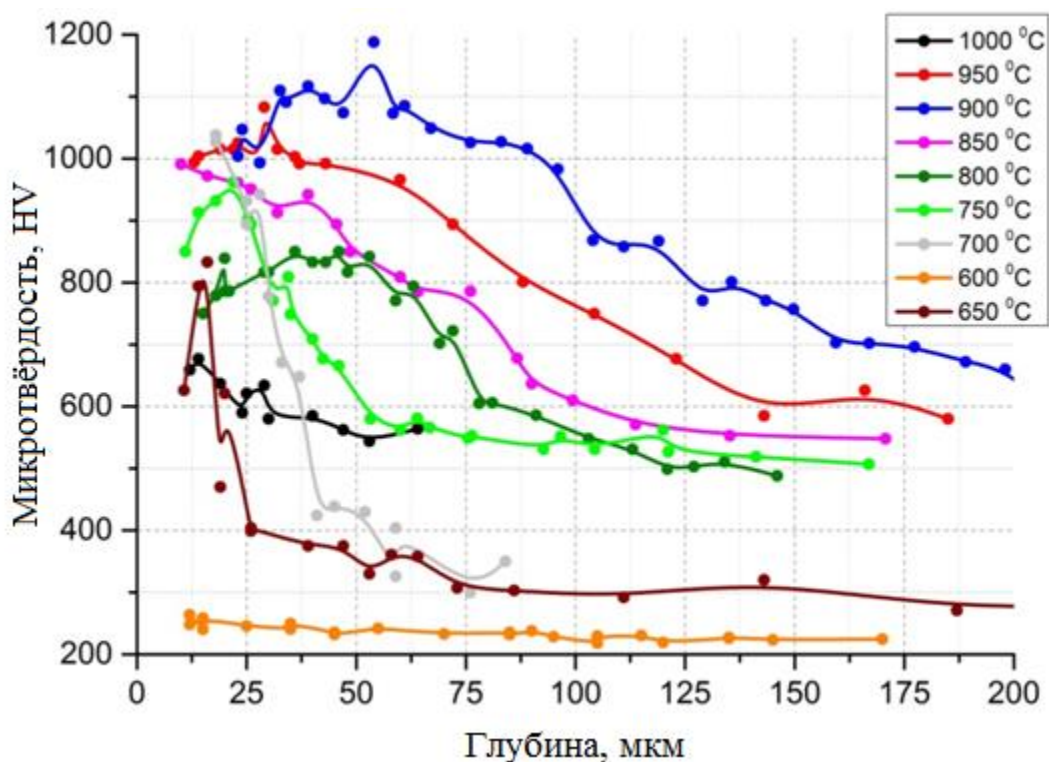


Рис. 4.8. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после ЭПБА.

Чем выше температура обработки (до 1000 °C), тем толще слой повышенной микротвердости. Снижение твердости у поверхности образца обусловлено наличием менее твердых фаз (оксидов железа, нитрида  $Fe_3N$  и остаточного аустенита) и является типичным для анодной электролитно-плазменной обработки [89]. При 600 °C, имеется увеличение микротвердости на 50 HV, за счёт диффузионного насыщения без закалки. При больших температурах, наблюдается существенный прирост микротвердости вплоть до 1180 HV и наибольшей толщины упрочнённого слоя 160 мкм при 900 °C, что можно объяснить наличием мартенсита и боридов железа. Подобные значения твердости характерны и для борированных образцов [60, 62, 90]. При 1000 °C основное увеличение твердости образца происходит в

ограниченной зоне, поскольку диффузии азота препятствует формирующийся оксидный слой.

Изменение шероховатости поверхности определяется совокупным действием анодного растворения, способного сгладить выступы, и высокотемпературного окисления, результатом которого является образование оксидного слоя. Этот слой может не только заполнять впадины на поверхности образца, но и растрескиваться с образованием новых выступов и впадин [91]. Благоприятное для уменьшения шероховатости сочетание растворения и окисления наблюдается при температурах ЭПБА 700 и 750 °С (рис. 4.9). При более высоких температурах очевидна тенденция не только к росту толщины оксидного слоя, но и к увеличению шероховатости поверхности.

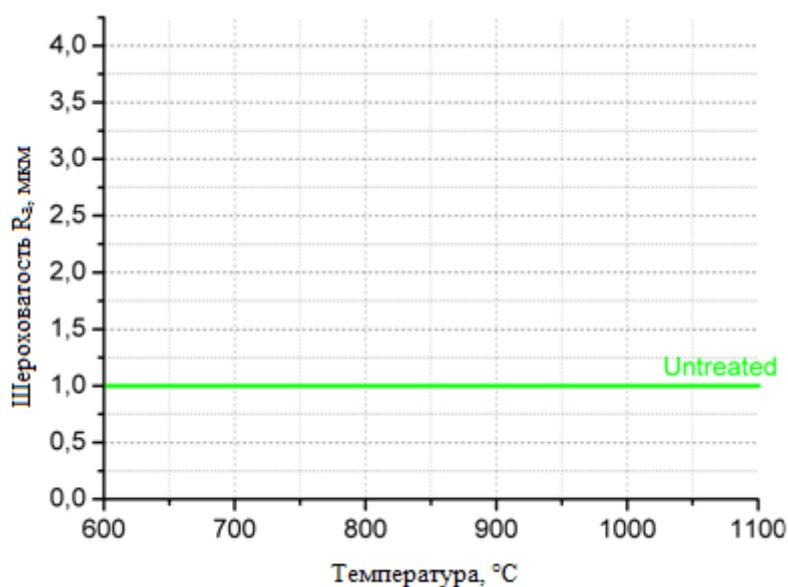


Рис. 4.9. Зависимость шероховатости поверхности после удаления оксидного слоя от температуры ЭПБА.

#### 4.4. Трибологические свойства

Согласно данным таблицы 4.1 повышение температуры ЭПБА приводит к некоторому росту коэффициента трения образцов, хотя видимой зависимости не наблюдается. Влияния микротвёрдости на коэффициент трения, как и в случае измерения показателей износостойкости, выявлено не

было. Следовательно, величина коэффициента трения определяется прирабатываемостью поверхностного слоя. Как правило, увеличение нагрузки влечет за собой некоторое повышение коэффициента трения, что указывает на отсутствие режима чисто упругого контакта. Исключение составляют образцы, обработанные при температурах 1000 и 1050 °С.

Табл. 4.1. Коэффициенты трения стали 20 после ЭПБА при различных температурах (°С) и нормальных нагрузках при испытаниях.

Нагрузка	Необработанный	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050
3N	0,56		0,55	0,68	0,56	0,70	0,63	0,73	0,73	0,58
5N	0,56	0,57	0,66	0,72	0,68	0,73	0,84	0,74	0,73	0,49

Износостойкость образцов после ЭПБА выше, чем у необработанных, практически во всём изученном диапазоне температур до 1000 °С (рис. 4.10 и 4.11). В интервале от 700 °С до 900 °С износ образцов примерно одинаковый и в среднем в 5 раз меньше, чем у необработанных образцов.

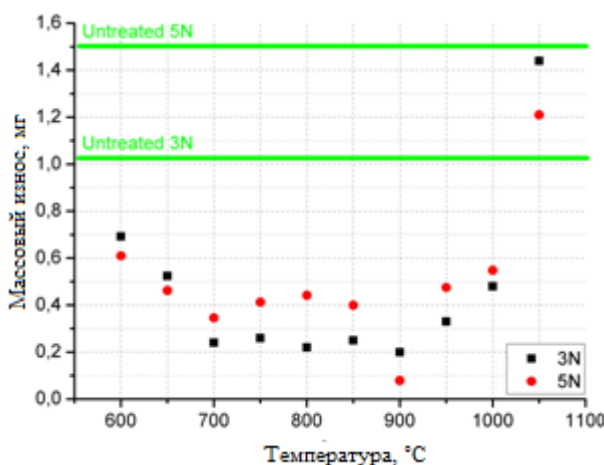


Рис. 4.10. Массовый износ образцов после ЭПБА

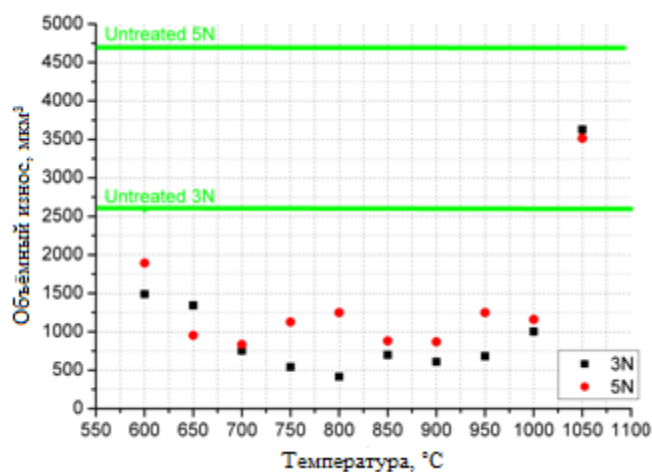


Рис. 4.11. Объемный износ образцов после ЭПБА

Кроме того, следует отметить, что ЭПБА без закалки при 600 °С, даёт больший эффект, чем закалка от 1050 °С, поскольку в последнем случае образуется гораздо более шероховатая поверхность, что способствует

увеличению износа. Корреляция износа с микротвёрдостью не была выявлена.

#### 4.5. Коррозионные свойства

При всех режимах электролитно-плазменной обработки коррозионная стойкость стали 20 увеличивается. Плотность тока коррозии для модифицированных образцов практически одинакова в пределах погрешности измерений, но существенно ниже, чем для необработанного образца (рис. 4.12). Максимальная коррозионная стойкость достигается после ЭПБА при 900 °С плотность тока коррозии уменьшается в среднем в 4.8 раза по сравнению с необработанными образцами.

