

Влияние выработки электролита на характеристики анодной электролитно-плазменной нитроцементации

С. А. Кусманов, Ю. В. Паркаева, И. С. Фролов, А. Р. Наумов, П. Н. Белкин

*Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, e-mail: sakusmanov@yandex.ru*

Рассматривается изменение состава водного электролита, содержащего хлорид аммония и карбамид, в процессе его эксплуатации. Цель исследования – выявление механизма транспортировки атомов азота и углерода из карбамида в обрабатываемую малоуглеродистую сталь и оценка влияния изменения состава электролита на температуру обработки и структуру модифицированного слоя. Подтвержден механизм разложения карбамида путем образования изоциановой кислоты и ее окисления с образованием аммиака и монооксида углерода. Обнаружено подщелачивание электролита в процессе обработки, объясняемое действием продуктов распада карбамида. Предложена гипотеза повышения поверхностного натяжения электролита вблизи парогазовой фазы, объясняющая наблюдаемое увеличение температуры образца и силы тока в процессе цементации. Установлено, что повышение температуры сопровождается увеличением толщины внутреннего диффузионного слоя при почти неизменной толщине наружного нитроцементованного слоя.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, нитроцементация, диффузионные слои, карбамид, микротвердость.

УДК 621.785.53; 621 3.035.183

ВВЕДЕНИЕ

Для электролитно-плазменного насыщения (ЭПН) металлов и сплавов легкими элементами, как правило, применяются водные растворы, содержащие два компонента. Один компонент обеспечивает достаточно высокую удельную электропроводность, обеспечивающую возможность локального вскипания электролита с образованием сплошной и устойчивой парогазовой оболочки (ПГО). Другой является источником диффундирующего элемента, в частности азота, углерода или бора. Реже в качестве растворителей используют глицерин, формамид и другие органические вещества. В ряде случаев растворы содержат добавки, улучшающие какие-либо свойства электролита.

Классификация компонентов раствора носит условный характер, поскольку некоторые, например углеродсодержащие соединения, могут обеспечить достаточно высокую электропроводность электролита, а растворитель – служить источником насыщающего компонента. Имеются также вещества, способные поставлять как азот, так и углерод в зависимости от условий нагрева (см. таблицу).

К. Иноуэ и Х. Канэко сочли целесообразным запатентовать десятки соединений для проведения различных вариантов катодного ЭПН [16]. Несмотря на обилие составов для изучаемой обработки, динамика их изменения в процессе эксплуатации изучена гораздо меньше. Основной массив исследований выполнен на образцах,

удобных для изучения структуры и фазового состава модифицированных слоев, а также их трибологических и коррозионных свойств. Долговечность электролита рассматривалась редко. В частности, установлено, что ресурс раствора ацетата калия в глицерине, рекомендуемый для катодного ЭПН сталей, снижается при увеличении концентрации ацетата калия [25]. Зависимость толщины цементованного слоя, получаемого в этом электролите, от содержания ацетата калия имеет максимум, поэтому авторы считают оптимальной концентрацию 30% [26].

Рассмотрены технологические возможности различных составов для анодной цементации на основе водных растворов хлорида аммония с добавками одного из углеродсодержащих компонентов (ацетона, глицерина, сахарозы, этиленгликоля) [27]. Определены оптимальные составы электролитов с учетом скорости уменьшения концентраций углеродсодержащих компонентов в процессе эксплуатации и насыщающие способности изученных составов [28]. В этом, как и в предыдущем примере, механизм истощения электролитов и возможные химические или электрохимические реакции не изучались.

Имеются разрозненные данные по изменению составов рабочих электролитов в процессе ЭПН. Измерена скорость снижения концентрации ацетона в процессе цементации образцов из среднеуглеродистой стали 45, одновременно наблюдаются увеличение содержания второго компонента – хлорида аммония и повышение плотности раствора [29]. Также снижается концентрация

Компоненты электролитов для электролитно-плазменного насыщения металлов и сплавов азотом и углеродом

