

П. Н. Белкин

АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

*Костромской государственной университет им. Н. А. Некрасова,
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, belkinp@yandex.ru*

Введение

Предлагаемый обзор посвящен научным и техническим результатам, полученным в области анодной химико-термической обработки, которая является развитием идей Бориса Романовича Лазаренко. Среди многих его интересов на первое место могут претендовать электрические разряды. Тем более что у истоков знаменитого открытия находилась дипломная работа ученого – сравнительный анализ эрозионной стойкости токопроводящих материалов для повышения долговечности электрических контактных устройств. Ожидалось, что замыкание и размыкание рубильников в жидкости снизят эрозию, но эта гипотеза не подтвердилась. Зато заинтересовались разрядами в жидкой среде как диэлектрической, так и проводящей. Начиная с 1960-х годов в ИПФ АН МССР под руководством академика Б.Р. Лазаренко работала исследовательская группа, изучавшая разряды в водных электролитах. Была установлена роль электрических разрядов, возникавших в электролитических прерывателях тока, выявлена специфика газового разряда с электролитными электродами, определен вклад тепловых и электрохимических процессов в исследуемых явлениях. Эти работы были выполнены А. А. Факторовичем и В. Н. Дураджи [1].

Дальнейшую эволюцию тематики определили широкие контакты с научными школами, которые занимались прикладной стороной разрядных явлений в электролитах. К ним относятся катодный электролитный нагрев для закалки или обработки давлением, химико-термическая модификация металлов и сплавов, очистка поверхностей от различных загрязнений [2–4].

Реальные электрохимико-термические технологии появились в СССР на Харьковском тракторном заводе в 1930-х годах. Катодный вариант нагрева деталей или заготовок изучался прежде всего как электрохимический процесс. С 1950-х годов исследователи Великобритании, Франции, Германии, Индии, Японии стали публиковать материалы, посвященные электролитному нагреву металлов и сплавов. Примерно тогда же началось патентование отдельных разработок, чаще всего японскими авторами. Отечественные результаты исследований механизма явления катодного нагрева, а также предложенные технические решения и разработка оборудования для их реализации были осмыслены и описаны в монографиях И. З. Ясногородского.

В 1960-х годах В. С. Ванин показал возможность эффективного использования анодного варианта нагрева для проведения химико-термической обработки. Постепенно это направление стало ведущим в работе упомянутой группы молдавских исследователей и других коллективов. В современной «Химической энциклопедии» анодное диффузионное насыщение называется электрохимико-термической обработкой. Ниже будут рассмотрены основные стороны механизма явления и варианты его практического применения.

Теплофизические аспекты анодного нагрева

Нагрев анода реализуется в трёхфазной системе, которая содержит парогазовую оболочку (ПГО), отделяющую металлический анод от водного раствора электролита. Именно в ПГО выделяется тепло, обусловленное прохождением электрического тока. На рис. 1 обозначены потоки тепла из оболочки, где q_l – плотность теплового потока, направленного из оболочки в раствор электролита, q_s – плотность теплового потока, расходуемого на испарение электролита; q_a – плотность теплового потока, направленного из оболочки в анод. Без сплошной и устойчивой оболочки разогрев детали-анода до температур выше 200–250 °С невозможен. Показано, что образование оболочки обусловлено локальным вскипанием электролита в прианодной области, где выделяется большая часть энергии источника питания. Влияние электролитного выделения газа относительно мало. Установлены требования к составу электролита, в котором возможен нагрев стальных, титановых и некоторых других сплавов. Необходима достаточно высокая удельная электропроводность раствора (не менее $0,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), температура термического разложения его компонентов не должна превышать

400–500 °С, нежелательна высокая смачиваемость обрабатываемого металла электролитом. Рекомендуемое значение краевого угла – не менее 50° [5].

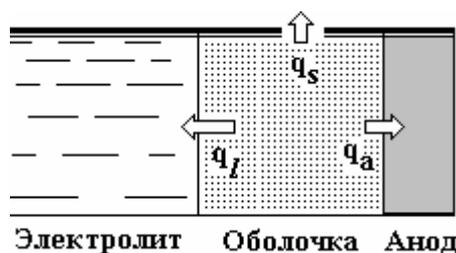


Рис. 1. Схема тепловых потоков в анодной парогазовой оболочке

Известна модель анодного нагрева, в которой прохождение тока описывается электрическими разрядами в парогазовой среде [6]. Наряду с этим получила развитие концепция эмиссии анионов из кипящего электролита и их переноса на образец-анод в электрическом поле, используемая в данной работе [7, 8]. Объемная мощность источника тепла в ПГО может быть выражена различными способами – с учетом влияния пространственных зарядов или без него, то есть по закону Ома [9]. Распределение температуры в оболочке, а также вольт-амперные (ВАХ) и вольт-температурные (ВТХ) характеристики анодного нагрева могут быть рассчитаны на основе решения уравнения теплопроводности в оболочке с различными граничными условиями [10]. На рис. 2 приведены типичные ВТХ и ВАХ анодного нагрева, полученные экспериментально.

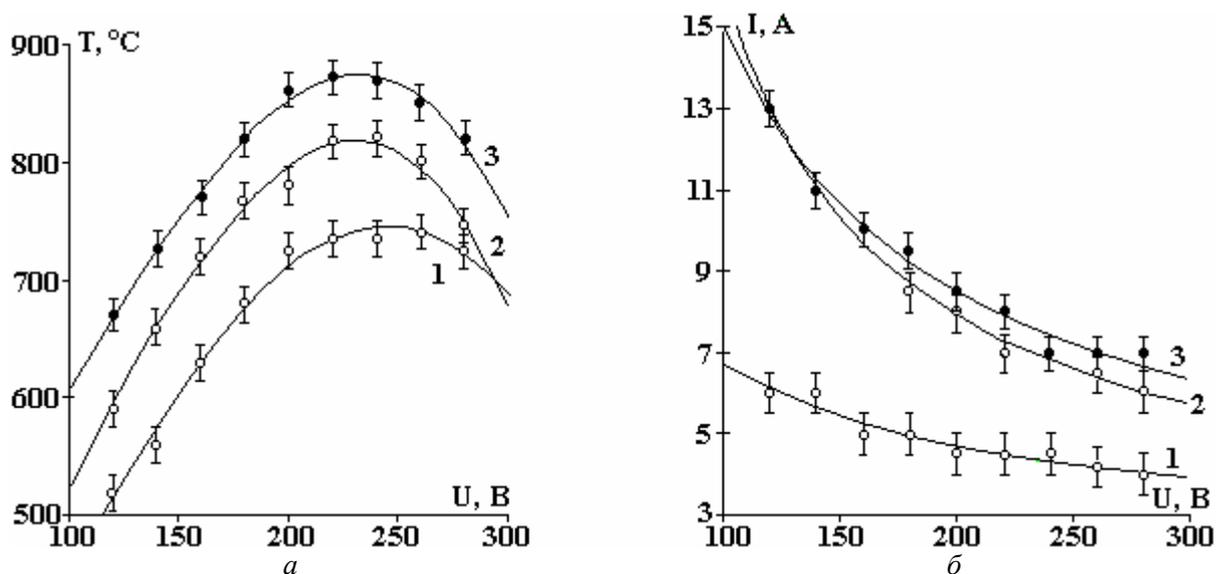


Рис. 2. Вольт-температурная (а) и вольт-амперная (б) характеристики нагрева стальных образцов (диаметром 10 мм, длиной 25 мм) в 10% растворе хлорида аммония. Естественная конвекция, глубина погружения верхнего края образца, мм: 1 – 0; 2 – 45; 3 – 90

