

Электролитно-плазменная цементация металлов и сплавов

* П. Н. Белкин, С. А. Кусманов

Костромской государственный университет
г. Кострома, 156005, Россия, *e-mail: belkinp@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2019

После доработки 12.04.2020

Принята к публикации 12.04.2020

Диффузионное насыщение металлов и сплавов углеродом в условиях электролитной плазмы успешно исследуется на протяжении десятилетий благодаря новым возможностям и ряду преимуществ. К ним относятся высокая скорость обработки, при которой продолжительность цементации составляет несколько минут, совмещение с закалкой в том же электролите без повторного нагрева, возможность локальной обработки некоторых деталей, применение экологически безопасных и недорогих водных растворов. К настоящему времени предложены составы электролитов и режимы обработки различных сталей и титановых сплавов, а также новые сведения о механизме образования газоплазменной насыщающей среды и закономерностях насыщения углеродом. Информация, полученная многими исследовательскими группами, нуждается в анализе и обобщении. В данном обзоре рассматриваются физические и химические аспекты электролитно-плазменной цементации, условия и результаты ее практического использования. Уделено внимание влиянию основных факторов диффузионного насыщения углеродом на достигаемые значения микротвердости и шероховатости, износостойкости и коррозионной стойкости обрабатываемых материалов в различных условиях испытаний.

Ключевые слова: электролитно-плазменная цементация, сталь, диффузионное насыщение, микротвердость, износостойкость, сопротивление коррозии

УДК 544.558+66.088

DOI: 10.5281/zenodo.4045823

1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузионное насыщение сталей углеродом является древнейшим вариантом химико-термической обработки. Имеются сведения, что науглероживание появилось около XVI–XV вв. до н. э., то есть примерно с начала железного века [1]. К настоящему времени разработано много методов цементации, которые различаются способами нагрева и насыщающими средами. В современной промышленности наиболее распространена цементация в твердом карбюризаторе или в углеродсодержащих газах с нагреванием изделий в печах [2]. Продолжительность этих процессов составляет несколько часов. Для интенсификации насыщения углеродом предложена цементация в расплавах солей, плазме, в порошках или гранулах [3]. Науглероживающей средой может служить расплавленный чугун, в который погружают изделие через расплав соли, наведенный на его поверхности [4]. Сокращение длительности процесса за счет повышения температуры, а также уменьшение удельного расхода электроэнергии и технологического газа обеспечивает вакуумная цементация [5]. Разновидностью

цементации в твердой фазе можно считать насыщение углеродом с использованием пасты специального состава, которое позволяет увеличить углеродный потенциал до 1,53% и повысить твердость слоя по сравнению с традиционными методами [6]. Здесь и далее указаны массовые проценты, если не оговорено иное. Скоростная цементация реализуется с помощью электронагрева металлических изделий в порошке каменного угля, что обеспечивает ускорение диффузионных процессов [7]. В этом случае науглероживание стали 20 обеспечивает получение слоя эвтектоидной концентрации толщиной до 0,3 мм за 3 мин. Наконец, оказалась возможной цементация в условиях электролиза, где в качестве электролита использовалась смесь солей карбоната натрия и хлорида натрия при напряжениях от 1,0 до 2,5 В [8]. Насыщение углеродом дает возможность улучшить характеристики не только сталей, но и других сплавов. Примером может служить обработка вольфрам-медного композита в графитовом порошке с добавкой карбоната натрия [9]. Образование науглероженого слоя привело к повышению микротвердости из-за образования карбидов и

диффузионного слоя углерода и прочности на изгиб. Кроме того, достигнуто увеличение износостойкости композита и снижение коэффициента трения благодаря образованию оксида CuWO_4 . Насыщение углеродом также способствует повышению износостойкости титановых сплавов [10].

В последние годы успешно развиваются электролитно-плазменные процессы диффузионного насыщения металлов и сплавов, также называемые электрохимико-термической обработкой [11]. Применяемый термин «электролитно-плазменные методы» охватывает десятки технологий, которые значительно отличаются не только практическим назначением, но и физико-химическими условиями их осуществления. Стремительное развитие указанных методов пока еще не дает возможности выработать их единую классификацию. Некоторые процессы диффузионного насыщения металлов и сплавов, а также микродуговое оксидирование описаны в обзоре [12]. Представлены классификация методов, учитывающая особенности обрабатываемых материалов, способы осуществления контакта детали с электролитом и др. [13]. Рассмотрены электролитно-плазменные технологии формирования наноразмерных покрытий или изготовления наноразмерных материалов [14]. Отдельно показаны методы химического синтеза, очистки сточных вод и производства водорода как энергоносителя [15]. Электролитно-плазменное разрушение графита используется для создания графеноподобных структур [16, 17]. Биполярная обработка в растворах, содержащих соли марганца, позволяет синтезировать графеновый слой с высокой каталитической активностью в реакции восстановления водорода [18]. Кроме того, установлено, что катодный микродуговой разряд в растворе хлорида натрия позволяет синтезировать углеродные нанотрубки и нановолокна на поверхности графитового катода, легированного никелем и кобальтом [19]. Плазма разряда обеспечивает испарение углерода, водородная атмосфера защищает углеродные продукты от окисления, а быстрое охлаждение после импульсного разряда создает условия для формирования наноструктуры.

Некоторые особенности электролитно-плазменной цементации (ЭПЦ) описаны в монографиях и обзорной статье [20, 21], где показаны преимущества этого процесса. Продолжительность насыщения занимает несколько минут и легко совмещается с закалкой в том же электролите без повторного нагрева. Не требуется предварительная подготовка поверхности, процесс осуществляется на

недорогом оборудовании без применения токсичных веществ. При необходимости возможно проведение электролитно-плазменного полирования в том же электролизере. Число публикаций, связанных с ЭПЦ, увеличивается, также расширяется география исследований перспективного метода. По этой причине представляются целесообразными анализ новых результатов и обобщение известных материалов, что и является целью данного обзора.

Традиционный порядок изложения предполагает анализ базовых вопросов рассматриваемого предмета материаловедения в следующей последовательности: технология обработки – структурные и фазовые особенности – получаемые свойства и эксплуатационные характеристики. В данном случае первая часть требует повышенного внимания к условиям диффузионного насыщения, которые зависят от многих факторов. Насыщающей и нагревающей средой при ЭПЦ является парогазовая оболочка (ПГО), иногда называемая плазменной. Именно богатством событий и элементарных процессов в ПГО обусловлено разнообразие электролитно-плазменных технологий. Общим местом этих процессов является прекращение обычного электролиза из-за локального вскипания электролита в окрестности электрода с малой поверхностью, что достигается при достаточном напряжении в электролизере. Дальнейшее повышение напряжения приводит к различным состояниям ПГО, которые зависят от состава электролита, природы активного электрода, его полярности и гидродинамических условий в рабочей камере. Следовательно, в упомянутых выше обзорах и монографиях различных авторов всегда описываются частные случаи состояния сложной системы. Данная работа, посвященная цементации, ограничивается обработкой металлов и сплавов, на которых не образуются керамикоподобные покрытия, путем их погружения в водные электролиты с достаточно высокой удельной электропроводностью. В зависимости от полярности обрабатываемой детали их температура, необходимая для цементации, достигается в различных режимах. По этой причине состояние ПГО рассматривается отдельно для катодного и анодного вариантов. Далее анализируются электролиты для цементации, получаемые структуры, их элементный и фазовый состав, а также микротвердость при различных условиях насыщения углеродом. Следующие разделы посвящены износо- и коррозионной стойкости цементованных металлов и сплавов сталей, которым уделено наибольшее внимание цитируемыми авторами.

2. СОСТОЯНИЯ ПГО

Сначала рассмотрим процессы в анодной ПГО. При напряжениях выше первого критического электролиз сменяется режимом прерываний тока, в котором образуется сплошная, но неустойчивая ПГО; ее свечение связано с импульсными разрядами типа искровых [21]. Массовая температура детали близка к точке кипения водного раствора, поэтому диффузия углерода в образец-анод в этом режиме не наблюдается. При напряжениях выше второго критического наступает режим стационарного нагрева, в котором сплошная ПГО становится устойчивой. Именно в этом режиме деталь или образец нагревается до температур 400–1100°C, то есть достаточных для анодной ЭПЦ. Спектральный анализ свечения анодной ПГО в растворе серной кислоты не выявил линий каких-либо элементов, кроме щелочных металлов с низким потенциалом ионизации, при напряжениях режима нагрева [22]. Также обнаружено, что свечение анодной ПГО в растворе нитрата аммония при 150 В соответствует излучению нагретого тела с максимумом при 0,7 мкм [23]. Исследование кинетики излучения анодной ПГО в растворе хлорида аммония при 190 В показало, что ее спектр соответствует двум нагретым телам (рис. 1) [24]. Более высокая температура характерна для ПГО с максимумом при длине волны 700 нм, которая разогревается раньше и быстрее. Ток через ПГО в режиме стационарного нагрева переносят анионы электролита, что и является причиной ее разогрева до высоких температур. Выделяемое в ПГО тепло поступает в электролит и деталь, поэтому оболочка является нагревающей средой [25]. Меньшая температура с максимумом излучения при 900 нм относится к поверхности анода.

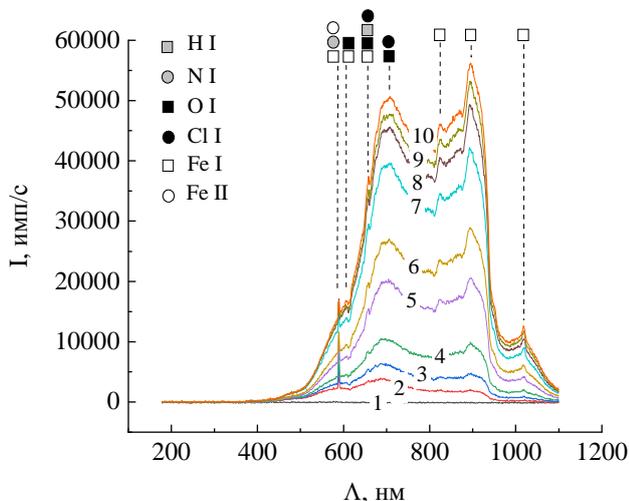


Рис. 1. Эволюция спектра свечения анодной оболочки в растворе хлорида аммония (10%) при его температуре 25°C и напряжении 190 В. Цифры у кривых означают время в секундах от начала нагрева. I – нейтральный атом; II – однократно ионизированный атом [24].

Режим нагрева существует до напряжений 310–320 В, выше которых температура детали резко падает до 110–120°C из-за восстановления локальных контактов анода с электролитом. Наступает режим полирования, в спектре свечения появляются линии элементов, находящихся на поверхности анода (электрохимическая люминесценция) (рис. 2) [26]. Линии водорода и кислорода, однократно ионизированных, обнаружены при напряжениях около 400 В при анодном процессе в растворе серной кислоты [22]. Электрические разряды типа тлеющего наблюдаются при 410 В вокруг проволочного анода из платины в растворе фосфата натрия, близкие результаты получены в других электролитах с различными металлами [27].

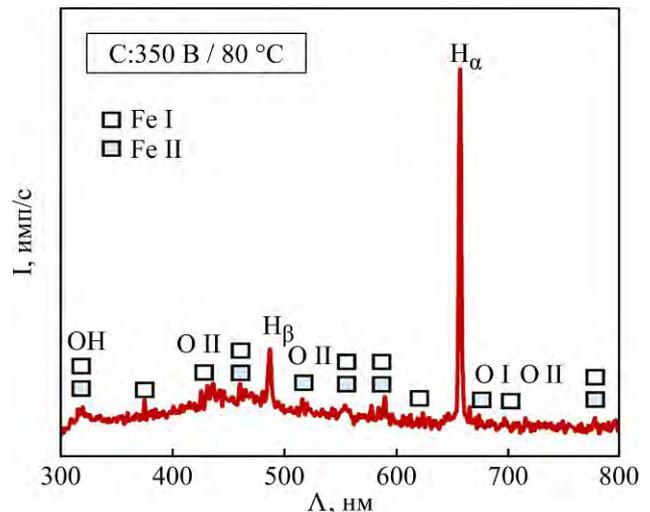


Рис. 2. Спектр электрохимической люминесценции при полировании стали 20X13 в 5% растворе сульфата аммония. I – нейтральный атом; II – однократно ионизированный атом [26].

Диффузионное насыщение стали углеродом и другими элементами возможно не только в режиме анодного стационарного нагрева, но и в условиях тлеющего разряда. В этом случае спектр свечения содержит линии однократно ионизированных C II, O II и Fe II, а также линии нейтральных атомов H α , H β и Na I (рис. 3). Результат получен для электролита, содержащего глицерин, карбамид и силикат натрия при 450 В [28]. Концентрация электронов в разряде, определенная по интенсивности спектральных линий, составляет $7 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а электронная температура флуктуирует от 4000 до 8000 К. Тем не менее, измерения температуры образца показывают только 620°C, что дает основания для предположений о возможности кратковременного разогрева отдельных участков до более высоких температур.

Катодная оболочка в режиме стационарного нагрева также является сплошной и устойчивой, но базовым механизмом прохождения тока являются электрические разряды. Интервал

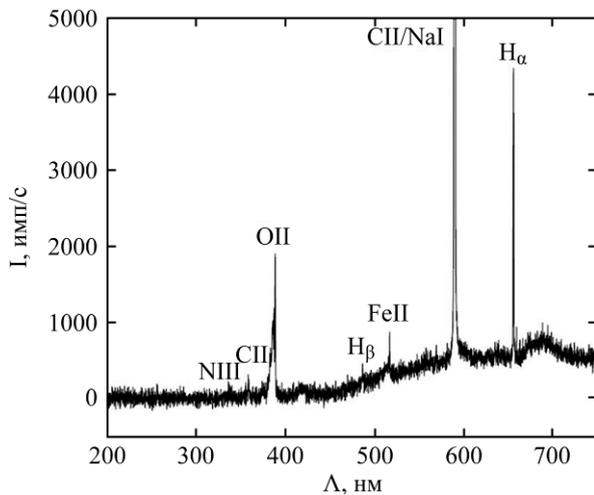


Рис. 3. Анодный эмиссионный спектр свечения в электролите, содержащем глицерин, карбамид и силикат натрия при 450 В. I – нейтральный атом; II – однократно ионизированный атом; III – двукратно ионизированный атом [28].

допустимых значений напряжений ограничивается недопущением дуговых разрядов. Металлический катод способен обеспечить интенсивную эмиссию электронов, что существенно отличает катодную обработку от анодного процесса. Поэтому спектр катодного свечения в растворах гидроксида натрия, хлорида натрия или серной кислоты при 250 В содержит линии возбужденных атомов щелочей и водорода, на стадии тлеющего разряда – линии материала катода (платина, вольфрам, графит), а также ионов кислорода и водорода [29]. Катодная цементация высокоуглеродистой стали Т8 в 80% растворе глицерина с добавкой хлорида калия при 380 В показала, что в видимой области спектра выявляются линии атомов водорода и однократно ионизированных углерода, железа и кислорода [30]. Ниже 350 В сильных сигналов в спектре не наблюдается. Электронная температура, оцениваемая по линиям железа, составляет 5000 К [31]. Повышение напряжения способствует увеличению степени ионизации некоторых атомов, а также росту температуры электронов. Катодной ЭПЦ той же стали в том же электролите при 400 В соответствует температура электродов 11000 К [32]. Эмиссионный спектр свечения содержит линии H_{α} , C_2 , CH , а также железа, углерода и кислорода с различной степенью ионизации ($Fe II$, $C II$, $O II$, $O III$ и $O IV$) (рис. 4). В этом случае концентрация электронов составляет $8,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [33], что сопоставимо с величиной, наблюдаемой при анодной ЭПЦ.

Аналогичные результаты получены при катодной ЭПЦ алюминия также в растворе глицерина и хлорида калия при 340 В, где концентрация электронов и их температура составляют $1,0 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и 7000 К, соответственно [34]. Другим примером может служить эмисси-

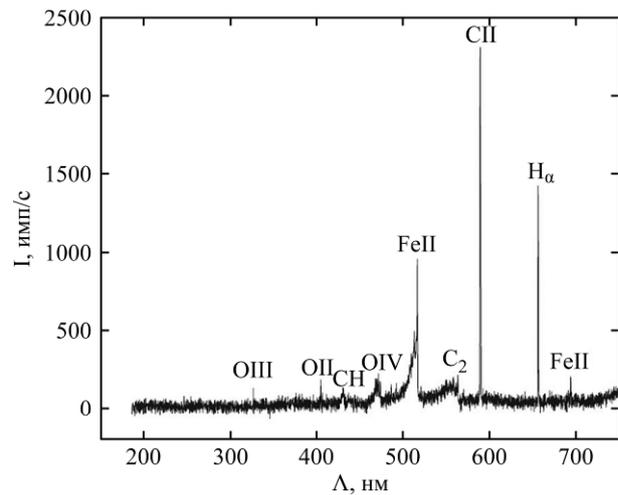


Рис. 4. Катодный эмиссионный спектр свечения в электролите, содержащем глицерин и хлорид калия при 400 В. I – нейтральный атом; II – однократно ионизированный атом; III – двукратно ионизированный атом [32].

онный спектр свечения в растворах этанола или соляной кислоты при 700 или 1000 В, где были обнаружены линии титана, ионов хлора, водорода, воды, молекулярного кислорода, положительного иона кислорода и атомарного кислорода [35].

3. СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ

Во всех процессах цементации, как и в других видах химико-термической обработки наблюдаются последовательные стадии взаимодействия насыщающей среды с поверхностью металла [36]:

- подвод насыщающего вещества к поверхности металла;
- образование переходных комплексов при взаимодействии с поверхностью;
- хемосорбция комплексов;
- химические реакции в хемосорбированном слое;
- хемосорбция образовавшихся продуктов реакции с последующей диффузией;
- отвод продуктов из зоны реакции;
- отвод продуктов реакции из зоны взаимодействия.

В условиях ЭПЦ первые стадии обработки реализуются путем испарения углеродсодержащих соединений из электролита в ПГО, термического разложения и электрохимических реакций на поверхности детали. Базовым процессом является испарение летучих компонентов электролита, в том числе, продуктов их деструкции в перегретой области раствора вблизи ПГО. Например, среди углеродсодержащих компонентов, показавших хорошие результаты при ЭПЦ, известен не только ацетон

с низкой температурой кипения (56°C), но и глицерин или этиленгликоль, которые характеризуются более высокими температурами – 290 и 197°C соответственно [37]. Последние компоненты испытывают термическое разложение в электролите с образованием летучих продуктов. Во всех условиях цементации ПГО обогащается низкокипящими компонентами, но конечный результат достигается, если необходимые реакции успеют произойти.

Приведем эксперименты, иллюстрирующие возможности насыщения сталей углеродом и азотом из парогазовой фазы. Малоуглеродистая проволока в водных растворах нагревалась до 1000°C пропусканием тока в течение 10–100 с [38]. В растворе ацетона даже при его содержании 5–7% наблюдается цементация, но при наличии триэаноламина – окисление стали, поскольку в этом случае низкокипящим компонентом будет вода. Ситуация меняется при использовании пористых тел, где кипение осуществляется в капиллярах. Первыми испаряются низкокипящие компоненты, что позволяет высококипящим компонентам приблизиться к обрабатываемой поверхности, так как перемещение паров в капиллярах затруднено. Поэтому при подаче раствора ацетона через асбестовый фильтр даже при его концентрации 80–90% наступает окисление. Наоборот, такая же подача 10–20% раствора триэаноламина обеспечивает насыщение азотом и углеродом. Аналогичная ситуация наблюдается при распылении раствора вблизи поверхности нагретого металла, когда мелкие капли испаряются на подходе к нему, теряя низкокипящие компоненты. Поэтому распыление водно-ацетонового раствора не приводит к цементации, зато легко достигается нитроцементация при опрыскивании раствором гексацианоферрата(II) калия. Аналогом капилляров могут быть узкие каналы электрических разрядов в ПГО, что актуально для катодной ЭПЦ.