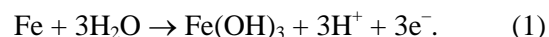
Компоненты, обеспечивающие электропроводность электролита	Источники		
	азота	углерода	углерода и азота
Азотная кислота [1, 2], ацетат калия [3, 4], борфторид аммония [5], гидроксид калия [6], карбонат калия [7], карбонат натрия [1, 8], нитрат аммония [9,], нитрит натрия [8], соляная кислота [1, 10], фторборат аммония [5], хлорид калия [11], хлорид натрия [12], хлорид аммония [2, 5, 7, 9, 12, 13, 14]	Аммиак [1, 6, 7, 12], карбонат аммония [15], метиламин [16], нитрат аммония [9], нитрит натрия [8], нитрозометил [3], формальдегид [16], формамид [11, 16]	Ацетон [1, 6, 10, 17], глицерин [2, 3, 5, 6, 8, 13, 14, 17, 18], изопропиловый спирт [19], метиловый спирт [20], поливиниловый спирт [3], сахароза [17], этиленгликоль [17], этиловый спирт [19, 20]	Гексацианоферрат (III) калия [1], мочевины [15, 21, 22], триэтанолламин [23], этанолламин [24]

другого летучего компонента – аммиака – в процессе азотирования стали 45, но в этом случае, в отличие от предыдущего, концентрация хлорида аммония снижается, как и OH^- , то есть наблюдается подкисление электролита [29]. Отметим, что в процессе обработки неизбежно происходит испарение воды, поэтому наблюдаемое изменение концентраций указывает на различие относительных скоростей расхода компонентов. Ожидаемое термическое разложение хлорида аммония в нагретых слоях электролита вблизи ПГО приводит к его удалению из раствора, причем скорость этого удаления превышает скорость испарения воды при наличии в электролите аммиака, но уступает этой скорости в растворе с ацетоном. В целом электролит, содержащий хлорид аммония и аммиак, обладает невысоким ресурсом для азотирования стальных деталей из-за высокой летучести последнего.

Электролит для азотирования, содержащий 11% хлорида аммония и 11% нитрата аммония [26], более долговечен, поскольку скорость испарения аммиака в парогазовую оболочку лимитируется скоростью его образования в растворе в результате гидролиза солей аммония. При его эксплуатации снижается концентрация нитрата аммония и возрастает содержание хлорида аммония. После 7 часов эксплуатации изменений насыщающей способности электролита не обнаружено.

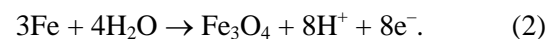
Анализ изменений состава электролита на примере 10% хлорида аммония без добавок, в котором обрабатывалась сталь 45, показал монотонное убывание концентрации ионов аммония (суммарно с аммиаком), некоторое снижение концентрации ионов хлора с последующей стабилизацией и близкое к монотонному подкисление электролита, за исключением небольшого

подщелачивания в первые 3 мин [30]. Параллельно с этим измерялись содержание железа в пробах электролита, а также изменение массы образца. Из полученных данных сделаны следующие выводы. Снижение концентрации хлорида аммония связано с его термическим разложением. Ионы хлора совершают замкнутый цикл электрохимических превращений с некоторым испарением молекулярного хлора из ПГО. Накопление в электролите ионов водорода является следствием электрохимических реакций, сводящихся к обобщенной реакции растворения стального анода:



Предполагается, что поверхностная оксидная пленка образуется по той же схеме, что и при обычных электрохимических условиях [31], но с дополнительным высокотемпературным окислением.

Анодное окисление железа может идти по следующей реакции:

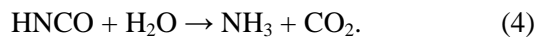


Установлено также, что при добавлении глицерина к раствору хлорида аммония сохраняются убывание концентрации хлорида аммония по мере эксплуатации электролита и подкисление последнего [32]. Аналогичные результаты получены при использовании электролита для цементации, содержащего хлорид аммония и сахарозу [33].