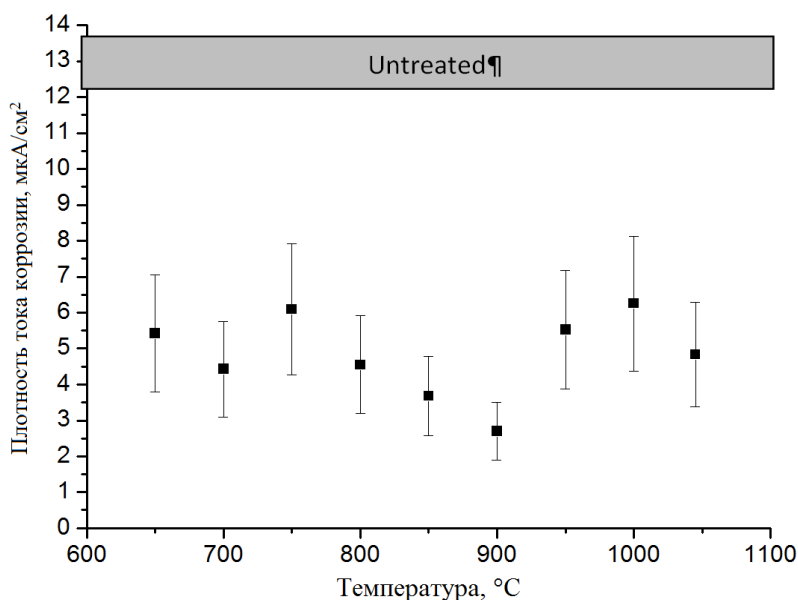


Рис.4.12. Зависимость плотности тока коррозии от температуры ЭПБА в 3,5%-ном растворе хлорида натрия

#### 4.6. Выводы по главе 4

1. Показана возможность проведения анодного электролитно-плазменного бороазотирования малоуглеродистой стали 20 с применением водного электролита, содержащего 10% хлорида аммония, 3% борной кислоты и 5% нитрата аммония. Предложенный состав обеспечивает нагрев стального образца в интервале температур от 700°С до 1000 °С при

варьировании напряжения от 100 до 300 В. Затраты энергии при использовании оптимальных режимов составляют (170–190) Вт/см<sup>2</sup>, что соответствует характеристикам большинства электролитов для анодного нагрева.

2. Обнаружено, что при температурах бороазотирования 650–950 °С с последующей закалкой образуется структура, содержащая наружную оксидную зону (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO) и нитридно-мартенситный слой (Fe<sub>3</sub>N, мартенсит и остаточный аустенит) по данным рентгеновского и металлографического анализов. Методом ядерного обратного рассеяния протонов установлено, что концентрация бора в слое достигает 13 ат.%, а азота – 11 ат. %. При температурах 1000 °С диффузионного насыщения нет, поскольку толстый оксидный слой препятствует диффузии, что типично для анодной электролитно-плазменной обработки.

3. Максимальная микротвердость стали 20 после анодного бороазотирования в течение 5 минут при 900 °С достигает 1180 НВ в нитридно-мартенситной зоне. Некоторое снижение микротвердости на поверхности объясняется наличием нитрида железа и остаточного аустенита. Шероховатость поверхности стали 20 снижается от 1,0 мкм до 0,6 мкм после бороазотирования при 700 и 750 °С благодаря сочетанию анодного растворения и высокотемпературного окисления обрабатываемой поверхности. Повышение температуры обработки выше 750 °С влечет за собой рост шероховатости.

4. Износостойкость стали 20 в условиях сухого трения с корундовым контртелом (нормальная нагрузка 3 и 5 Н, скорость скольжения 0,2 м/с при комнатной температуре) повышается при всех температурах бороазотирования. Минимальный объемный износ бороазотированных образцов достигается после обработки при 800 °С и составляет 1/5 от наблюдаемого у контрольного образца.



5. При всех режимах обработки коррозионная стойкость стали 20 в 3,5%-ном растворе хлорида натрия увеличивается. После анодной бороцементации при 900 °С плотность тока коррозии уменьшается в среднем в 4.8 раза по сравнению с необработанным образцом, что объясняется защитным действием наружного слоя, содержащего оксиды и нитрид железа.

## 5. Насыщение титановых сплавов азотом

ЭПО титана и титановых сплавов изучалась преимущественно в катодном варианте, поэтому разработанные авторами составы электролитов не всегда применимы для анодной обработки. По этой причине сначала исследовались энергетические возможности анодной ЭПО в растворах на основе хлорида аммония и особенности растворения и окисления технического титана ВТ1-0.

### 5.1. Особенности анодной ЭПО сплава ВТ1-0

Повышение напряжения до 240–270 В приводит к увеличению температуры титановых образцов (рис. 5.1), что указывает на рост энергии, поступающей в оболочку, несмотря на уменьшение тока (рис. 5.2). Снижение температуры образцов при более высоких напряжениях также может быть связано с частичной ионизацией ПГО[93].

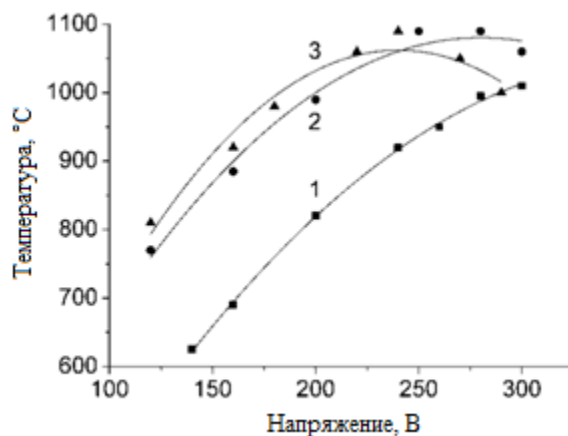


Рис. 5.1. Вольт-температурные характеристики анодного нагрева сплава ВТ 1-0 в растворе хлорида аммония. Концентрация хлорида аммония (масс. %): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15.

Образующиеся положительные ионы бомбардируют поверхность электролита с последующим разбрызгиванием его капель, на испарение которых требуется дополнительная энергия. Следовательно, потоки энергии

из парогазовой оболочки в образец будут снижены, что приведет уменьшению его температуры.

Вольт-амперная характеристика нагрева технического титана в растворе хлорида аммония отражает общую тенденцию, наблюдаемую при анодном процессе. При повышении напряжения ПГО расширяется, что приводит к увеличению ее сопротивления и уменьшению силы тока. Некоторый рост тока при напряжениях выше 240 В может быть связан с появлением дополнительных носителей заряда за счет предполагаемой выше ионизации ПГО.

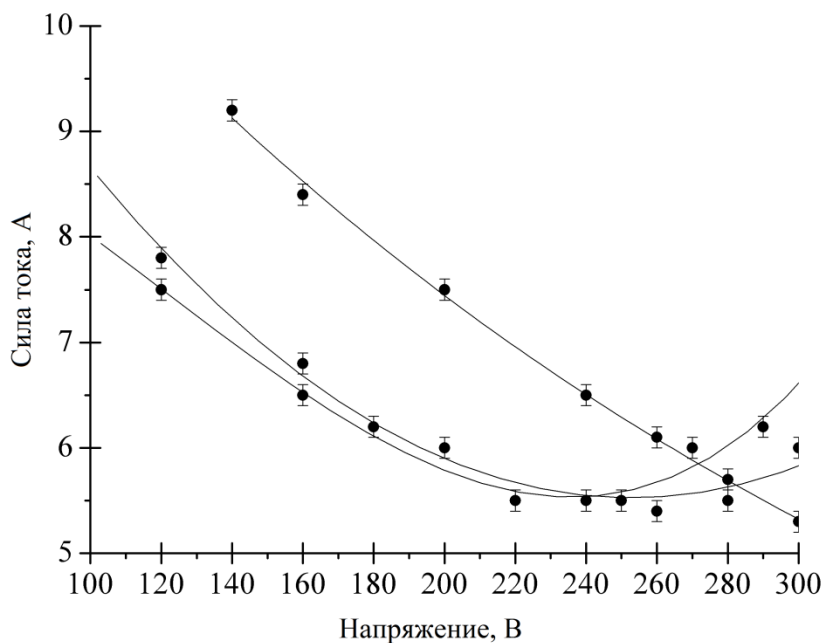


Рис. 5.2. Вольт-амперные характеристики нагрева титановых образцов диаметром 8 мм и длиной 15 мм в водном растворе хлорида аммония. Концентрация раствора (вес. %): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15.

Обе характеристики также показывают влияние концентрации хлорида аммония на температуру образца и ток в системе. Максимальная температура образца наблюдается при различных напряжениях в зависимости от концентрации электролита. Чем она выше, тем меньшее напряжение требуется для достижения этого максимума. Наибольшая температура достигается в 10%-ном растворе хлорида аммония, что также характерно для

нагрева стальных образцов. Сдвиг максимума температуры при повышении концентрации хлорида аммония объясняется повышением электропроводности ПГО за счет более интенсивной эмиссии анионов из кипящего электролита [92]. Вольт-амперная характеристика нагрева титана имеет некоторые отличия от характеристики, наблюдаемой при обработке сталей. Наибольший ток через ПГО с титановым анодом достигается при наименьшей концентрации хлорида аммония при напряжениях до 270–280 В, что означает более высокую электропроводность ПГО при меньшей концентрации анионов в электролите. Имеется предположение, что увеличение концентрации хлорида аммония в электролите ведет к росту содержания анионов в ПГО, обеспечивающих электрохимические процессы на поверхности образца [86], приводит к снижению доли электронов, обладающих высокой подвижностью [93]. Кроме того, несомненно, что меньшая температура образца при большем выделении энергии в ПГО указывает на перераспределение тепловых потоков в системе, в частности, на увеличение доли тепла, поступающего в электролит при уменьшенной концентрации хлорида аммония. В целом, влияние концентрации электролита на характеристики нагрева пока не имеет должного обоснования.

Нагрев титанового сплава в водном электролите при высоких температурах способствует оксидированию поверхности с образованием сплошного оксидного слоя, имеющего микропоры, через которые осуществляется транспорт компонентов подложки в раствор при анодном растворении и диффузия кислорода и других легких элементов в структуру материала (рис. 5.3).

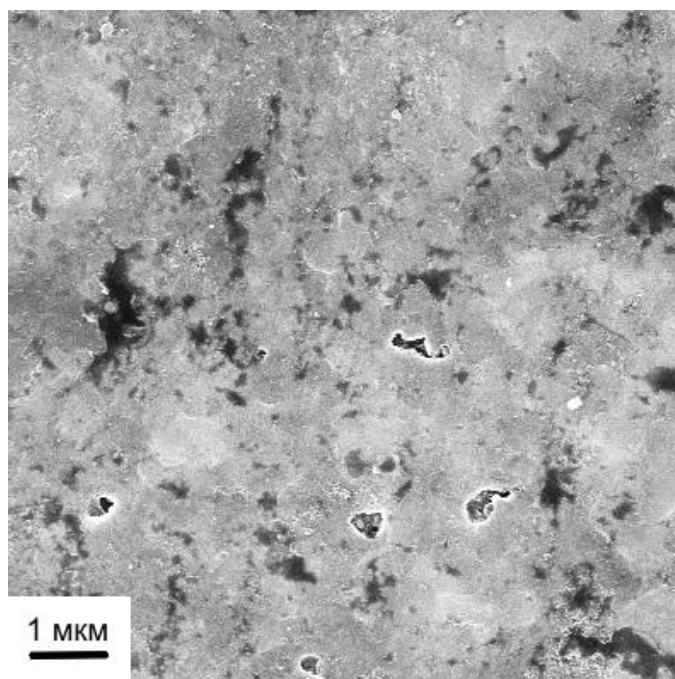


Рис. 5.3. SEM изображение поверхности титанового сплава ВТ 1-0 после электролитно-плазменной обработки в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) при 210 Вв течение 1 мин

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. 5.1). Для кратковременной обработки установлено, что при увеличении напряжения (и соответственно температуры нагрева) изменение массы образца меняет знак[92]. Это означает, что при низких температурах превалирует растворение титана (убыль массы), а при высоких – оксидирование (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 оксидирования от 0,5 до 1 мин убыль массы почти не изменяется, а при дальнейшем увеличении времени обработки до 2 мин 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.