Те же результаты получены при моделировании ЭПЦ пленочным кипением [39]. Концентрация ацетона 7% оказывается достаточной для цементации неэкранированного образца. Но для экранированного образца требуется 20 и даже 30%, если образец размещен над поверхностью жидкости. Отметим, что цементация одинаковых образцов диаметром 7 мм и высотой 10 мм в растворах ацетона или этилового спирта приводит к одинаковым слоям, независимо от полярности образцов. В данном случае насыщение осуществлялось в электрически нейтральной среде без наложения электрического поля. Интересно, что те же результаты получены при цементации в

тлеющем разряде с пропан-бутановой смесью или бензолом [40]. При напряжении 350 В и температуре образца 1000°C получены слои 110 мкм как на катоде, так и на аноде. Сделан вывод об активации насыщающей среды нагретой поверхностью металла, что резко сокращает пути подвода активных частиц. Достаточно высокая концентрация насыщающего компонента достигается за несколько секунд, что на порядки выше, чем в псевдооживленном слое или в печах. Следовательно, почти сразу процесс химико-термической обработки переходит в диффузионную область. Этот вывод вполне применим к ЭПЦ, где короткие пути подвода углеродсодержащих компонентов обусловлены малой толщиной ПГО, составляющей десятки микрометров.

Преимущества ЭПЦ заключаются в следующем. Высокие скорости нагрева не только сокращают время достижения заданной температуры детали, но и ускоряют образование диффузионных слоев, благоприятно воздействуя на некоторые стадии процесса. Медленный нагрев создает условия для роста зерна, тогда как при скоростном нагреве возможно повышение температуры для ускорения диффузии. Парогазовая среда непрерывно обновляется испарением электролита и удалением паров и образовавшихся газов в атмосферу, что устраняет опасность появления застойных областей. Короткие пути доставки насыщающих компонентов обеспечивают быстрое достижение их равновесной концентрации на обрабатываемой поверхности, поэтому скорость роста цементованного слоя контролируется только диффузией. Дополнительными причинами ускоренной адсорбции насыщающих компонентов могут быть очистка поверхности электрическими разрядами или наличие хлора и кислорода в ПГО [20]. Имеются гипотезы о позитивном влиянии электрического поля в катодной ПГО на перенос положительных ионов углерода [41].

4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭПЦ

Требования к составам электролитов для ЭПЦ определяются несколькими условиями. Прежде всего, необходимо обеспечить нагревание деталей до температур, достаточных для эффективной диффузии углерода. Раствор должен обладать минимальной электропроводностью, обеспечивающей создание ПГО. Анодной ПГО требуется устойчивость, что достигается эмиссией анионов из достаточно концентрированного электролита. Минимальная удельная электропроводность электролита для анодной ЭПЦ составляет 0,05 См/см [20]. Кроме того,

Таблица 1. Компоненты электролитов для ЭПЦ

Компоненты, обеспечивающие электропроводность раствора	Доноры углерода	Добавки
Катодная цементация		
Азотная кислота Соляная кислота Ацетат калия Гидроксид калия Карбонат калия Карбонат натрия Хлорид натрия Хлорид аммония	Ацетон Глицерин Графит Метанол Поливиниловый спирт Этанол Этиленгликоль	
Анодная цементация		
Азотная кислота Соляная кислота Гидроксид калия Карбамид Карбонат натрия Нитрит натрия Нитрат аммония Фтороборат аммония Хлорид аммония	Ацетон Глицерин Изопропиловый спирт Карбамид Сахароза Этанол Этиленгликоль	Смесь эфиров метилового и стеаринового спиртов с полиэтиленгликолем, содержащая 100 молей окиси этилена в концентрации 0,1–0,5% Оксанол ЦС-100 Синтанол ЦСЭ-20 Стеарокс-920 Изоамиловый спирт Эмульгатор Т-2

Таблица 2. Примеры катодного насыщения углеродом

Состав электролита	U, В	T, °С	Материал	δ, мм	t, мин	HV	R _a , мкм	Источ-ник
Армко-железо и конструкционные углеродистые стали								
10% хлорида аммония и 10% глицерина	210	850	Армко-железо	0,078	60	850		[43]
10% хлорида аммония и 20% глицерина	180	750	Армко-железо	0,030	30	935	0,118	[44]
	240	950		0,160	30	900	0,819 (0,179)	
25% ацетата калия в глицерине		950	Сталь 0,15% С	0,5	10	940		[45]
25% ацетата калия в глицерине	300 100–350 кГц		Сталь 0,15% С	0,3	10			[46]
24% ацетата калия в изоамиловом спирте	185		Сталь 0,15% С	0,3	10			[47]
Карбонат натрия и 50% карбамида	240		SAE 1015	0,6	10	1200 НК		[48]
Инструментальные стали								
50% глицерина и 2% гидроксида натрия	150 (10 кГц)	944	AISI H13 (0,38%С)	0,13	25	864		[49]
80 об.% глицерина	380 (150 Гц, 20%)	800	T8 (0,8%С)	0,3	1	574	0,3 (0,1)	[30]
80 об.% глицерина	380	700	T8 (0,8%С)	0,07	3	620	0,34	[50]
80% глицерина и хлорид калия	400 (150 Гц)		T8 (0,8%С)	0,75	8	650		[33]
Конструкционные легированные стали								
10% карбоната натрия и 10% глицерина		850	30ХГСА	0,04	6	750 (0,1)		[51]
15% карбоната натрия и 10% глицерина	320	860	18ХН3МА-Ш		1,5	500		[52]
10% карбоната натрия	200 (циклы)		18ХН3МА-Ш	1,7	2	720		[53]
10% карбоната натрия и 10% глицерина		850	34ХН1М	1,7	5	876		[54]
Нержавеющие стали								
10% глицерина и 15% карбоната натрия		950	12Х18Н10Т	0,051	7	485	0,36 (0,13)	[55]

Глицерин и хлорид натрия	250~600 (1500 Гц)		1Cr18Ni9Ti	0,2	3~5	513		[56]
80% глицерина и хлорид калия	350		Сталь 304	0,085	3	762		[57]
Немагнитный сплав								
10% карбоната натрия и 10% глицерина	320	1000	40CrNiAl	0,02	5	500		[58]
Титановые сплавы								
Глицерин, карбонат натрия и нано-порошок WC	Импульсное биполярное напряжение (10 кГц)		BT1-0		120	2580	1,6–4,9 (0,4)	[59]
Алюминиевые сплавы								
80% глицерина и хлорид калия	340 (150 Гц, 45%)		Алюминий		5	87		[34]
Раствор глицерина	400 (10 кГц)	400	Сплав 6082	0,002	3		0,5	[60]

Обозначения: U – напряжение; T – температура образца; δ – толщина слоя; t – время обработки; R_a – шероховатость (в скобках – исходная).

анодная ПГО теряет устойчивость при высокой смачиваемости детали электролитом, поэтому для ЭПЦ сталей краевой угол при контакте раствора с обрабатываемой поверхностью должен быть не менее 50° . В катодной ПГО не исключаются контакты электролита с деталью, поскольку требуемые высокие температуры могут достигаться на отдельных участках обрабатываемой поверхности действием электрических разрядов. Удельная электропроводность электролита для катодной ЭПЦ ограничивается не только снизу, необходимостью создания ПГО, но и сверху во избежание перехода тлеющего разряда в дуговой разряд. В силу указанных причин электролиты для ЭПЦ, как правило, содержат компонент, обеспечивающий требуемую электропроводность раствора.

Вторым компонентом, представляющим собой донор углерода, обычно являются органические соединения. Есть мнение, что наиболее предпочтительными являются вещества, содержащие углерод в виде коротких, легко расщепляющихся цепочек [42]. На сегодняшний день опробованы и запатентованы десятки различных соединений для водных и безводных растворов (табл. 1). Там же приводятся различные добавки для снижения энергоемкости ЭПЦ [20].

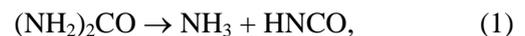
В табл. 2 приводятся примеры катодной ЭПЦ, которая сопровождается бомбардировкой обрабатываемой поверхности ионами, образующимися в разряде, и относительно небольшим окислением детали в ПГО.

В табл. 3 приводятся примеры анодной ЭПЦ.

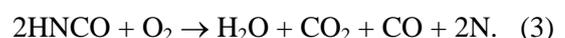
Анодная ЭПЦ сопровождается анодным растворением и существенным окислением обрабатываемой детали. Эти процессы действуют параллельно с диффузионным насыщением углеродом [78] (рис. 5). Взаимодействие ионов хлора со стальной деталью приводит к

переносу ионов железа в ПГО (анодное растворение) независимо от окисления стали парами воды и кислородом, выделяющимся при соответствующей электрохимической реакции (окисление). На других участках обрабатываемой поверхности параллельно адсорбируются соединения углерода, после разложения которых углерод диффундирует в металл.

Насыщающая способность различных электролитов определяется реакциями разложения углеродсодержащих компонентов и адсорбцией продуктов этого разложения на обрабатываемой поверхности. В одной из ранних публикаций предполагалось, что разложению углеродсодержащего компонента (ацетата калия в глицерине) способствуют электрические разряды при катодном процессе [79]. В другой гипотезе насыщение стали углеродом в растворе карбамида объяснялось выделением диоксида углерода согласно реакции, характерной для обычного электролиза [80]. В дальнейшем оказалось, что карбамид разлагается уже в электролите вблизи ПГО, где температура раствора превышает 50°C [81]. Продуктом разложения является изоциановая кислота, ионы которой обнаружены в электролите с помощью химического анализа:



Окисление изоциановой кислоты приводит к образованию монооксида углерода, более активного, чем его диоксид, и атомарного азота, что позволяет проводить нитроцементацию при определенных температурах:



Источником углерода является его монооксид после адсорбции на поверхности детали и разложения:

Таблица 3. Примеры анодного насыщения углеродом. Гидродинамические условия – продольное обтекание образца электролитом [61]

Состав электролита	U , В	T , °С	Материал	δ , мм	t , мин	HV	R_a , мкм	Источник
Армко-железо и конструкционные углеродистые стали								
15% хлорида аммония и 10% ацетона		860	Армко-железо	0,22	26			[62]
10% хлорида аммония и 10% ацетона		900	Сталь 10	0,1	5	850		[63]
10% хлорида аммония и 5% глицерина	180	900	Сталь 10	0,17	5	700	0,08 (0,42)	[64]
10% хлорида аммония, 10% глицерина и 1,0% изоамилового спирта	245	950	Сталь 10	0,065	5	550		[65]
10% хлорида аммония и 10% глицерина	275	900	Сталь 10	0,1	5	700		[66]
5% хлорида аммония и 5% глицерина	250	900	Сталь 20		5	630	0,22 (0,62)	[66]
10% хлорида аммония и 10% ацетона		950	Сталь 20	0,14	7	750		[67]
10% хлорида аммония и 4% этиленгликоля	210	950	Сталь 20	0,1	10			[68]
15% хлорида аммония и 10% ацетона	220		Сталь 20	0,2	7	900		[69]
10% хлорида аммония и 10% сахарозы	255	1000	Сталь 20	0,11*	7			[70]
10% хлорида аммония и 10% этиленгликоля	250	900	Сталь 20	0,04*	7			[70]
12% глицерина с хлоридом аммония	240		Сталь 3	0,16	5	700		[71]
1,5% соляной кислоты, 10% ацетона и 0,2% ПАВ	235		Сталь 38	0,1	4			[72]
Раствор глицерина	220		Сталь 106	0,01	3			[73]
Железографит								
10% хлорида аммония и 12% глицерина	235	950	ЖГр1Д2	0,4	20			[74]
Нержавеющие стали								
Раствор глицерина	220		Сталь 304	0,05	3			[73]
Раствор глицерина	220		403	0,4	3			[73]
Титановые сплавы								
10% хлорида аммония и 10% глицерина	193	850	BT1-0	0,275	5	330		[75]
10% хлорида аммония и 10% ацетона	200	850	BT1-0	0,25	5	340		[75]
10% хлорида аммония и 10% сахарозы	165	850	BT1-0	0,2	5	250		[75]
10% хлорида аммония и 10% этиленгликоля	170	850	BT1-0	0,12	5	249		[75]
10% хлорида аммония и 10% глицерина		900	BT6	0,21	5	450		[76]
10% хлорида аммония и 10% ацетона		900	BT6	0,21	5	420		[76]
10% хлорида аммония и 10% сахарозы		900	BT6	0,17	5	395		[76]
10% хлорида аммония и 10% этиленгликоля		900	BT6	0,15	5	330		[76]
10% хлорида аммония и 10% ацетона		900	BT22	0,32	5	520	0,76 (1,0)	[77]
10% хлорида аммония и 10% глицерина		900	BT22	0,33	5	540	0,73 (1,0)	[77]
10% хлорида аммония и 10% сахарозы		900	BT22	0,32	5	440	0,56 (1,0)	[77]
10% хлорида аммония и 10% этиленгликоля		900	BT22	0,28	5	440	0,62 (1,0)	[77]

*толщина мартенситного слоя

Обозначения: U – напряжение; T – температура образца; δ – толщина слоя повышенной твердости; t – время обработки; R_a – шероховатость (в скобках – исходная). Гидродинамические условия – продольное обтекание образца электролитом.

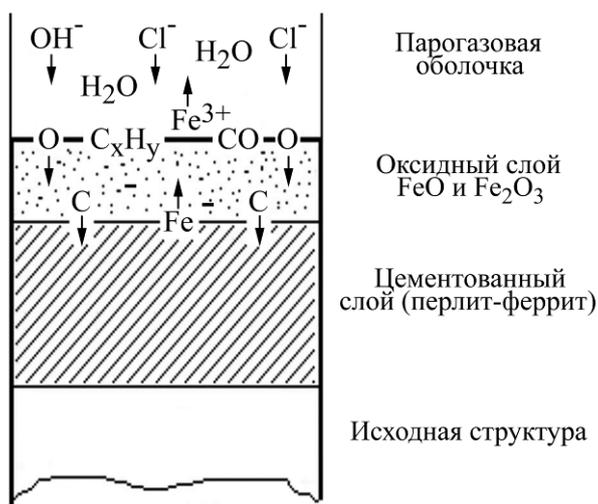


Рис. 5. Модель формирования поверхностного слоя при анодной цементации [78].

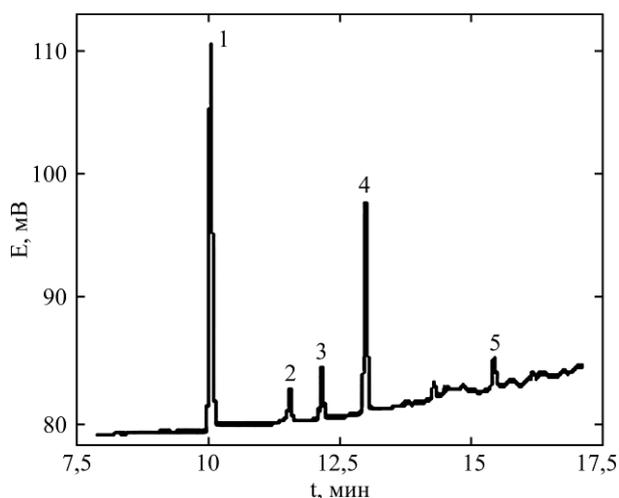


Рис. 6. Хроматограмма ПГО при анодной ЭПЦ стали: 1 – формальдегид; 2 – ацетальдегид; 3 – ацетон; 4 – метанол; 5 – этанол. Электролит 10% глицерина и 10% хлорида аммония, 1000°C [64].



Наиболее распространенным углеродсодержащим компонентом при проведении ЭПЦ является глицерин. С помощью эмиссионного спектрального анализа в катодной ПГО обнаружены CH , C , OH , считающиеся продуктами распада глицерина, вместе с CH_3 , CH_2 , CHO , CH_2OH , которые не могут быть выявлены по причине их короткого времени жизни [82]. Приоритетными для адсорбции на поверхности образца-катада считаются углеводороды. Предложенные реакции разложения глицерина под действием электрических разрядов в ПГО завершаются образованием метанольного радикала, формальдегида и монооксида углерода в результате столкновений электронов высоких энергий с молекулами глицерина [30]:

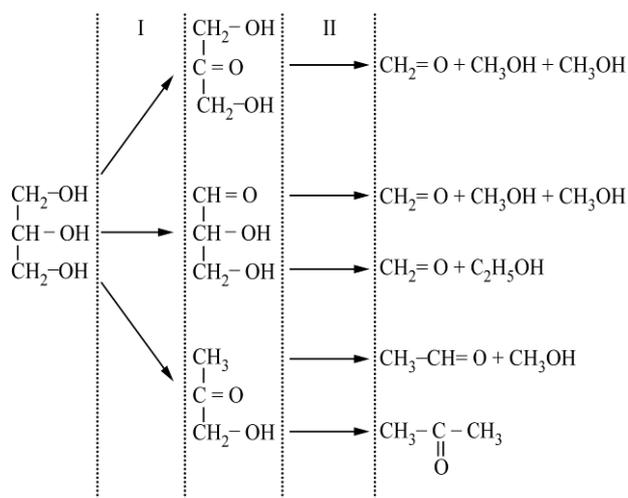
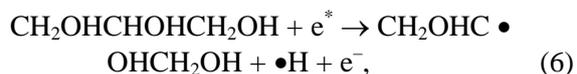
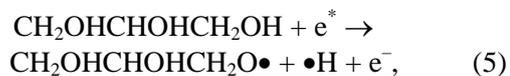
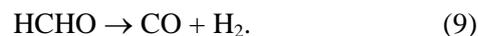
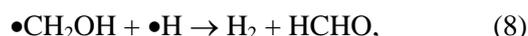
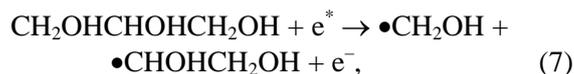


Рис. 7. Схема окисления (I) и термодеструкции (II) глицерина при анодной ЭПЦ [64].

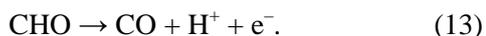
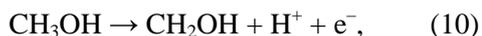


Символ \cdot означает место разрыва ковалентных связей, а e^* – электрон плазмы в возбужденном состоянии. Предполагается, что разложение глицерина приводит к образованию фрагментов углеводородов CH_2 и CH , которые разлагаются на активные атомы и положительно заряженные ионы углерода [32].

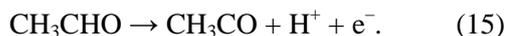
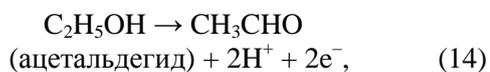
Хроматографический анализ ПГО при анодной цементации в растворе глицерина и хлорида аммония обнаружил формальдегид, ацетальдегид, ацетон, метанол и этанол (рис. 6) [64]. Глицерин окисляется до глицеральдегида, дигидроксиацетона и, возможно, карбоновой кислоты в области электролита с высокой температурой вблизи ПГО (рис. 7). Эти молекулы вместе с молекулами глицерина испаряются в ПГО, где глицерин разлагается до

ацетола в кислой среде. Далее, глицеральдегид, дигидроксиацетон и ацетол термически разлагаются до обнаруженных в ПГО формальдегида и метанола, а также в меньшей степени до этанола, ацетальдегида и ацетона. Полностью распадающиеся глицерин, глицеральдегид, дигидроксиацетон и ацетол в ПГО не выявлены в связи с коротким временем их существования.

Спирты, альдегиды и ацетон адсорбируются на поверхности образца и подвергаются электроокислению:



Электроокисление этанола реализуется через образование ацетальдегида:



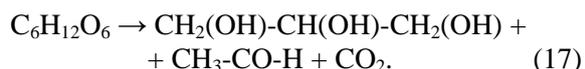
Активные частицы, образовавшиеся на аноде, подвергаются термодеструкции с образованием атомарного углерода, диффундирующего в обрабатываемую деталь.