Специфика анодного нагрева заключается в том, что увеличение напряжения обеспечивает повышение выделяемой мощности, несмотря на снижение тока из-за утолщения ПГО, которое вызвано усилением образования пара. Такая закономерность наблюдается на восходящей ветви ВТХ. Убывающая ветвь ВТХ, вероятно, связана с изменением типа проводимости ПГО. Имеется гипотеза, объясняющая этот участок появлением электрических разрядов, вызывающих разбрызгивание электролита, капельки которого охлаждают деталь-анод. С другой точки зрения появление охлаждающих капелек может быть вызвано бомбардировкой поверхности электролита ионами железа при растворении стальной детали-анода.

Плотность теплового потока из оболочки в электролит пропорциональна напряжению нагрева. Описание теплообмена между оболочкой и деталью усложняется отсутствием материальной теплоотдающей поверхности, ее аналогом является поверхность максимальной температуры в ПГО [11], что затрудняет использование коэффициента теплоотдачи. Расчет плотности теплового потока, по данным экспериментальных измерений температуры, показал, что тепловой поток из ПГО в деталь-анод меняет знак при определенном значении вертикальной координаты (рис. 3). Поверхность мак-

симальной температуры может совпадать с поверхностью анода в его верхней части, что означает изменение направления тепловых потоков (рис. 4) [12]. Формально определяемый коэффициент теплоотдачи дает средние значения, изменяющиеся от 1900 до 3100 Вт/(м²·К) в интервале напряжений 180–300 В.

Изменение знака плотности теплового потока из ПГО в деталь связано с наличием вертикального градиента температуры, который может быть уменьшен с помощью контролируемого обтекания погружаемой детали (рис. 5). Для этого используются дополнительные вертикальные или радиальные потоки электролита, его вращение и др.

Высокие скорости разогрева до 100 град/с обусловлены малой инерционностью тонкой (десятки микрометров) ПГО, температурный диапазон от 400 до 1000 °С позволяет проводить термическую обработку многих сплавов. Скоростной нагрев дает возможность избежать роста зерна и сохранить их высокую диффузионную восприимчивость. Наличие в растворе летучих соединений создает условия для диффузионного насыщения детали-анода, высокие скорости нагрева обеспечивают быстрое достижение равновесной концентрации адсорбированных компонентов. Движение парогазовой смеси гарантирует отсутствие застойных областей и обеспечивает подвод активной среды и продуктов реакций. Легко осуществляется локальная обработка погружением в электролит рабочего участка или подачей на него струи электролита. Отключение напряжения приводит к закалке в том же электролите.

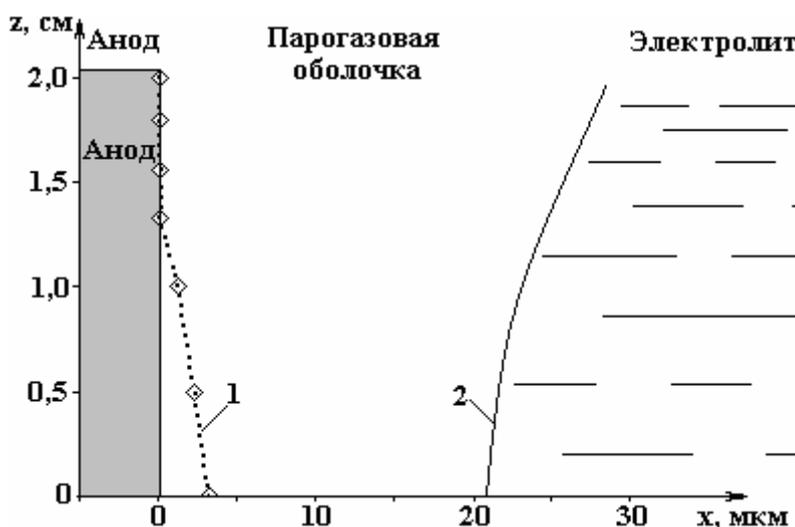


Рис. 3. Поверхность максимальной температуры (1) и профиль парогазовой оболочки (2) при напряжении 240 В

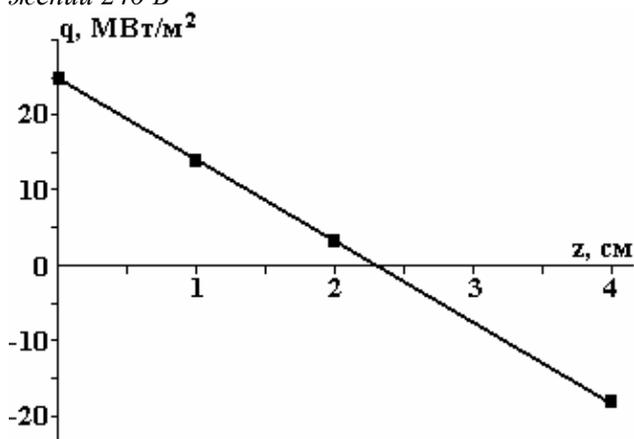


Рис. 4. Плотность теплового потока через боковую поверхность цилиндрического анода длиной 4 см в зависимости от вертикальной координаты

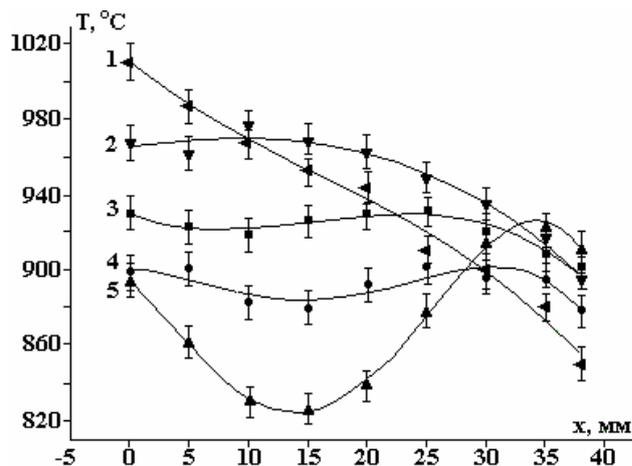


Рис. 5. Зависимость температуры на оси анода от вертикальной координаты. 1 – обтекание одной струей; 2, 3, 4, 5 – обтекание четырьмя струями. Расстояние от оси камеры до осей отверстий, мм: 2 – 10; 3 – 13; 4 – 16; 5 – 19. Напряжение 200 В

Электрохимические особенности анодного нагрева

На поверхности раздела анод – ПГО протекают процессы окисления и растворения материала анода, а также его насыщения, например углеродом при проведении цементации (рис. 6). Оксидный слой образуется за счет электрохимических и химических процессов, в том числе и высокотемпературного окисления.