Таблица 5.1. Изменение массы образцов после анодного оксидирования титанового сплава ВТ 1-0 при различных условия обработки

Напряжение, В	Концентрация NH <sub>4</sub> Cl, г/л	Время, мин	Изменение массы, г
160	100	1	- 0,1183
<b>210</b>	<b>100</b>	<b>1</b>	<b>- 0,0199</b>
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

Ситуация меняется, если продолжительность обработки увеличивается. В этом случае изменение массы всегда отрицательно, что означает преобладание анодного растворения над окислением (рис. 5.4).

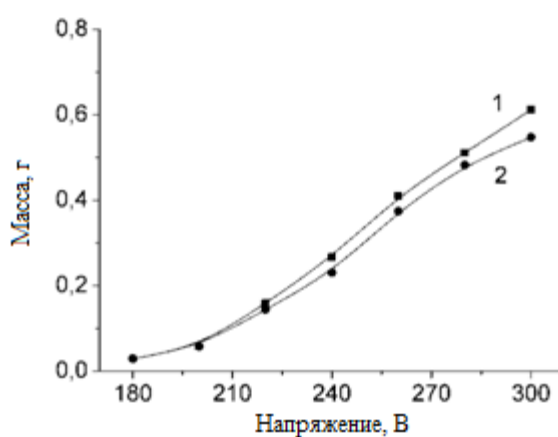


Рис. 5.4. Влияние напряжения на убыль массы титанового образца (1) и массу титана в растворе (2). Температура образца при повышении напряжения изменялась от 700 до 950 °С, электролит – 10% хлорида аммония, продолжительность нагрева 30 мин.

Важно отметить, что измеренный перенос титана в раствор обусловлен двумя процессами. Кривая 2 показывает содержание титана в растворе за счет анодного растворения. Кривая 1 демонстрирует итоговый баланс массы образца, убывающей за счет анодного растворения титана и отслаивания оксидного слоя и возрастающей из-за поступления кислорода при оксидировании в сохранившуюся на образце часть оксидного слоя. Тот же результат наблюдается при увеличении продолжительности обработки (рис 5.5.). Убыль массы образца почти совпадает в массой растворенного титана при нагреве не дольше 5 мин, что указывает на незначительность массы поступившего в образец кислорода. При более длительной обработке происходит заметный рост оксидного слоя и его частичное отслаивание, поэтому убыль массы образца превышает массу титана, растворенного в электролите.

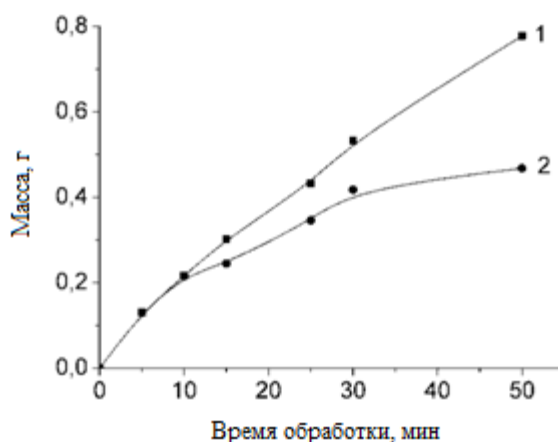


Рис. 5.5. Влияние времени нагрева на убыль массы титанового образца (1) и массу титана в растворе (2). Температура образца при повышении напряжения изменялась от 700 до 950 °С, электролит – 10% хлорида аммония, напряжение 260 В, температура образца 1000 °С.

## 5.2. Структура азотированного слоя и его состав

Образование наружного оксидного слоя после обработки титана в водных электролитах, содержащих хлорид аммония, не только наблюдается визуально, но и подтверждается измерениями. По данным элементного

микроанализа оксидный слой на поверхности содержит титан ( $29,8 \pm 0,05$  % ат.) и кислород ( $67,9 \pm 0,05$  % ат.), а также небольшое количество алюминия и кремния, входящих в состав титанового сплава. Образованное оксидное покрытие по элементному составу соответствует  $\text{TiO}_2$ , а по данным рентгеноструктурного анализа – рутилу (рис. 5.6).

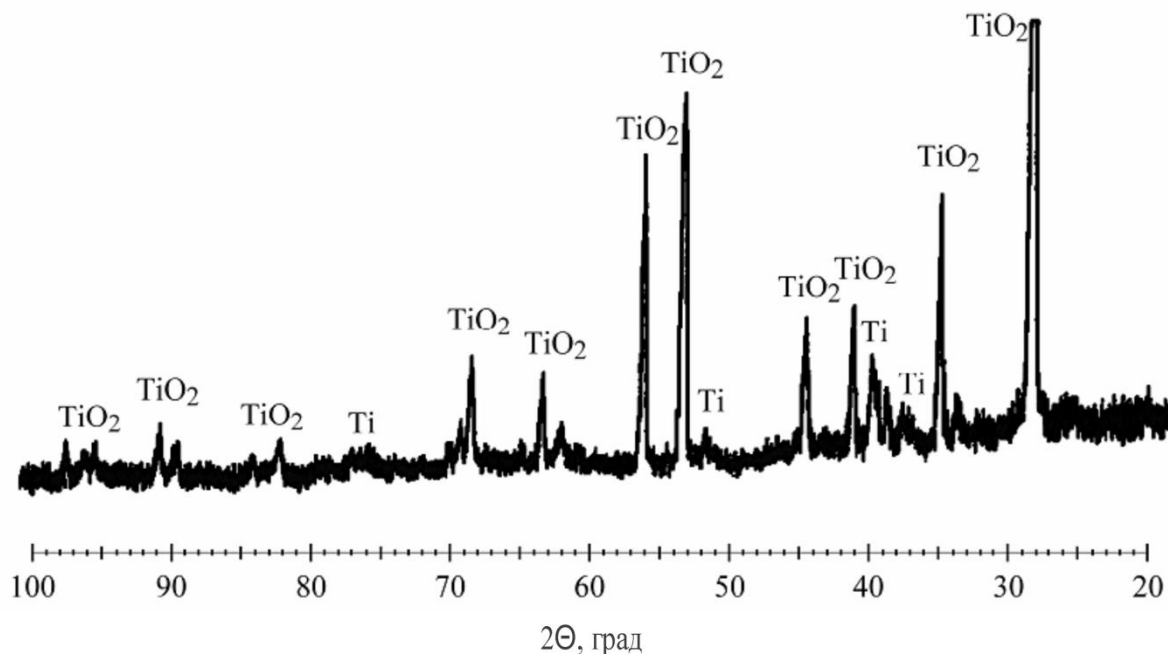


Рис. 5.6. Дифрактограмма поверхности титанового сплава ВТ 1-0 после нагрева в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) при 220 В в течение 1 мин

Точно также оксидный слой образуется в процессе азотирования при добавлении в электролит аммиака в количестве 5%, наряду с образованием диффузионного слоя, который выявляется металлографически при температуре насыщения  $700$  °С (рис. 5.7).



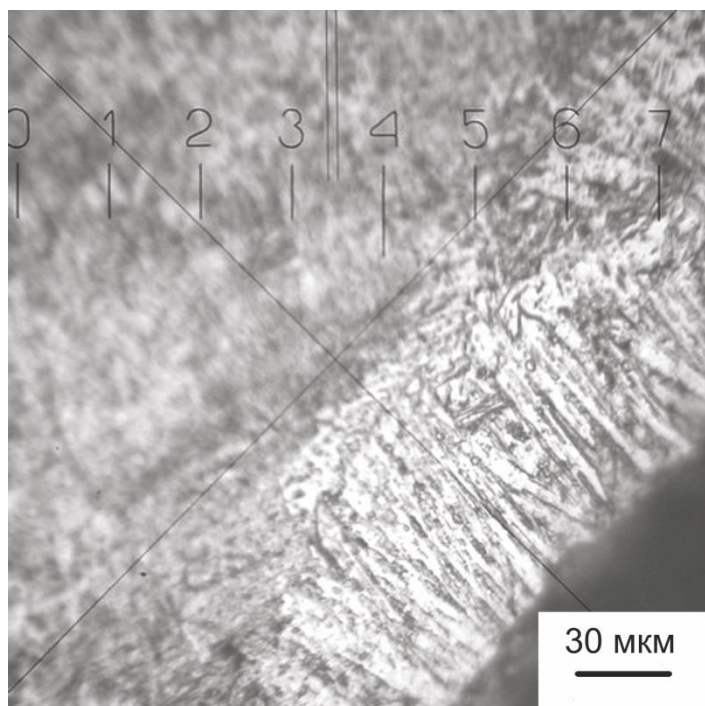


Рис. 5.7. Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава ВТ 1-0 после азотирования с последующей закалкой в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) и аммиака (5 %) при 700 °С в течение 5 мин

Повышение температуры нагрева приводит к увеличению толщины оксидного слоя, выявляемого с помощью электронно-микроскопического анализа (рис. 5.8). Оксидный слой на границе с подложкой отвечает составу  $TiO$  в отличие от состава на поверхности после оксидирования в однокомпонентном растворе хлорида аммония –  $TiO_2$ . Наличие диффундированного кислорода было обнаружено в подложке. По результатам элементного микроанализа концентрация кислорода в подложке снижается при движении в глубину образца: 20 мкм –  $6,9 \pm 0,05$  % ат., 40 мкм –  $4,3 \pm 0,05$  % ат., 100 мкм –  $3,4 \pm 0,05$  % ат.