Возможный механизм разложения других углеродсодержащих компонентов предложен по результатам хроматографического анализа ПГО при анодной цементации технического титана [75]. В составе ПГО при обработке в ацетоновом электролите обнаружен сам ацетон, который испаряется из раствора, имея низкую температуру кипения (56°C), и подвергается термическому разложению до СО и радикала $\text{CH}_3\bullet$:



Монооксид углерода и радикал $\text{CH}_3\bullet$ адсорбируются на образце как источники углерода.

При цементации в сахарозном электролите ПГО содержит ацетальдегид, метанол и изопропанол. Наличие ацетальдегида и метанола связано с гидролизом сахарозы до глюкозы и фруктозы, которые впоследствии окисляются до глицерина, ацетальдегида и углекислого газа:

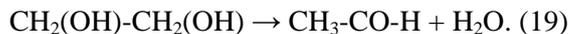


Глицерин впоследствии будет подвергаться окислению, аналогично процессам, протекающим в глицериновом электролите с образованием ацетальдегида и метанола. Метилацетат в данном случае был обнаружен в следовых количествах. 2-Пропанол является продуктом окисления непосредственно моносахаридов и будет разлагаться до радикалов:



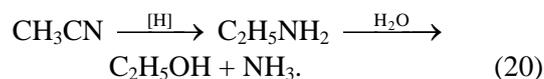
Кроме него в следовых количествах на хроматограмме проявляются и другие, типичные для моносахаридов, продукты брожения.

Этиленгликолевый электролит характеризуется наличием в ПГО метилацетата и ацетальдегида. Образование ацетальдегида может быть связано с окислением этиленгликоля в растворе:

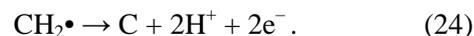


который впоследствии будет испаряться в ПГО и разлагаться с образованием монооксида углерода и радикала $\text{CH}_3\bullet$. Возможной причиной появления небольшого количества метилацетата является доокисление ацетальдегида до уксусной кислоты с последующей этерификацией, как и в случае с глицерином.

В заключение рассмотрим электролиты, содержащие ацетонитрил, который также может служить источником углерода. В процессе обработки ацетонитрил испаряется в ПГО, где подвергается адсорбции и термодеструкции до появления атомарных азота и углерода на поверхности детали [83]. Обнаруженный в ПГО этанол может быть получен по следующей схеме:



Выделяющийся аммиак адсорбируется на аноде, диссоциирует до атомарного азота, что создает условия для проведения нитроцементации. Этанол может подвергаться как термодеструкции на аноде до атомарного углерода, так и многоступенчатому окислению:



Источниками диффундирующего углерода в данном случае будут монооксид углерода и, собственно, сам атомарный углерод.

Описанные составы электролитов отличаются насыщающей способностью, долговечностью, стоимостью и другими характеристиками, которые будут рассмотрены ниже. Здесь же отметим, что более высокая насыщающая способность электролита с ацетоном обусловлена значительной концентрацией его молекул в ПГО за счет низкой температуры кипения. Этот фактор также определяет меньшую окислительную способность ацетонового электролита. Концентрации

ацетальдегида и метилацетата в оболочках, образующихся в растворах с глицерином или этиленгликолем, примерно одинаковы. Однако наличие метанола в ПГО значительно улучшает насыщающую способность глицеринового электролита по сравнению с этиленгликолевым электролитом. То же самое можно сказать и про электролит с сахарозой, в ПГО которого концентрация ацетальдегида будет немного меньше, чем у этиленгликолевого электролита, но кроме него в ПГО присутствуют метанол и изопропанол, что объясняет большую концентрацию источников углерода в ПГО и насыщающую способность сахарозного электролита по сравнению с этиленгликолевым раствором. В то же время, несмотря на наличие в ПГО изопропанола, его концентрация не компенсирует меньшие концентрации ацетальдегида и метанола по сравнению с ПГО глицеринового электролита, что объясняет меньшую насыщающую способность электролита с сахарозой по сравнению с глицериновым составом.

Помимо описанных составов запатентованы десятки других углеродсодержащих компонентов и различных органических растворителей [41, 84, 85], но информация об условиях и результатах их применения нами не обнаружена.

5. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ЦЕМЕНТОВАННЫХ СЛОЕВ

5.1. Сплавы на основе железа

Структура цементованного слоя при ЭПЦ в целом соответствует его строению, характерному для стандартных методов насыщения углеродом. Как правило, ЭПЦ завершается охлаждением детали в электролите (закалкой), выполняемой отключением напряжения. В этом случае цементованный слой содержит карбиды железа, мартенсит и остаточный аустенит, а также перлит и феррит в области неполной закалки. Определенную роль играет полярность обрабатываемой детали, поэтому сначала рассмотрим катодные процессы.

Катодная ЭПЦ армко-железа в растворе хлорида аммония с глицерином приводит к образованию карбида железа Fe_3C , мартенсита и остаточного аустенита [43]. Примерно те же фазы обнаружены при катодной цементации нержавеющей стали в водном растворе глицерина и карбоната натрия, [86]. При катодной ЭПЦ инструментальной штамповой стали Н13 в глицериновом электролите выявлены карбиды Fe_3C , FeC и $Fe_{1,88}C_{0,12}$ [49], а также карбид Fe_5C_2 при цементации стали 30CrMnSiA в том же растворе [87]. Элементный анализ слоя позволил

оценить углеродный потенциал глицеринового электролита величиной 0,86% после ЭПЦ стали 18ХНЗМА-Ш [88].

Тем не менее, специфика условий ЭПЦ приводит к некоторым особенностям получаемой структуры. В обзоре [89] отмечается, что отключение напряжения может сопровождаться эффектом Лейденфроста, когда скорость охлаждения не превышает $20^\circ C/c$, что недостаточно для мартенситного превращения. Такой результат наблюдается при ЭПЦ инструментальной стали Т8 в 80% растворе глицерина [59], где не выявлен мартенсит, а максимальная микротвердость слоя, составляющая 620 НВ, приписывается цементиту. Возможно, что замедленная скорость охлаждения связана с высокой концентрацией глицерина и отсутствием перемешивания вязкого раствора. Наружная часть на стали Т8 после катодной ЭПЦ при 400 В содержит мелкие частицы углерода диаметром около 0,1 мкм, которые возникают в результате одновременных процессов плазменного распыления, окисления и диффузионного насыщения углеродом.

Другой особенностью ЭПЦ в водных растворах является образование оксидов железа. После катодной цементации стали Т8 в глицериновом электролите обнаружены фазы FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3C в оксидном слое, толщина которого достигает 65 мкм после 8 мин обработки [33]. Есть мнение, что из-за окисления FeO образуется смесь $FeO(OH)$ и Fe_3O_4 , по данным рамановской спектроскопии [30]. Аналогичные результаты получены при ЭПЦ нержавеющей сталей. После цементации стали 12Х18Н10Т в глицериновом электролите выявлены оксиды железа FeO [90] и Fe_3O_4 в ацетоновом растворе [55]. Концентрация кислорода в стали 18ХНЗМА-Ш после ее ЭПЦ в глицериновом растворе достигает 3,14% [88]. Повышение напряжения способствует увеличению толщины цементованного слоя на нержавеющей стали 304 (рис. 8) [91].

Скоростная ЭПЦ в глицериновом электролите при 180 В приводит к измельчению зерен аустенита нержавеющей стали 12Х18Н10Т и образованию мелкозернистого мартенсита после закалки [92]. Увеличение приложенного напряжения повышает степень измельчения зерен вплоть до образования наноразмерных кристаллов параллельно с ростом шероховатости поверхности [93]. Оптимальным напряжением считают 600 В.

Анодная ЭПЦ малоуглеродистых сталей приводит к образованию примерно тех же фаз, что и катодная цементация. После ЭПЦ малоуглеродистой стали при $900^\circ C$ в электролите, содержащем 10% глицерина и 10% хлорида аммония, с последующей закалкой наиболее

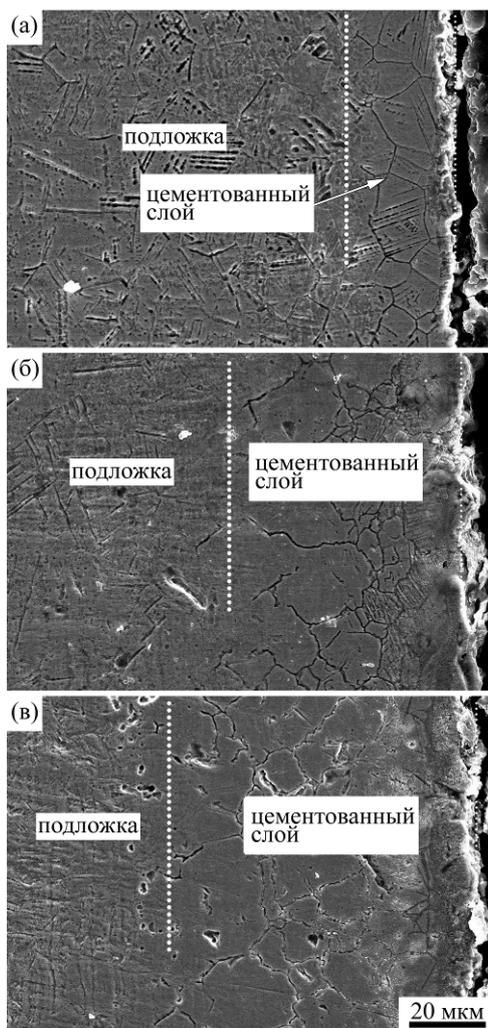


Рис. 8. Микроструктура стали 304 после катодной ЭПЦ в 80% водном растворе глицерина при различном напряжении: (а) 280 В; (б) 300 В; (в) 350 В [91].

интенсивные пики на рентгеновской дифрактограмме относятся к мартенситу и остаточному аустениту [64]. Цементация технического железа в том же электролите показала, что остаточный аустенит выявляется при 700°C и выше [94]. Кроме того, в поверхностном слое обнаружен цементит, метастабильные карбидные фазы Fe_5C_2 , FeC и Fe_2C . Содержание углерода, определяемое по изменению параметров решетки, составляет 0,8–0,9% в аустените, но имеет тенденцию к росту в мартенсите от 0,38 (700°C) до 1,1% при 900°C. Съемка по схеме наклонного пучка позволяет выявить измельчение зерен мартенсита вплоть до 37 нм по мере повышения температуры цементации до 900°C в тонком слое 2,5 мкм, но при 950°C зерна растут до 56 нм. Наряду с этим в области температур 700–900°C увеличиваются микродеформации от $2,84 \times 10^{-3}$ до $12,6 \times 10^{-3}$, что объясняется появлением сжимающих напряжений. Сжатие кристаллических решеток феррита и аустенита также наблюдается после цементации стали 12X18H10T в тех же условиях, что выявляется

благодаря смещению линий (110) α -Fe и (111) γ -Fe.

Дополнительные фазы Fe_3O_4 , $(Cr,Fe)_7C_3$, $Fe_{15}Cr_4Ni_2$, CrN, CrFe обнаружены при цементации аустенитной стали 304 в хлоридно-глицериновом электролите [95] и нержавеющей мартенситной стали 403 – Fe_3O_4 , CrFe, FeO, CrC [73].

Анодная ЭПЦ отличается от катодной более интенсивным окислением сталей и параллельным действием анодного растворения. На поверхности образцов после ЭПЦ образуется пористый оксидный слой, через который проникают атомы углерода, кислорода и растворимые ионы железа (рис. 9) [64]. Микроанализ слоя показал, что концентрация углерода в порах превышает 11 масс.%, а также содержит 0,11 масс.% хлора, что подтверждает анионный механизм переноса заряда через ПГО. На рис. 10 показана структура модифицированного слоя после охлаждения на воздухе, содержащая перлитный слой, под которым наблюдаются нетравящиеся зерна феррита [96].

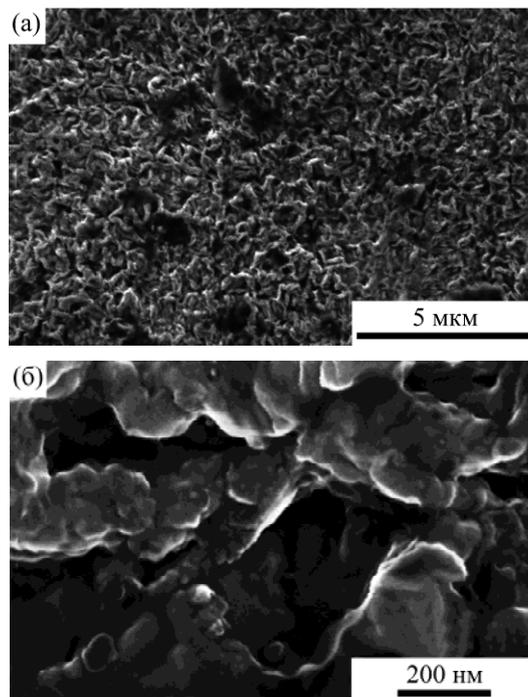


Рис. 9. Морфология оксидного слоя, образованного на стали 10 после анодной ЭПЦ при 900°C (5 мин) в растворе, содержащем 10% глицерина и 10% хлорида аммония, с охлаждением на воздухе [64].

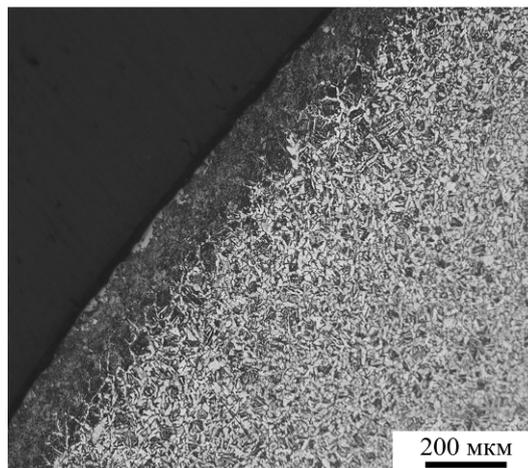


Рис. 10. Микроструктура цементованного слоя после анодной ЭПЦ в ацетоновом электролите с охлаждением на воздухе. Сталь 10, 900°C, 10 мин [96].

Повышение твердости малоуглеродистой стали после ЭПЦ достигается закалкой в том же электролите с образованием мартенситного слоя, толщина которого определяется глубиной проникновения углерода. Оксидный слой, образующийся при анодной ЭПЦ, тормозит диффузию углерода и, следовательно, контролирует толщину мартенситного слоя после закалки. В то же время, оксидный слой также подвержен анодному растворению, которое уменьшает его толщину, чем способствует росту толщины мартенситного слоя. Именно по этой причине толщина мартенситного слоя существенно повышается при увеличении концентрации хлорида аммония в растворе, ответственного за анодное растворение (рис. 11) [70].

Влияние концентраций углеродсодержащих компонентов объясняется конкуренцией двух процессов (рис. 12). Казалось бы, чем выше

содержание компонента в электролите, тем больше его в ПГО, но этот фактор преобладает лишь до концентраций 2% [70]. При более высоких концентрациях толщина мартенситного слоя уменьшается из-за ослабления анодного растворения, то есть из-за увеличения толщины слоя тормозящих оксидов железа. Этот факт косвенно подтверждается экспериментально обнаруженным снижением плотности тока по мере роста концентрации углеродсодержащих компонентов.

Отметим также структурные особенности анодной ЭПЦ железистых углеродистых сталей. Установлено [74], что толщина перлитной зоны на поверхности материала ЖГр1Д2 достигает 1 мм за 20 мин обработки в ацетоновом электролите с последующим охлаждением на воздухе при сохранении ферритной структуры в сердцевине. Этот факт выгодно отличает анодную ЭПЦ от

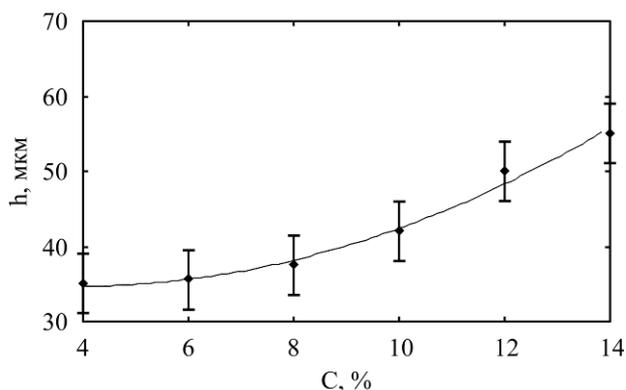


Рис. 11. Изменение толщины мартенситного слоя при увеличении концентрации хлорида аммония после цементации в электролите, содержащем 10% глицерина. 10 мин, 900°C [70].

традиционной газовой цементации, при которой имеет место диффузия углерода из графитовых пор.

5.2. Титановые сплавы

Катодная импульсная ЭПЦ технического титана в глицериновом электролите дает возможность получить наноразмерные кристаллы карбида титана вплоть до 33 нм [97]. Установлено, что наименьшие кристаллы с максимальной коррозионной стойкостью образуются при концентрации глицерина 1100 г/л, температуре электролита 30°C, напряжении 600 В, коэффициенте заполнения 40% и частотах импульсов от 350 до 450 Гц. При катодной ЭПЦ сплава Ti48Al2Cr2Nb в таких же условиях образуются наноразмерные карбиды Al₄C₃ и TiC в цементованном слое толщиной 10 мкм (рис. 13) [98]. Повышение частоты импульсов способствует уменьшению пористости слоя. Кроме того, в условиях катодной ЭПЦ возможно параллельное осаждение наночастиц карбида вольфрама (40 нм) из раствора глицерина с карбонатом натрия на подложку из технического титана [59]. Получено твердое (2580 HV) покрытие на цементованном слое титана при температуре электролита 45°C, когда достигается максимальная концентрация вольфрама 10,5%. Для этого используется биполярный импульсный ток с частотой 10 кГц и коэффициентом заполнения 40% при катодном амплитудном напряжении 700 В и анодном 200 В.

Анодная ЭПЦ технического титана характеризуется образованием оксидного слоя, содержащего TiO₂ (рутил), во всех изученных электролитах [99]. Относительно гомогенная структура оксидного слоя характерна для электролитов, содержащих ацетон и глицерин, помимо хлорида аммония (рис. 14) [75]. При анодной ЭПЦ титанового сплава VT20 в

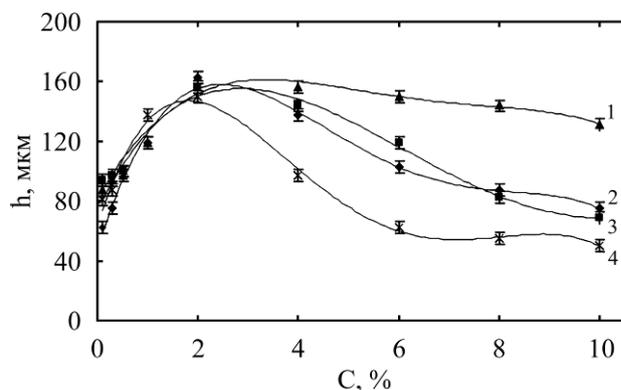


Рис. 12. Изменение толщины мартенситного слоя от концентрации углеродсодержащего компонента (1 – ацетон; 2 – глицерин; 3 – сахароза; 4 – этиленгликоль) после 10 мин цементации при температуре 900°C в электролите с концентрацией хлорида аммония 10% [70].

сахарозном электролите обнаружено увеличение межплоскостного расстояния кристаллической решетки по мере повышения температуры обработки от 700 до 900°C [100].

5.3. Алюминиевые сплавы

Катодная ЭПЦ технического алюминия в 80% растворе глицерина с добавкой хлорида калия позволяет получить белый цементованный слой толщиной 2 мкм, содержащий 38,85 ат.% углерода по данным EDS-анализа (рис. 15) [34]. Рентгеновский анализ выявляет карбид Al₄C₃. Напряжение обработки 340 В, частота импульсов 150 Гц, коэффициент заполнения 45%, продолжительность 5 мин.

Отметим также катодную ЭПЦ алюминиевого сплава 6082 в глицериновом электролите, в результате которой образуется тонкий слой карбида алюминия Al₄C₃ толщиной 2 мкм с размером частиц до 20–40 нм при 400°C [60].

6. КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ

Условия диффузии углерода и состояние насыщающей среды существенно зависят от полярности обрабатываемой детали. Катодная ЭПЦ протекает в более сложных условиях. Электрические разряды в ПГО создают нестационарные источники тепла, что затрудняет измерение температуры непосредственно в обрабатываемом материале, где осуществляется диффузия углерода. По этим причинам влияние продолжительности ЭПЦ на толщину слоя различно. Например, возрастающая зависимость толщины цементованного слоя при катодной ЭПЦ арможелеза в глицериновом электролите от времени не является параболической [44], следовательно, поверхностная концентрация углерода в процессе насыщения не может считаться постоянной. В других условиях аналогичная зависимость при катодной ЭПЦ малоуглеродистой

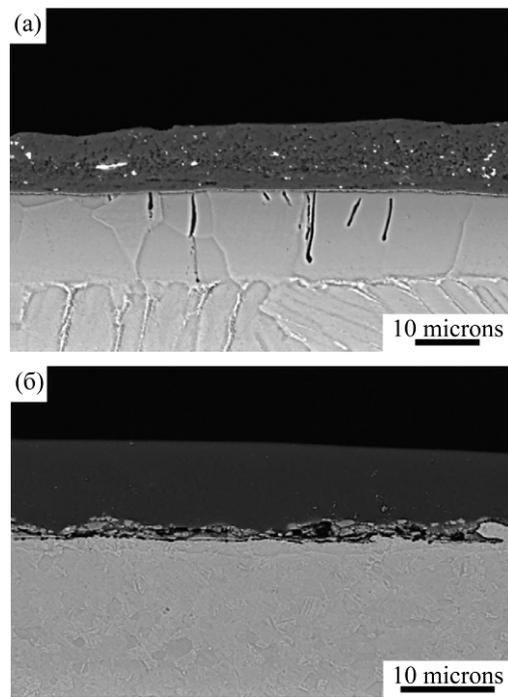


Рис. 13. Микроструктура поперечного сечения образца: (а) 1000 Гц, dc 60%, (б) 10 кГц, dc 20% [98].

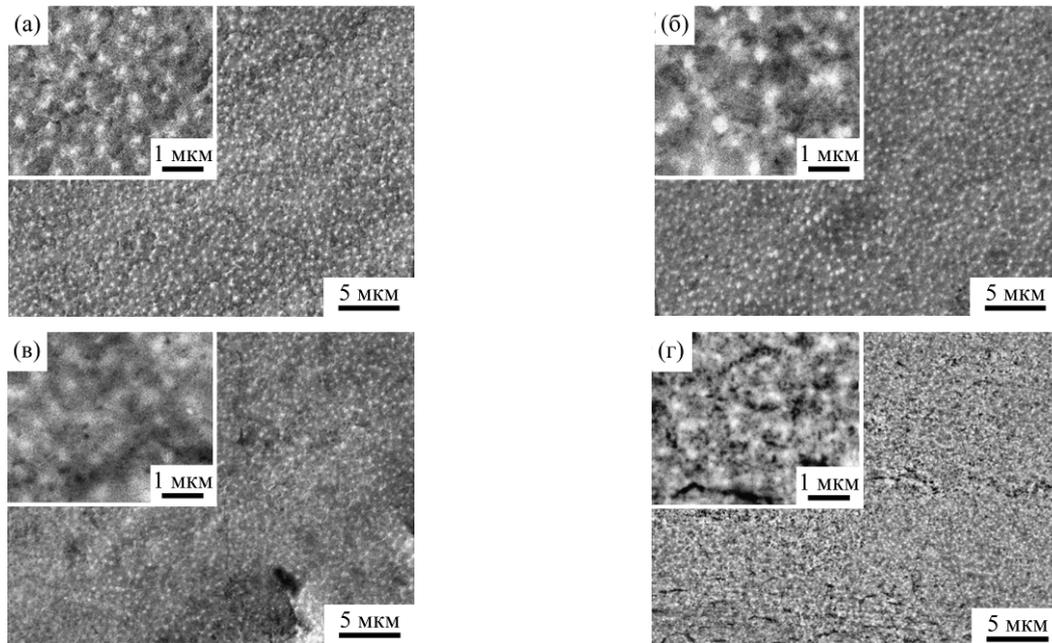


Рис. 14. Морфология поверхности титанового сплава ВТ1-0 после анодной цементации в электролите с ацетоном (а), глицерином (б), сахарозой (в) и этиленгликолем (г) [75].

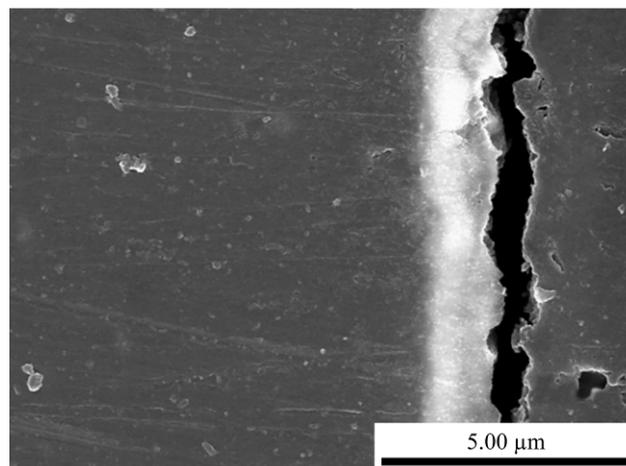


Рис. 15. Микроструктура цементованного слоя на техническом алюминии [34].

стали в 25% растворе ацетата калия в глицерине близка к параболической [45]. Этот факт подтверждает, что концентрацию углерода на поверхности детали можно считать постоянной в процессе ЭПЦ. Вероятно, это связано с дополнительной стабилизацией условий в электролизере благодаря применению двух источников тока – постоянного и высокочастотного. Наилучший результат получен после ЭПЦ (950°C, 10 мин) при частоте 350 Гц, когда указанный 25% раствор ацетата калия в глицерине обеспечивает концентрацию углерода 1,4% на поверхности малоуглеродистой (0,15% С) стали в слое, содержащем карбид железа, мартенсит и остаточный аустенит [79]. Также измерены углеродные потенциалы в насыщенном растворе хлорида натрия в этиленгликоле при катодной ЭПЦ электролитически осажденного железа (0,9% С) (1050°C, 3 мин) [101] или малоуглеродистой стали (900°C, 15 мин) в водном растворе, содержащем 10% карбоната натрия и 20% этилового спирта (0,7% С) [102]. Температурные условия и структуры слоев, полученных в рассмотренных примерах, позволяют говорить о диффузии углерода в аустените.

Более сложная картина представлена для катодной ЭПЦ высокоуглеродистой стали Т8 в 80% растворе глицерина с добавкой хлорида калия [31]. Насыщение углеродом при 380 В в течение 3 мин приводит к образованию структуры, содержащей два слоя. Наружный слой толщиной 30 мкм представляет собой обогащенный углеродом цементит, в котором концентрация углерода убывает от (9–15)% на поверхности до (6,5–7,0)% на глубине 30 мкм по данным энергодисперсионной спектроскопии. Во втором слое, называемом диффузионным, содержание углерода снижается и достигает начальных 0,8% на глубине 70 мкм.

Известные попытки определения коэффициента диффузии углерода при ЭПЦ относятся к разным системам, то есть описывают частные случаи. Стандартное решение уравнения диффузии для полубесконечного тела с постоянной концентрацией диффузанта на его поверхности применено к катодной ЭПЦ стали Т8 в растворе 80% глицерина [31]. Полученное значение коэффициента диффузии углерода, составляющее $2,72 \times 10^{-7}$ см²/с, представляет собой среднюю величину для двух разных структур – обогащенного углеродом цементита и смеси цементита с перлитом, которые резко отличаются от образующихся при известных процессах цементации.

Анодная ЭПЦ проходит в практически стационарных условиях без электрических разрядов в ПГО, что дает возможность измерять темпе-

ратуру детали или образца с приемлемой точностью. Как правило, повышение температуры ЭПЦ приводит к увеличению толщины цементованного слоя, в частности для анодной ЭПЦ стали 20 с последующей закалкой (рис. 16) [70]. Каждая зависимость построена до предельной температуры, которая достигается в электролитах различных составов. Временные зависимости толщины мартенситного слоя являются параболическими (рис. 17).

Углеродный потенциал электролитов при анодной ЭПЦ оценивался различными методами (табл. 4). Металлографический анализ получаемой структуры выявлял участки цементита в виде сетки, площадь которой не превышала 2%. В этом случае углеродный потенциал ПГО принимался равным 0,9%. Потенциал 0,8% соответствовал отсутствию цементитной сетки и зерен феррита. Появление зерен феррита, занимающих площадь до 10% от площади зерен перлита, позволяло оценить углеродный потенциал величиной 0,7% [103].

Оценки углеродного потенциала глицеринового электролита, полученные с помощью металлографического анализа и методом ядерного обратного рассеяния протонов, практически совпадают, что позволяет считать результат достоверным. Имеется существенное различие данных для углеродного потенциала ацетонового раствора, которое может быть связано с недостатками модели, применяемой для интерпретации результатов ядерного обратного рассеяния протонов. Обработка стали 20, содержащей больше углерода, чем сталь 08 кп, при температуре 1000°C сопровождается интенсивным окислением поверхности образца, поэтому дополнительное содержание кислорода могло быть приписано углероду.

Простейшим примером оценки коэффициента диффузии углерода является экспериментальное измерение его интегральной массы после анодной ЭПЦ тонкой проволоки из стали 10, которая обрабатывалась в растворе глицерина и хлорида аммония при напряжениях 180–240 В [106]. Теоретический расчет средней концентрации углерода в проволоке C_m , основанный на решении уравнения диффузии с постоянной концентрацией диффузанта на поверхности, позволил получить выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{\pi R^2}{16t} \left(\frac{C_m - C_0}{C_s - C_0} \right)^2, \quad (25)$$

где R – радиус проволоки; t – продолжительность ЭПЦ; $C_0 = 0,09\%$ – начальная концентрация углерода в стали, $C_s = 0,8\%$ – поверхностная

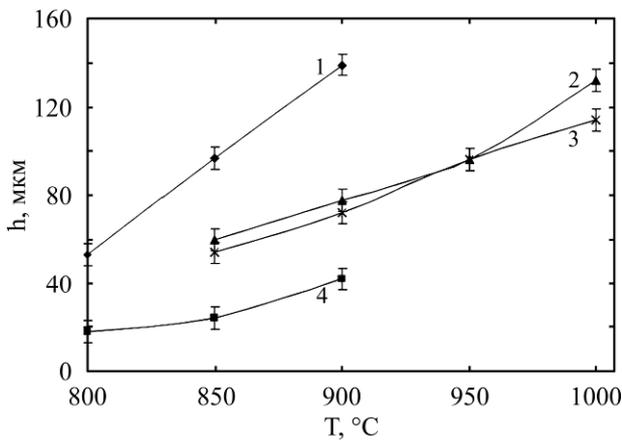


Рис. 16. Зависимость толщины мартенситного слоя на стали 20 от температуры анодной ЭПЦ после 7 мин насыщения в электролитах, содержащих 10% хлорида аммония и 10% одного из углеродсодержащих компонентов: ацетона (1); глицерина (2); сахарозы (3) или этиленгликоля (4) [70].

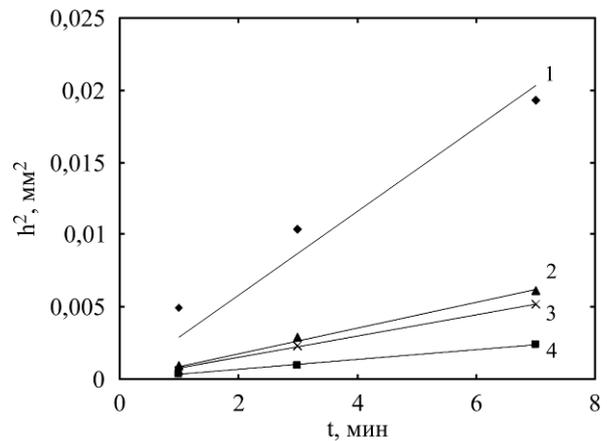


Рис. 17. Зависимость толщины мартенситного слоя от продолжительности обработки при 900 °С в ацетоновом (1); глицериновом (2); сахарозном (3) и этиленгликолевом (4) электролитах [70].

Таблица 4. Углеродные потенциалы насыщающих атмосфер при анодной ЭПЦ

Состав электролита	Материал	T , °С	t , мин	Метод оценки	Углеродный потенциал, %
10% хлорида аммония и 4% ацетона [104]	08 кп	950	5	М	0,9
	Сталь 20	1000	7	ЯОР	2,1
10% хлорида аммония и 10% ацетона [96]	Сталь 10	900	10	М	0,9
10% хлорида аммония и 8% глицерина [74]	08 кп, ЖГр0.5Д2	950	5	М	0,8
10% хлорида аммония и 6% сахарозы [74]	08 кп	950	5	М	0,7
10% хлорида аммония и 6% этанола [105]	Сталь 10	900	5	ЯОР	0,6
10% хлорида аммония и 10% изопропилового спирта [105]	Сталь 10	900	5	ЯОР	0,8
10% хлорида аммония и 10% пропанола-2 [68]	Сталь 10	900	7	ЯОР	0,8
10% хлорида аммония и 10% этиленгликоля [70]	Сталь 20	900	7	М	0,6

М – металлографический анализ; ЯОР – ядерное обратное рассеяние протонов; T – температура образца; t – время обработки.

концентрация углерода, характерная для глицеринового электролита [96]. Зависимость средней массовой концентрации углерода от времени ЭПЦ оказалась параболической, что позволило подсчитать коэффициенты диффузии углерода для различной продолжительности насыщения по формуле (25) и найти среднее значение $D = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Температура ЭПЦ не измерялась, но выявление участков крупноигльчатого мартенсита при напряжении ЭПЦ 240 В подтверждает определенную аустенитизацию поверхностного слоя.

Кроме того, оценка коэффициента диффузии углерода выполнена по результатам измерений средней объемной концентрации углерода в поверхностном слое толщиной 75 мкм с помощью эмиссионного спектрального анализа [64]. В этом случае решение уравнения диффузии для полубесконечного тела с

постоянной концентрацией углерода на поверхности модифицировалось добавлением толщины слоя, в котором определялась объемная концентрация углерода. При оценке использовались значения углеродного потенциала различных электролитов, определенных металлографически методом Розиваля [107]. Полученные данные приводятся в табл. 5.

Варьирование условий ЭПЦ не приводит к существенным изменениям поверхностной концентрации углерода, которую можно оценить величиной $(0,90 \pm 0,03)\%$, что примерно соответствует данным металлографического анализа. Наоборот, коэффициент диффузии углерода от условий ЭПЦ зависит существенно, что связано с изменением состава среды, в которой происходит диффузия. Уменьшение концентрации глицерина в электролите от 10 до 5%

Таблица 5. Условия и результаты оценки коэффициента диффузии углерода и углеродного потенциала глициринового электролита при анодной ЭПЦ [64]

C_{zn} , %	C_{xa} , %	T , °C	t , мин	δ_o , мкм	δ_d , мкм	C_v , %	D , 10^{-8} см ² /с	C_s , %
10	10	900	5	18	78	0,29	0,78±0,1	0,91
5	10	900	5	10	86	0,48	3,5±0,4	0,93
10	15	900	5	12	92	0,62	12,9±1,6	0,87
10	10	1000	5	36	108	0,56	7,8±0,8	0,86
10	10	900	10	24	120	0,69	6,8±1,7	0,95

Обозначения: C_{zn} – концентрация глицерина; C_{xa} – концентрация хлорида аммония; T – температура ЭПЦ; t – продолжительность ЭПЦ; δ_o – толщина оксидного слоя; δ_d – толщина диффузионного слоя; C_v – объемная концентрация углерода в слоя толщиной 75 мкм; D – коэффициент диффузии углерода; C_s – поверхностная концентрация углерода.

приводит к снижению толщины оксидного слоя почти в 2 раза, что сопровождается увеличением содержания углерода в заданном слое и росту эффективного коэффициента диффузии. Примерно такой же эффект оказывает повышение концентрации хлорида аммония до 15%, что интенсифицирует анодное растворение и уменьшает толщину оксидного слоя, тормозящего диффузию углерода. Увеличение температуры или продолжительности ЭПЦ приводит к росту как оксидного, так и диффузионного слоев, что связано не только с ускорением диффузии, но и с повышением поверхностной концентрации углерода.

Оценки коэффициента диффузии углерода при цементации в ацетоновом электролите подтвердили более высокий углеродный потенциал этого раствора [64]. В данном электролите толщина оксидного слоя минимальна (12 мкм при 900°C и 5 мин обработки), содержание углерода в заданном слое максимально (0,89%), а коэффициент диффузии углерода составляет $12,5 \times 10^{-8}$ см²/с.

Близкие результаты дает оценка коэффициента диффузии углерода по толщине мартенситного слоя, где минимальная концентрация углерода на его границе принимается равной 0,26% [108]. Коэффициент диффузии углерода в стали 10 при 900°C составляет $19,1 \times 10^{-8}$ см²/с в ацетоновом электролите и $4,6 \times 10^{-8}$ см²/с в этиленгликолевом.

Кратковременный анодный нагрев может быть использован для обезуглероживания технического железа с начальным содержанием углерода 0,01% [109, 110]. Послойный радиометрический анализ образцов, содержащих радиоактивный изотоп ¹⁴C, показал, что их нагревание в 5% водном растворе хлорида аммония при 650°C (160 В) в течение 7 мин обеспечивает снижение поверхностной концентрации углерода на 62%. Полная толщина слоя с пониженным содержанием углерода достигает 0,9 мм.

7. МИКРОТВЕРДОСТЬ И ШЕРОХОВАТОСТЬ

Повышение твердости сталей после ЭПЦ, как правило, связано с мартенситным превращением в диффузионном слое с достаточной концентрацией углерода. Поэтому убывающая зависимость микротвердости по мере удаления от поверхности определяется снижением концентрации углерода.

7.1. Влияние продолжительности ЭПЦ

В большинстве случаев толщина слоя повышенной твердости увеличивается при повышении продолжительности насыщения. Такой результат получен при катодной ЭПЦ технического железа в глицириновом электролите [44]. Увеличение времени ЭПЦ при 950°C от 5 до 30 мин приводит к росту толщины цементованного слоя от 85 до 160 мкм. Аналогичный результат получен при катодной ЭПЦ малоуглеродистой стали SAE 1015 в карбидном электролите [48], высокоуглеродистой стали в растворе, содержащем 80% глицерина [33], и нержавеющей стали 12X18H10T в глицириновом электролите [111].

Увеличение продолжительности анодной ЭПЦ стали Ст3 от 2 до 5 мин в электролите, содержащем 12% глицерина, способствует повышению максимальной микротвердости до 700 HV и толщины цементованного слоя до 160 мкм [71]. Примерно та же микротвердость наблюдается после ЭПЦ в течение 10 мин при увеличении толщины слоя. Похожие результаты получены при цементации стали 10 в глицириновом электролите [64].