Установлено, что уменьшение массы стального анода, объясняемое анодным растворением, зависит от состава электролита и концентрации его компонентов, что подтверждает анионный механизм проводимости ПГО [13]. Например, стальные образцы сильнее растворяются в растворе хлорида аммония, менее интенсивно – в нитрате аммония, еще слабее – в растворах сульфата или ацетата аммония. Ведущая роль анионов электролита также подтверждается исследованиями растворения хрома и меди в условиях анодного нагрева [14, 15].

Повышение напряжения и, следовательно, температуры нагрева на восходящей ветви ВТХ ведет к снижению массы анода, при этом растет содержание продуктов анодного растворения в электролите. Максимальный удельный съем материала анода наблюдается при напряжении 200 В (рис. 7), что соответствует максимальной температуре нагрева 890 °С в 15% растворе хлорида аммония. Этот результат получен при нагревании образцов из сталей 20, 50 и У8 в растворах хлорида аммония различных концентраций (5, 10 и 15%).



Рис. 6. Схема анодных процессов окисления, растворения и насыщения углеродом при нагреве в водном растворе электролита

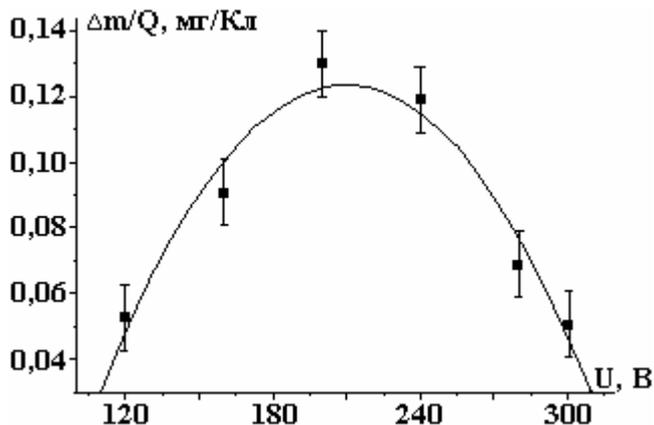


Рис. 7. Зависимость удельного съема образцов стали 20 (диаметр 12 мм, длина 10 мм) от напряжения в 15% растворе хлорида аммония в течение 5 мин

Таким образом, фактором, влияющим на убыль массы анода, является температура, а не напряжение нагрева, что подтверждает значимость высокотемпературной коррозии. Кроме того, повышение концентрации хлорида аммония от 5 до 10% приводит к увеличению удельного съема материала анода при одинаковой температуре 950 °С. Этот факт отражает заметный вклад собственно электрохимического растворения, пропорционального концентрации анионов в оболочке, по сравнению с высокотемпературным окислением. Дальнейшее увеличение концентрации аммония до 15% уже не позволяет достичь температуры нагрева 950 °С. В результате удельный съем металла анода снижается, несмотря на более высокую концентрацию анионов (табл. 1) [16].

Таблица 1. Характеристики нагрева образцов из стали 20 (диаметр 12 мм, длина 10 мм) в растворах NH_4Cl в течение 5 минут

Концентрация раствора, %	5	10	15
Максимальная температура T_{max} , °С	950±10	950±10	890±10
Напряжение, соответствующее T_{max} , В	300	240	200
Сила тока, соответствующая T_{max} , А	7,7±0,3	7,8±0,2	8,5±0,2
Удельный съем металла, мг/Кл	0,134	0,158	0,137

Масса железа в электролите превышает уменьшение массы стального анода, их разность соответствует массе кислорода, поступившего в поверхностный оксидный слой [17]. По этой причине

убыль массы образца после его анодного нагрева отражает совокупность процессов переноса железа в электролит, кислорода в нагреваемый образец и возможное насыщение углеродом или азотом.

Роль высокотемпературного окисления подтверждается данными ядерного обратного рассеяния протонов: содержание кислорода в поверхностном слое значительно возрастает по мере увеличения температуры насыщения, особенно при последующем охлаждении на воздухе (рис. 8). Электролит, содержащий азотную кислоту и глицерин, помимо хлорида аммония, приводит к формированию более толстых оксидных слоев по сравнению с хлоридно-карбамидным раствором. Меньшая глубина проникновения кислорода характерна для нагрева аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T. Отметим, что концентрация кислорода в большинстве случаев недостаточна для образования сплошного оксидного слоя любого состава, поэтому корректнее говорить о поверхностном слое, обогащенном оксидами железа в той или иной степени (табл. 2).

Известно, что оксид железа представляет собой твердый раствор вычитания, образующийся на базе химического соединения, но обладающий дефектной решеткой. Дефектами являются, во-первых, свободные узлы решетки, которые должны быть заняты атомами железа; во-вторых, узлы, принадлежащие атомам кислорода, но занятые атомами железа. Такая структура облегчает диффузионную подвижность атомов железа, которые могут перемещаться к поверхности, создавать новые оксиды и ускорять процесс окисления [8]. Кроме того, при анодном нагреве наружный оксидный слой содержит поры толщиной до 100 нм и трещины, что облегчает транспорт ионов железа из образца в раствор, кислорода из оболочки в поверхностный слой металла, а также позволяет атомам азота или углерода легко проникать в основной металл [16].