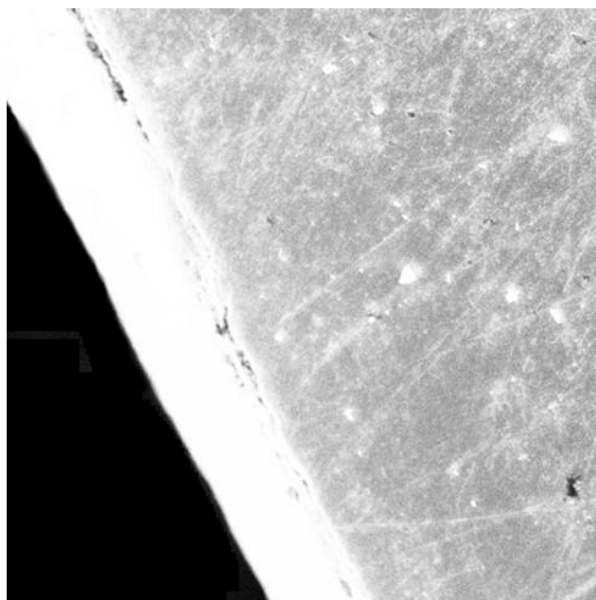


Рис. 5.8. РЭМ\_изображение профиля поверхности титанового сплава ВТ1-0 после анодной обработки в водном растворе хлорида аммония(100 г/л) и аммиака (5%) при  $T= 850^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин.

Электронно-микроскопическое исследование не позволяет найти содержание азота в титане из-за наложения пиков спектра титана и азота. В то же время сравнение высоты совмещенного пика после элементного микроанализа на разной глубине от поверхности позволяет выявить качественное различие концентрации азота в титане (рис. 5.9). Согласно полученным данным наибольшая концентрация азота наблюдается на глубине 40 мкм и далее снижается по мере удаления от поверхности образца. Сравнительно небольшое содержание азота у поверхности связано с превалированием диффузии кислорода на малую глубину.

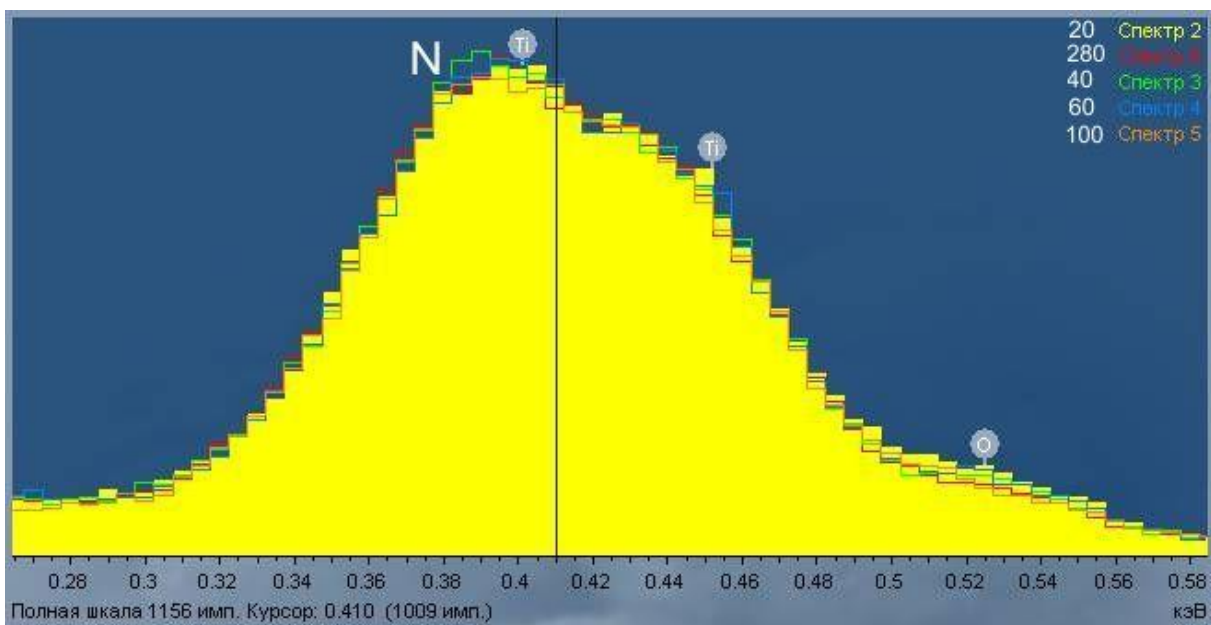


Рис. 5.9. Высота пиков спектра энергодисперсионного анализа, полученных на разной глубине от поверхности после азотирования в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) и аммиака (5 %) при 850 °С в течение 5 мин. Цифры перед наименованиями спектров, полученных в разных участках, означают расстояние от поверхности в глубину образца в мкм

Толщина диффузионного слоя имеет максимум при 850°С и достигает до 88 мкм после азотирования в течение 5 минут (рис. 5.10)[93]. Зависимость толщины слоя от температуры отражает конкуренцию двух процессов: увеличение скорости диффузии за счет роста температуры и ее уменьшение за счет роста оксидного слоя (который растет тем быстрее, чем выше температура и оказывает тормозящее действие на процесс диффузии).

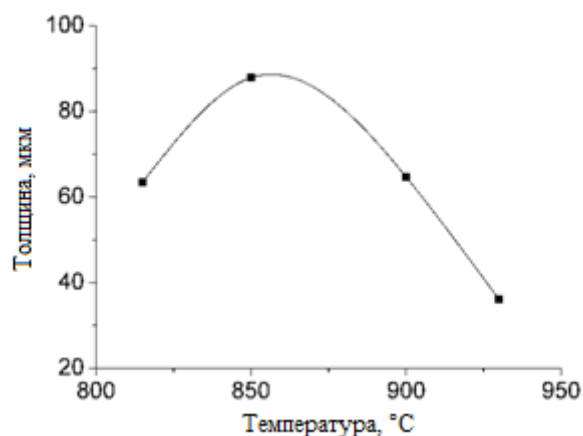


Рис. 5.10. Зависимость толщины азотированного слоя от температуры насыщения в течение 5 мин.

Толщина азотированного слоя параболически растет при увеличении продолжительности обработки, что позволяет считать концентрацию азота на поверхности титана постоянной (рис. 5.11).

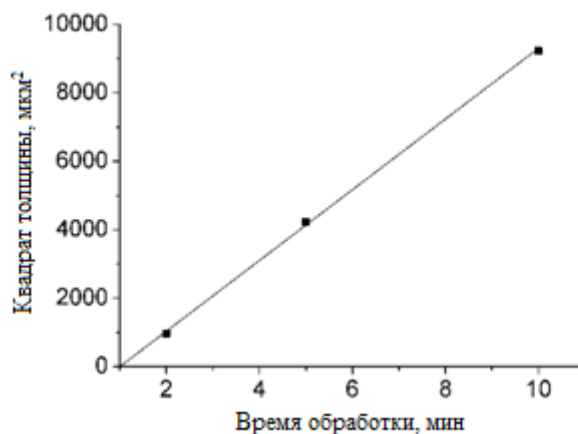


Рис. 5.11. Зависимость квадрата толщины азотированного слоя от времени насыщения при 850 °C

### 5.3. Микротвердость, шероховатость и трибологические свойства

После проведения азотирования образцов из сплава ВТ 1-0 с последующей закалкой в электролите было обнаружено некоторое повышение микротвердости в поверхностном слое толщиной до 200 мкм, что

свидетельствует о его насыщении азотом с образованием твердого раствора (рис. 5.12).

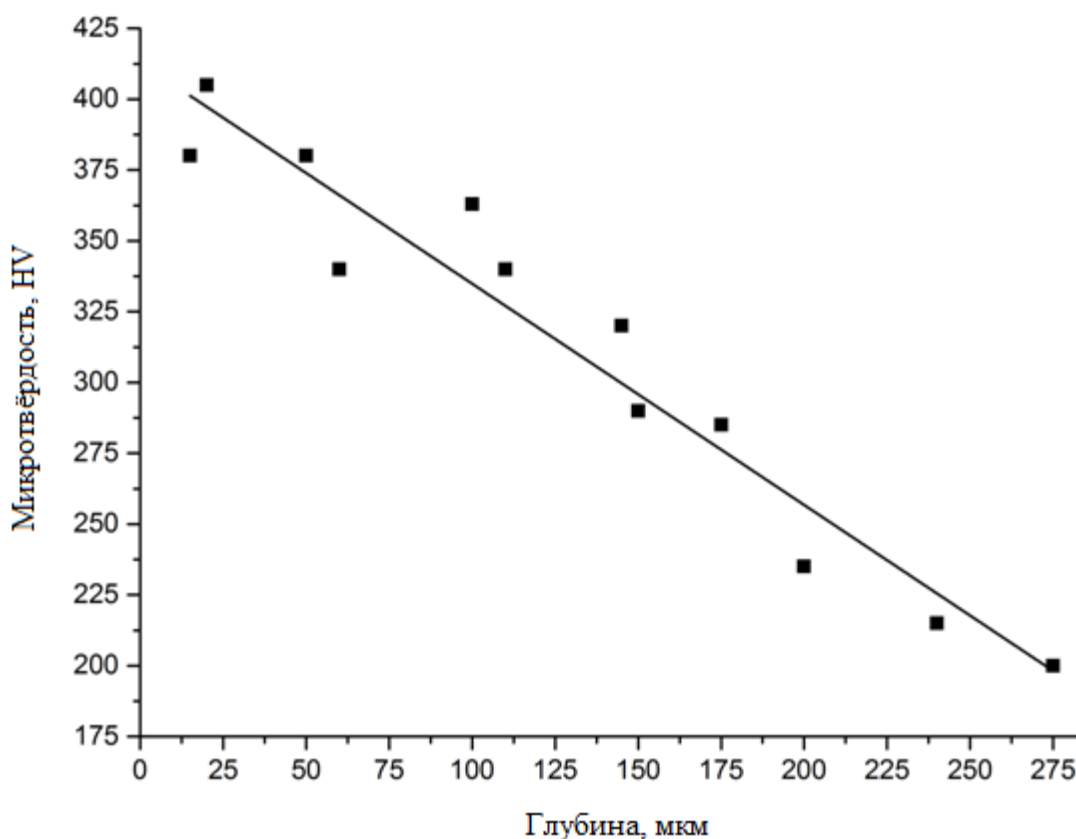


Рис. 5.12. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава VT 1-0 после азотирования с последующей закалкой в водном растворе хлорида аммония (100 г/л) и аммиака (5 %) при 850 °С в течение 1 мин

После 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. 5.13).

