

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА ПОВЫШЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

Д. Е. Капуткин¹✉, Н. А. Капуткина²

Кафедра физики (1), kaputkin@mail.ru; ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет гражданской авиации», Москва, Россия; кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» (2), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

Ключевые слова: диффузия; поверхность; покрытие; разряд; электролитная плазма.

Аннотация: Электролитно-плазменная обработка ускоряет насыщение обрабатываемой поверхности стали одним или несколькими элементами (N, C, B, W, V, Mo, Ti) в 10 – 1000 раз по сравнению с обычной химико-термической обработкой из газовой фазы. Предложена и обоснована модель, объясняющая данный процесс роста толщины диффузионного слоя, учитывающая ускоренное движение бомбардирующих ионов, а также неоднородность и нестационарность распределения температуры под поверхностью обрабатываемого материала, вызванную протеканием электрических разрядов. Показано, что причиной ускорения насыщения поверхности являются повышение концентрации насыщающих элементов на обрабатываемой поверхности, локальное повышение температуры, появление механических напряжений, а также существенное снижение энергии активации диффузии.

Введение

В процессе эксплуатации металлических изделий, узлов и деталей во многих случаях решающими характеристиками являются свойства поверхности: твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, коэффициент трения, шероховатость и т.п. Модификацию поверхности проводят различными способами: воздействием концентрированных потоков энергии (индукционной, лазерной, плазменной, электронно-лучевой, световой и другими видами обработки), поверхностной механической обработкой (роликовой, пескоструйной, дробеструйной и т.п.). Одним из основных способов повышения функциональных характеристик поверхности материала является ее насыщение инородными атомами – химико-термическая обработка (ХТО). Обычно такие атомы попадают на поверхность обрабатываемого материала из газовой (реже – жидкой или твердой) фазы, после чего диффундируют вглубь, создавая слои необходимой толщины. Скорость диффузионных процессов определяется в первую очередь температурой, однако чрезмерный нагрев может приводить к недопустимому изменению структуры основного металла. Поэтому обычная химико-термическая обработка требует довольно много времени и, соответственно, затрат энергии, большая часть которой затрачивается непроизводительно, поскольку идет на прогрев внутренних зон обрабатываемого материала.

В современных условиях все активнее используются различные способы многократного ускорения ХТО, например, посредством пропускания через рабочую атмосферу электрических разрядов [1] (так называемая электро-химико-термическая обработка), одним из вариантов которой является химико-термическая обработка металлов в электролитной плазме при анодном и катодном процессах [2, 3]. Деталь при электролитно-плазменной обработке (ЭПО) служит активным электродом, ее площадь значительно меньше площади второго электрода, в роли которого часто выступают стенки и дно сосуда, а разность потенциалов составляет 100...600 В [4]. В таких условиях вокруг обрабатываемой детали начинается интенсивное газовыделение за счет электролиза и закипания раствора. При достаточно высоком напряжении пузырьки пара, возникающие при кипении, сливаются в тонкую парогазовую оболочку (ПГО), в которой наблюдаются микроразряды. Экспериментально определенная толщина ПГО для анодного процесса составляет 0,1...0,6 мм [2, 3], а для катодного – 0,2...1,2 мм [5, 6].

Цель работы – анализ процессов, обеспечивающих ускорение насыщения поверхности изделий легирующими элементами при электролитно-плазменной обработке по сравнению с обычной ХТО из газовой фазы.