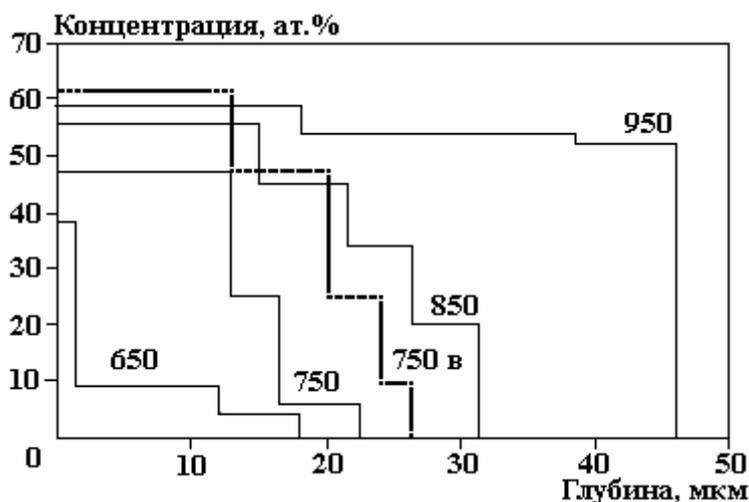


Рис. 8. Концентрационный профиль кислорода в образце стали 10 после анодного нагрева в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 5% азотной кислоты, 10% глицерина. Продолжительность нагрева 7 мин, температура ($^{\circ}\text{C}$) указана на линиях; охлаждение в электролите, кроме кривой 750 в для охлаждения на воздухе

Фазовый состав оксидного слоя неоднократно изучался с помощью рентгеноструктурного анализа. Окисление железа зависит в первую очередь от состава электролита и во вторую – от нагреваемого материала. При нагревании стали 3 в растворах соляной кислоты выявлен оксид FeO [18], после цементации армко-железа в растворе хлорида аммония с глицерином обнаружены FeO и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19], цементация стали 08 кп или железуглеродистых сталей ЖГр1Д2 и ЖГр0,5Д2 приводит к образованию оксидного слоя, содержащего суперпозицию фаз Fe_3O_4 и FeO [20]. Те же оксиды обнаружены после нитроцементации стали 10 в растворе хлорида аммония с карбамидом [21]. Нагрев стали 45 в растворе ацетата аммония также приводит к образованию Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Интенсивное окисление стали 45 в этом растворе позволяет получить наиболее толстые оксидные слои, достигающие, по данным металлографического анализа, 180 мкм. Такие слои обладают хорошими защитными свойствами в растворе серной кислоты 0,5 М, их образование сопровождается облагораживанием потенциала более чем на 0,6 В, увеличением сопротивления и снижением емкости электрода [22]. Аналогичные результаты были получены при исследовании коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей после их нитрозакалки в водных электролитах [23, 24].

Совокупная роль электрохимического растворения и образования оксидного слоя определяет различную шероховатость поверхности стали 20, наблюдаемую после нагрева в различных растворах при прочих равных условиях (рис. 9).

Таблица 2. Максимальное содержание кислорода в поверхностных слоях образцов по данным ЯОР протонов (ат. %)

Состав водных электролитов				
Температура, °С	10% хлорида аммония, 20 % карбамида	10% хлорида аммония, 5% азотной кислоты, 10% глицерина	10% хлорида аммония, 20% карбамида	10% хлорида аммония, 8% аммиака, 10% ацетона
	Сталь 10		12X18H10T	
650	1,8 (43)	11,9 (38)	1,2 (27)	1,1 (27)
750	6,1 (30)	51,7 (47)	1,2 (29)	1,2 (29)
850	8,2 (34)	93,9 (56)	4,1 (31)	1,9 (11)
950	14,5 (53)	102,4 (59)	9,4 (33)	

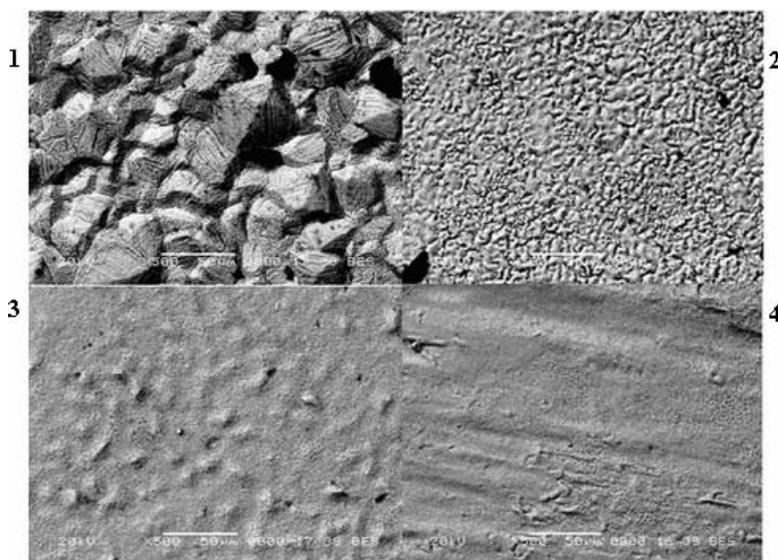


Рис. 9. Морфология поверхности стали 20. Нагрев при 900°С в течение 10 мин, охлаждение на воздухе. Хлорид (1), нитрат (2), сульфат (3) и ацетат аммония (4) РЭМ JSM-5610

Анодное растворение титана, нагреваемого в растворе хлорида аммония, также возрастает при увеличении напряжения и температуры нагрева (рис. 10). Отличие титана от изученных сталей заключается в том, что его количество в электролите совпадает с уменьшением массы образца (диаметр 8 мм, длина 10 мм) первые 10 мин обработки (рис. 11). Это говорит о незначительности массы оксидного слоя. Дальнейшее расхождение кривых может быть связано с погрешностями анализа: возможным отслоением части оксидного слоя или пренебрежением другими оксидами титана. При оценке концентрации титана в растворе предполагалось, что основным продуктом растворения является оксид TiO_2 , обнаруженный с помощью рентгеноструктурного анализа на поверхности образцов [25]. Отмечено также образование TiO в первые две минуты обработки, но при более длительном насыщении эта фаза не выявляется [26]. Поэтому пренебрежение соединениями с большим содержанием титана могло привести к заниженным результатам.

В процессе эксплуатации применяемых электролитов уменьшается концентрация ионов аммония за счет их испарения в оболочку или адсорбции высокодисперсными нерастворимыми соединениями (рис. 12). При использовании электролита на основе сахарозы интенсивность убыли ионов аммония немного ниже, чем в случае с глицериновым электролитом. Такое различие может быть связано с тем, что при эксплуатации сахарозного электролита не происходит образования высокодис-

персных оксо- и гидроксо соединений железа. Следовательно, небольшая часть ионов аммония адсорбируется на поверхности нерастворимых соединений. В целом же уменьшение концентрации ионов аммония обусловлено главным образом испарением 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 [17].