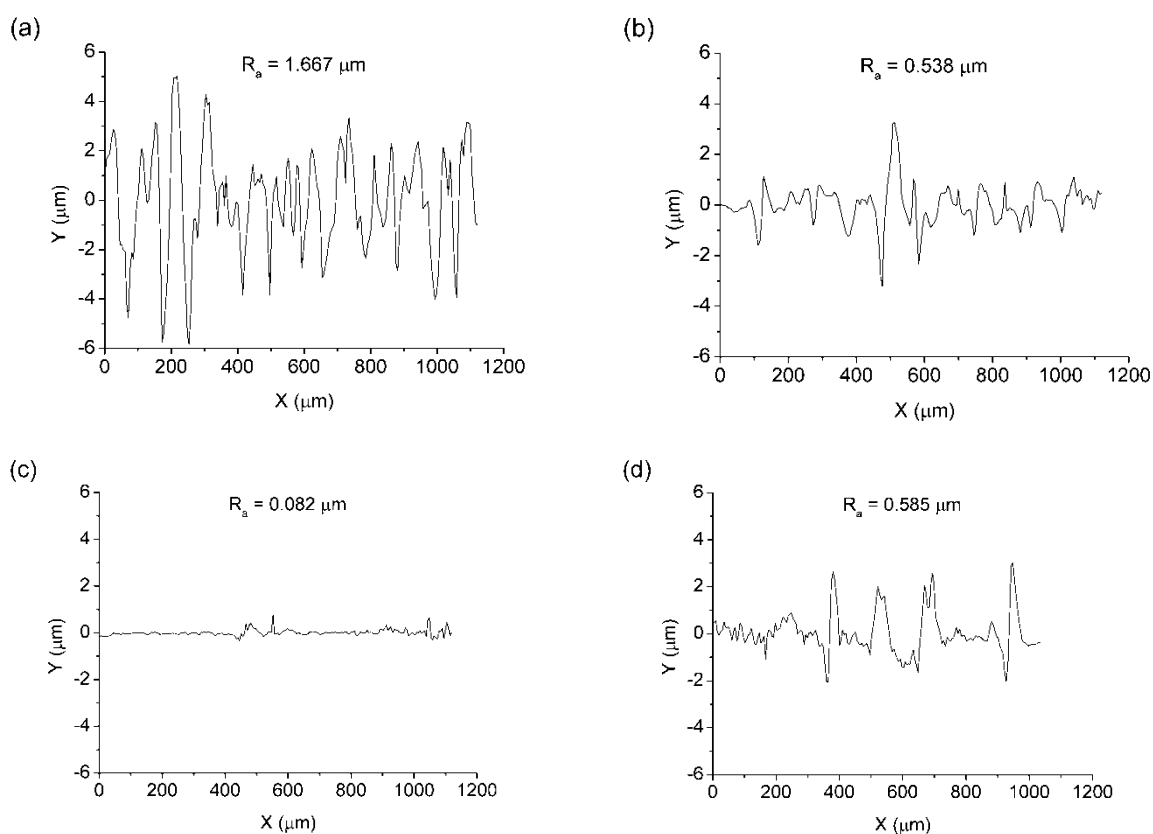


Рис. 5.13. Профиль поверхности титана до обработки (а) и после азотирования в растворе хлорида аммония (10%) и аммиака (5%) в течение 5 мин при температурах 700 °С (b), 800 °С (c) и 900 °С (d).

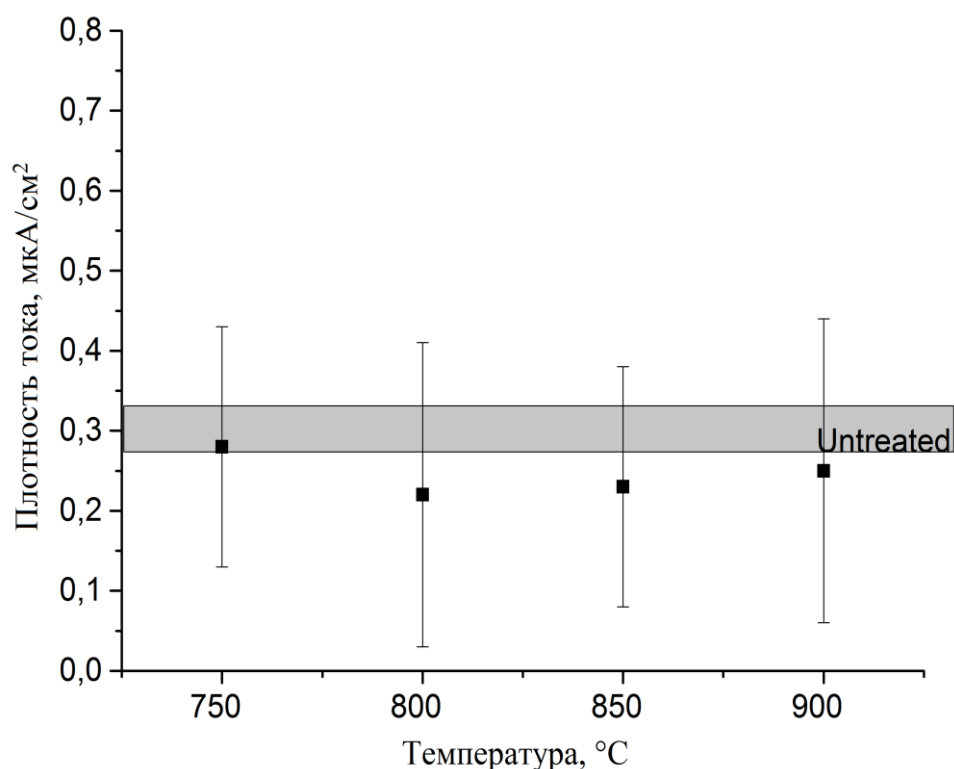
Так же снижаются коэффициент трения и износ образца (табл. 5.2).

Таблица 5.2. 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

#### 5.4. Коррозионные свойства.

Позитивное влияние диффузии кислорода при электролитно-плазменном модифицировании на коррозионную стойкость титана описано в работе [94]. Однако при азотировании ВТ 1-0 в течении 1 минуты при температурах 800 - 900 °С, получаемый оксидный слой неконтролируемо отслаивается от поверхности образца. Удаление оставшегося оксидного слоя с поверхности образца, сопровождается повреждением модифицированного слоя под ним, из-за чего воспроизводимость коррозионных испытаний оставляет желать лучшего. Тем не менее, с учётом погрешности заметна тенденция к увеличению коррозионной стойкости ВТ 1-0, после борирования (рис. 5.14).



**Рис. 5.14.** Плотность тока коррозии до и после анодного электролитно-плазменного азотирования. 750-900 °С

#### 5.5. Выводы по главе 5

1. Показана возможность анодного электролитно-плазменного насыщения азотом титанового сплава ВТ1-0. Определены закономерности

образования диффузионного слоя, заключающиеся в конкуренции процессов окисления поверхности и ее анодного растворения. С помощью энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов показано, что наружный слой содержит оксид титана – рутил  $TiO_2$ .

2. Обнаружено образование диффузионного слоя азота и кислорода под оксидным слоем при азотировании титанового сплава ВТ 1-0. Подтверждено подавление диффузии азота кислородом на малой глубине от поверхности, что будет препятствовать образованию нитридной зоны, тормозящей дальнейшую диффузию азота в глубину материала.

3. 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.

4. Показана возможность увеличения коррозионной стойкости сплава ВТ1-0 на 30-50% после анодного электролитно-плазменного азотирования.



## **6. Практическое применение результатов работы**

Электролит, содержащий хлорид аммония, нитрат аммония и борную кислоту, а также режимы бороазотирования (напряжение и время) были использованы для повышения ресурса работы крепёжной пары гайка-болт, которые применяются в производстве автомобильных шторок. Опыт эксплуатации серийных метизов показал, что необработанные гайка и болт приходят в негодность после 190 циклов испытания.

Тот же электролит, с добавлением глицерина в качестве источника углерода, применён для обработке партии дрельборов. Дрельборы используются для высверливания каналов в зубах, необработанный дрельбор, в среднем, изнашивается после просверливания 9 каналов.

### **6.1. Испытания резьбовых пар**

На первом этапе измерялась продолжительность испытаний до полного износа болтов и гаек, которые подвергались различным процессам электролитно-плазменного насыщения. Испытания проводились по методике, изложенной в разделе 2.5. Установлено, что наибольший ресурс показали бороазотированные гайки, работавшие в паре с необработанными болтами (рис. 6.1 и 6.2).

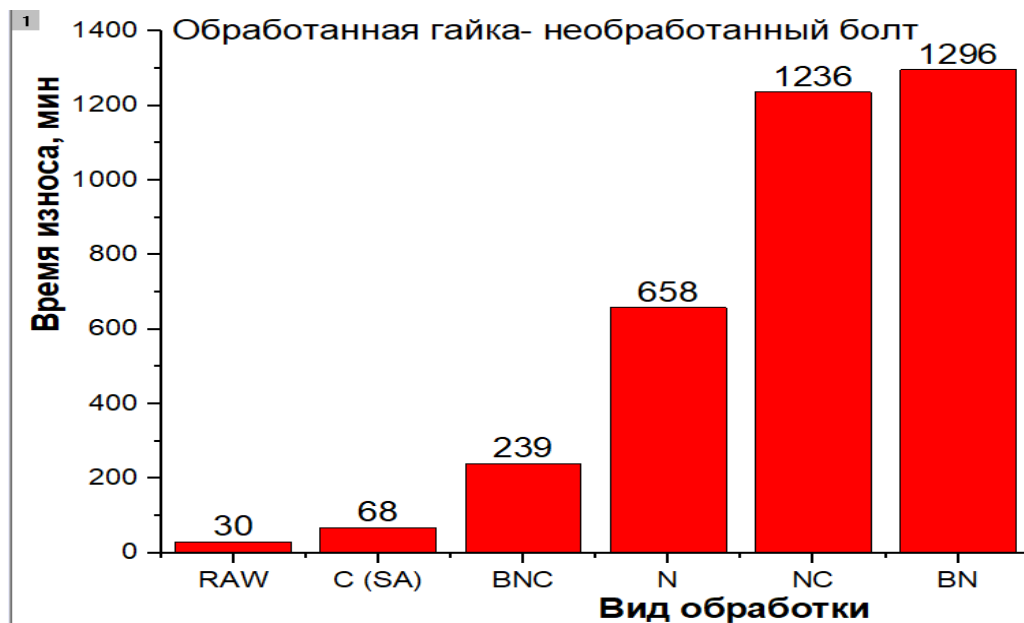


Рис. 6.1. Время изнашивания резьбовой пары после обработки гаек различными технологиями: С – цементация в сахарозном электролите, BNC – боронитроцементация, N – азотирование, NC – нитроцементация, BN – бороазотирование.