Условия химико-термической обработки в электролитной плазме

Парогазовая оболочка состоит из паров воды, активированных OH^- , H^+ и ионов, входящих в состав электролита (рис. 1) [7]. На парогазовой оболочке происходит основное падение напряжения в цепи, поэтому ее свойства определяют нелинейные участки вольт-амперной характеристики процесса ЭПО. Ионизация водяного пара, а также эмиссия ионов из электролита делает возможным образование электролитной плазмы и поддержание электрического разряда. Традиционным

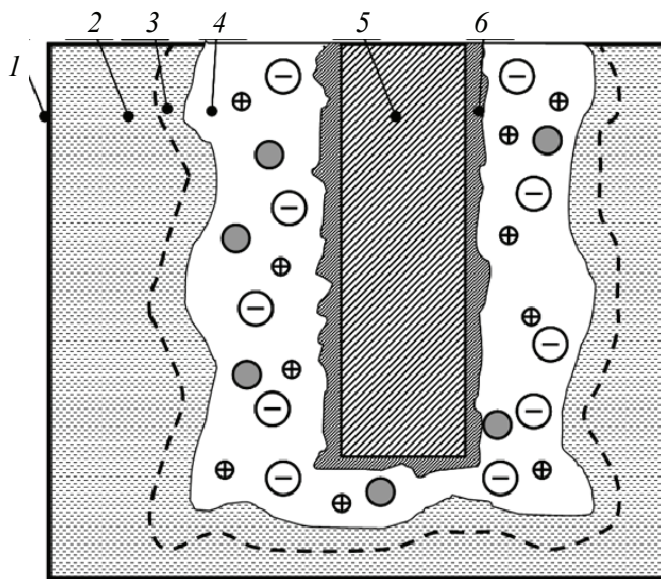


Рис. 1. Схема приэлектродной зоны в режиме нагрева при электролитно-плазменной обработке:

1 – корпус электролитной ячейки, часто используемый как неактивный электрод; 2 – электролит, в котором можно выделить перегретый слой 3; 4 – парогазовая оболочка, где движутся нейтральные молекулы (●), а также положительно (⊕) и отрицательно (⊖) заряженные ионы; 5 – металлический активный электрод; 6 – возможный неметаллический слой на поверхности активного электрода

и наиболее распространенным способом ХТО поверхности стали в электролитной плазме является насыщение поверхности стальных изделий легкими элементами: азотирование, цементация, борирование [8, 9], насыщение поверхности стальных изделий одновременно несколькими элементами (нитроцементация, сульфонитроцементация). При всех вариантах электролитно-плазменной ХТО температура обрабатываемой поверхности составляет 750...1100 °С.

Насыщение поверхности карбидообразующими элементами, такими как вольфрам [10], ванадий [11], молибден [12], или одновременно молибденом и ванадием [13], молибденом и титаном [14] дает возможность расширить комплекс получаемых свойств поверхности стальных изделий. Важно, что процессы, протекающие в электролитной плазме, во многом аналогичны процессам, проходящим при других видах электро-химико-термической обработки.

Оценка энергии насыщающих ионов в газовой фазе вблизи активного электрода

Существует много различных способов проведения химико-термической обработки, при которых вокруг поверхности обрабатываемого металла в газовой среде возбуждается электрический разряд, – это и обработка в тлеющем разряде при пониженном давлении [1], и микродуговая химико-термическая обработка [15], проводимая в контейнере с порошками угля (для цементации) и, при необходимости, другими насыщающими элементами, в том числе, например, бором и такими металлами, как хром, молибден [16], вольфрам [17], ванадий [18], и электролитно-плазменная обработка, где разряды возбуждаются в ПГО, формирующейся вокруг активного электрода. Во всех этих случаях насыщение поверхности обрабатываемого материала происходит гораздо (в десятки и сотни раз) быстрее, чем при классической ХТО в неэлектризуемой газовой среде. Например, ионно-плазменное азотирование стали AISI-420 (российский аналог – сталь 40X13) в течение 1 ч дает такую же глубину упрочненного слоя, как и 25 ч газового азотирования. При этом качество поверхностных слоев получается не хуже [19]. Другой пример: в результате электролитно-плазменного азотирования при катодном процессе в течение 10 мин износостойкость стали SACM1 (российский аналог – сталь 10) на 10 – 15 % выше, чем после газового азотирования в течение 24 ч [20].