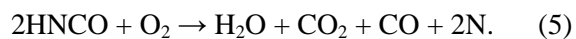
Согласно имеющимся представлениям на поверхности раздела анод – ПГО протекают процессы окисления и растворения материала анода, а также его насыщения модифицирующими элементами [34]. Транспорт насыщающих веществ из раствора электролита в ПГО осуществляется

преимущественно за счет испарения. В ПГО исходные молекулы подвергаются термоэлектродеструкции с последующей адсорбцией на поверхности анода. При анодном процессе важную роль играет поверхностный оксидный слой, контролирующий растворение материала анода и его насыщение азотом, углеродом или другими элементами [35]. Значительная часть отмеченных процессов почти не исследована, хотя именно они определяют насыщающие потенциалы ПГО при проведении азотирования, цементации, нитроцементации и других видов обработки. Предложена гипотеза разложения карбамида в условиях ЭПН, согласно которой процесс аналогичен наблюдаемому при электролизе [36]. В этом случае предполагаемая анодная реакция приводила к образованию неактивного молекулярного азота в объеме раствора, тогда как катодный процесс обеспечивал образование активного азота из аммиака, который освобождается непосредственно на металлической поверхности электрода. Недостатком гипотезы и предполагаемых реакций было отсутствие источника активного углерода. Продуктом реакций был устойчивый диоксид углерода, не используемый для цементации, где необходима адсорбция атомарного углерода.

Более достоверная гипотеза основывается на сходстве механизма нитроцементации с реакциями в условиях среднетемпературного цианирования в расплавах [35]. Карбамид разлагается с образованием изоциановой кислоты и аммиака:



Далее протекает реакция окисления изоциановой кислоты:



Образовавшийся монооксид углерода будет активно адсорбироваться на поверхности металла, являясь источником атомарного углерода:



В заключение отметим, что изменение состава электролита влияет не только на его насыщающую способность, но и на энергетические характеристики процесса: температуру нагрева и плотность тока. Поэтому цель данной работы – изучение процессов выделения активных атомов азота и углерода при реализации ЭПН малоуглеродистой стали на примере карбамидного электролита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анодной ЭПН подвергались шестигранные образцы из стали 20 (мас. %: 0,2 С; 0,38 Мн; 0,21 Si; 0,014 Р; 0,013 S; 0,17 Cr; 0,09 Ni; 0,17 Cu;

0,01 As) высотой 15 мм и размером грани 4 мм. В качестве электролита использовался водный раствор хлорида аммония с концентрацией 10% и карбамида с концентрацией 15% (здесь и далее указаны мас. %).

Обработка осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом, подаваемым через патрубок, расположенным в дне камеры [37]. В верхней части камеры-катода электролит переливался через край в поддон, откуда далее прокачивался через теплообменник при расходе 3 л/мин. Скорость расхода электролита определялась с помощью поплавкового ротаметра РМФ-0,16 ЖУЗ.

После подачи фиксированного напряжения 220 В образцы погружались в электролит и после обработки охлаждались на воздухе или в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились. При охлаждении на воздухе во избежание отслаивания части оксидного слоя напряжение нагрева плавно снижалось до величины, обеспечивающей минимальную температуру образца (примерно 400°C), и отключалось.

Для изучения работоспособности электролита проводилось непрерывное ЭПН образцов. Продолжительность обработки образца составляла 10 мин. После каждых 30 мин работы электролита из рабочего раствора отбирали 20 мл пробы и добавляли свежеприготовленный электролит исходного состава. Продолжительность эксплуатации электролита составляла 5 часов, что приблизительно соответствует работе в течение одной смены с учетом замены деталей, подготовки установки к работе, промывки гидродинамической системы и др.

Значение напряжения фиксировалось с помощью вольтметра ЛМ-1 с диапазоном измерения 0–300 В, классом точности 0,5 и ценой деления 2 В. Сила тока измерялась с помощью клещевого мультиметра MASTECHMS2101 с диапазоном измерения 0–400 А и точностью 0,3% от измеряемой величины. Для определения температуры анода использовались мультиметр MS8221 и хромель-алюмелевая термопара М89–К1 с точностью 2% в диапазоне от 400 до 1000°C. Температура электролита измерялась цифровыми термометрами MS-6501 и термопарами с быстрым откликом ТР-01 и составляла 20±1°C.