Влияние времени обработки на повышение шероховатости стали 12X18H10T установлено для катодной ЭПЦ в глицириновом электролите [55]. Параметр R_a увеличивается от исходного значения 0,13 до 0,56 мкм после 3 мин обработки при 950°C и до 1,14 мкм после 10 мин. Регулярной зависимости от длительности обработки технического железа в глицириновом электролите не выявлено [44]. Наоборот, анодная

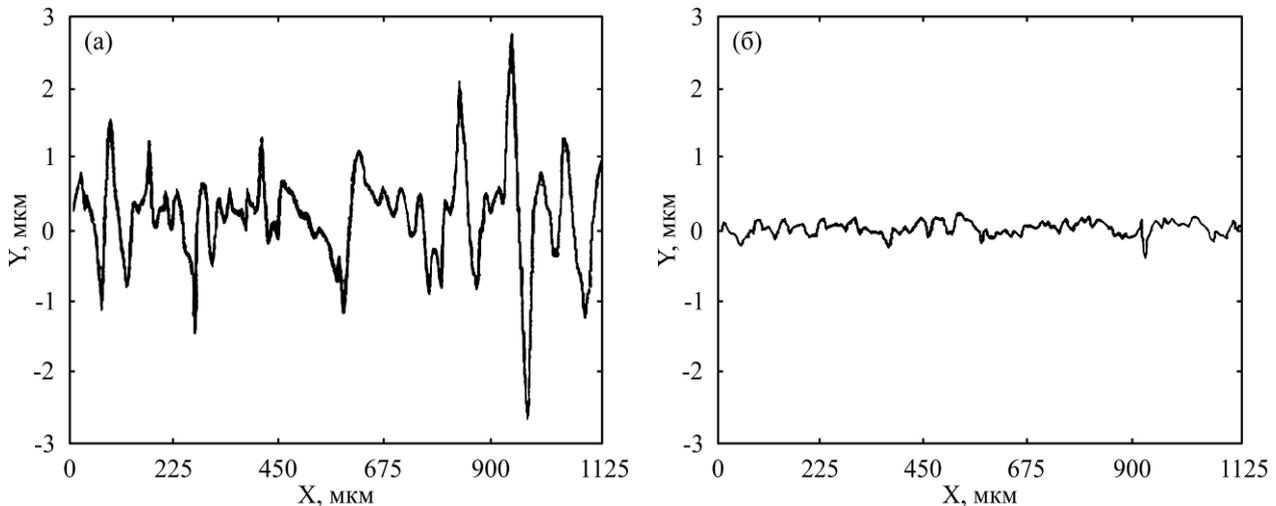


Рис. 18. Профиль поверхности необработанной стали 10 (а) и после анодной ЭПЦ (б) в растворе, содержащем 10% глицерина и 10% хлорида аммония при 900°C в течение 5 мин [64].

Таблица 6. Зависимость параметров шероховатости от продолжительности цементации стали 10 при 900°C в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 10% глицерина [66]

t , мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R_a , мкм	1,20	0,20	0,16	0,15	0,14	0,15	0,16	0,16	0,14	0,15	0,15
R_{max} , мкм	1,21	0,24	0,16	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,16

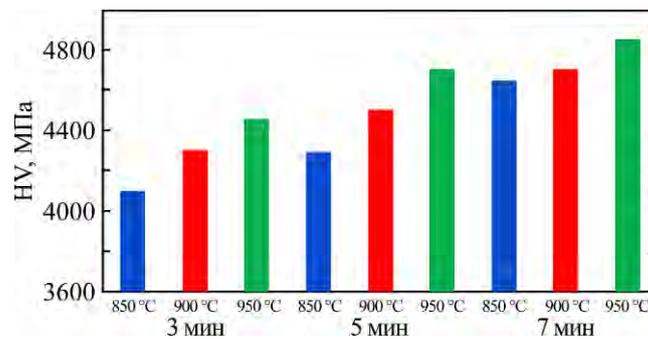


Рис. 19. Поверхностная микротвердость стали 12X18H10T после катодной ЭПЦ в глицериновом электролите с закалкой [92].

ЭПЦ, как правило, приводит к снижению шероховатости поверхности (рис. 18). Зависимость параметров шероховатости стали 10 от продолжительности обработки (900°C) в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 10% глицерина, оказалась нелинейной (табл. 6) [66]. Примерно такой же экспоненциальный спад шероховатости характерен для электролитно-плазменного полирования без нагрева обрабатываемой стали [112], что дает основания для суждений о некоторой общности механизмов удаления материала.

7.2. Влияние температуры ЭПЦ

В некоторых случаях повышение температуры катодной ЭПЦ способствует увеличению поверхностной микротвердости слоя. Такой результат получен при обработке стали 40XHA в растворе 10% карбоната натрия и 10% глицерина, когда рост температуры от 900 до 1000°C приводит к повышению микротвердости от 460 до 500 HV [58]. Такие же результаты наблю-

даются при катодной ЭПЦ стали 12X18H10T в аналогичных условиях (рис. 19) [92] или той же стали в ацетоновом электролите при изменении температуры от 850 до 950°C [55]. В случае катодной ЭПЦ технического железа в глицериновом электролите повышение температуры насыщения влечет за собой некоторое снижение максимальной микротвердости [44]. Влияния температуры анодной ЭПЦ на микротвердость сталей не выявлено. Максимальная микротвердость составляет 700 HV, что соответствует мартенситной фазе [64]. Повышение температуры насыщения способствует только увеличению толщины зоны повышенной твердости.

Закономерного влияния температуры катодной ЭПЦ на увеличение шероховатости технического железа не выявлено [44]. Для анодной ЭПЦ обнаружено, что при увеличении температуры обработки стали 10 в глицериновом электролите от 900 до 1000°C (5 мин) параметр R_a растет от 0,13 до 0,42 мкм при исходном значении 1,01 мкм у необработанной стали [64].

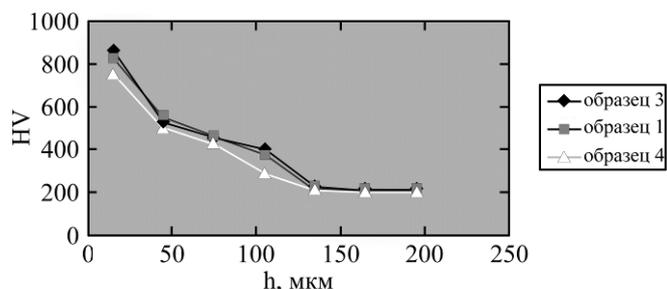


Рис. 20. Распределение микротвердости в слое стали Н13 после катодной ЭПЦ при 150 В (25 мин). Образец 1 – постоянный ток, 899°C. Образец 3 – импульсный ток (частота 10 кГц, коэффициент заполнения 90%), 943°C. Образец 4 – импульсный ток (частота 100 Гц, коэффициент заполнения 90%), 917°C [49].

Таблица 7. Характеристики стали 304 после катодной ЭПЦ в течение 3 мин [91]

Объемная концентрация глицерина, %	Напряжение, В	Толщина слоя, мкм	Максимальная твердость, HV
50	170	5	
	190	15	270
	210	25	330
70	220	15	271
	280	50	370
	300	70	530
80	280	25	350
	300	60	550
	350	85	762

7.3. Влияние параметров напряжения

Применение импульсного тока вместо постоянного способно увеличить микротвердость слоя при одном и том же напряжении катодной ЭПЦ инструментальной штамповой стали Н13 в растворе, содержащем 50% глицерина и 2% гидроксида натрия (рис. 20) [49]. Повышение частоты тока до 10 кГц приводит к формированию более плотного цементованного слоя по сравнению с постоянным током, измельчению зерен до 50–70 нм и некоторому росту температуры образца. Предполагается, что короткая продолжительность импульсов тока не только ограничивает рост кристаллов, но и стимулирует появление новых зародышей. Высокие частоты снижают интенсивность искровых разрядов, что уменьшает пористость цементованного слоя.

7.4. Влияние состава электролита

Наиболее популярным углеродсодержащим компонентом является глицерин, особенно при катодной ЭПЦ благодаря невысокой стоимости и достаточному углеродному потенциалу. Концентрация глицерина в растворах, применяемых различными исследователями, варьируется в широких пределах от 5 до 80% (табл. 2 и 3). Очевидно, что оптимальный состав электролита может быть найден лишь для частных случаев ЭПЦ конкретного сплава в определенном режиме обработки. В качестве примера рассмотрим катодную ЭПЦ нержавеющей стали 304 [91]. Условия и результаты такой обработки показаны в табл. 7.

Наилучший результат по толщине слоя и его микротвердости получен при содержании глицерина 80%, но условия эксперимента не дают возможности оценить отдельно влияние концентрации глицерина и напряжения, от которого существенно зависит температура ЭПЦ. К сожалению, в данной работе цементации подвергались образцы в виде пластин толщиной 1 мм без измерения их температуры.

Другим примером может служить катодная цементация малоуглеродистой стали 1015 в растворе карбамида с добавкой карбоната натрия [48]. Измерения показали, что максимальная микротвердость слоя растет при повышении концентрации карбамида до 50% (рис. 21). Несколько меньшая микротвердость, составляющая 1070 HV, достигается при ЭПЦ в течение 5 мин, но увеличение продолжительности цементации до 20 или 30 мин приводит к интенсивному окислению стали.

Результаты анодной ЭПЦ зависят от концентраций не только углеродсодержащих компонентов, но и от хлорида аммония, влияющего на скорость анодного растворения и снижающего толщину оксидного слоя. Максимальная микротвердость соответствует мартенситу, толщина слоя зависит от состава электролита (рис. 22) [64]. Уменьшение концентрации глицерина от 10 до 5% слегка увеличивает толщину слоя. В еще большей степени к тому же приводит повышение концентрации хлорида аммония, что объясняется снижением толщины оксидного слоя в обоих случаях. Наибольшая

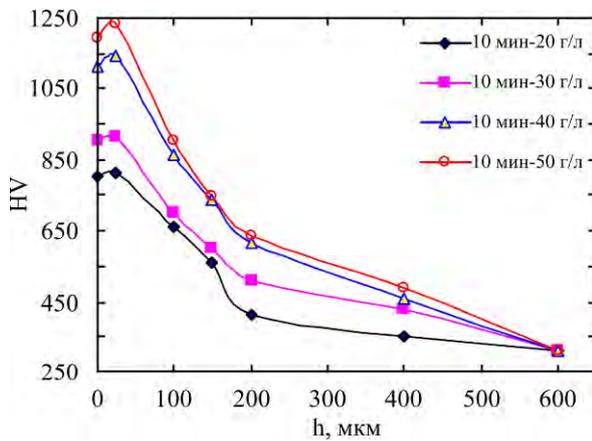


Рис. 21. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 1015 после катодной ЭПЦ в карбамидных растворах различных концентраций при 240 В [48].

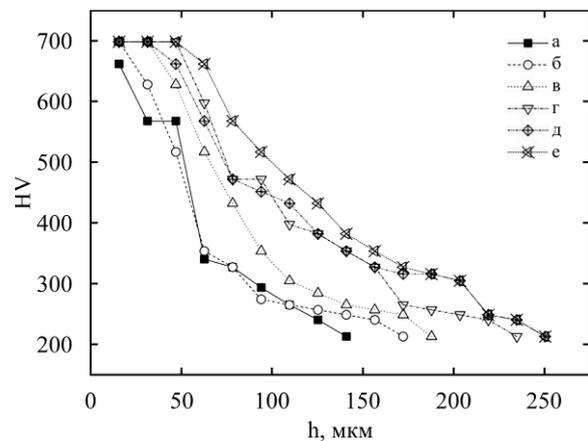


Рис. 22. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 10 после анодной ЭПЦ при различных условиях: (а) 10% глицерина, 10% хлорида аммония, 900°C, 5 мин; (б) 5% глицерина, 10% хлорида аммония, 900°C, 5 мин; (в) 10% глицерина, 15% хлорида аммония, 900°C, 5 мин; (г) 10% глицерина, 10% хлорида аммония, 1000°C, 5 мин; (д) 10% глицерина, 10% хлорида аммония, 900°C, 10 мин; (е) 10% ацетона, 10% хлорида аммония, 900°C, 5 мин [64].

Таблица 8. Условия анодной ЭПЦ и параметры шероховатости стали 10

	Компонент	C_1 , %	C_2 , %	T , °C	t , мин	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм
1	Глицерин	10	10	900	5	0,13	0,41	1,81
2	Глицерин	5	10	900	5	0,08	0,37	1,13
3	Глицерин	10	15	900	5	0,07	0,23	0,85
4	Глицерин	10	10	1000	5	0,42	1,64	5,47
5	Глицерин	10	10	900	10	0,19	0,66	1,51
6	Ацетон	10	10	900	5	0,21	0,57	1,43
Контрольный образец						0,57	1,75	5,74

Обозначения: C_1 – концентрация углеродсодержащего компонента; C_2 – концентрация хлорида аммония, T – температура насыщения; t – его продолжительность.

толщина зоны повышенной твердости достигается в электролите с ацетоном, для которого характерен более высокий углеродный потенциал по сравнению с глицерином.

Шероховатость поверхности после анодной ЭПЦ уменьшается во всех изученных случаях (табл. 8) [64]. Минимальные значения параметров шероховатости наблюдаются при пониженной концентрации глицерина или повышенной хлорида аммония.

Анодная ЭПЦ технического титана также приводит к повышению микротвердости слоя, насыщенного углеродом с образованием твердого раствора и уплотнением кристаллической решетки (рис. 23) [75]. Максимальная микротвердость достигается после обработки в глицериновом или ацетоновом электролите, что подтверждает их более высокий углеродный потенциал. Аналогичная закономерность при более высоких значениях твердости обнаружена после анодной ЭПЦ титанового сплава ВТ22 (рис. 24) [77]. Поверхностная микротвердость сплава ВТ6 увеличивается до 450 HV в глицериновом электролите, до 420 HV в ацетоновом, до 395 HV в сахарозном и только до 330 HV в этиленгликолевом растворе [76].

Изучение поверхности титана ВТ1-0 с помощью атомно-силового микроскопа показало выравнивание поверхности (рис. 25) и снижение ее шероховатости [75].

Параметр шероховатости R_a снизился от 0,13 мкм у контрольного образца до 0,05 мкм после ЭПЦ в ацетоновом или сахарозном электролитах и до 0,04 мкм в глицериновом или этиленгликолевом. Кроме того, на цементованных поверхностях наблюдается нормальное распределение микронеровностей в отличие от необработанной. Наименьшее отклонение профиля по максимальному значению (125–175 нм) происходит после обработки в электролите с этиленгликолем, далее после обработки в электролитах с глицерином и ацетоном (150–200 нм) и наибольшее после обработки в электролите с сахарозой (325–375 нм). Анодная ЭПЦ титанового сплава ВТ22 также сопровождается уменьшением шероховатости поверхности во всех изученных электролитах. Минимальное снижение R_a от 1,0 мкм у контрольного образца до 0,56 мкм наблюдается после ЭПЦ в сахарозном электролите [77].

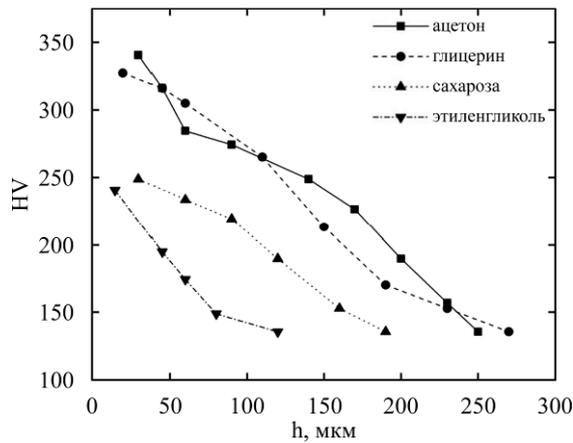


Рис. 23. Распределение микротвердости в поверхностном слое технического титана VT1-0 после анодной ЭПЦ (850°C, 5 мин) в электролитах, содержащих указанные углеродсодержащие компоненты [75].

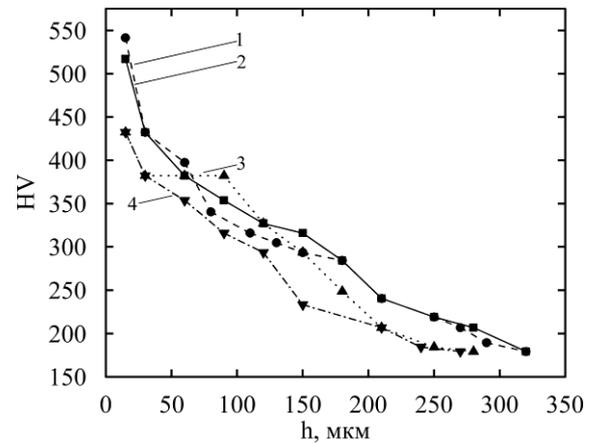


Рис. 24. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава VT22 после анодной ЭПЦ (900°C, 5 мин) в электролитах, содержащих глицерин (1); ацетон (2); сахарозу (3) и этиленгликоль (4) [77].

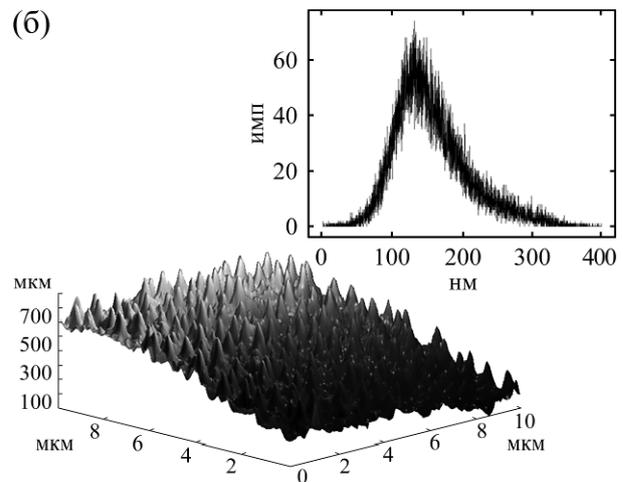
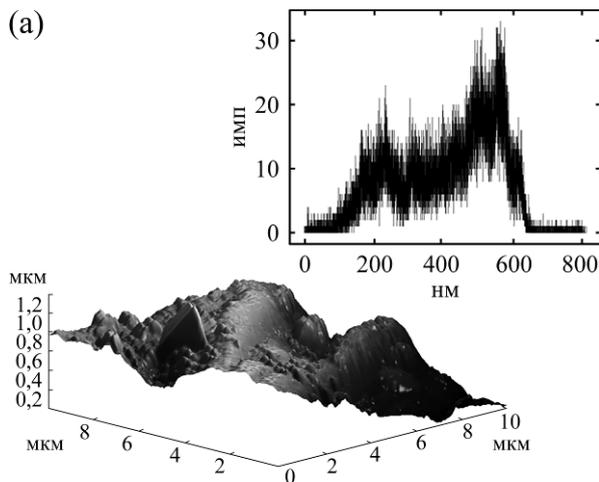


Рис. 25. Топология поверхности технического титана VT1-0 до обработки (а) и после анодной ЭПЦ в этиленгликолевом электролите (б) (850°C, 5 мин) [75].

7.5. Влияние скорости охлаждения

Очевидное влияние скорости охлаждения на мартенситное превращение связано с гидродинамическими условиями в электролизере, определяющими длительность конденсации ПГО. Например, в серийных установках УХТО-5Б предусматривалось синхронное увеличение скорости подачи электролита в момент отключения напряжения, что обеспечивало быстрое охлаждение и гарантированную закалку сталей. Можно предположить, что отличающиеся величины твердости, приведенные выше, связаны с различными скоростями охлаждения при закалке. Особый случай представляет катодная ЭПЦ в растворах глицерина высоких концентраций, которая проводилась в условиях естественной конвекции электролита [50]. Температура образца из стали Т8 снижалась от 700 до 590°C в течение 20 с после отключения напряжения, что можно объяснить повышенной вязкостью глицерина и высокой устойчивостью ПГО, поскольку ее окончательная конденсация наблюдалась примерно через 60 с, когда температура образца снижалась до 100°C. В таких

условиях не происходит закалки и мартенситного превращения, а получаемая твердость 620 HV обеспечивается образованием цемента. Такой же результат достигается при медленном снижении напряжения от 380 В до нуля в течение 40 с.

Интересно отметить, что замедленное охлаждение при постепенном снижении напряжения положительно влияет на шероховатость поверхности. Параметр R_a составляет 0,34 мкм при постепенном снижении напряжения и 0,56 мкм при его мгновенном отключении, что может быть связано с частичным отслаиванием оксидного слоя при быстром охлаждении образца. Кроме того, замедленно охлаждение способствует снижению размеров пор на поверхности образца, что объясняется ослаблением электрических разрядов при уменьшении напряжения.

8. ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТОВАННЫХ СПЛАВОВ

Катодная или анодная ЭПЦ сталей и сплавов обычно увеличивает их износостойкость.