Инородный атом при ХТО, чтобы занять свое место на определенной глубине под обрабатываемой поверхностью, участвует в нескольких процессах:

- 1) попадание в газовую фазу в составе молекулы (не обязательно);
- 2) ионизация (не обязательно);
- 3) перемещение к обрабатываемой поверхности;
- 4) осаждение на обрабатываемую поверхность (адсорбция);
- 5) диссоциация;
- 6) проникновение в поверхность (абсорбция);
- 7) диффузия вглубь насыщаемого материала.

При классической ХТО ионизация не требуется, а наличие насыщающих элементов в газовой фазе обеспечивается использованием атмосферы соответствующего состава.

На каждый ион, содержащий насыщающие элементы, электрическое поле действует с силой $F = zeE$, где z – зарядовое число (валентность) иона; e – элементарный заряд; E – напряженность электрического поля, В/м. При электролитно-плазменной обработке напряженность электрического поля в ПГО достигает $10^6 \dots 10^7$ В/м [21]. В результате ион приобретает дополнительную (к тепловой) кинетическую энергию $W_0 = F\lambda$, где λ – длина свободного пробега иона в газовой

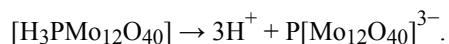
фазе, $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\sigma n}}$, где σ – эффективное сечение рассеяния ионов на тормозящих электронейтральных молекулах; n – концентрация этих молекул. Степень ионизации низкотемпературной плазмы не превышает $10^{-6} \dots 10^{-4}$ [22], и n практически равна концентрации всех молекул газа. Величина $\sigma = \pi (r_0 + r_i)^2$, где r_0 – радиус тормозящих молекул газа (например, $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{\text{N}_2} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ м); r_i – радиус иона, который обычно несколько увеличивается с количеством атомов (например, $r_{\text{OH}^-} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,3 \cdot 10^{-10}$ м), уменьшается с ростом заряда для катионов (например, $r_{\text{Fe}^-} = 0,83 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,75 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,67 \cdot 10^{-10}$ м) и увеличивается с ростом заряда у анионов (например, $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м, $r_{\text{S}^{2-}} = 1,90 \cdot 10^{-10}$ м). При этом $n = p/k_B T$, где p – давление (при ЭПО $p \approx 10^5$ Па); $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – температура газовой фазы, которая вблизи обрабатываемой поверхности может быть принята примерно равной температуре этой поверхности, то есть $T = (1,0 \dots 1,3) \cdot 10^3$ К. То есть, на одной длине свободного пробега ион приобретает дополнительную энергию $W_0 = (5 \dots 8) \cdot 10^{-19}$ Дж = 3...5 эВ.

Для «тяжелых» ионов, масса которых существенно больше массы основы газовой атмосферы, необходимо также учитывать еще один факт, который не был учтен, например, в [23]. При каждом столкновении «тяжелый» ион теряет не всю дополнительную энергию. Если обозначить отношение масс иона и основных молекул атмосферы α , то после многократных абсолютно упругих столкновений энергия иона возрастает в $\beta = \frac{(\alpha + 1)^2}{4\alpha}$ раз [24], то есть энергия «тяжелых» ионов может достигать $W_0 = (10 \dots 20) \cdot 10^{-19}$ Дж = 7...15 эВ.

С учетом соотношения $W_0 = k_B T_{\text{eff}}$ оказывается, что при наличии электрического поля ионы подлетают с эффективной температурой $T_{\text{eff}} = 4000 \dots 15000$ К. Гигантское увеличение скорости и, соответственно, энергии и эффективной температуры ионов в каналах искровых (при активном электроде – аноде) или микродуговых (при активном электроде – катоде) разрядов, естественно, также имеет место.

При этом важно, что с такой дополнительной энергией ион движется практически перпендикулярно обрабатываемой поверхности. Поэтому ускоряется не только процесс перемещения к обрабатываемой поверхности, но и процессы адсорбции, диссоциации и абсорбции.