Структура поверхностного слоя изучалась с помощью оптического металлографического микроскопа ЕС МЕТАМ РВ-21 после полирования и травления (4% раствор азотной кислоты в этиловом спирте в течение 5–10 с). Электронно-микроскопическое исследование с последующим полуколичественным элементным микроанализом осуществлялось на сканирующем электрон-

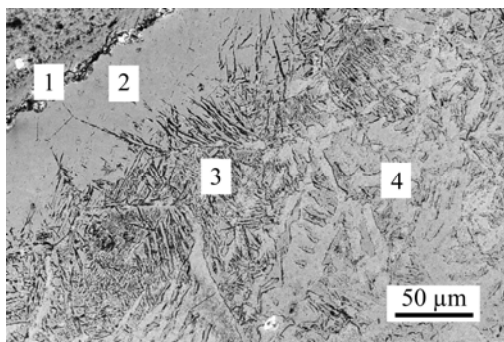


Рис. 1. SEM изображение профиля поверхности стали 20 после анодной нитроцементации при 850°C в течение 5 мин в водном растворе карбамида (15%) и хлорида аммония (10%): 1 – оксидный слой; 2 – нитроцементованный слой; 3 – внутренний диффузионный слой; 4 – исходная ферритно-перлитная структура.

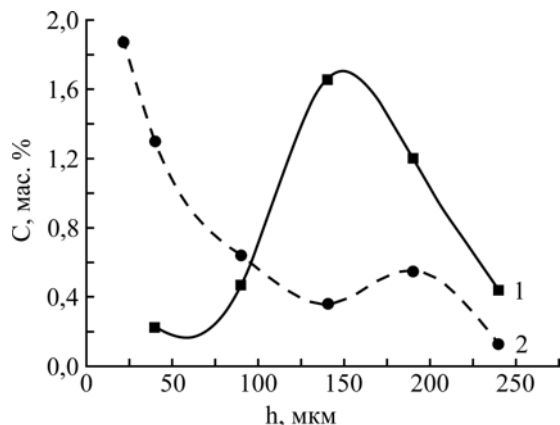


Рис. 2. Распределение концентрации углерода (1) и азота (2) в поверхностном слое стали 20 после анодной нитроцементации при 850°C в течение 5 мин в водном растворе карбамида (15%) и хлорида аммония (10%).

ном микроскопе Supra 40 (Carl Zeiss AG) с энергодисперсионной приставкой INCAx-act (Oxford Instruments). Микротвердость поверхностного слоя образцов измерялась на приборе ПМТ-3М при нагрузке массой 50 г.

Химический анализ проб электролита в процессе его эксплуатации на содержание карбамида осуществлялся броматометрическим методом, ионов железа (III) – методом фотоколориметрии на КФК-3, ионов аммония – методом ионометрии на анализаторе жидкости рН-метр-иономере «Эксперт-001» с использованием ионселективного электрода. Измерение рН растворов производилось с помощью рН-метра АНИОН-4100, электропроводности – кондуктометром АНИОН-4100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нитроцементация малоуглеродистой стали проводилась нагревом детали-анода при 220 В до оптимальной температуры (850°C) [38]. Структура поверхностного слоя в этом случае состояла из чередующихся диффузионных слоев: слоя поверхностных оксидов, наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного (рис. 1).

Концентрация азота и углерода в модифицированном слое, а также глубина последнего

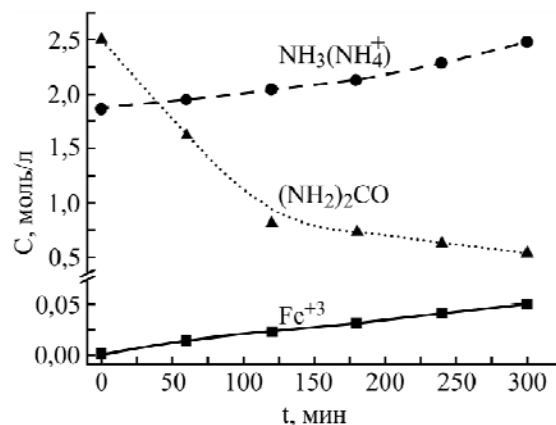


Рис. 3. Изменение концентраций компонентов электролита в процессе его эксплуатации.