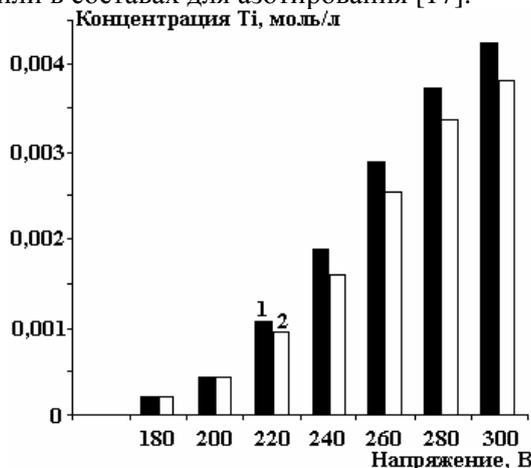


Рис. 10. Влияние напряжения нагрева на растворение сплава ВТ1-0 в течение 30 мин. Электролит – 10% раствор хлорида аммония. Температура нагрева – от 700 до 950 °С. 1 – содержание титана, вычисленное по абсолютному изменению массы образца; 2 – содержание титана, вычисленное по общему содержанию титана в растворе

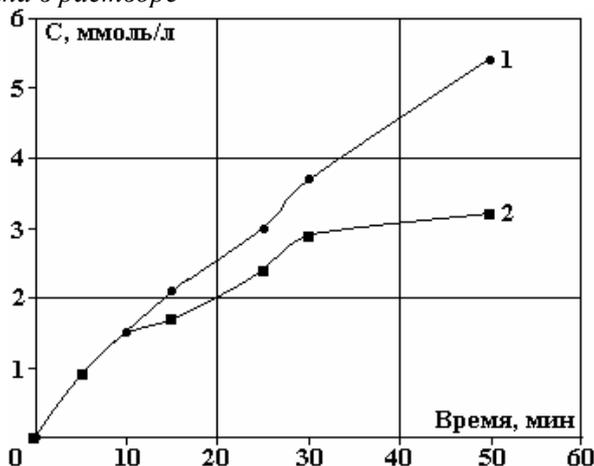


Рис. 11. Растворение сплава ВТ1-0 в 10% растворе хлорида аммония. Температура и напряжение нагрева соответственно 1000 °С, 260 В. 1 – содержание титана по изменению массы образца, 2 – содержание титана в растворе

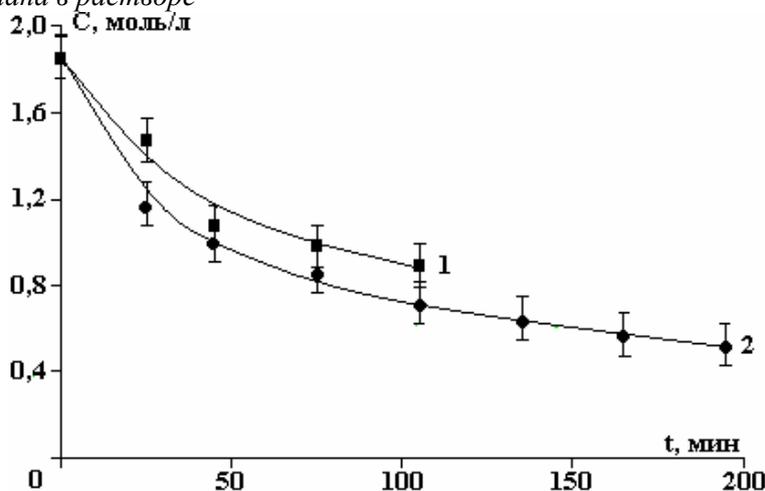


Рис. 12. Изменение концентрации ионов аммония и аммиака (суммарно) по мере эксплуатации электролитов на основе хлорида аммония (10 % масс.) с добавлением сахарозы (1) и глицерина (2) по 10 %. Температура – 880 °С, U = 240 В, сталь 30, диаметр 10 мм, длина 15 мм

Концентрация ионов хлора убывает гораздо медленнее, чем ионов аммония, и практически независимо от природы углеродсодержащего компонента рабочего электролита. Признаков выделения молекулярного хлора на аноде не наблюдается. Предполагается, что хлор совершает замкнутый цикл электрохимических превращений [17]. 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.

Технологические процессы электрохимико-термической обработки

Насыщение изделий легкими элементами происходит только в тех растворах, где у насыщающего вещества более высокое давление паров, чем у растворителя. Содержание вещества в оболочке определяется его температурой кипения и условиями движения пара, то есть особенностями подвода насыщающего компонента к обрабатываемой поверхности.

Кинетические зависимости толщины азотированных или цементованных слоев от времени имеют параболический характер, что позволяет говорить о постоянной концентрации диффузантов на поверхности. Наблюдаемый фазовый состав соответствует диаграммам состояния с учетом дополнительного окисления в парогазовой оболочке и возможной закалки. Ниже будут рассмотрены некоторые технологические процессы анодной модификации металлов и сплавов в водных электролитах.

Нитрозакалка. Известны электролиты, обладающие азотным потенциалом до 5% и позволяющие осуществить кратковременное азотирование с последующей закалкой в том же электролите [27–29]. Предполагается, что источником атомарного азота является аммиак, адсорбирующийся на поверхности детали-анода. Получаемая на среднеуглеродистых сталях структура (поверхностный оксидный слой, нитридная зона, мартенситный подслоя, перлит) обеспечивает улучшение антикоррозионных и механических характеристик [30]. Насыщение азотом при температуре 750°C в течение 5 мин с последующей закалкой позволяет увеличить предел прочности сталей 45 и 40Х на 25–30%, твердость – до 9 ГПа при снижении пластичности слоя до 65–70%, более чем в 2 раза повысить предел выносливости.

Цементация. Предложено и запатентовано множество соединений для насыщения углеродом при катодном или анодном процессе. Для анодной цементации получили распространение электролиты, содержащие хлорид аммония (10%) и глицерин (10%) или иные соединения (табл. 3) [31].

Таблица 3. Некоторые характеристики электролитов с различными добавками

Компонент	Максимальная толщина слоя после 7 мин обработки, мкм	Скорость уменьшения концентрации от 10 %, %/ч	Стоимость 1 кг, руб.	Затраты энергии, кВт/см ²	Углеродный потенциал, %
Ацетон	139	0,75	125	0,28	0,9
Глицерин	132	0,51	140	0,32	0,8
Сахароза	114	0,41	25	0,36	0,7
Этиленгликоль	42	0,57	125	0,35	0,6

Изменение концентраций углеродсодержащих компонентов в процессе цементации влияет на температуру нагрева. Скорость убыли углеродсодержащих компонентов за счет испарения связана со значениями их температур кипения: 56°C – у ацетона, 197 °C – у этиленгликоля и 290°C – у глицерина. Металлографический анализ образцов показал, что толщина перлитного слоя в процессе эксплуатации электролитов изменяется незначительно, но различна для каждого состава электролита. В процессе эксплуатации ацетонового и глицеринового электролитов толщина слоя уменьшается, сахарозного электролита практически не изменяется, а в случае с этиленгликолем – увеличивается. Этот факт может быть связан с изменением температуры анода и тока системы. Фильтрация глицеринового электролита позволяет увеличить его ресурс.

Обнаружено, что рост концентрации хлорида аммония, не содержащего углерод, увеличивает толщину цементованного слоя, что объясняется усилением анодного растворения и уменьшением толщины оксидного слоя, тормозящего диффузию углерода (рис. 13). Этот факт косвенно подтверждается тем, что увеличение концентрации хлорида аммония сопровождается ростом силы тока, по видимому, за счет повышения электропроводности раствора и оболочки.