При проведении, например, процесса молибденирования стали при анодном процессе [12 – 14], исходя из физических особенностей режима нагрева анодного процесса, выбрана 12-молибдофосфорная гетерополикислота $[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n – до 32 молекул воды. Данная кислота является сильным электролитом и в водном растворе диссоциирует по схеме:



Энергия ионов $\text{P}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, бомбардирующих поверхность анода, при этом соответствует температуре $T_{\text{eff}} \sim 10^4$ К.

При диффузионном насыщении активного электрода молибденом [12], ванадием [11], вольфрамом [10] и другими металлами в водных растворах, содержащих гетерополиоксиды, создаются условия, когда скорость подвода активных элементов к поверхности образца намного превосходит скорость их диффузии, приводя к образованию поверхностного слоя на активном электроде. Это обуславливает протекание процесса диффузионного насыщения не из газовой фазы, как при азотировании или науглероживании, а из нарастающего поверхностного слоя.

Если сравнить результаты молибденирования углеродистой стали из расплава Na_2MoO_4 , где после 4 ч обработки при 950°C толщина насыщенного слоя составляла 30 мкм, и при использовании электролитно-плазменной обработки в режиме нагрева анодного процесса (табл. 1), то оказывается, что скорость насыщения поверхности увеличивается как минимум на 2 порядка [25]. Аналогичные результаты получаются при сравнении скоростей электролитного и электролитно-плазменного вольфрамирания (табл. 2) [26].

Существенное увеличение скорости ионов под действием электрического поля в газовой фазе не может значимо повлиять на движение насыщающего элемента внутри обрабатываемого материала, так как вся дополнительная энергия рассеивается на глубинах в единицы атомных слоев. При этом скорость диффузии при воздействии газовых электроразрядов в десятки раз выше, чем при классической ХТО, и это относится к диффузии как элементов внедрения [27, 28], так и замещения [29, 30].

Протекание газовых разрядов вблизи обрабатываемой поверхности крайне неоднородно по пространству и нестационарно по времени. На фоне тлеющего или таунсендовского разряда постоянно возникают, перемещаются и исчезают каналы искровых (при анодном процессе) или микродуговых (при катодном процессе) разрядов, что вызывает локальное резкое изменение температуры поверхности. Кроме того, упомянутая нестационарность разрядов приводит к быстрым локальным изменениям плотности тока внутри обрабатываемого материала, а в дальнейшем к резким локальным изменениям температуры уже на некотором расстоянии от поверхности. Такое неоднородное и нестационарное температурное поле приводит к возникновению переменных по знаку и времени внутренних напряжений (эффект Н. В. Гевелинга [31, 32], выявленный при исследовании электропластической деформации в 1930-е годы), которые резко увеличивают скорость диффузии [33, 34] снижая ее энергию активации [32, 35, 36].

Таблица 1

**Глубина слоя, насыщенного молибденом
при температуре химико-термической обработки 950°C**

Вид ХТО	Состав электролита, масс. %				Плотность тока, кА/м^2	Время обработки, мин	Глубина насыщенного слоя, мкм
	Na_2MoO_4	$[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	HCl	H_2O			
Электролитное насыщение из расплава	100	–	–	–	2...3	240	30
ЭПО	–	2	3	95	6...7	10	90
		6,6	10	83,4			340
		10	15	75			280

Таблица 2

**Глубина слоя, насыщенного вольфрамом
при химико-термической обработке**

Вид ХТО	Состав электролита, масс. %				Температура, °С		Плотность тока, кА/м ²	Напряжение, В	Время обработки, мин	Глубина насыщенного слоя, мкм	
	Na ₂ WO ₄	[H ₃ PW ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O	HCl	H ₂ O	анода	электролита					
Электролизное насыщение из расплава	100	–	–	–	1000		2...3		360	20	
ЭПО	–	8	10	82	850	22	9	170	4,5	150	
					900		7	220		200	
					950		6	240		280	
					1050	4	280	350			
					950	25	6	240	3	220	
					950				6	300	
					950				9	340	
					2	5	93	950		4	120
					10	15	75	950	7	4	260