определяют свойства поверхности после обработки. По результатам полуколичественного элементного микроанализа концентрация азота достигает наибольшего значения в нитроцементованном слое под оксидным слоем, снижаясь далее в глубину образца. Концентрация углерода, напротив, максимальна во внутреннем диффузионном слое, а в наружном нитроцементованном слое – ниже, чем в исходной структуре (рис. 2). Такой характер распределения элементов в поверхностном слое связан с вытеснением азотом как диффундирующего, так и имеющегося в исходной структуре стали углерода.

На рис. 3 представлена динамика изменения состава электролита в процессе его длительной эксплуатации. Масса анода снижалась равномерно со скоростью $0,024 \pm 0,001$ г/(см²·мин), соответственно этому наблюдается и линейная динамика насыщения раствора ионами железа (рис. 3).

Помимо насыщения раствора ионами железа и продуктами окисления и гидролиза установлено увеличение концентрации аммиака и ионов аммония (рис. 3). Как отмечалось во введении, у некоторых электролитов наблюдалась обратная динамика – концентрация аммиака и ионов аммония в растворе электролита по мере его экс-

плутации интенсивно снижалась, что было связано с их испарением из раствора [39]. Увеличение концентрации аммиака по мере выработки электролита связано с разложением карбамида в приграничной области электролита с ПГО [40]. Протекание реакций (3) и (4) подтверждается обнаружением изоцианат-ионов в пробах электролита.

Процесс разложения карбамида протекает интенсивно, о чем свидетельствует динамика его содержания в растворе (рис. 3). Есть основания считать, что накопление продукта разложения карбамида (аммиака) в электролите идет быстрее, чем его испарение в ПГО. В данном случае достигается предельное давление паров аммиака в оболочке. Следствием накопления в растворе аммиака становится буферизация раствора электролита в процессе эксплуатации электролита, что проявляется в увеличении значения pH с 5,5 до 7,2 в первые 50 мин и до 7,7 в последующие 250.

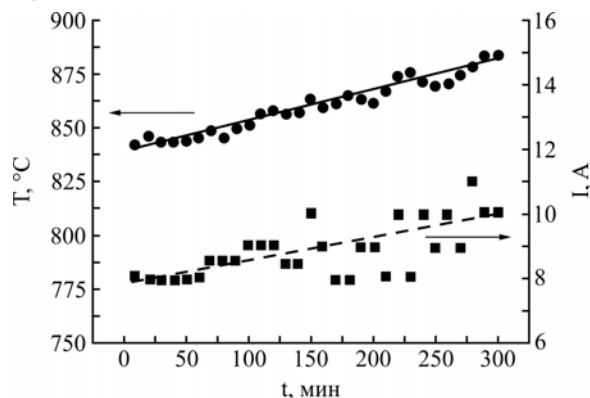


Рис. 4. Зависимости температуры анода и силы тока от продолжительности эксплуатации электролита.

Изменение состава электролита оказало влияние на характеристики анодной нитроцементации. Установлено, что в процессе выработки электролита температура нагрева при фиксированном напряжении увеличивается (рис. 4). Известно, что она может повышаться при неизменном напряжении и утонении ПГО [41]. Причиной этого являются снижение сопротивления оболочки и соответствующий рост силы тока, что и зафиксировано экспериментально (рис. 5). Возможной причиной уменьшения толщины ПГО может оказаться повышение поверхностного натяжения электролита на границе с оболочкой вследствие изменения его химического состава.

Металлографический анализ обнаружил некоторое снижение толщины наружного нитроцементованного слоя и повышение толщины внутреннего диффузионного слоя при эксплуатации электролита (рис. 5). Такое изменение толщин диффузионных слоев является следствием повышения температуры нагрева при постоянной скорости анодного растворения. В этом случае

интенсивность диффузии азота будет уменьшаться, а углерода – увеличиваться [38]. Характер распределения микротвердости в изученных пределах эксплуатации электролита сохраняется (рис. 6).

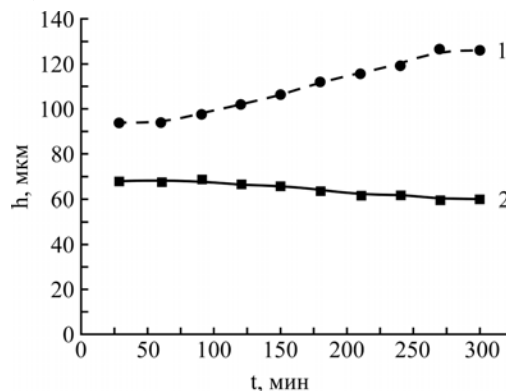


Рис. 5. Зависимость толщины внутреннего диффузионного (1) и внешнего нитроцементованного (2) слоев от продолжительности эксплуатации электролита. Продолжительность обработки одного образца составляла 10 минут.