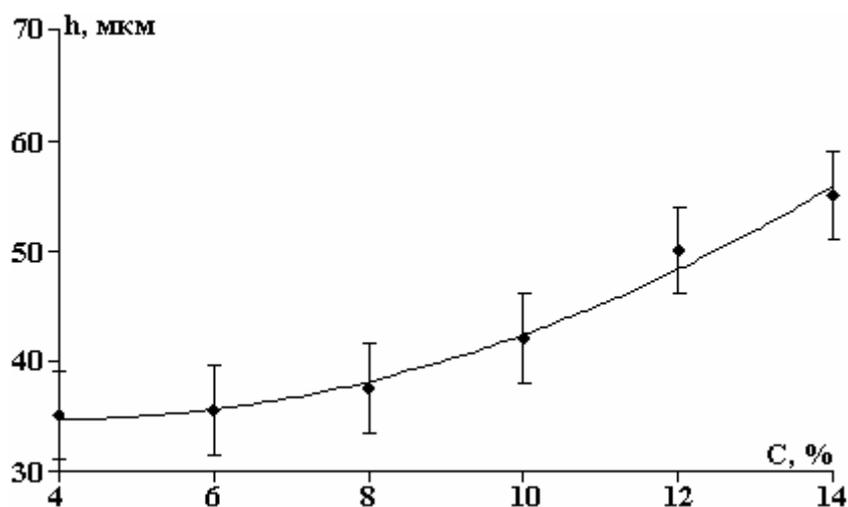


Рис. 13. Изменение толщины мартенситного слоя при увеличении концентрации хлорида аммония после 10 мин цементации при 900°C в электролите, содержащем 10 % масс. глицерина

Влияние концентраций углеродсодержащих компонентов носит более сложный характер и может быть объяснено конкуренцией двух процессов (рис. 14). При повышении этих концентраций от малых величин до 2% доминирует рост насыщающей способности среды, связанной с увеличением потока соединений углерода из электролита в парогазовую оболочку. Дальнейшее уменьшение толщины мартенситного слоя, по-видимому, происходит из-за ослабления 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. Критическое значение содержания органической добавки в электролите (2%) можно считать порогом насыщающей способности последнего.

Степень оксидирования цементуемых сталей можно оценить отношением интенсивности дифракционного максимума суперпозиции оксидных фаз Fe_3O_4 (311)– FeO (311) к интенсивности феррита, то есть к $\alpha\text{-Fe}$ (110). Минимальное окисление обнаружено после обработки в электролите с ацетоном, среднее – с глицерином, максимальное – с сахарозой (табл. 4). Цементация проводилась в течение 20 мин при 930°C в различных растворах. У цементованных железуглеродистых сталей это отношение в 1,5–1,75 раза больше, чем у цементованной стали 08 кп, причем степень окисления зависит от природы углеродсодержащих компонентов раствора. Очевидно, что процессы окисления и анодного растворения идут интенсивнее при обработке пористых спеченных изделий из-за более развитой поверхности.

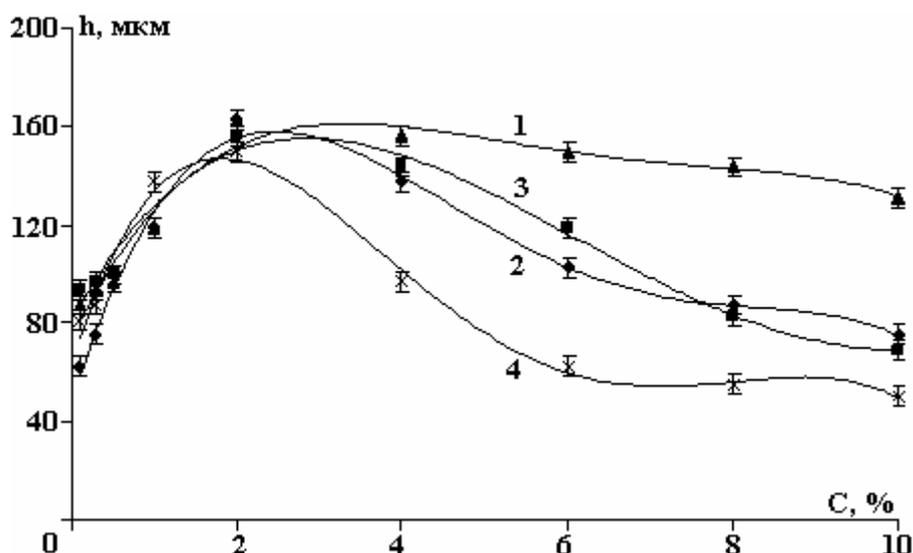


Рис. 14. Изменение толщины мартенситного слоя от концентрации углеродсодержащего компонента (1 – ацетон, 2 – глицерин, 3 – сахароза, 4 – этиленгликоль) после 10 мин цементации при температуре 900°C в электролите с концентрацией хлорида аммония 10 % масс.

В качестве корректирующего действия с учетом испарения общего объема электролита рекомендуется после 10-часовой работы электролита добавить тот или иной углеродсодержащий компонент до исходной концентрации в электролите и воды до исходного объема в установке. По мере насыщения раствора нерастворимым гидроксидом железа (III) раствор следует фильтровать.

Таблица 4. Относительная интенсивность дифракционных максимумов оксидных фаз после цементации материалов на основе железа

Материал образца	Ацетон	Глицерин	Сахароза
Сталь 08 кп	0,24	0,31	0,36
ЖГр0,5Д2	0,35	0,48	0,63

Нитроцементация. Существуют электролиты, позволяющие вести насыщение азотом и углеродом одновременно. Результатом является образование слоя с карбонитридами и мартенситным подслоем, если после насыщения проводилась закалка. Для нитроцементации в электролитах также характерны преимущественная диффузия азота при низких температурах и доминирование диффузии углерода при более высоких [32]. Более того, при повышенных температурах наблюдается дополнительное ускорение диффузии углерода за счет азота, такой вывод сделан на основании анализа перекрестных коэффициентов диффузии [33]. Обнаружено снижение коррозионных потерь стали 45 в 7–8 раз путем ее нитроцементации в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 20% карбамида [21]. Показана возможность повышения поверхностной микротвердости стали 12Х18Н10Т ее нитроцементацией в том же электролите без опасности межкристаллитной коррозии.

Другие виды электрохимико-термической обработки. Имеются положительные результаты насыщения сталей бором [34], показана возможность обезуглероживания сталей при анодном нагреве [35]. Выполнены исследования анодного насыщения титановых сплавов азотом и кислородом для повышения их антикоррозионных свойств [25, 36–38].