Известно, что аналогичные эффекты имеют место при воздействии ультразвука [37, 38] или лазерного нагрева [39, 40], импульсном нагружении [41], а также при наличии внутренних микронапряжений, вызванных дефектами решетки [42] или фазовыми превращениями [43, 44].

Заключение

Предложена модель, объясняющая ускоренный рост толщины диффузионного слоя при электролитно-плазменной обработке по сравнению с газовой химико-термической обработкой, учитывающая ускоренное движение бомбардирующих ионов, а также неоднородность и нестационарность распределения температуры под поверхностью обрабатываемого материала, вызванную протеканием электрических разрядов. В результате повышается концентрация насыщающих элементов на обрабатываемой поверхности, локально повышается температура, а также существенно снижается энергия активации диффузии.

Список литературы

1. Лахтин, Ю. М. Азотирование стали / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Машиностроение, 1976. – 312 с.
2. Дураджи, В. Н. Нагрев металлов в электролитной плазме / В. Н. Дураджи, А. С. Парсаданян. – Кишинев : Штиинца, 1988. – 216 с.

3. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. 1 / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд [и др.]. – М. : Техносфера. 2011. – 464 с.
4. Kaputkin, D. E. Plasma electrolytic processing of bimetals at the anodic process / D. E. Kaputkin, V. N. Duradji, N. A. Kaputkina // Letters on Materials. – 2021. – Vol. 11, No. 4. – P. 433 – 437. doi: 10.22226/2410-3535-2021-4-433-437
5. Ганчар, В. И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева / В. И. Ганчар, И. М. Згардан, А. И. Дикусар // Электронная обработка материалов. – 1994. – № 4. – С. 69 – 77.
6. Шемагин, И. А. Определение границы устойчивости ламинарного течения пара при пленочном кипении / И. А. Шемагин, Р. М. Лапшин // Известия вузов. Энергетика. – 1977. – № 1. – С. 92 – 97.
7. Капуткин, Д. Е. Ускоренное диффузионное насыщение поверхности металлов при электро-химико-термической обработке / Д. Е. Капуткин, В. Н. Дураджи, Н. А. Капуткина // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – № 2. – С. 48 – 57. doi: 10.30791/0015-3214-2020-2-48-57
8. Кузенков, С. Е. Борирование стали 45 в электролитной плазме / С. Е. Кузенков, Б. П. Саушкин // Электронная обработка материалов. – 1996. – № 4-6. – С. 24 – 28.
9. Плеханов, Г. В. Разработка электротехнологии борирования сельскохозяйственного инструмента / Г. В. Плеханов, Г. О. Сеницына // Ползуновский вестник. – 2011. – № 2/2. – С. 98 – 103.
10. Дураджи, В. Н. О диффузии вольфрама в сталь при нагреве в электролитной плазме / В. Н. Дураджи, Н. А. Полотебнова // Электронная обработка материалов. – 1984. – № 1. – С. 35 – 37.
11. О фазовом составе поверхности металлов, обработанных в электролитной плазме / В. Н. Дураджи, Н. Н. Морарь, Н. А. Полотебнова, Л. В. Кисеева // Электронная обработка материалов. – 1986. – № 1. – С. 49 – 52.
12. Полотебнова, Н. А. О диффузионном насыщении стали молибденом при нагреве в электролитной плазме / Н. А. Полотебнова, В. Н. Дураджи // Физика и химия обработки материалов. – 1985. – № 5. – С. 90 – 92.
13. Дураджи, В. Н. О многокомпонентном насыщении стали при нагреве в электролитной плазме. Молибдованадирование, I / В. Н. Дураджи // Электронная обработка материалов. – 1995. – № 2. – С. 41 – 44.
14. Дураджи, В. Н. О многокомпонентном насыщении стали при нагреве в электролитной плазме. Молибдотитанирование, II / В. Н. Дураджи // Электронная обработка материалов. – 1995. – № 2. – С. 44 – 46.
15. Степанов, М. С. Диффузионное насыщение углеродистой стали в режиме микродугового нагрева / М. С. Степанов, Ю. М. Домбровский, В. Н. Пустовойт // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2017. – № 1(739). – С. 54 – 57.
16. Степанов, М. С. Структура, фазовый состав и свойства стали после микродугового борохромирования и боромолибденирования / М. С. Степанов, Л. В. Давидян, Ю. М. Домбровский // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2018. – Т. 213, № 3. – С. 124 – 131.
17. Степанов, М. С. Создание покрытий карбидного типа при микродуговом термодиффузионном вольфрамирании стали / М. С. Степанов, С. М. Домбровский // Материаловедение. – 2018. – № 1. – С. 20 – 25.
18. Степанов, М. С. Оценка механических свойств и природа упрочнения диффузионного слоя при микродуговом ванадировании стали / М. С. Степанов, Ю. М. Домбровский, Л. В. Давидян // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61, № 8. – С. 625 – 630.