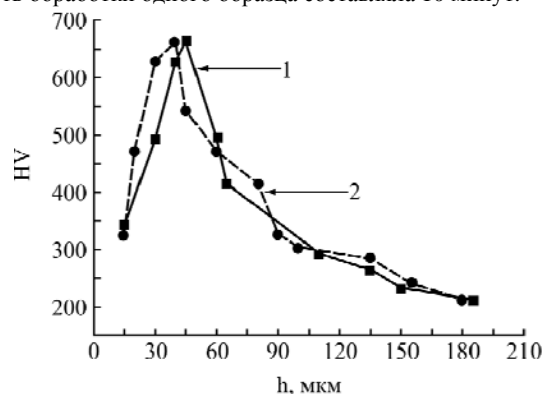


Рис. 6. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после анодной нитроцементации после 10 (1) и 280 мин (2) эксплуатации электролита. Продолжительность обработки одного образца составляла 10 минут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные доказательства механизма разложения карбамида в условиях анодного ЭПН путем образования изоциановой кислоты и ее окисления с образованием аммиака, атомарного азота и монооксида углерода. Обнаружены изоцианат-ионы в пробах электролита. Установлено соответствие между убывающей по мере эксплуатации электролита концентрацией карбамида и возрастающей концентрацией образующегося аммиака. Обнаружен нелинейный характер увеличения pH электролита: за первые 50 мин цементации стального образца содержание карбамида уменьшается более чем в 2 раза, этому соответствует рост pH от 5,5 до 7,4. За последующие 200 мин концентрация карбамида снижается еще вдвое, но pH увеличивается лишь до 7,7, что позволяет приписать электролиту буферные свойства.

Обнаружено некоторое повышение температуры обрабатываемого образца в процессе экс-

плутации электролита при неизменном напряжении. Сопутствующее увеличение тока указывает на рост энергии, поступающей в оболочку, предположительно за счет ее утонения. Возможной причиной уменьшения толщины ПГО может оказаться повышение поверхностного натяжения электролита на границе с оболочкой вследствие изменения его химического состава.

Повышенная концентрация азота в наружной части нитроцементованного слоя позволяет говорить о наличии дисперсных нитридов железа, окруженных твердым раствором азота и углерода в ферритных и перлитных зернах. Такая структура имеет относительно небольшую твердость, но, как правило, играет положительную роль в парах трения, обеспечивая хорошую прирабатываемость. Диффундировавший углерод вытеснен из этой области азотом, максимум его концентрации находится на некоторой глубине. Низкая точность определения концентрации легких элементов энергодисперсионным методом, особенно углерода, не позволяет дать достоверную количественную оценку их содержания, но дает возможность судить о тенденции. Результаты измерения микротвердости в сечении образца представляются более надежными, поэтому максимальная твердость, наблюдаемая на глубине 40–50 мкм, вероятно, связана с наибольшей суммарной концентрацией азота и углерода, которые формируют пересыщенный раствор в аустените при температуре обработки и мартенситную фазу после охлаждения в электролите.