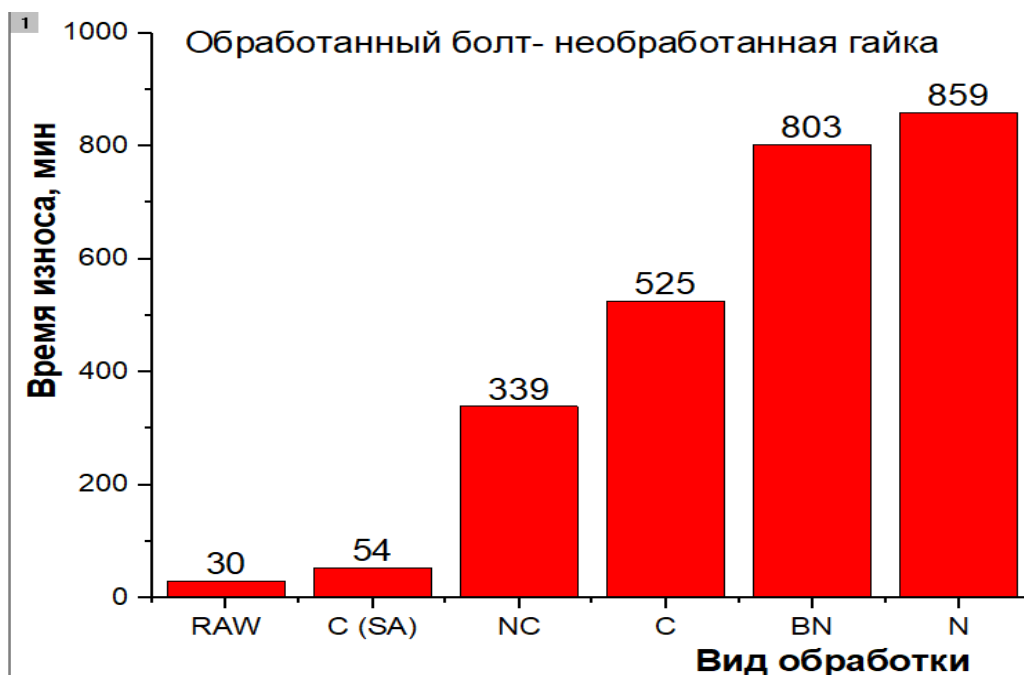


Рис. 6.2. Время изнашивания резьбовой пары после обработки болтов различными технологиями: С – цементация в сахарозном электролите, BNC – боронитроцементация, N – азотирование, NC – нитроцементация, BN – бороазотирование.

На втором этапе величина электрического напряжения обработки гаек выбиралась по вольтамперным характеристикам бороазотирования в соответствии с данными трибологических испытаний, приведёнными выше. При этом значения напряжения обработки 160, 175, 190 В обеспечивали температуры модифицирования 825, 860 и 900 °С, соответственно. Результаты испытаний показаны на рисунке 6.1 [95].

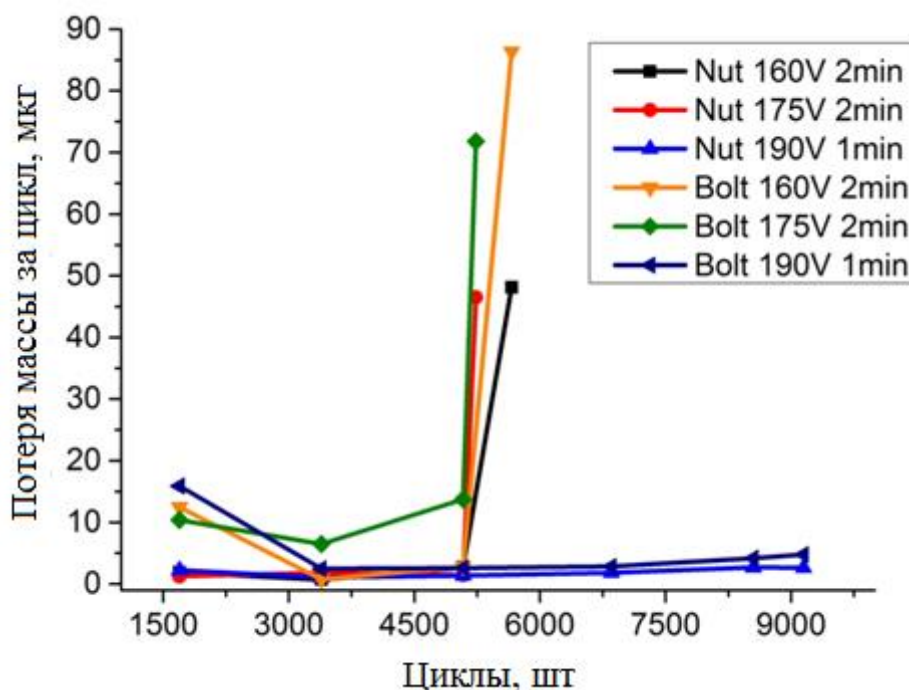


Рис. 6.3. Зависимость убыли массы за один цикл от количества циклов испытания, для бороазотированных гаек и составляющих с ними пары болтов.

Сравнение различных комбинаций упрочнения болтов и гаек показали, что наибольшим ресурсом обладает пара, состоящая из необработанного болта и гайки, бороазотированной за 1 мин при 190 В. Обработанные при 160 и 175 В гайки, в паре с необработанными болтами выдерживают 5600 и 5200 циклов соответственно. 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.

Испытания останавливались после окончательной потери работоспособности резьбовой пары. При этом полного истирания упрочнённого слоя на гайке не произошло, что косвенно подтверждается относительно небольшим и неизменным массовым износом на протяжении всего испытания.

## **6.2 Технологический процесс упрочнения резьбовой пары**

Для повышения износостойкости резьбовой пары «болт-гайка» предлагается бороазотирование в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 5% нитрата аммония и 3% борной кислоты на установке анодной 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 5 л электролита в электролизер установки;
4. включить установку;
5. включить насос установки;
6. обеспечить циркуляцию электролита с величиной расхода 3,7 л/мин;
7. подать 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.

### **6.3. Натурные испытания дрельборов.**

Сравнительные испытания проводили в стоматологической поликлинике №32 департамента здравоохранения города Москвы. Объектом испытаний служили дрельборы (бурав Керра), упрочнённые электролитно-плазменной боронитроцементацией. В электролит для бороазотирования был добавлен глицерин в количестве 5 м.%, для нейтрализации обезуглероживания углеродистой стали, характерного при ЭПО [98]. Дрельборы длиной 25 мм, изготовленные из стали ХВ5 (углерод: 1.25-1.45%; вольфрам: 4-5%; хром: 0.4-0.7%; кремний: 0.1-0.3%; висмут: 1.0-3.0%; магний: 0.1-0.3%; медь: 0.03%), производства фирмы MANI (Япония). Обработка каждого дрельбора проведена при напряжении 160В в течение одной минуты.

Испытания дрельборов показали, что модифицированный инструмент приходит в негодность, в среднем, после высверливания 14 каналов. При этом диаметр отверстий каналов, высверленных модифицированным дрельбором, за весь срок службы, уменьшается на 3 %, для не обработанного на 12 %. Данные представляют собой усреднённые показатели испытаний выборки из 20 дрельборов. В процессе эксплуатации было также отмечено повышение жёсткости, твёрдости, стойкости к излому инструмента.

Акт испытаний представлен в Приложении.

### **6.4. Выводы по главе 6**

1. Установлено, что анодное электролитно-плазменное бороазотирование обеспечивает наибольший ресурс крепёжной пары типа «гайка-болт» по сравнению с альтернативными процессами цементации, азотирования, нитроцементации или боронитроцементации.

2. Показано, что наибольший ресурс пары достигается при обработке гаек при необработанных болтах. Предложены состав электролита и режимы бороазотирования.

3. Разработаны технологические рекомендации по электролитно-плазменному бороазотированию резьбовых пар, позволяющие повысить их ресурс работы в 45 раз.

4. Испытания в стоматологической поликлинике № 32 г. Москвы показали возможность повышения ресурса дрельборов на 50% путем их скоростного боронитроцементации.

## Заключение

Основным результатом диссертационной работы является создание технологических основ увеличения долговечности изделий из углеродистых сталей и технического титана с помощью анодного электролитно-плазменного бороазотирования и азотирования в водных электролитах. Разработанные в процессе комплексного исследования насыщения бором и азотом изученных материалов составы электролитов и режимы обработки позволили вынести технологические рекомендации повышения микротвёрдости, износостойкости и коррозионной стойкости малогабаритных изделий в машиностроении, приборостроении, медицинской технике и других отраслях. Получены новые сведения о закономерностях теплообмена в трехфазной системе раствор электролита – парогазовая оболочка – металлическая деталь-анод.

В частности получены нижеследующие **основные результаты и выводы:**

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 содержит наружную оксидную зону ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ) и нитридно-мартенситный слой ( $\text{Fe}_3\text{N}$ , мартенсит и остаточный аустенит) по данным рентгеновского и металлографического анализов. Методом ядерного обратного рассеяния протонов установлено наличие содержания 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 800 °С. При всех режимах бoroазотирования 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. Показана возможность анодного электролитно-плазменного насыщения азотом титанового сплава ВТ1-0. Определены 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 будет препятствовать 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 НV, 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: безразмерной энергией, выделяющейся в оболочке, и отношением плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод. Экспериментально показано, что при обработке относительно длинных изделий парогазовая оболочка нагревает только их нижнюю часть, 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, который определяется длиной выступающей из электролита части и условиями конвективного теплообмена над поверхностью электролита. При этом плотность теплового потока из оболочки в образец уменьшается при возрастании площади контакта с оболочкой, что подтверждается результатами измерений.

5. Показано, что анодное электролитно-плазменное бороазотирование обеспечивает наиболее длительную эксплуатацию крепёжной пары типа «гайка-болт» по сравнению с альтернативными процессами цементации, азотирования, нитроцементации или боронитроцементации. Установлено, что наибольший ресурс пары достигается при обработке гаек при необработанных болтах и в 45 раз превышает таковой в существующих производственных условиях. Предложены технологические рекомендации по повышению ресурса работы резьбовой пары. 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.

## Список литературы

1. Основы трибологии (трение, износ, смазка): Учебник для технических вузов / А.В. Чичинадзе, Э.Д. Браун, Н.А. Буше и др.; Под общ.ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2001. – 664 с.
2. Безъязычный В.Ф., Сухотин А.Н. Трибология и триботехника. – Рыбинск: РГАТУ, 2013. – 132 с.
3. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: Учебник для вузов/И.И. Беркович, Д.Г. Громаковский; Под ред. Д.Г. Громаковского; Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2000. – 268 с.
4. Мухачева Т.Л., Белкин П.Н. Основы трибологии. Кострома: Костром.гос. ун-т, 2017. – 180 с.
5. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Том I: Микродуговое оксидирование / Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М. и др. – М.; СПб.: Реноме, 2017. – 648 с.
6. Ольховацкий А.К. Электрофизические и электрохимические методы размерной обработки при восстановлении деталей машин/ А.К. Ольховацкий. – Челябинск: ВНИИТУВИД-ЧГАУ, 1996. – 40 с.
7. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Том III: Комбинированные технологии обработки материалов и нанесения защитных покрытий / Суминов И.В., Белкин П.Н., Борисов А.М. и др. – М.; СПб.: Реноме, 2017. – 400 с.
8. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
9. Kunst H., Naase B., Malloy J.C., Wittel K. et al. Metals, Surface Treatment. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH

Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 2012, p. 782–783.