19. Богачев, И. И. Анализ современных методов увеличения глубины азотированного слоя в сталях / И. И. Богачев, В. Н. Климов // Вестник МГТУ «Станкин». – 2016. – № 2(37). – С. 57 – 61.
20. Иосинори, Т. Химико-термическая обработка в электролите / Т. Иосинори // Кикайгидзюцу. – 1977. – Т. 25, № 8. – С. 118 – 119.
21. Воленко, А. П. Электролитно-плазменная обработка металлических изделий / А. П. Воленко, О. В. Бойченко, Н. В. Чиркунова // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 4. – С. 144 – 147.
22. Кузенов, В. В. Сравнение термодинамических свойств ионизированных газов по моделям Томаса-Ферми и Саха в области их совместной применимости / В. В. Кузенов, В. В. Шумаев // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2014. – Т. 15, № 5. – С. 1 – 8.
23. Капцов, Н. А. Электрические явления в газах и вакууме / Н. А. Капцов. – М., Л. : Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1947. – 810 с.
24. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. – М. : Наука, 1992. – 516 с.
25. Состав для молибденирования стальных изделий. Авторское свидетельство SU 937534 A1, 23.06.1982. / В. Н. Дураджи, Н. А. Полотебнова, А. К. Товарков. – Заявка № 3005591 от 18.11.1980.
26. Способ вольфрамирания стальных изделий и состав для его осуществления. Авторское свидетельство SU 834238 A1, 30.05.1981. / В. Н. Дураджи, Н. А. Полотебнова, И. В. Брянцев. – Заявка № 2833682 от 26.10.1979.
27. Попов, А. А. Теоретические основы химико-термической обработки стали / А. А. Попов. – Свердловск : Свердловское Сред.-Урал. кн. изд-во, 1962. – 119 с.
28. Материаловедение : учеб. для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов [и др.] ; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Машиностроение, 1986. – 384 с.
29. Криштал, М. А. Механизм диффузии в железных сплавах / М. А. Криштал. – М. : Metallurgia, 1972. – 400 с.
30. Кидин, И. Н. Электро-химико-термическая обработка металлов и сплавов / И. Н. Кидин, В. И. Андрушечкин, В. А. Волков. – М. : Metallurgia, 1978. – 320 с.
31. Гевелинг, Н. В. Поверхностная электротермообработка / Н. В. Гевелинг. – М. : ОНТИ, 1936. – 135 с.
32. Спектор, А. Г. О существовании эффекта Гевелинга / А. Г. Спектор // ЖТФ. – 1951. – Т. 21, вып. 10. – С. 1153 – 1156.
33. Гудцов, Н. Т. Ускорение цементации путем использования электрического тока / Н. Т. Гудцов, И. А. Сумин // Metallurg. – 1937. – № 4. – С. 55 – 58.
34. Андрушечкин, В. И. Основные закономерности, наблюдаемые при электро-химико-термической обработке металлов и сплавов / В. И. Андрушечкин // Прогрессивные методы химико-термической обработки. – М. : Машиностроение, 1979. – С. 128 – 132.
35. Бокштейн, Б. С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий. – М. : Metallurgia, 1974. – 280 с.
36. Влияние постоянного тока на скорость цементации стали / Д. Ф. Калинович, И. И. Ковенский, М. Д. Смолин [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1964. – № 12. – С. 46 – 47.
37. Александров, В. А. Формирование поверхностного слоя методом комплексного ультразвукового воздействия и азотирования / В. А. Александров, В. Ф. Казанцев, Д. С. Фатюхин // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2013. – № 3. – С. 33 – 36.
38. Кулемин, А. В. Диффузия углерода в железе при ультразвуковом воздействии / А. В. Кулемин, В. М. Голиков, В. А. Лазарев // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 36, № 4. – С. 785 – 789.