Продолжительная эксплуатация электролита в течение 5 часов способствует увеличению толщины внутреннего диффузионного слоя, вероятно, за счет повышения температуры обработки, активизирующей диффузию углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванин В.С., Семенова Г.А. Цианирование стали с нагревом в электролите. *МиТОМ*. 1965, (10), 47–48.
2. А.с. 461161 СССР, МКИ С23с 9/10. *Способ химико-термической обработки металлов*. Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Факторович А.А., Брянцев И.В.; Б.И. 1975. № 7.
3. Патент 969 Япония, МКИ С23с. *Электролитическое азотирование или цементация металлов*. Иноуэ К.; заявл. 7.0966, опубл. 13.01.70.
4. Патент 43-12972 Япония, МКИ С23с, НКИ 12А31, 10А742, 10А714.0. *Способ электролитического азотирования*. Ниппон лэн Со.К.К.; заявл. 30.04.65, опубл. 1.06.68.
5. А.с. 922177 СССР, МКИ С23с 9/16. *Электролит для обработки стальных деталей*. Дураджи В.Н., Товарков А.К.; Б.И. 1982. № 15.
6. Ляхович Л.С., Бельский Е.И., Кухарев Б.С. К использованию электролитного нагрева для проведения химико-термической обработки. *Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской конференции по химико-термической обработке металлов и сплавов*. Минск: изд-во МПИ, 1971. С. 48–50.
7. Дьяченко Л.И., Погодина-Алексеева К.М. Химико-термическая обработка двойных алюминиевых сплавов с нагревом в электролите. *Новое в электрофизической и электрохимической обработке материалов*. Л.: Машиностроение, 1972. С. 124–125.
8. Кузенков С.Е., Саушкин Б.П. Борирование стали 45 в электролитной плазме. *ЭОМ*. 1996, (4–6), 24–28.
9. А.с. 621799 СССР, МКИ С23с 9/12. *Электролит для азотирования стальных деталей при анодном процессе*. Факторович А.А., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А.; Б.И. 1978. № 32. С. 97.
10. Патент 0152144 ГДР, МКИ С23с 9/12. *Способ цементации в анодной электролитной плазме*. Реснер Э., Маркс Г., Вихт Х., Сухотин А., Хорошайлов В., Зайцев В.; заявл. 16.07.80; опубл. 18.11.81.
11. Li J., Shen D., Tian Z., Wang Y., Liu K. Feasibility Research of Rapid Nitriding Technique – Plasma Electrolytic Nitriding in Solution. *Hot working technology*. 2006, (01). http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-SJGY200601012.htm
12. Грдина Ю.В., Бруслинский Б.А., Коглер Е.Е. О некоторых особенностях азотирования в электролите. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1968, (10), 110–113.
13. Tarakci M., Korkmaz K., Gencer Y., Usta M. Plasma Electrolytic Surface Carburized and Hardening of Pure Iron. *Surf Coat Technol*. 2005, **199**(2–3), 205–212.
14. Çavuşlu F., Usta M. Kinetics and Mechanical Study of Plasma Electrolytic Carburizing for Pure Iron. *Appl Surf Sc*. 2011, **257**(9), 4014–4020.
15. Roy A., Tewari R.K., Sharma R.C., Sherhar R. Feasibility Study of Aqueous Electrolyte Plasma Nitriding. *Surf Eng*. 2007, **23**(4), 243–246.
16. 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.
17. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации. *Вопросы материаловедения*. 2009, (4), 7–14.
18. Wang B., Xue W., Wua J., Jin X., Hua M., Wu Z. Characterization of Surface Hardened Layers on Q235 Low-carbon Steel Treated by Plasma Electrolytic Borocarburing. *J Alloys Compd*. 2013, **578**, 162–169.

19. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Влияние состава электролита на характеристики анодной цементации. *Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии*. Ч. I. Минск: БГТУ, 2008, С. 273–275.
20. Weissgerber H., Bohme H., Bohme M. Elektrolytische Wärmebehandlung von Stahl. *Die Technick*. 1969, (6), 413–417.
21. Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. Sliding Wear behaviour of Electrolytic Plasma Nitrided Cast Iron and Steel. *Surf Coat Technol* 2005, **200**(5–6), 1745–1750.
22. Taheri P., Dehghanian Ch. A Phenomenological Model of Nanocrystalline Coating Production using Plasma Electrolytic Saturation (PES) Technique. *Trans B Mech Eng*. 2009, **16**(1), 87–91.
23. Aliev M.Kh., Sabour A., Taheri P. Corrosion Protection Study of Nanocrystalline Plasma Electrolytic Carbonitriding Process for CP-Ti. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2008, **44**(5), 656–660.
24. Shen D.J., Wang Y.L., Nash P., Xing G.Z. A Novel Method of Surface Modification for Steel by Plasma Electrolysis Carbonitriding. *Mater Sci Eng A*. 2007, **458**, 240–243.
25. Иноуэ К., Сима И. Особенности цементации стали в разряде. *Нихон киндзоку гаккай си*. 1969, **33**(7), 755–760.
26. Белкин П.Н. *Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Мир, 2005. С. 156.
27. Belkin P., Naumov A., Shadrin S., Dyakov I., Zhirov A., Kusmanov S., Mukhacheva T. Anodic Plasma Electrolytic Saturation of Steels by Carbon and Nitrogen. *Adv Mater Res*. 2013, **704**, 37–42.
28. Кусманов С.А., Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Влияние оксидного слоя на характеристики анодной цементации малоуглеродистых сталей. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2011, **76**(4), 15–21.
29. Дураджи В.Н., Полотебнова Н.А., Товарков А.К. О регулировании распределения температуры образца при нагреве в электролитной плазме. *ЭОМ*. 1981, (4), 40–42.
30. D'yakov I.G., Naumov A.R. Electrochemical Reactions on Anodic Heating in Aqueous Ammonium-Chloride Electrolytes. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2006, **42**(6), 1–4.
31. Belkin P.N., Ganchar V.I., Davydov A.D., Dikusar A.I., Pasinkovskii E.A. Anodic Heating in Aqueous Solutions of Electrolytes and its Use for Treating Metal Surfaces. *Surf Eng Appl Electrochem*. 1997, (2), 1–15.
32. Дьяков И.Г., Кусманов С.А. Изменение состава хлорид-глицеринового электролита при проведении анодной цементации. *Быстрозакаленные материалы и покрытия*. М.: «МАТИ» – РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2006. С. 284–289.
33. Дьяков И.Г., Наумов А.Р. Влияние изменения состава электролита на толщину цементованного слоя. *Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии*. Ч. I. Минск: БГТУ, 2008. С. 269–272.
34. Belkin P.N. Anode Electrochemical Thermal Modification of Metals and Alloys. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(6), 558–569.
35. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Наумов А.Р. Электрохимические особенности анодной электролитно-плазменной обработки сталей. *Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова*. 2013, **19**(5), 12–16.
36. Nie X., Tsotsos C., Wilson A., Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Characteristics of a Plasma Electrolytic Nitrocarburising Treatment for Stainless Steels. *Surf Coat Technol*. 2001, **139**, 135–142.
37. Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R. Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2014, **50**(2), 223–229.
38. Кусманов С.А., Наумов А.Р., Паркаева Ю.В., Белкин П.Н. Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистых сталей азотом и углеродом. *ФХОМ*. 2013, (6), 47–53.
39. Дьяков И.Г., Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н. Динамика выработки электролита при анодном электролитном нагреве в условиях естественной конвекции. *Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей*. Кострома: КГУ им. Н.А. Некрасова; М.: ИЦ «МАТИ» – РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2007. С. 196–203.
40. Belkin P., Kusmanov S., Naumov A., Parkaeva Yu. Anodic Plasma Electrolytic Nitrocarburizing of Low-Carbon Steel. *Adv. Mater. Res*. 2013, **704**, 31–36.
41. Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Analysis of Models for Calculation of Temperature of Anode Plasma Electrolytic Heating. *Int J Heat Mass Transfer*. 2012, **55**, 179–186.

*Поступила 02.04.14
После доработки 14.05.14*

Summary

The article considers changes in the composition of aqueous electrolytes containing ammonia chloride and urea in plasma electrolytic nitrocarburizing of low-carbon steels. The main purpose is identification of the transport mechanism of nitrogen and carbon atoms movement from the urea into the treated low-carbon steel. The effect of changes in the composition of the electrolyte on the treatment temperature and the structure of the modified layer was also evaluated. Urea decomposition to ammonia and carbon monoxide was confirmed. Electrolyte alkalization during treatment was found due to the action of the urea decomposition products. A hypothesis is proposed to explain the observed rise of the electrolyte surface tension near the vapor phase. This accounts for the observed increase of the sample temperature and of the electric current in the process of carburization. It is found that the heating brings about an increase of thickness of the inner diffusion layer, but the thickness of the surface nitrocarburized layer remains almost constant.

Keywords: plasma electrolysis, nitrocarburizing, diffusion layers, urea, microhardness.