Таблица 9. Условия и результаты испытаний образцов после ЭПЦ в условиях сухого трения, кроме оговоренных случаев

Состав электролита	Материал	U, В	T, °C	t, мин	Контртело	P, Н	v, м/с	I ₀ /I	Источ-ник
Катодная обработка									
10% хлорида аммония и 20% глицерина	Армко-железо	180	750	30	Шарик из Al ₂ O ₃	10	0,20	10	[44]
25% ацетата калия в глицерине	S15C (0,15% C)		950	10	Стальной диск после закалки		0,75	25	[45]
80% глицерина	T8 (0,8% C)	400		8	Шарик из ZrO ₂	10		18	[33]
80% глицерина	T8 (0,8% C)	380		3	Шарик из ZrO ₂	5		4	[31]
80% глицерина	T8 (0,8% C)	400		5	Шарик из ZrO ₂	5	0,13	5	[82]
80% глицерина	T8 (0,8% C)	380		1	Шарик из ZrO ₂	5	0,13	2	[30]
50% глицерина и 2% гидроксида натрия	H13 (0,37% C)	150	943	25	Штифт из стали SEA 52100*	20	0,05	2	[49]
80% глицерина	AISI 304	350		3	Шарик из стали GCr15			10	[57]
10% глицерина и 15% карбоната натрия	12X18H10T	180	950	3	Резиновый ролик*	44	0,02	1,2	[111]
80% глицерина	Алюминий технический	340		5	Шарик из стали GCr15	1,5	0,13	2	[34]
* подача абразива									
Анодная обработка									
10% глицерина и 10% хлорида аммония	ЖГр0,5Д2		900	5	Ролик из стали после закалки	200	0,3	2,9	[74]
10% глицерина и 10% хлорида аммония	ЖГр0,5Д2		900	5	Ролик из стали после закалки	400	0,3	3,1	[74]
10% глицерина и 10% хлорида аммония	ЖГр1Д2		900	5	Ролик из стали после закалки	200	0,3	2,8	[74]
10% глицерина и 10% хлорида аммония	ЖГр1Д2		900	5	Ролик из стали после закалки	400	0,3	3,0	[74]
10% сахарозы и 10% хлорида аммония	BT1-0	180	800	5	Стальной диск после закалки	207	0,15	168	[99]
10% ацетона и 10% хлорида аммония	BT1-0		850	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	270	[75]
10% глицерина и 10% хлорида аммония	BT1-0		850	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	125	[75]
10% этиленгликоля и 10% хлорида аммония	BT1-0		850	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	380	[75]
10% сахарозы и 10% хлорида аммония	BT1-0		850	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	10 ³	[75]
10% ацетона и 10% хлорида аммония	BT6		900	5	Шарик из стали ШХ15*	105	0,14	40	[76]
10% глицерина и 10% хлорида аммония	BT6		900	5	Шарик из стали ШХ15*	105	0,14	31	[76]
10% этиленгликоля и 10% хлорида аммония	BT6		900	5	Шарик из стали ШХ15*	105	0,14	97	[76]

10% сахарозы и 10% хлорида аммония	BT6		900	5	Шарик из стали ШХ15*	105	0,14	56	[76]
10% ацетона и 10% хлорида аммония	BT22		900	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	585	[77]
10% глицерина и 10% хлорида аммония	BT22		900	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	725	[77]
10% этиленгликоля и 10% хлорида аммония	BT22		900	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	10 ³	[77]
10% сахарозы и 10% хлорида аммония	BT22		900	5	Стальной диск после закалки*	312	0,49	10 ³	[77]

*смазка «Литол»

Обозначения: U – напряжение; T – температура образца; t – время обработки; P – нагрузка; v – скорость скольжения; I_0 – интенсивность изнашивания необработанного образца; I – интенсивность изнашивания цементованного образца.

Примеры трибологического поведения материалов приводятся в табл. 9.

Разнообразие условий ЭПЦ и трибологических испытаний затрудняет поиск общих закономерностей, поэтому влияние режимов обработки на характеристики износостойкости ограничивается рассмотрением частных примеров.

Повышение температуры катодной ЭПЦ технического железа от 750 до 900°C обеспечивает снижение объемного износа примерно на порядок [44], но этот результат совершенно не коррелирует с изменением твердости цементованного слоя. Поверхностная шероховатость образцов также не является определяющим параметром. Минимальное значение R_a , достигаемое после 30 мин ЭПЦ при 750°C, не соответствует режиму максимального повышения износостойкости. Увеличение температуры ЭПЦ до 950°C приводит к снижению износостойкости по сравнению с обработкой при 900°C и уменьшению средней твердости цементованного слоя. Возможно, что этот факт связан с интенсивным окислением поверхности в парах воды. Также снижается массовый износ стали 12X18H10T при повышении температуры катодной ЭПЦ от 850 до 950°C, что сопровождалось ростом микротвердости слоя от 410 до 445 HV [111].

Влияние продолжительности катодной ЭПЦ на износостойкость показано лишь при обработке стали Т8 [33]. Увеличение времени обработки от 5 до 8 мин снижает объемный износ примерно в 6 раз при сопутствующем росте микротвердости от 500 до 650 HV и уменьшении коэффициента трения. На дорожках трения необработанных образцов наблюдаются риски в направлении скольжения контртела, характерные для абразивного изнашивания, и значительное отслаивание материала (рис. 26). Имеются участки с повышенным содержанием кислорода и циркония, что указывает на адгезию

с контртелом из ZrO_2 . Для образцов, цементованных в глицериновом электролите, характерны более узкие и менее глубокие дорожки трения с гораздо меньшим содержанием кислорода и циркония. Здесь же выявлены усталостные трещины. Сделан вывод о трансформации абразивного изнашивания в окислительное и усталостное.

Отмеченное в параграфе 7.3 повышение микротвердости слоя применением импульсного напряжения с частотой 10 кГц обеспечивает снижение интенсивности изнашивания стали Н13 в 1,5 раза по сравнению с ЭПЦ на постоянном токе [49].

Имеются сведения о влиянии анодной ЭПЦ на износостойкость титановых сплавов. Насыщение углеродом титанового сплава BT20 в сахарозном электролите показало, что повышение температуры ЭПЦ от 700 до 900°C уменьшает массовый износ примерно в 23 раза при охлаждении образца в электролите (закалке) по сравнению с необработанным образцом [113]. При таком изменении температуры уменьшается коэффициент трения и увеличиваются размеры кристаллитов рутила от 35 до 57 нм. Более существенное повышение износостойкости и снижение коэффициента трения достигаются при охлаждении титана на воздухе после насыщения углеродом. В этом случае износостойкость увеличивается на два порядка, а коэффициент трения уменьшается почти в 7 раз. Очевидной причиной является дополнительное окисление титана кислородом воздуха, которое не изменяет микротвердость, но улучшает прирабатываемость наружного слоя созданием условий для удержания смазки.

Параллельное протекание процессов окисления, анодного растворения и диффузионного насыщения углеродом обеспечивает создание наружного слоя с достаточной пластичностью и подслоя с высокой твердостью. Такое сочетание свойств, способствующее

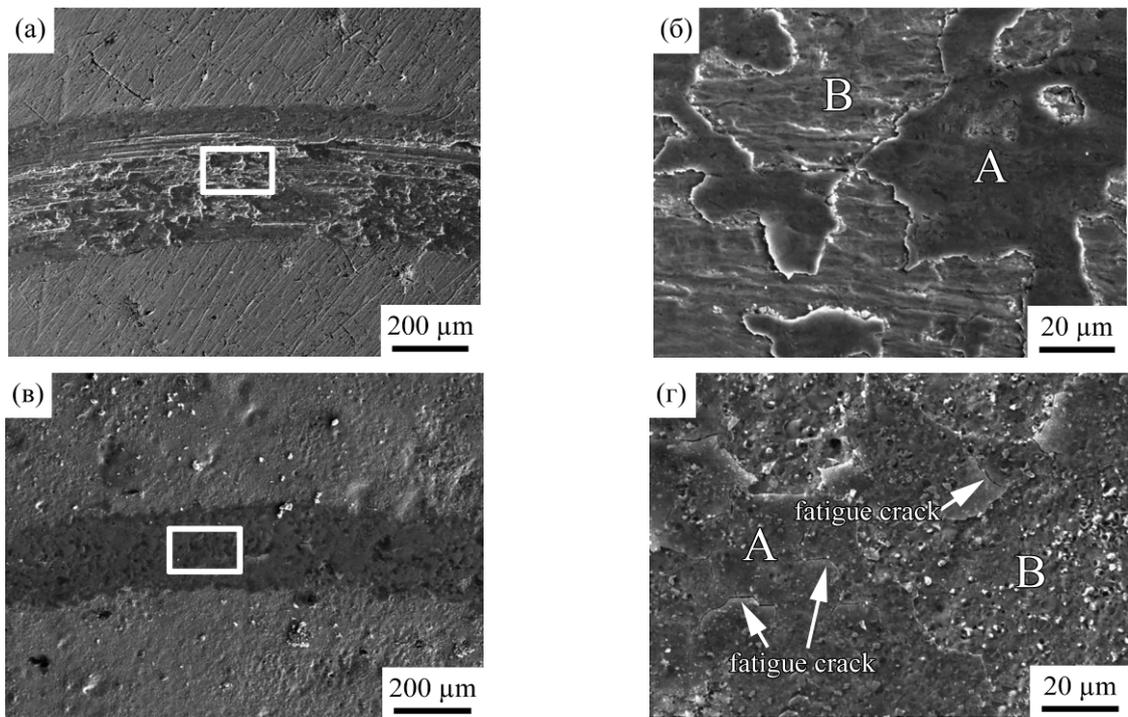


Рис. 26. Морфология дорожек трения на необработанной стали Т8 (а), (б) и цементованной (в), (г) при 380 В в течение 3 мин [31].

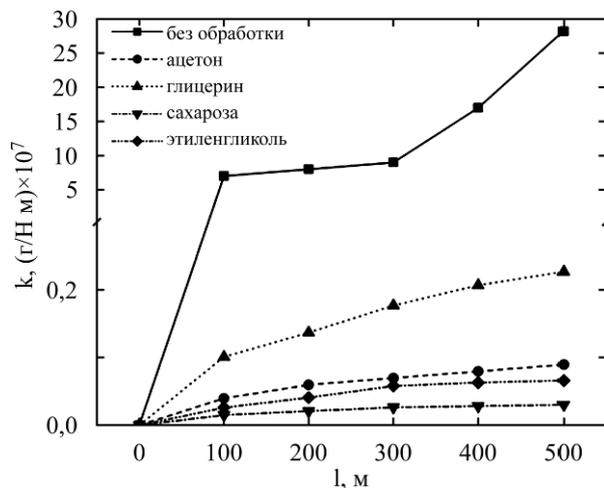


Рис. 27. Интенсивность изнашивания технического титана VT1-0 при трении со смазкой после анодной ЭПЦ в растворах, содержащих 10% хлорида аммония и 10% одного из указанных компонентов (850°C, 5 мин) [75].

повышению износостойкости, в значительной мере определяется составом электролита при анодной ЭПЦ. Различные углеродсодержащие компоненты отличаются не только углеродным потенциалом, но и окислительной способностью. На рис. 27 показана интенсивность изнашивания технического титана VT1-0 после ЭПЦ в растворах с различными углеродсодержащими компонентами [75]. Шероховатость поверхности образцов R_a после ЭПЦ оказалась примерно одинаковой (0,04–0,05 мкм), как и коэффициент трения 0,1–0,12. Изменение микротвердости от 250 до 350 HV после обработки в разных электролитах не коррелирует с повышением износостойкости, следовательно, ведущим

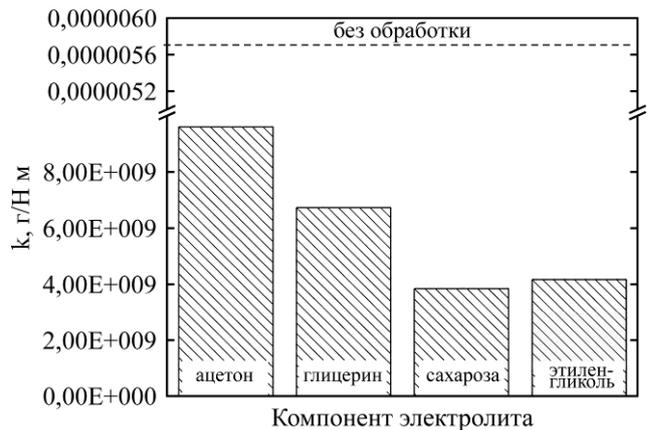


Рис. 28. Интенсивность изнашивания титанового сплава VT22 при трении со смазкой после анодной ЭПЦ в растворах, содержащих 10% хлорида аммония и 10% одного из указанных компонентов (850°C, 5 мин) [77].

фактором является прирабатываемость оксидного слоя.

Установлено, что влияние состава электролита на износостойкость титановых сплавов зависит от их состава. Наименьшая интенсивность изнашивания сплава VT6 при трении со смазкой достигается в электролите, содержащем этиленгликоль, но в условиях сухого трения ни один из компонентов не обеспечивает повышение износостойкости [76]. Близкие, но несколько отличающиеся результаты получены при анодной ЭПЦ титанового сплава VT22 (рис. 28) [77]. Здесь наилучшие результаты показал сахарозный электролит, хотя полученная в нем поверхностная микротвердость 450 HV

уступает достигаемой в глицериновом или ацетоновом растворе (520–540 HV). В данном случае вероятной причиной могут быть минимальные значения шероховатости и коэффициента трения, наблюдаемые в сахарозном электролите по сравнению с другими составами.

В заключение раздела отметим влияние ЭПЦ на другие свойства некоторых материалов на основе железа. Анодная ЭПЦ стали 10 в глицериновом электролите при 900°C в течение 5 мин позволяет увеличить условный предел прочности от 420 ± 20 у необработанной стали до 930 ± 50 МПа, не изменяя предел текучести [114]. Относительное удлинение уменьшается от $0,158 \pm 0,002$ до $0,028 \pm 0,002\%$. Аналогичный результат получен при анодной ЭПЦ железного графита ЖГр0,5Д2 в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 4% ацетона при напряжении 260 В в течение 5 мин. Предел прочности при сжатии увеличен от 210 ± 20 до 280 ± 40 МПа [20].

Ударная вязкость образцов из стали 10 после ЭПЦ при 850°C с последующей закалкой в электролите снижается до 30 ± 3 Дж/см², но может быть увеличена до 58 ± 7 Дж/см² с низким отпуском (200°C) или 190 ± 20 Дж/см² с высоким отпуском (600°C) [96]. Полученные значения примерно соответствуют наблюдаемым при объемной закалке.

После анодной ЭПЦ стали 10 в глицериновом растворе обнаружено повышение ее удельного электросопротивления, линейно зависящего от продолжительности насыщения, что может быть использовано для неразрушающего контроля качества цементации [106].

9. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТОВАННЫХ СПЛАВОВ

Некоторое повышение коррозионной стойкости высокоуглеродистой стали Т8 обнаружено после катодной ЭПЦ в течение 1 мин [30]. Действие электрических разрядов приводит к образованию каверн на поверхности и увеличению шероховатости поверхности от 0,1 до 0,3 мкм, но плотность тока коррозии в 3,5% растворе хлорида натрия снижается. Увеличение продолжительности ЭПЦ до 3 мин принципиально не изменяет результаты, плотность тока коррозии уменьшается в 1,7 раза, хотя потенциал коррозии несколько сдвигается в отрицательном направлении (рис. 29а) [31]. Полирование после цементации приводит к дополнительному, но небольшому уменьшению плотности тока коррозии на 16%, при этом потенциал коррозии становится более положительным, чем у необработанной стали. Электрохимическая импедансная спектроскопия необработанной стали выявляет индуктивную ветвь при низких

частотах, соответствующую питтинговой коррозии (рис. 29б). Эта ветвь на цементованных образцах невелика, но полностью исчезает после их полирования. Диаметр емкостной ветви полированных и цементованных образцов гораздо больше. Сопротивление пассивной пленки несколько снижается после ЭПЦ, но после полирования становится в 1,7 раза выше, чем у необработанного образца. Повышение коррозионной стойкости высокоуглеродистой стали Т8 после катодной ЭПЦ объясняется образованием пассивного слоя, содержащего цементит Fe₃C.

Образование оксидного слоя и уменьшение шероховатости поверхности при анодной ЭПЦ способствуют повышению коррозионной стойкости сталей в большей мере, нежели структуры, получаемые катодной обработкой. Наилучший результат анодной ЭПЦ стали Ст3 получен в глицериновом электролите при 900°C в течение 5 мин с последующим охлаждением образца на воздухе [115]. В этом случае скорость коррозии стали в 1 М растворе хлорида натрия снижается до 0,13 мг/(см²·сут), что на 30% ниже, чем у контрольного образца. Закалка стали в электролите после ЭПЦ приводит к снижению скорости коррозии примерно на 20%. Дополнительная пассивация поверхности в результате окисления кислородом при охлаждении на воздухе подтверждена поляризационными испытаниями образцов из стали 20 в растворе 0,1 М сульфата натрия [107]. Повышение температуры насыщения углеродом до 1000°C ухудшает коррозионную стойкость стали, вероятно, за счет увеличения пор в оксидном слое. Электрохимическая импедансная спектроскопия цементованных образцов подтвердила результаты измерения скорости коррозии. Сопротивление переносу заряда в результате ЭПЦ при 900°C с последующим окислением кислородом воздуха увеличивается в 20 раз по сравнению с необработанным образцом после выдержки в растворе хлорида натрия в течение 8 часов. Импеданс Варбурга, характеризующий диффузионный перенос катодного деполяризатора, увеличивается на 5% после выдержки в течение 8 ч, но в 1,6 раза после 56 суток пребывания в коррозионной среде. Сделан вывод о смешанном, диффузионно-кинетическом контроле скорости коррозии поверхности цементованной стали.

Защитная роль оксидного слоя подтверждена исследованием коррозии стали 45 после анодной обработки в растворе ацетата аммония 100–150 г/л [116]. Наибольший сдвиг потенциала образцов в 0,5 М растворе серной кислоты достигается после обработки при 200–240 В (850–950°C) в течение 1–3 мин. В этом случае толщина оксидного слоя составляет 60–100 мкм. Гравиметрические испытания образцов показали, что скорость их коррозии в 5% растворе хлорида

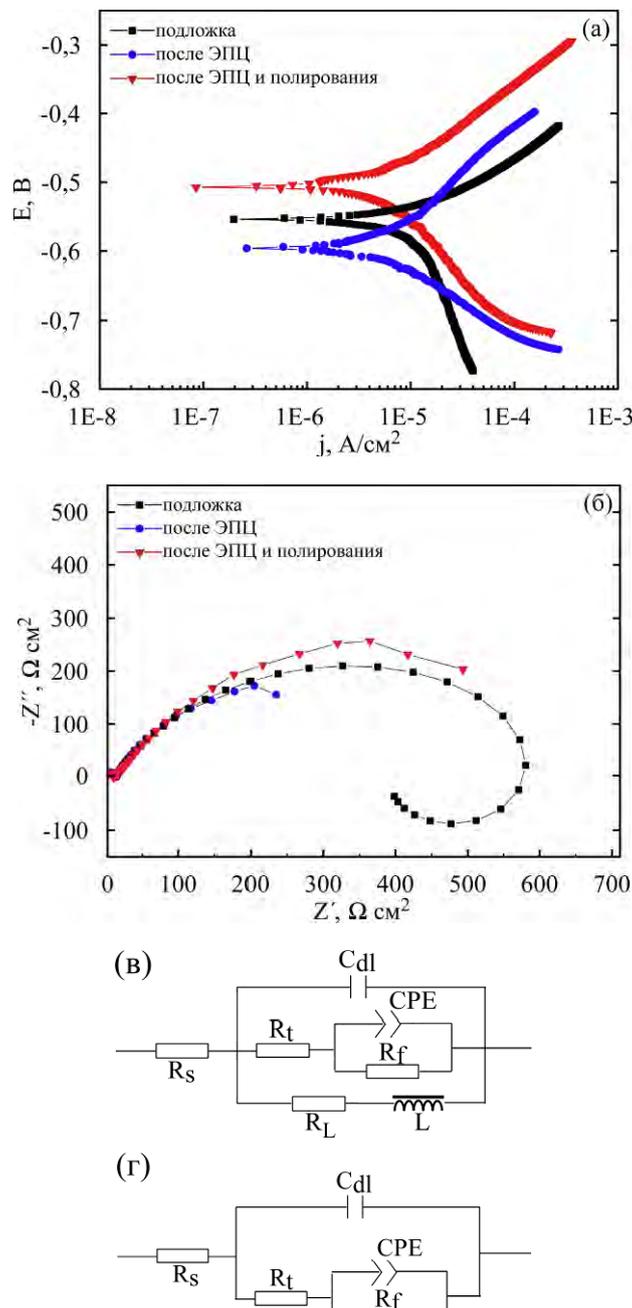


Рис. 29. Потенциодинамические кривые (а) и диаграмма Найквиста (б) стали Т8 в 3,5% растворе хлорида натрия. Эквивалентные схемы электрохимической импедансной спектроскопии необработанной стали (в) и цементованной (г) [31].