39. Сафронов, И. С. Параметрические характеристики нано- и микропор, влияющие на их залечивание при селективной лазерной обработке / И. С. Сафронов, А. И. Ушаков, О. В. Андрухова // Прикладная математика & Физика. – 2024. – Т. 56, № 3. – С. 226 – 233. doi: 10.52575/2687-0959-2024-56-3-226-233

40. Ушаков, И. В. Физика залечивания нанопор в конденсированном веществе в условиях воздействия лазерного излучения и высокотемпературной плазмы / И. В. Ушаков, И. С. Сафронов, А. Д. Ошоров // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2024. – Т. 62, № 1. – С. 7 – 18. doi: 10.17212/1727-2769-2024-1-7-18

41. Лариков, Л. Н. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко, В. Ф. Мазанко // Доклады Академии Наук СССР. – 1975. – Т. 221, № 4. – С. 1073 – 1075.

42. Штремель, М. А. Роль вакансий в распаде мартенсита / М. А. Штремель, Д. Е. Капуткин // Физика металлов и металловедение. – 1992. – № 12. – С. 174 – 177.

43. Капуткин, Д. Е. Взаимосвязь термокинетических параметров диффузионного распада и энергии активации диффузии в сталях и цветных сплавах / Д. Е. Капуткин // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 99, № 4. – С. 1 – 5.

44. Kaputkin, D. E. Transformation of retained austenite during tempering of high carbon steel / D. E. Kaputkin, L. M. Kaputkina, S. D. Prokoshkin // Journal de Physique IV. – 2003. – Vol. 112. – P. 275 – 278. doi: 10.1051/jp4:2003882

The Influence of Electric Discharges on Increasing the Diffusion Rate in Electrolytic-Plasma Treatment of Metals

D. E. Kaputkin^{1✉}, N. A. Kaputkina²

Department of Physics (1), kaputkin@mail.ru;

Moscow State Technical University of Civil Aviation, Moscow, Russia;

Department of Advanced Materials and Technologies for Aerospace Applications (2),

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Keywords: diffusion; surface; coating; discharge; electrolyte plasma.

Abstract: Electrolytic-plasma treatment accelerates the saturation of the treated steel surface with one or several elements (N, C, B, W, V, Mo, Ti) by 10 – 1000 times compared to conventional chemical-thermal treatment from the gas phase. A model explaining this process of growth of the diffusion layer thickness is proposed and substantiated, taking into account the accelerated movement of bombarding ions, as well as the heterogeneity and non-stationarity of the temperature distribution under the surface of the treated material caused by the flow of electric discharges. It is shown that the acceleration of surface saturation is caused by an increase in the concentration of saturating elements on the treated surface, a local increase in temperature, the appearance of alternating mechanical stresses, and a significant decrease in the activation energy of diffusion.