Анодный нагрев может применяться в сочетании с другими технологиями, например для модификации композиционных электрохимических [39] или электроискровых покрытий [40–42]. Показана возможность повышения коррозионной стойкости конструкционных сталей дополнительным оксидированием в растворе нитрита натрия [43, 44]. Анодное азотирование титановых сплавов может дополняться вакуумным старением и другими процессами [36, 37].

Оборудование

Первые установки анодного электролитного нагрева (тип УХТО) разрабатывались и изготавливались на Опытном заводе ИПФ АН МССР. Установка УХТО-2 предназначалась для закалки распорных втулок погружных скважинных насосов типа ЭЦВ. Одновременно нагревалось шесть втулок в течение 1 мин, что обеспечивало производительность до 120 шт./ч при ручной загрузке и выгрузке закаленных изделий. В качестве рабочей камеры использовалась прямоугольная ванна с неконтролируемой гидродинамикой. Потребляемая мощность установки составляла 24 кВт.

Установка УХТО-3 (25 кВт) позволяет выполнять закалку, нитрозакалку и цементацию с закалкой различных малогабаритных деталей с площадью нагреваемой поверхности до 100 см². Применение цилиндрического нагревательного устройства с продольным обтеканием детали позволяет выравнивать распределение температуры по ее поверхности и повысить качество упрочнения, а также расширить класс обрабатываемых деталей. Производительность установки определяется числом одновременно обрабатываемых деталей и составляет не менее 30 шт./ч.

Установки УХТО-4, УХТО-5 и УХТО-6 снабжены тиристорным источником питания [45]. Выпрямитель выполнен по трехфазной мостовой схеме Ларионова с управляемыми вентилями. Включение тиристорov осуществляется фазоимпульсными преобразователями, которые обеспечивают стабильность запуска и возможность работы в автоматическом режиме. Наибольшее распространение получили установки УХТО-5М и УХТО-5Б (50 кВт, 30 шт./ч) для скоростного упрочнения малогабаритной оснастки в легкой промышленности, как правило, путем цементации с закалкой. Для работы в автоматическом режиме задаются напряжения и продолжительности этапов обработки по трехступенчатому циклу: нагрев для насыщения углеродом или азотом, стабилизация температуры перед закалкой с возможностью подстуживания, кратковременный нагрев детали перед охлаждением в электролите для реализации поверхностной закалки.

Специализированная установка УХТО-6 была разработана для упрочнения планок скребковых транспортеров ТСН 3,0 Б анодной нитрозакалкой. В этой установке реализована механизированная подача деталей из бункера на позиции нагрева. Локальный нагрев рабочей поверхности каждого

отверстия осуществляется струями электролита. При эксплуатации установки в автоматическом режиме ее производительность составляет 240 шт./ч, потребляемая мощность – 50 кВт.

В Костромском (Всероссийском) НИИ льняной промышленности разработана установка АТО (7 кВт, 30 шт./ч), предназначенная для упрочнения небольших деталей оборудования легкой промышленности с площадью обрабатываемой поверхности до 25 см². Блок обработки содержит цилиндрическое нагревательное устройство с продольным обтеканием детали, охлаждение раствора осуществляется в пленочном теплообменнике. Погружение детали в раствор выполняется вручную с помощью диэлектрического рычага. Блок питания содержит силовой регулируемый автотрансформатор с выпрямителем, автотрансформатор для питания электродвигателя насоса, коммутационную и измерительную аппаратуру.

Заключение

Анализ доступного массива научных публикаций последних двадцати лет показывает, что различными аспектами анодной электрохимико-термической модификации занимаются в России, Молдове, Украине, Беларуси, Китае, Великобритании. Среди российских организаций можно отметить «МАТИ»–РГТУ имени К. Э. Циолковского, НИИ ядерной физики МГУ, Институт химии растворов РАН (г. Иваново), Костромской государственной университет им. Н. А. Некрасова, Костромской государственной технологический университет, ОКБ «Факел» (г. Калининград). Объектом изучения являются основные стороны явления: теплофизический механизм нагрева, электрохимические процессы на границе раздела парогазовой оболочки и металлического анода, а также металлургические аспекты диффузионного насыщения изделий. Результаты некоторых исследований и разработок были обобщены в монографиях В. Н. Дураджи, А. С. Парсаданяна [6] и П. Н. Белкина [5].

Работа выполнена по тематическим планам НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи) и сообщена на Симпозиуме «Электрические методы обработки материалов», посвященном столетию со дня рождения первого директора института академика Бориса Романовича Лазаренко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б. Р., Фурсов С. П., Факторович А. А., Галанина Е. К., Дураджи В. Н. Коммутация тока на границе металл – электролит. Кишинев: РИО АН МССР, 1971. С. 11–13.
2. Ясногородский И. З. Электролитный нагрев металлов // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. Л.: Машиностроение, 1971. С. 117–168.
3. Ванин В. С. Нагрев металлов в электролите // Электротермия. 1967. Вып. 55. С. 18–19.
4. А. с. 296829 СССР, МКИ С 23 в 1/04. Способ электрохимического обезжиривания металлов / Бринза В. Н., Анагорский Л. А., Франценюк И. В., Чулков В. В., Черненилов М. Ф., Писеуков Б. А., Малышко Н. Ф., Лосихин В. М. Бюлл. № 9. 1971.
5. Белкин П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Мир, 2005. 336 с.
6. Дураджи В. Н., Парсаданян А. С. Нагрев металлов в электролитной плазме. Кишинев: Штиинца, 1988. 216 с.
7. Белкин П. Н., Ганчар В. И., Петров Ю. Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве // Доклады АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1116–1119.
8. Belkin P. N., Ganchar V. I., Davydov A. D., Dikuser A. I., Pasinkovskii E. A. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces // Surfaces Engineering and Applied Electrochemistry. 1997. No 2. P. 1–15.
9. Белкин П. Н. Теплофизические особенности анодного нагрева в водных электролитах // Материалы II Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова; М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2007. С. 175–189.
10. Белкин П. Н., Белихов А. Б. Стационарная температура анода, нагреваемого в водных электролитах // Инженерно-физический журнал. Т. 75. № 6. 2002. С. 19–24.
11. Ганчар В. И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 60. № 1. С. 92–95.
12. Белкин П. Н., Мухачева Т. Л., Дьяков И. Г. Особенности распределения тепловых потоков в системе анод – парогазовая оболочка при анодном электролитном нагреве // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 71. № 6. С. 1027–1033.
13. Ганчар В. И., Згардан И. М., Дикусар А. И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1994. № 4. С. 69–77.