[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a16\\_403.pub2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a16_403.pub2)

10. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов / И.Н. Кидин, В.И. Андриюшечкин, В.А. Волков, А.С. Холин // М.: Металлургия, 1978. – 320 с.

11. P.N. Belkin, A.L. Yerokhin, S.A. Kusmanov. Plasma Electrolytic Saturation of Steels with Nitrogen and Carbon // Surf. Coat.Technol. 307 PartC(2016) 1194–1218.

12. Ясногородский И.З. Электролитный нагрев металлов // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. – Л.: Машиностроение, 1971. – С. 117–168.

13. Kellogg H.H. Anode effect in the aqueous electrolyses // J. Electrochem. Soc. – 1950. – v. 97. – No 4. – P. 133–142.

14. Sengupta S. K., Singh O. P. Contact glow discharge electrolysis: a study of its onset and location // J. Electroanal. Chem., 1991. – v. 301. – P. 189–197.

15. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Том II: Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов / Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А. и др. – М.; СПб.: Реноме, 2017. – 520 с.

16. 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.

17. ShadrinS.Yu., Belkin P. N. Analysis of models for calculation of temperature of anode plasmaelectrolytic heating // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2012. – v. 55. – pp. 179-186.

18. S.Yu. Shadrin, A.V. Zhurov, P.N. Belkin, Thermal features of plasma electrolytic heating of titanium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 107 (2017) 1104–1109.
19. A. Yerokhin, V.R. Mukaeva, E.V. Parfenov, N. Laugel, A. Matthews Charge transfer mechanisms underlying Contact Glow Discharge Electrolysis, *Electrochim. Acta* 312 (2019), pp. 441–456
20. J. Wu, K. Wang, L. Fan, L. Dong, J. Deng, D. Li, W. Xue Investigation of anodic plasma electrolytic carbonitriding on medium carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, 313 (2017), pp. 288–293
21. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey. Plasma electrolysis for surface engineering / *Surface and Coating Technologies* 1999. Vol. 122. P. 73–93.
22. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A. S., Gupta P. Nano-Fabrication by Cathodic Plasma Electrolysis // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2011. Vol. 36. P. 174–190.
23. E.V. Parfenov, A. Yerokhin, R.R. Nevyantseva, M.V. Gorbatkov, C.-J. Liang, A. Matthews. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling / *Surface & Coatings Technology* 269 (2015) 2–22.
24. A.G. Krivenko, R.A. Manzhos, A.S. Kotkin. Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite in the pulsed mode. *High Energy Chemistry*, 52(32) (2018) 272–273.
25. 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. – V. 200. – Issues 5-6. – P. 1745–1750.
26. Рахадиллов Б.К. Электролитно-плазменное азотирование поверхностных слоев быстрорежущих сталей. Диссертация на соискание

ученой степени доктора философии (техническая физика). Усть-Каменогорск, 2014.

27. S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin. Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel // Surf. Coat. Technol. 269 (2015) 308–313.

28. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.

29. S.A. Kusmanov, S.A. Silkin, A.A. Smirnov, P.N. Belkin. Possibilities of increasing wear resistance of steel surface by plasma electrolytic treatment // Wear 386-387 (2017) 239–246.

30. S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, S.A. Silkin, P.N. Belkin, Increasing wear and corrosion resistance of low-alloy steel by anode plasma electrolytic nitriding // Surf. Coat. Technol. 307 (2016) 1350–1356.

31. Пасинковский Е.А., Гольдман И.М., Сорокина Р.П. Азотирование нержавеющей стали в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. – 1976. – №2. – С. 86-87.

32. Иосинори Т. Химико-термическая обработка в электролите // Кикайгидзюцу. – 1977. – 25. – №8. – С. 118-119.

33. M. Tarakci, K. Korkmaz, Y. Gencer, M. Usta, Plasma electrolytic surface carburized and hardening of pure iron, Surf. Coat. Technol. 199 (2-3) (2005) 205–212.

34. J. Wu, W. Xue, B. Wang, X. Jin, J. Du, Y. Li, Characterization of carburized layer on T8 steel fabricated by cathodic plasma electrolysis, Surf. Coat. Technol. 245 (2014) 9–15.

35. S. Kurbanbekov, M. Skakov, M. Scheffler, A. Naltaev, Changes of Mechanical Properties of Steel 12Cr18Ni10Ti after Electrolytic-Plasma Cementation, *Adv. Mat. Res.* 601 (2013) 59–63.
36. M. Aliofkhazraei, A. SabourRouhaghdam. Relationship Study among Nanocrystallite Distribution and Roughness of a Nanostructured Hard Layer. *Defect and Diffusion Forum Vol. 293* (2009) pp 83-90.
37. J. Wu, W. Xue, X. Jin, B. Wang, J. Du, Z. Wu, Preparation and characterization of diamond-like carbon/oxides composite film on carbon steel by cathodic plasma electrolysis, *Appl. Phys. Lett.* 103, 031905 (2013).
38. F. Çavuşlu, M. Usta, Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron, *Applied Surface Science* 257 (9) (2011) 4014–4020.
39. Белихов А.Б., Белкин П.Н. Особенности анодной цементации железуграфитов // *Электронная обработка материалов*, 1998, №5-6, - С. 23-31.
40. Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Parfenyuk V.I. Plasma electrolytic treatment of VT22 titanium alloy in electrolytes with carbon-containing compounds, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 53(1) (2017) 1–6.
41. M. Aliofkhazraei, C. Morillo, R. Miresmaeli, A. SabourRouhaghdam, Carburizing of low melting-point metals by pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5493–5496.
42. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Теоретические основы электролитно-плазменного нагрева и его применение для диффузионного насыщения металлов и сплавов. Кострома: Изд-во Костром. гос. ун-та, 2017. – 420 с.

43. D.J. Shen, Y.L. Wang, P. Nash, G.Z., Xing, A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding, *Material Science and Engineering A* 458 (2007) 240–243.

44. J. Li, D. Shen, Y. Wang, K. Liu, Research on the formation conditions of plasma electrolytic carbonitriding in liquid, *China Surface Engineering*, 18(4) (2005) 31–33

45. A.R. Rastkar, B. Shokri, Surface modification and wear test of carbon steel by plasma electrolytic nitrocarburizing, *Surf. Interface Anal.* 44 (2012) 342–351.

46. H. Tavakoli, S.M. MousaviKhoie, S.P.H. Marashi, S.A. HosseiniMogadam, Characterization of submicron-size layer produced by pulsed bipolar plasma electrolytic carbonitriding, *Journal of Alloys and Compounds*, 583 (2014) 382–389.

47. X. Nie, C. Tsotsos, A. Wilson, A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews A, Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels, *Surf. Coat. Technol.* 139 (2–3) (2001) 135–142.

48. H. Pang, G.-L.Zhang, X.Q. Wang, G.-H.Lv, H. Chen, S.-Z. Yang, Mechanical Performances of Carbonitriding Films on Cast Iron by Plasma Electrolytic Carbonitriding, *Chin. Phys. Lett.* 28(11) (2011) 118103.

49. Кусманова Ю. В., Кусманов С. А., Наумов А. Р., Белкин П. Н. Анодная электролитно-плазменная нитроцементация стали в водном электролите на основе глицерина, нитрата и хлорида аммония // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2016, т. 52, № 4, с. 391–398.

50. S.A. Kusmanov, Yu.V. Kusmanova, A.A. Smirnov, P.N. Belkin. Modification of Steel surface by Plasma Electrolytic saturation with nitrogen and carbon, *Materials Chemistry and Physics*, 175 (2016) 164–171.

51. Кусманов С.А., Наумов А.Р., Паркаева Ю.В., Белкин П.Н. Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистых сталей азотом и углеродом // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 5. – С. 47–53.

52. A.L. Yerokhin, A. Leyland, C. Tsotsos, A.D. Wilson, X. Nie, A. Matthews, Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 1129–1136.

53. S.A. Kusmanov, Yu.V. Kusmanova, A.R. Naumov, P.N. Belkin. Features of Anode Plasma Electrolytic Nitrocarburising of Low Carbon Steel // Surf. Coat. Technol. 272 (2015) 149–157.

54. Белкин П. Н., Кусманов С.А. Электролитно-плазменное борирование сталей и титановых сплавов. Электронная обработка материалов. 2018, том. 54, №5, С. 1–30.

P.N. Belkin, S.A. Kusmanov. Plasma Electrolytic Boriding of Steels and Titanium Alloys, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 55 (1) (2019).

55. Патент 3840450 США, НКИ 204-181; МКИ С 23 в 13/00. Способ диффузионного поверхностного насыщения проводящих тел / Иноуэ К.; заявл. 21.10.63, опубл. 08.10.74.

56. Pat. 44–1049 Japan, (12A34, 12A31, 12A32). Solution for Electrolytic Thermal Treatment / Inoue Kiyoshi, Kaneko Hideo; 18.01.1979.

57. А. с. СССР 870486, МКИ С23с 9/00. Способ химико-термической обработки изделий из металлов и сплавов / Товарков А. К., Дураджи В. Н.; заявитель и патентообладатель Институт прикладной физики АН МССР 28753449; заявл. 28.01.1980; опубл. 07.10.1981, Бюл. № 37. 2 с.



58. P. Taheri, Ch. Dehghanian, M. Aliofkhaezraei, A.S. Rouhaghdam, Evaluation of Nanocrystalline Microstructure, Abrasion, and Corrosion Properties of Carbon Steel Treated by Plasma Electrolytic Boriding, Plasma Process. Polym. 2007, 4, S711–S716.

59. S. H. Alavi, C. Dehghanian and P. Taheri, Investigation of corrosion behaviour of carbon steel coated by pulsed plasma electrolytic boronising technique in 35 wt-% NaCl aqueous solution, Surf. Eng. 27 (2011) 509–514.

60. H. Tavakoli, S.M. MousaviKhoie, F. Rasooli, S.P.H. Marashi, F.Momeni, Electrochemical and physical characteristics of the steel treated by plasma-electrolysis boronizing, Surface and Coatings Technology Volume 276, 25 August 2015, Pages 529–533.

61. 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.