натрия снизилась до $0,7 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, что на порядок ниже величины, наблюдаемой у необработанных образцов, составляющей $8,4 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Увеличение времени обработки свыше 3 мин приводит к развитию поверхности, что ухудшает коррозионную стойкость стали, как и повышение напряжения до 280 В. Отметим также влияние концентрации хлорида аммония на характеристики коррозии после анодной ЭПЦ в глицериновом электролите при 930°C [107]. Плотность тока коррозии стали 20 в 0,1 М растворе сульфата натрия уменьшается почти в 4 раза за счет повышения концентрации хлорида аммония от 6 до 10%. Результат может быть связан с интенсификацией анодного растворения, снижающего шероховатость поверхности.

Положительные результаты получены при изучении коррозионной стойкости нержавеющей сталей после ЭПЦ. Катодная ЭПЦ стали 12X18H10T в глицериновом электролите (950°C , 7 мин) обеспечивает снижение скорости коррозии в водном растворе хлорида железа(III) в 500 раз после испытаний в течение 20,8 суток или в 1000 раз за 41,6 суток [55]. Потенциодинамические измерения и электрохимическая импедансная спектроскопия показали, что результаты катодной ЭПЦ в глицериновом электролите зависят от структуры и состава нержавеющей сталей [117]. Менее компактные структуры и менее легированные стали, например, ферритная сталь 430 с решеткой ОЦК, в большей мере изменяют свое поведение при испытаниях в

Таблица 10. Параметры коррозии, полученные с помощью тафелевской экстраполяции [98]

Частота тока и коэффициент заполнения	β_a , мВ/декаду	β_c , мВ/декаду	E_{corr} , мВ	i_{corr} , мкА/см ²	C_R , мкм/год
10 Гц, 20%	328,25	181,30	-300	0,64	9,68
100 Гц, 20%	333,92	195,05	-299	0,28	4,24
1000 Гц, 20%	333,73	306,24	-125	0,16	2,44
1000 Гц, 50%	323,85	135,07	-386	0,2	3,00
1000 Гц, 10%	337,05	155,08	-92	0,1	1,60
Контрольный образец	316,08	242,15	-632	0,68	10,30

0,5 М растворе хлорида натрия. В результате установлено, что катодная ЭПЦ аустенитной стали 304 повышает ее сопротивление коррозии, но питтинговая коррозия стали 430 усиливается. Аналогичный результат получен при анодной ЭПЦ стали 304 также в глицериновом электролите [95]. Скорость коррозии этой стали в растворе буры и борной кислоты снизилась от 2 мкм/год у контрольного образца до 0,07 мкм/год после ЭПЦ благодаря образованию защитного слоя оксидов толщиной 50 мкм.

Катодная ЭПЦ дает возможность увеличить коррозионную стойкость технического титана. Измельчение зерен карбидов титана в результате импульсной ЭПЦ обеспечивает повышение его коррозионной стойкости [97]. Наилучший результат получен при концентрации глицерина 1100 г/л, температуре электролита 30°C, напряжении 600 В при коэффициенте заполнения 40%. Похожая обработка титанового сплава Ti48Al2Cr2Nb также приводит к измельчению карбидов до десятков нанометров при частоте 1000 Гц и коэффициенте заполнения 10% [98]. Условия ЭПЦ и результаты потенциодинамического исследования в растворе Рингера показаны в табл. 10.

Полученные результаты подтверждены электрохимической импедансной спектроскопией. Поляризационное сопротивление на границе раздела раствор/электрод после ЭПЦ увеличилось в 5,3 раза и емкость двойного слоя в 2,2 раза. Наибольшая коррозионная стойкость сплава после ЭПЦ короткими импульсами при высоких частотах объясняется измельчением карбидов титана в зоне соединений, обладающей защитными свойствами.

Анодная ЭПЦ технического титана VT1-0 в хлоридно-глицериновом электролите также позволяет увеличить его коррозионную стойкость в растворе Рингера [118]. Плотность тока коррозии снижается при повышении температуры насыщения с последующей закалкой. При охлаждении на воздухе плотность тока коррозии минимальна, но от температуры цементации не зависит. Коррозионные испытания того же сплава в растворе сульфата натрия (0,05 моль/л) показывают другие результаты [75]. Минимальная плотность тока коррозии,

составляющая 0,13 мкА/см², достигается ЭПЦ в электролите с сахарозой и хлоридом аммония (рис. 30). Использование других углеродсодержащих компонентов показало 0,37 (этиленгликоль), 0,4 (ацетон) и 0,71 (глицерин) мкА/см², что ниже, чем у необработанного титана (2,3 мкА/см²). Все образцы насыщались углеродом при одной и той же температуре 850°C в течение 5 мин с последующей закалкой в электролите. Концентрации компонентов составляли по 10%.

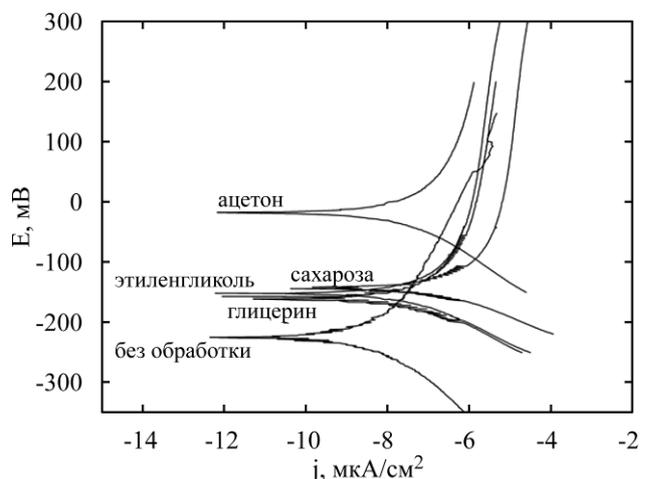


Рис. 30. Поляризационные кривые технического титана VT1-0 в растворе сульфата натрия до и после анодной ЭПЦ в электролитах с различными углеродсодержащими компонентами (850°C, 5 мин) [75].

Анодная цементация двухфазного сплава VT22 повышает его коррозионную стойкость в растворе сульфата натрия только после насыщения в глицериновом электролите [77]. Плотность тока коррозии снижается в 2,4 раза после ЭПЦ при 900°C в течение 5 мин. Использование ацетона, сахарозы или этиленгликоля в качестве источников углерода не приводит к увеличению коррозионной стойкости сплава.

В заключение приведем результаты повышения коррозионной стойкости технического алюминия после катодной ЭПЦ в глицериновом электролите [60]. Испытания в 3,5% растворе хлорида натрия показали снижение плотности тока коррозии по сравнению с подложкой примерно в 3 раза, а также рост сопротивления в 1,5 раза при небольшом сдвиге потенциала коррозии в положительном

Таблица 11. Характеристики растворов для ЭПЦ, содержащих 10% хлорида аммония [37]

Компонент	Уменьшение концентрации от 10%, %/ч	Затраты энергии, кВт/см ²	Толщина слоя после 7 мин ЭПЦ, мкм	Толщина слоя после 30 мин ЭПЦ, мкм	Толщина слоя после 600 мин ЭПЦ, мкм
Ацетон	0,75	0,28	139	134	125
Глицерин	0,51	0,32	132	83	75
Сахароза	0,41	0,36	114	75	73
Этиленгликоль	0,57	0,35	42	54	65

Таблица 12. Корректировка рабочих растворов электролитов

Компонент	Концентрация, %	Объем добавляемого углеродсодержащего компонента, л	Объем добавляемой воды, л
Ацетон	9,5	0,356	0,244
Глицерин	7,1	0,177	0,423
Сахароза	6,1	0,183 (кг)	0,417
Этиленгликоль	7,7	0,210	0,390

* ρ – плотность вещества, г/л.

направлении. Импедансная электрохимическая спектроскопия выявила низкочастотную индуктивную ветвь катодного процесса восстановления H^+ в каналах питтинга, наблюдаемого на поверхности алюминиевой подложки. Большой диаметр емкостной ветви означает высокое поляризационное сопротивление и повышение коррозионной стойкости. Следовательно, тонкий цементованный слой может противостоять атаке ионов хлора, вызывающих питтинговую коррозию. Сканирование поперечного сечения образца с помощью платинового микроэлектрода-зонда показало, что ток в области цементованного слоя уменьшается в 5 раз по сравнению с подложкой.

10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭПЦ

Предложенные составы электролитов отличаются не только углеродным потенциалом и окислительной способностью, но и многими другими характеристиками, прежде всего, долговечностью. В процессе обработки в растворах падает концентрация ионов аммония, испаряющихся в ПГО или адсорбируемых высокодисперсными нерастворимыми соединениями [37]. Для раствора, содержащего сахарозу, характерна меньшая убыль ионов аммония, чем для глицеринового электролита, что объясняется возможным образованием высокодисперсных оксо- и гидрооксосоединений железа. Основным же процессом выработки является испарение с поверхности электролита. Аналогично убывают концентрации аммиака и ионов аммония при нагреве в 10% растворе хлорида аммония без углеродсодержащих добавок или в составах для азотирования. Ионы хлора уходят медленнее, чем ионы аммония, практически независимо от

природы углеродсодержащего компонента рабочего электролита. Признаков выделения молекулярного хлора на аноде не наблюдается. Предполагается, что хлор совершает замкнутый цикл электрохимических превращений [119]. С поверхности раздела фаз пар-жидкость испаряется гидратированный ион хлора $Cl^- \cdot nH_2O$. При достижении поверхности анода гидратный комплекс распадается. Часть ионов хлора удаляется из парогазовой оболочки в атмосферу, где рекомбинирует с ионами аммония, также присутствующими в оболочке. Образовавшийся хлорид аммония оседает на стенках установки, образуя белый налет.

Температура ЭПЦ может изменяться при постоянном напряжении за счет измерения концентрации углеродсодержащих компонентов, испарение которых связано с температурой их кипения (табл. 11). Минимальная точка кипения ацетона объясняет высокую скорость его испарения. В неудачных гидродинамических условиях выработка этого состава может привести к снижению концентрации углерода при ЭПЦ продолжительностью выше нескольких минут [120]. В условиях контролируемой гидродинамики толщина перлитного слоя в процессе эксплуатации электролитов изменяется незначительно, но различна для каждого состава электролита. Установлено, что фильтрование глицеринового электролита позволяет увеличить его ресурс.

Популярность глицериновых растворов связана с их высокой долговечностью при достаточно значительном углеродном потенциале. Электролиты с ацетоном, обладающие большой насыщающей способностью, целесообразно использовать для получения наиболее толстых слоев при обработке малой партии деталей, либо с периодической

коррекцией состава. Сахарозный электролит обладает меньшей насыщающей способностью, но низкая интенсивность убыли сахарозы и ее невысокая стоимость позволяют использовать данный состав в массовом производстве. При эксплуатации этиленгликолевого электролита увеличивается толщина цементованного слоя, что также позволяет применять этот состав в непрерывном массовом производстве.

Корректировка электролитов в процессе их эксплуатации заключается в добавлении углеродсодержащих компонентов до исходной концентрации и воды до требуемого объема в электролизере. Раствор необходимо фильтровать по мере его насыщения гидроксидом железа (III). В табл. 12 приводятся оптимальные концентрации компонентов с учетом скорости их испарения и рекомендации по их 10-часовой эксплуатации в электролизере объемом 3 л.

Контроль выработки электролита можно проводить измерением оптической плотности раствора, которая коррелирует с величиной прошедшего заряда, или определением концентрации парамагнитных ионов железа с помощью ядерной магнитной релаксации [121].

ЭПЦ может проводиться в сочетании с другими технологиями. Малоуглеродистая сталь может насыщаться углеродом из покрытия, нагреваемого вместе с деталью в электролите [122]. На сталь 20 наносится слой графитового лака с гальванически осажденной медью, предотвращающей растворение графита. После этого образец нагревается в растворе нитрата аммония. Таким образом получается слой толщиной 350 мкм при температуре образца 800°C за 10 мин обработки. При более высокой температуре покрытие разрушается. Такая цементация не зависит от процессов в ПГО и может сочетать достоинства насыщения стали углеродом из твердого карбюризатора с высокой скоростью нагрева в электролите.

Дополнительное упрочнение малоуглеродистой стали достигается ее ультразвуковой обработкой после ЭПЦ [123]. Авторы объясняют повышение микротвердости от 900–1000 HV после цементации до 1100 HV созданием регулярного субмикрорельефа на обрабатываемой поверхности. Кроме того, обращается внимание на напряженное состояние после скоростной цементации, включающей известные структурные и термические процессы, которые могут приводить к неблагоприятным остаточным напряжениям растяжения [124]. После анодной ЭПЦ стали 20 (240 В, 7 мин) в электролите, содержащем 15% хлорида аммония и 10% ацетона, с последующей закалкой получена максимальная микротвердость 944 HV. Ультра-

звуковая обработка позволила увеличить микротвердость до 1050 HV с формированием на поверхности регулярного рельефа. Также установлено, что прирост микротвердости зависит от ее исходного значения и достигает 200% при начальной твердости 100 HV, но снижается до 20% при 800 HV. Оптимизированы параметры ультразвукового деформирования (статического усилия, скорости и подачи) для получения максимальной микротвердости стали 20 после ЭПЦ с формированием регулярного масляеомкого рельефа на обрабатываемой поверхности [125].

Наконец, ЭПЦ может служить предварительной операцией для положительного влияния на последующую бороцементацию малоуглеродистой стали Q235 [126]. Катодная ЭПЦ в растворе глицерина (80%) с небольшой добавкой хлорида натрия при 350 В в течение 5 мин обеспечила образование цементованного слоя толщиной 20 мкм с микротвердостью 850 HV. Последующая бороцементация в растворе буры (30%) и глицерина (15%) при 330 В за 15 мин привела к образованию боридного слоя толщиной 16 мкм с твердостью 1750 HV. Без предварительной ЭПЦ боридный слой не превышал 9 мкм. В результате комбинированной обработки улучшились характеристики трения и коррозии. Для реализации полного мартенситного превращения рекомендуется закалка в потоке охлажденного электролита [127].

11. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Возможность катодной цементации малоуглеродистой стали в электролите, содержащем ацетон, этанол и соляную кислоту, была показана 60 лет назад [128]. С тех пор разработаны многие составы электролитов для ЭПЦ различных сталей и сплавов [129–131], режимы обработки и технические решения для совершенствования конструкций электролизеров [132]. Достоинства и недостатки ЭПЦ в значительной мере определяются спецификой ПГО, которая является нагревающей и насыщающей средой, сочетающей особенности газового и плазменного агрегатных состояний. Сложность объекта предоставляет широкий спектр вариантов, поэтому различным исследователям удалось продемонстрировать возможности диффузионного насыщения металлов и сплавов углеродом в режимах прерываний тока, анодного или катодного стационарного, а также нестационарного нагрева, используя различные составы электролитов и гидродинамические условия. Обильный экспериментальный материал в разной степени проясняет отдельные фрагменты

процесса, но пока еще не дает достаточной информации для обоснованного выбора технологии. Поэтому результаты, полученные различными исследовательскими группами, неизбежно ограничиваются частными случаями ЭПЦ из-за невозможности варьировать многочисленные качественные и количественные факторы.

Успешно изучается физико-химический механизм образования и существования электролитной плазмы, в частности, установлен характер прохождения тока через анодную ПГО в различных интервалах напряжения. Комплексно рассмотрены процессы на поверхности детали-анода, включающие диффузионное насыщение, анодное растворение и высокотемпературное окисление. В меньшей степени изучены процессы при катодной ЭПЦ. Обнаружено образование оксидов железа, но не изучено влияние условий обработки на окисление обрабатываемых сплавов, хотя наличие паров воды в ПГО не подвергается сомнению. Остается открытым вопрос об изменении массы образцов в процессе катодной ЭПЦ, где обрабатываемый материал не только насыщается элементами ПГО, но и разрушается электрическими разрядами. Имеются лишь частные результаты о влиянии напряжения и продолжительности обработки на шероховатость поверхности образца. Температура насыщения лучше регулируется при анодной ЭПЦ, но катодный процесс может осуществляться при более высоких температурах. Для катодной ЭПЦ характерно меньшее окисление поверхности детали, но и более высокая шероховатость. Анодная ЭПЦ часто приводит к снижению шероховатости и удалению заусенцев, но с неизбежным образованием относительно толстого оксидного слоя. Сравнительный анализ практических преимуществ одной полярности детали перед другой до сих пор не выполнен. Такая задача вряд ли может быть решена на уровне лабораторных исследований, но вполне реальна в производственных условиях. Для ее выполнения необходимы конкретный набор обрабатываемых деталей и практическая цель оптимизации, которой может быть повышение ресурса изделия, снижение себестоимости его изготовления, повышение производительности или качества и т.д.

В наибольшей мере изучены базовые аспекты металловедения, касающиеся фазового состава и других структурных особенностей цементованных слоев, а также некоторых свойств модифицированных материалов. Как правило, диффузионное насыщение сталей углеродом с последующей закалкой в том же электролите

приводит к образованию мартенситного слоя повышенной твердости. Также обнаружен вариант образования цементитного слоя с участками углерода. Для некоторых вариантов ЭПЦ изучена кинетика насыщения сталей углеродом, определены углеродные потенциалы парогазовых оболочек, образующихся в различных электролитах, выполнены оценки коэффициента диффузии углерода. Имеются выводы об ускорении диффузии углерода в условиях ЭПЦ по сравнению с альтернативными технологиями, но их корректность вызывает сомнения. Причиной этого являются различные структуры, получаемые в результате ЭПЦ. Очевидно, что скорость диффузии углерода в относительно однородном аустените, цементите, или аустените, обогащенном оксидами железа, будет различной. Можно уверенно говорить об ускорении процесса, так как образование упроченного слоя занимает минуты, а не часы, что, вероятно, связано с быстрой стабилизацией условий в насыщающей среде, где равновесная концентрация углеводородов или монооксида углерода, адсорбированных на обрабатываемой поверхности, достигается за короткие отрезки времени. Популярная гипотеза об ускорении ионов углерода электрическим полем пока еще не имеет подтверждений.

Подавляющее большинство данных получено для различных сталей и в меньшей степени для титановых сплавов или технического алюминия. Тем не менее, положительные результаты дают основания считать перспективным направлением расширение спектра обрабатываемых материалов. Представляет несомненный интерес и практическую значимость ЭПЦ танталовых и циркониевых сплавов, но для этих материалов до сих пор не разработан приемлемый электролит, обеспечивающий достижение требуемых температур и достаточного углеродного потенциала.