14. *Ganchar V. I., Zgardan I. M., Dicusar A. I.* Anodic dissolution of chromium during electrolytic heating // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 1996. No 5. P. 13–19.
15. *Згардан И. М., Ганчар В. И., Дикусар А. И.* Аномальное растворение меди в условиях электролитного нагрева // *Электрохимия*. 1999. № 4. С. 542–544.
16. *Жиров А. В., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2010. № 3. С. 89–93.
17. *Дьяков И. Г., Наумов А. Р.* К вопросу об электрохимических реакциях при анодном нагреве в водных электролитах на основе хлорида аммония // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 6. С. 4–9.
18. *Реснер Э., Маркс Г., Зайцев В. А., Сухотин А. М.* Износ электрода при обработке малоуглеродистой стали в электролитной плазме при анодном процессе // *Электронная обработка материалов*. 1983. № 3. С. 59–61.
19. *Шкурпело А. И., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Фазовый состав и структура поверхностного слоя армо-железа и аустенитной нержавеющей Cr-Ni-стали 12X18H10T после нитроцементации при анодном электролитном нагреве // *Физика и химия обработки материалов*. 1993. № 2. С. 116–125.
20. *Белихов А. Б., Белкин П. Н.* Особенности анодной цементации железуграфитов // *Электронная обработка материалов*. 1998. № 5–6. С. 23–31.
21. *Белкин П. Н., Крит Б. Л., Дьяков И. Г., Востриков В. Г., Мухачева Т. Л.* Анодное насыщение сталей азотом и углеродом в водных растворах электролитов, содержащих карбамид // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2010. № 1. С. 32–36.
22. *Гришина Е.П., Жиров А.В., Белкин П.Н., Дикусар А.И.* Влияние анодного электрохимико-термического оксидирования на коррозионную стойкость стали 45 // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 5. С. 57–62.
23. *Чернова Г. П., Богдашкина Н. Л., Паришутин В. В., Ревенко В. Г., Томашов Н. Д., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А., Факторович А. А.* Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в «электролитной плазме» // *Защита металлов*. 1984. Т.20. №3. С. 408–411.
24. *Ревенко В. Г., Чернова Г. П., Паришутин В. В., Богдашкина Н. Л., Томашов Н. Д., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Влияние процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // *Защита металлов*. 1988. Т. 24. № 2. С. 204–210.
25. *Блащук В. Е., Карета Н. М., Оноприенко Л. М., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Влияние электролитного азотирования на коррозионную стойкость технического титана BT1-0 // *Электронная обработка материалов*. 1986. № 3. С. 20–22.
26. *Дураджди В. Н., Морарь Н. Н., Полотебнова Н. А., Кисеева Л. В.* О фазовом составе поверхности металлов, обработанных в электролитной плазме // *Электронная обработка материалов*. 1986. № 1. С. 49–52.
27. А. с. 461161 СССР, МКИ С23с 9/10. Способ химико-термической обработки металлов / Лазаренко Б. Р., Дураджди В. Н., Факторович А. А., Брянцев И. В.; Б. И. 1975. № 7.
28. А. с. 618447 СССР, МКИ С23с 9/16. Электролит для цианирования стальных деталей / Дураджди В. Н., Брянцев И. В., Товарков А. К.; Б. И. 1978. № 29.
29. А. с. 621799 СССР, МКИ С23с 9/12. Электролит для азотирования стальных деталей при анодном процессе / Факторович А. А., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.; Б.И. 1978. №32. С. 97.
30. *Белкин П. Н., Пасинковский Е. А.* Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1989. № 5. С. 12–17.
31. *Кусманов С. А., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации // *Вопросы материаловедения*. 2009. № 4. С. 7–13.
32. *Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S. J.* Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. 122. P. 73–93.
33. *Мухачева Т. Л., Дьяков И. Г., Белкин П. Н.* Особенности двухкомпонентного насыщения конструкционных сталей азотом и углеродом при анодном электролитном нагреве // *Вопросы материаловедения*. 2009. № 2. С. 38–45.
34. *Кузенков С.Е., Саушкин Б. П.* Борирование стали 45 в электролитной плазме // *Электронная обработка материалов*. 1996. № 4-6. С. 24–28.
35. А. с. 969761 СССР, МКИ С 21 d 8/12. Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления / Земский С. В., Факторович А. А., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А. Бюлл. № 40, 1982.

36. Тарасов А. Н., Прокофьев М. А. Упрочнение концевой стоматологического инструмента из титановых сплавов электролитным азотированием на установке УХТО-5М // Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 20–22.
37. А. с. 1744148 А1 СССР, МКИ С23с 12/10. Способ обработки медицинского инструмента из титановых сплавов / Тарасов А. Н., Белкин П. Н., Прокофьев М. П., Мачулин С. А. Бюлл. № 24, 1992.
38. Белкин П. Н., Борисов А. М., Востриков В. Г., Дьяков И. Г., Романовский Е. А., Серков М. В. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования анодной химико-термической обработки титана // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 59–61.
39. Герцрикен Д. С., Тышкевич В. М., Мазанко В. Ф., Фальченко В. М., Михайлов В. В., Перетятку П. В., Пасинковский Е. А., Янович А. И. Особенности электроэрозионного легирования и электролитного нагрева титана с никелевым покрытием // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 11–17.
40. Михайлов В. В., Дураджи В. Н., Гитлевич А. Е., Андреева Л. Н. Воздействие искрового разряда и электролитной плазмы на поверхностный слой металлов // Электронная обработка материалов. 1981. № 5. С. 26–28.
41. А. с. 789629 СССР, МКИ С 22 F 1/00, С 21 D 1/34. Способ обработки деталей из разнородных материалов / Лазаренко Б. Р., Дураджи В. Н., Брянцев И. В., Михайлов В. В. Бюлл. № 47, 1980.
42. Игнатков Д. А., Михайлов В. В., Пасинковский Е. А. Фазово-структурное и остаточное напряженное состояние при комбинированной модификации металлических поверхностей электроискровым легированием и электролитно-плазменным азотированием // Материалы II Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова; М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2007. С. 206–211.
43. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А. Повышение коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой в электролитах // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. С. 26–28.
44. Патент Молдовы, кл. С23с 20/00, С23с 20/06, С23с 20/08, № 2959. Способы обработки стальных изделий для получения антикоррозионного поверхностного слоя. В. В. Паршутин, Е. А. Пасинковский. Оpubл. в Б.И., 2006, № 1.
45. А. с. СССР 1349012 А1, МКИ Н05 в 11/00. Способ электролитного нагрева / Рыбалко А. В., Галанин С. И., Хамурарь В. И., Белкин П. Н., Ганчар В. И., Говберг М. Г., Розенталь Я. Ш. Б.И. 1987. № 40.

Поступила 08.06.10

Summary

The researchers review are devoted to the anode heating mechanism in the water electrolytes and its application for the heat and thermochemical treatment of the steels and titanium allows is carry out. The heat and electrochemical peculiarities of the anode heating are considered, the technological possibilities of the operational properties improvement by the nitrohardening, carbonizing or oxidation are described. The short history of the studies and designs including industrial installations for anode hardening technologies is given.