62. B. Wang, W. B. Xue, J. Wu, X. Y. Jin, M. Hua and Z. L. Wu, Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarbonizing, J. Alloys Compd. 578 (2013) 162–169.

63. С. А. Кусманов, И. В. Тамбовский, А. Р. Наумов, И. Г. Дьяков, И. А. Кусманова, П. Н. Белкин. Анодная электролитно-плазменная бороцементация малоуглеродистой стали // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2017. Т. 53 №3 С. 321–328.

64. P. Taheri, Ch. Dehghanian, M. Aliofkhaezraei, A.S. Rouhaghdam, Nanocrystalline Structure Produced by Complex Surface Treatments: Plasma Electrolytic Nitrocarbonizing, Boronitriding, Borocarbonizing, and Borocarbonitriding, Plasma Process. Polym. 2007, 4, S721–S727.

65. Н.В. Колебина, В.Л. Данилов, С. Фрешинет / Получение мелкозернистой структуры термообработкой в низкоуглеродистых мартенситных сталях // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон.журн. 2015. № 09. С. 43–52. DOI: 10.7463/0915.0810545

66. Мягков К.А., Гаффанов Р.Ф., Сериков Д.Ю. Анализ существующих методик расчета резьбовых фланцевых и межфланцевых соединений / Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса, 2017. – № 1, С. 42-46.

67. Мозберг, Р.К. Материаловедение / Р.К. Мозберг. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 1991. — 448 с.

68. А.Е. Виноградский / Закрытый интрамедуллярный остеосинтез с блокированием в лечении больных с переломами дистального отдела бедренной кости // Вестн. травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. 2007. - № 3. - С. 44 - 48.

69. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов. Том I. М.: Техносфера, 2011. – 464 с.

70. Б.Л. Крит, В.С. Белкин, С.А. Силкин, Г.Т. Губин // Повышение износостойкости крепёжных пар путём бороазотирования // Приборы, № 12, 2017. С. 42-45.

71. 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.

72. 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.

73. 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.

74. Aliofkhaezraei M., Rouhaghdam A. S., Gupta P. Nano-Fabrication by Cathodic Plasma Electrolysis // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2011. Vol. 36. P. 174–190.

75. Влияние оксидного слоя на диффузию углерода при анодной электролитно-плазменной цементации / С. А. Кусманов, П. Н. Белкин, И. Г. Дьяков, А. В. Жиров, Т. Л. Мухачева, А. Р. Наумов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 198–204.

76. Skakov M, Rakhadilov B, Scheffler M, Karipbayeva G, Rakhadilov M. Electrolyte plasma nitriding of high-speed steel. Applied Mechanics and Materials. Vol 379 (2013) pp 161-166.

77. Tyurin Yu. N., Pogrebnyak A. D. Electric heating using a liquid electrode // Surface and Coating Technologies. 2001. Vol. 142–144. P. 293–299.

78. Белкин П. Н., Белихов А. Б., Соколов М. Ю. Влияние условий подачи электролита на температуру струйного анодного нагрева // Вестник Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова. 2000. №3. С. 8–11.

79. Anode plasma electrolytic boriding of medium carbon steel / S. A. Kusmanov, I. V. Tambovskiy, V. S. Sevostyanova, S. V. Savushkina, P. N. Belkin // Surface and Coating Technologies. 2016. Vol. 291. P. 334–341.

80. Ганчар В.И., Дмитриев Э.Г. Вольт-амперные и вольт-температурные характеристики анодного электролитного нагрева. Электронная обработка материалов. 1989, (2), 23–25.

81. Луканин В.Н., Шатров М.Г., Камфер Г.М. и др. Теплотехника. Учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 1999. С. 413.
82. Белкин П.Н., Товарков А.К. Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах. Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. 2001, (3), 8–12.
83. Garbarz-Olivier J., Guilpin C. Etude des Discharges Electriques Produites Entre L'electrode et la Solution Lors des Effects D'anode et de Cathode Dans Les Electrolytes Aqueux. J Chim phys. 1975, **72**(2), 207–214.
84. Белкин П.Н., Ганчар В.И., Петров Ю.Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве. ДАН СССР, 1986, **291**(5), 1116–1119.
85. Ганчар В.И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева. Инженерно-физический журнал. 1991, **60**(1), 92–95.
86. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces / P.N. Belkin, V.I. Ganchar, A.D. Davydov, A.I. Dicusar, E.A. Pasinkovskii // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, No. 2, pp. 1–15, 1997.
87. Ганчар В.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева / В.И. Ганчар, И.М. Згардан, А.И. Дикусар // Электронная обработка материалов. – 1994. – №4. – С. 69-77.
88. Зайцев В.А. Высокотемпературная коррозия малоуглеродистой стали в условиях электроплазменной обработки / В.А. Зайцев, А.М. Сухотин, В.Г. Хорошайлов, Э. Реснер // Электронная обработка материалов. – 1983. – №5. – 56-58.

89. S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, S.A. Silkin, P.N. Belkin. Modification of low-alloy Steel surface by Plasma Electrolytic nitriding // Journal of Materials Engineering and Performance, 25(7) (2016) 2576–2582.

90. B. Wang, X. Y. Jin, W. B. Xue, Z. L. Wu, J. C. Du and J. Wu, High temperature tribological behaviors of plasma electrolytic borocarbided Q235 low-carbon steel, Surf. Coat. Technol. 232 (2013) 142–149.

91. S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskii, A.R. Naumov, I.G. D'yakov, I.A. Kusmanova, and P.N. Belkin. Anodic Electrolytic-Plasma Borocarbiding of Low-Carbon Steel. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 53(3) (2017) 488–494.

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

93. P.N. Belkin, A.V. Zhirov, V.S. Belkin, V.I. Parfenyuk, S.A. Kusmanov. Anodeplasmaelectrolyticsaturationoftitaniumalloyswithnitrogenand oxygen, JournalofMaterialScienceandTechnology, 32 (2016) 1027–1032.

94. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3-х т. / Эпельфельд А.В. Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин, В.А. Суминов И.В., Францкевич В.П.– М.;СПб.: Реноме, 2017. – 1568 с.

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

96. Блащук В.Е. 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.

97. 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.

98. Белкин П.Н., Обезуглероживание стали при анодном процесса электролитного нагрева / Земский С.В., Е.А. Пасинковский, Факторович А.А. // Электронная обработка металлов, (1) (1984) 42–43.

99. Белкин П. Н., Крит Б. Л., Дьяков И. Г., Востриков В. Г., Мухачева Т. Л. Анодное насыщение сталей азотом и углеродом в водных растворах электролитов, содержащих карбамид // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. № 1. – С. 32–36.

100. Белкин П. Н., Дьяков И. Г., Жиров А. В., Кусманов С. А., Мухачева Т. Л. Влияние составов рабочих электролитов на характеристики анодной цементации // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 645–650.

101. Белкин П. Н., Борисов А. М., Востриков В. Г., Дьяков И. Г., Романовский Е. А., Серков М. В. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования анодной химико-термической обработки титана // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – №1. – С. 59-61.

## Приложения

«УТВЕРЖДАЮ»

ИП Григорьев Д. Л.



Акт

о промышленном опробовании и внедрении результатов НИР

В настоящем акте отражены результаты использования диссертационных исследований Белкина Василия Сергеевича 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 анодного электролитно-плазменного бороазотирования по технологии, разработанной в ФГБОУ ВО «Костромской государственной университет» и «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)». Была произведена поверхностная обработка опытной партии метизов на установке анодной химико-термической обработки при следующих режимах: напряжение 190 В, продолжительность обработки 2 минуты, температура нагрева 900 °С. В качестве электролита использовался водный раствор хлорида аммония (19%), нитрата аммония (5%) и борной кислоты (3%). В результате поверхностный слой метизов насыщался бором и азотом.

Результаты показали, что поверхностное бороазотирование гаек из стали 20 значительно повышает износостойкость резьбы и увеличивает ресурс работы резьбовой пары «болт-гайка» в 43 раза, по сравнению с ранее использованной резьбовой парой из той же стали без анодной поверхностной обработки.

Закключение: анодное электролитно-плазменное бороазотирование гаек повышает износостойкость резьбы пары трения «болт-гайка», значительно увеличивая срок эксплуатации лекал, используемых при изготовлении каркаса для автомобильных шторок посредством зажима проволоки болтами в определенной последовательности для придания нужной формы готовому изделию. Большое количество циклов закручивания и откручивания необработанных болтов приводит к износу резьбы болта и гайки, что требует изготовления новых лекал и снижает объемы производства. Анодное электролитно-плазменное бороазотирование, позволяющее в значительной степени увеличить срок эксплуатации лекал за счет повышения износостойкости резьбы гаек, работающих в паре трения с болтами, внедрено в производство.

Начальник технического отдела

А.Е. Ширшов

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ  
ГОРОДА МОСКВЫ «СТОМАТОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЛИКЛИНИКА №32  
ДЕПАРТАМЕНТА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ ГОРОДА МОСКВЫ»**

*Адрес: 129327, город Москва, Чукотский проезд дом 8  
Тел/факс 8-499-186-93-01, e-mail: sp32@zdrav.mos.ru*

г. Москва

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**АКТ**

**сравнительных испытаний стоматологического медицинского инструмента**

Настоящим актом подтверждаем, что в период с 28 мая по 7 сентября 2018 г. нами были проведены испытания дрельборов (бурав Керра), упрочнённых боронитроцементацией с применением электролитно-плазменной технологии АХТО (анодной химико-термической обработки). В качестве объекта испытаний были выбраны ручные дрельборы длиной 25 мм, изготовленные из стали ХВ5 (углерод: 1.25-1.45%; вольфрам: 4-5%; хром: 0.4-0.7%; кремний: 0.1-0.3%; висмут: 1.0-3.0%; магний: 0.1-0.3%; медь: 0.03%), производства фирмы MANI (Япония). Упрочнение с применением технологии АХТО проводили по режимам, разработанным специалистами Московского Авиационного Института (Национальный Исследовательский Университет МАИ) и Российской Медицинской Академией Непрерывного Профессионального Образования (РМАНПО).

Результаты испытаний представлены в таблице.

Показатель	Дрельбор без дополнительной обработки	Дрельбор с упрочнённой рабочей частью
Рабочий ресурс - количество обработанных каналов зубов без нарушения механических характеристик и видимой деформации инструмента	9	14
Среднее значение изменения диаметра высверливаемого отверстия канала (в % от первого канала до последнего)	12	3

Приведённые данные представляют собой усреднённые показатели испытаний выборки из 20 дрельборов каждой категории. В процессе эксплуатации также отмечено повышение жёсткости, твёрдости, стойкости к излому инструмента.

Главный врач

Н.Г. Уманская

Главная медицинская сестра

Т.В. Подчумачева