Стандартные измерения твердости и шероховатости дополняются изучением износостойкости цементованных материалов, но известные результаты также носят ограниченный характер. В лучшем случае изучается влияние режимов или составов электролитов на трибологические характеристики обрабатываемого сплава для фиксированных условий испытания, либо просто констатируется факт повышения износостойкости после ЭПЦ. Представляется целесообразным расширить условия испытаний для изучения зависимостей характеристик изнашивания от скоростей скольжения, величины нагрузки, наличия смазки и др. Такие исследования дадут ценную информацию для оценки возможности применения метода в реальных условиях эксплуатации. Кроме того,

варьирование условий трибологических испытаний позволит получить новые сведения о механизме изнашивания, который применительно к ЭПЦ обсуждается далеко не всеми авторами.

Нельзя не считать приоритетным исследование коррозионного поведения металлов и сплавов после ЭПЦ, поскольку полученные материалы довольно ограничены. Возможность повышения коррозионной стойкости с помощью ЭПЦ убедительно показана, но лишь в отдельных частных случаях. Кроме того, данные о возможном снижении сопротивления коррозии также необходимы, если цементация приводит к существенному улучшению других свойств. Широкое поле деятельности представляет собой изучение механизма коррозии цементованных материалов с использованием всех современных методик, не стоит ограничивать потенциодинамическими испытаниями.

Изученные составы электролитов и режимы обработки представляют собой основу технологии, позволяющей увеличивать твердость и износостойкость обрабатываемых сплавов. Катодный и анодный процессы ЭПЦ могут использоваться на практике для повышения ресурса малогабаритных изделий, например, технологической оснастки станков легкой промышленности, где не требуется высокая точность изготовления деталей. ЭПЦ прецизионных деталей требует определенных гидродинамических условий с контролируемым распределением температуры по обрабатываемой поверхности. Возможность повышения твердости и износостойкости титановых сплавов при сохранении достаточной коррозионной стойкости привлекательна для разнообразных биомедицинских изделий. В целом, полученные результаты убедительно демонстрируют значительный потенциал электро-литно-плазменной цементации металлов и сплавов не только для научных исследований, но и для промышленного использования. По этой причине, дальнейшее развитие метода в перспективных направлениях представляется целесообразным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094), представленного Костромскому государственному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1. Asimov I. *The Near East: 10,000 Years of History*. Boston: Houghton Mifflin, 1968. 277 p.
2. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. *Металловедение*. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
3. Kunst H., Haase 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. 44. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a16_403.pub2
4. Гуревич Ю.Г., Ляпина В.А. Патент РФ 2036243. *Способ цементации стальных изделий*. Оpubл. 27.05.1995.
5. Шипко А.А., Руденко С.П., Валько А.Л., Чичин А.Н. *Литье и металлургия*, 2016, **83**(2), 104–109.
6. Jumadin M.H., Abdulah B., Ismail M.H., Alias S.K. et al. *Key Eng Mater.* 2017, **740**, 93–99.
7. Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Пустовойт В.Н. *МуТОМ*. 2017, **739**(1), 54–57.
8. Siambun N.J., Liew W.Y.H., Chen G.Z., Jewell D.A. et al. *Adv Mater Res.* 2012, **576**, 264–267.
9. Chen W., Feng P., Dong L., Ahangarkani M. et al. *Surf Coat Technol.* 2018, **353**, 300–308.
10. Czerwinski F. *Thermochemical Treatment of Metals*. 2012. doi: 10.5772/51566. <http://dx.doi.org/10.5772/51566>.
11. *Химическая энциклопедия*. Т.5 Под ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. С. 461.
12. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. *Surf Coat Technol.* 1999, **122**, 73–93.
13. Parfenov E.V., Yerokhin A., Nevyantseva R.R., Gorbakov M.V. et al. *Surf Coat Technol.* 2015, **269**, 2–22.
14. Aliofkhaezraei M., Rouhaghdam A. Sabour, Gupta P. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2011, **36**, 174–190. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408436.2011.593269>.
15. Sengupta S.K. *Plasma Chem Plasma Proc.* 2017, **37**(4), 897–945.
16. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S. *High Energy Chem.* 2018, **52**(32), 272–273.
17. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kochergin V.K., Malkov G.V. et al. *High Energy Chem.* 2019, **53**(3), 254–260.
18. Kochergin V.K., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Krivenko A.G., *High Energy Chem.* 2018, **54**(3), 227–232.
19. Zhao H.P., He Y.D., Kong X.H., Gao W. *Mater Lett.* 2007, **61**, 4916–4919.
20. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. Том II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
21. Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. *Surf Coat Technol.* 2016, **307**, 1194–1218.
22. Garbarz-Olivier J., Guilpin C. *J Chim Phys.* 1975, **72**(2), 207–214.
23. Белкин П.Н., Ганчар В.И., Петров Ю.Н. *ДАН АН СССР*. 1986, **291**(5), 1116–1119.

24. Shadrin S.Yu., Belkin P.N., Kusmanov S.A. *Plasma Chem Plasma Proc.* 2020, **40**(2), 549–570.
25. Shadrin S.Yu., Belkin P.N. *Int J Heat Mass Transfer.* 2012, **55**, 179–186.
26. Yerokhin A., Mukaeva V.R., Parfenov E.V., Laugel N. et al. *Electrochim Acta.* 2019, **312**, 441–456.
27. Hickling A., Ingram M.D. *Trans Faraday Soc.* 1964, **60**, 783–793.
28. Wu J., Wang K., Fan L., Dong L. et al. *Surf Coat Technol.* 2017, **313**, 288–293.
29. Garbarz-Olivier J., Guilpin C. *C.R. Acad Sc Paris.* 1973, С. **277**(4), 195–198.
30. Wu J., Xue W., Wang B., Jin X. et al. *Surf Coat Technol.* 2014, **245**, 9–15.
31. Wu J., Wang B., Zhang Y., Liu R. et al. *Mater Chem Phys.* 2016, **171**, 50–56.
32. Wu J., Fan L., Dong L., Deng J. et al. *Mater Chem Phys.* 2017, **199**, 289–284.
33. Wu J., Deng J., Dong L., Hou D. *Surf Coat Technol.* 2018, **338**, 63–68.
34. Wu J., Liu R., Wang B., Yang C. et al. *Surf Coat Technol.* 2015, **269**, 119–124.
35. Paulmier T., Bell J.M., Fredericks P.M. *Surf Coat Technol.* 2007, **201**(21), 8771–8781.
36. Самсонов Г.В., Жунковский Г.Л. В сб. «Химико-термическая обработка металлов и сплавов». Минск: Белорусский политехнический институт, 1974. С. 3–11.
37. Belkin P.N. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(6), 558–569.
38. Ванин В.С. *ЭОМ.* 1975, (1), 53–55.
39. Ванин В.С. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 1968, (1), 55–60.
40. Ванин В.С. *ЭОМ.* 1980, (2), 38–39.
41. Inoue K. *Method of diffusing substances into surface zones of conductive bodies.* U.S. Patent 3,840,450, issued October 08, 1974.
42. Eichorn E. *Harterai-Technische-Mitteilungen.* 1968, **23**(2), 110–115.
43. Tarakci M., Korkmaz K., Gencer Y., Usta M. *Surf Coat Technol.* 2005, **199**(2–3), 205–212.
44. Çavuşlu F., Usta M. *Appl Surf Sc.* 2011, **257**(9), 4014–4020.
45. Ioshinori T. *Mechanical technology.* 1977, **25**(8), 118–119.
46. Inoue K., Shima Y. *Trans. Iron and Steel Inst. Jap.* 1970, **10**(5), 360–368.
47. Inoue K., Kaneko H. *Solution for Electrolytic Thermal Treatment.* Japan Patent 44-1049, issued January 18, 1979.
48. Rezaei A., Shokuhtar A., Asadi M., Hossein-zadeh M.M. et al. *Defect Diffusion Forum.* 2006, **258–260**, 26–31.
49. Yaghmazadeh M., Dehghanian C. *Plasma Process Polym.* 2009, **6**, S168–S172.
50. Wu J., Liu R., Xue W., Wang B. et al. *Appl Surf Sc.* 2014, **316**, 102–107.
51. Skakov M., Bатырбеков Е., Zhurerova L., Scheffler M. *Appl Mech Mater.* 2013, **423–426**, 824–827.
52. Skakov M., Bayatanova L., Sheffler M. *Adv Mater Res.* 2013, **601**, 74–78.
53. Комбаев К.К., Кылышканов М.К., Лопухов Ю.И. *Журнал Сибирского федерального университета.* 2009, **4**(2), 394–399.
54. Skakov M., Yerygina L., Scheffler M. *Appl Mech Mater.* 2014, **446–447**, 142–145.
55. Курбанбеков Ш.Р. *Модификация структуры и механических свойств поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т при электролитно-плазменной обработке.* Дис. доктора философии (PhD). Усть-Каменогорск, 2014. 120 с. <https://docplayer.ru/53099339-Kurbanbekov-sherzod-rustambekovich.html>.
56. Hao J., Liu B., Chen H. *Hot Work Technol.* 2007, **12**. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-SJGY200712019.htm
57. Xue W., Jin Q., Zhu Q., Wu X. *J Aeronaut Mater.* 2010, **30**(4), 38–42.
58. Skakov M., Yerbolatova G., Kantai N., Scheffler M. *Adv Mater Res.* 2014, **1044–1045**, 67–70.
59. Aliofkhaezrai M., Sabour Rouhaghdam A. *Surf Coat Technol.* 2010, **205**, S51–S56.
60. Aliofkhaezrai M., C. Morillo, Miresmaeli R., Sabour Rouhaghdam A., *Surf Coat Technol.* 2008, **202**, 5493–5496.
61. Belkin P.N., Kusmanov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(6), 531–546.
62. Дураджи В.Н., Мокрова А.М., Лаврова Т.С. *ЭОМ.* 1984, (5), 60–62.
63. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. *Нагрев металлов в электролитной плазме.* Кишинев: Штиинца, 1988. 216 с.
64. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. *Surf Coat Technol.* 2014, **258**, 727–733.
65. Комаров А.О., Белкин П.Н. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2008, (2), 46–49.
66. Жиров А.В., Комаров А.О., Данилов В.В., Шорохов С.А. *ЭОМ.* 2012, (3), 117–119.
67. Belkin P., Naumov A., Shadrin S., Dyakov I. et al. *Adv Mater Res.* 2013, **704**, 37–42.
68. Belkin P.N., Dyakov I.G., Zhironov A.V., Kusmanov S.A. et al. *Prot Met Phys Chem.* 2010, **46**(6), 715–720.
69. Рахимьянов Х.М., Еремина А.С. *Сборник трудов 2^й Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении».* 2011. С. 406–411. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21292407>
70. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. *Вопросы материаловедения.* 2009, (4), 7–14.

71. Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королев А.Ю., Пашуто А.Э. *Наука и техника*. 2013, (6), 20–24.
72. Roessner E., Marx G., Wicht H., Suchotin A., et al. *Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Anodischen Elektrolytplasma*. DDR Patent 0152 144, issued November 18, 1981.
73. Andrei V., Vlaicu Gh., Fulger M., Ducu C. et al. *Roman Rep Phys*. 2009, **61**(1), 95–104.
74. Белихов А.Б., Белкин П.Н. *ЭОМ*. 1998, (5–6), 23–31.
75. Belkin P.N., Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Komissarova M.R. et al. *Surf Coat Technol*. 2016, **307**, 1303–1309.
76. Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г. и др. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2016, **59**(11), 100–105.
77. Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Parfenyuk V.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2017, **53**(1), 1–6.
78. Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2010, **53**(2), 89–93.
79. Inoue K. *J Jap Inst Metals*. 1969, **33**(7), 755–760.
80. Nie X., Tsotsos C., Wilson A., Yerokhin A.L. et al. *Surf Coat Technol*. 2001, **139**, 135–142.
81. Kusmanov S.A., Kusmanova Yu.V., Smirnov A.A., Belkin P.N. *Mater Chem Phys*. 2016, **175**, 164–171.
82. Wu J., Xue W., Jin X., Wang B. et al. *Appl Phys Lett*. 2013, **103**, 031905.
83. Kusmanov S.A., Kusmanova Yu.V., Naumov A.R., Belkin P.N. *J Mater Eng Perform*. 2015, **24**(8), 3187–3193.
84. Inoue K. *Electrical Discharge of Metals in Electrolytes*. U.S. Patent 3,098,151, issued July 16, 1963.
85. Fushimi Sh. *Steel Article Having a Nitride and Party Oxidized Surface and Method for Producing the Same*. U.S. Patent 4,131,492, issued December 26, 1978.
86. Kurbanbekov S., Skakov M., Baklanov V., Karakozov B. *Mater Testing*. 2017, **59**(4), 361–365.
87. Skakov M., Zhurerova L., Scheffler M. *Adv Mater Res*. 2013, **601**, 79–83.
88. Skakov M., Bayatanova L., Sheffler M. *Key Eng Mater*. 2013, **531–532**, 242–245.
89. Lin N., Xie R., Zhou P., Ma Y. et al. *Surf Rev Lett*. 2016, **23**(4), 1630002 (24 pages).
90. Skakov M., Kurbanbekov S., Scheffler M. *Key Eng Mater*. 2013, **531–532**, 173–177.
91. Xue W., Jin Q., Liu R., Jin X. et al. *Chin J Nonferr Metal*. 2013, **23**(3), 882–887.
92. Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р. *Вестник Казахского национального технического университета*. 2012, (4). <http://vestnik.kazntu.kz/files/newspapers/51/1594/1594.pdf>.
93. Aliofkhazraei M., Sabour Rouhaghdam A. *Defect Diffusion Forum*. 2009, **293**, 83–90.
94. Шкурпело А.И., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. *Физика и химия обработки материалов*. 1993, (2), 116–125.
95. Andrei A., Lungu C., Oncioiu G., Diaconu C. Plasma processing for improvements of structural materials properties, 35th EPS Conference on Plasma Phys. Hersonissos, 2008 ECA **32D**, 2008, P. 1.166. https://www.researchgate.net/publication/242312612_Plasma_processing_for_improvements_of_structural_materials_properties
96. Belkin P., Dyakov I., Kusmanov S., Naumov A. Composition and properties of structural steel surface after plasma electrolytic carburizing. Proceedings of the International Conference BALTRIB. Kaunas, Lithuania, 2011, P. 184–188.
97. Aliofkhazraei M., Sabour Rouhaghdam A. *Mater Lett*. 2008, **62**, 2192–2195.
98. Aliofkhazraei M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T. *J Alloys Compound*. 2008, **460**, 614–618.
99. Belkin P.N., Borisov A.M., Kusmanov S.A. *J Surf Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech*. 2016, **10**(3), 516–535.
100. Komissarova M.R., I.G. Dyakov, Gladii Yu.P. *Mater Sc Forum*. 2016, **844**, 133–140.
101. Душевский И.В., Добря В.И. Электролитно-плазменная цементация электролитического железа и его сплавов. *Прогрессивные способы восстановления деталей машин и повышения их прочности*. Кишинев, Штиинца, 1979. С. 5–9.
102. Weissgerber H., Bohme H., Bohme M. *Die Technik*. 1969, (6), 413–417.
103. Белкин П.Н., Данилов В.В. *Вестник Костромского государственного университета*. 2004, (2), 8–15.
104. Романовский Е.А., Белихов А.Б., Белкин П.Н., Беспалова О.В. и др. *Тезисы докладов XXX Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами*. М.: Изд-во МГУ, 2000, С. 101.
105. Белкин П.Н. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2009, **52**(2), 65–69.
106. Белихов А.Б., Белкин П.Н. *ЭОМ*. 1995, (2), 74–76.
107. Кусманов С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Жиров А.В. и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014, **50**(2), 198–204.
108. Дьяков И.Г., Кусманов С.А. *Сб. трудов 6-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстро-закаленные материалы и покрытия»*. М.: МАТИ, 2007. С. 300–303.
109. Белкин П.Н., Земский С.В., Пасинковский Е.А., Факторович А.А. *ЭОМ*. 1984, (1), 42–43.
110. Земский С.В., Факторович А.А., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. *Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления*. А.С. СССР 969761, Бюлл. 40, 1982.
111. Skakov M.K., Kurbanbekov Sh.R. *Tribologiya*. 2012, (5), 155–163.

112. Мукаева В.Р., Парфенов Е.В. *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2012, **16**(6), 67–73.
113. Gladii Yu.P., Dyakov I.G., Komissarova M.R. *7th Int. conference on material science and condensed matter physics. Abstracts*. Chisinau, 2014, 292.
114. Кусманов С.А., Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2011, (4), 15–21.
115. Кусманов С.А., Гришина Е.П., Белкин П.Н., Кусманова Ю.В. и др. *МиТОМ*. 2017, **740**(2), 52–59.
116. Grishina E.P., Zhigov A.V., Belkin P.N., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(5), 390–395.
117. Aliev M.Kh., Sabour A., Taheri P. *Prot Met Phys Chem*. 2008, **44**(4), 402–407.
118. Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A. et al. *J Surf Invest. X-ray Synchrotron Neutron Tech*. 2015, **9**(1), 98–104.
119. Дьяков И.Г., Наумов А.Р. *ЭОМ*. 2006, (6), 4–9.
120. Duradji V.N., Mokrova A.M., Lavrova T.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 1984, (5), 43–46.
121. Белихов А.Б., Михайленко М.А. *Вестник Костромского государственного университета*. 2004, (2), 16–19.
122. Алферьева Т.И., Белкин П.Н., Жиров А.В. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015, (3), 109–112.
123. Еремина А.С., Слывакова К.С. Оборудование комбинированной поверхностной обработки металлических материалов на базе химико-термического упрочнения в электролитной плазме и ультразвукового деформирования. В сб. *Science for the Future*. Новосибирск. 2016. С. 92–94.
124. Рахимьянов Х.М., Рахимьянов К.Х., Семенова Ю.С., Еремина А.С. и др. *Сборник трудов VII Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении»*. Кемерово, МИП Техмаш. 2015. С. 142–147. <https://elibrary.ru/item.asp?id=24164958>
125. Рахимьянов Х.М., Рахимьянов К.Х., Еремина А.С., Аль-Обайди Луаи Мохаммед Раджаб. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2018, (2), 76–83.
126. Wang B., Xue W., Jin X., Zhang Y. et al. *Mater Chem Phys*. 2019, **221**, 232–238.
127. Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Заманбекулы Е. *Способ электролитно-плазменной цементации деталей из нержавеющей стали*. Казахстан Патент 27171. 15.07.2013. <http://kzpatents.com/3-ip27171-sposob-elektrolitno-plazmennoj-cementacii-detalej-iz-nerzhavayushhejj-stali.html>.
128. Ванин В.С. *Доповіді АН УССР*. 1960, (6), 788–790.
129. Иноуэ К. *Способ диффузионного поверхностного насыщения проводящих тел*. США Патент 3840450, 08.10.74.
130. Иноуэ К. *Электролитическое азотирование или цементация металлов*. Япония Патент 969, 13.01.70.
131. Ниппон лэн Со.К.К. *Способ электролитического науглероживания*. Япония Патент 43-12972, 1.06.68.
132. Водяницкий О.А., Зверев А.А., Курочкин Ю.В., Солдатенков С.И. *Устройство для электролитно-плазменной обработки*. РФ Патент 2009214 РФ. 15.03.1994. www.freepatent.ru/patents/2009214.

Summary

The diffusion saturation of metals and alloys with carbon under the conditions of electrolysis plasma has been successfully studied for decades due to new possibilities and a number of advantages. These include a high processing speed at which the carburising duration is several minutes, combining with quenching in the same electrolyte without reheating, local processing of some parts, and the use of environmentally friendly and inexpensive aqueous solutions. To date, electrolyte compositions and processing modes for various steel and titanium alloys have been proposed, as well as new information on the mechanism of the formation of a gaseous-plasma saturating medium and the regularities of carbon saturation. Information obtained by many research groups needs both analysis and synthesis. This review discusses the physical and chemical aspects of plasma electrolytic carburising, as well as the conditions and results of its practical use. Attention is paid to the influence of the main factors of diffusion saturation with carbon on the achieved values of microhardness and roughness, wear and corrosion resistances of the processed materials under various test conditions.

Keywords: plasma electrolytic carburising, steel, diffusion saturation, microhardness, wear resistance, corrosion resistance