References

1. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D. *Azotirovaniye stali* [Nitriding of steel], Moscow: Mashinostroyeniye, 1976, 312 p. (In Russ.)

2. Duradji V.N., Parsadanyan A.S. *Nagrev metallov v elektrolitnoy plazme* [Heating of metals in electrolytic plasma], Kishinev: Shtiintsa, 1988, 216 p. (In Russ.)

3. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V., [et al.] *Plazmenno-elektroliticheskoye modifitsirovaniye poverkhnosti metallov i splavov. Vol. 1* [Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys. Vol. 1]. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 464 p. (In Russ.)
4. Kaputkin D.E., Duradji V.N., Kaputkina N.A. Plasma electrolytic processing of bimetals at the anodic process, *Letters on Materials*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 433-437. doi: 10.22226/2410-3535-2021-4-433-437 (In Russ., abstract in Eng.)
5. Ganchar V.I., Zgardan I.M., Dikusar A.I. [Anodic dissolution of iron in the process of electrolytic heating], *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 1994, no. 4, pp. 69-77. (In Russ., abstract in Eng.)
6. Shemagin I.A., Lapshin R.M. [Determination of the stability boundary of laminar steam flow during film boiling], *Izvestiya vuzov. Energetika* [News of universities. Power engineering], 1977, no. 1, pp. 92-97. (In Russ., abstract in Eng.)
7. Kaputkin D.E., Duradji V.N., Kaputkina N.A. [Accelerated diffusion saturation of metal surfaces during electro-chemical-thermal treatment], *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of materials processing], 2020, no. 2, pp. 48-57. doi: 10.30791/0015-3214-2020-2-48-57 (In Russ., abstract in Eng.)
8. Kuzenkov S.E., Saushkin B.P. [Boriding of steel 45 in electrolytic plasma], *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 1996, no. 4-6, pp. 24-28. (In Russ., abstract in Eng.)
9. Plekhanov G.V., Sinitsyna G.O. [Development of electrotechnology for borating agricultural tools], *Polzunovskiy vestnik* [Polzunov's Gerald], 2011, no. 2/2, pp. 98-103. (In Russ., abstract in Eng.)
10. Duradji V.N., Polotebnova N.A. [On the diffusion of tungsten into steel during heating in electrolytic plasma], *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 1984, no. 1, pp. 35-37. (In Russ., abstract in Eng.)
11. Duradji V.N., Morar N.N., Polotebnova N.A., Kiseeva L.V. [On the phase composition of the surface of metals processed in electrolytic plasma], *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic Processing of Materials], 1986, no. 1, pp. 49-52. (In Russ., abstract in Eng.)
12. Polotebnova N.A., Duradji V.N. [On diffusion saturation of steel with molybdenum during heating in electrolytic plasma], *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Processing], 1985, no. 5, pp. 90-92. (In Russ., abstract in Eng.)
13. Duradji V.N. [On multicomponent saturation of steel during heating in electrolytic plasma. Molybdovanading, I], *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 1995, no. 2, pp. 41-44. (In Russ., abstract in Eng.)
14. Duradji V.N. [On multicomponent saturation of steel during heating in electrolytic plasma. Molybdotitanizing, II], *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 1995, no. 2, pp. 44-46. (In Russ., abstract in Eng.)
15. Stepanov M.S., Dombrovskii Yu.M., Pustovoit V.N. [Diffusion saturation of carbon steel under microarc heating], *Metal science and heat treatment of metals* [Metal science and heat treatment of metals], 2017, vol. 59, no. 1-2, pp. 55-58. (In Russ., abstract in Eng.)
16. Stepanov M.S., Davidyan L.V., Dombrovsky Yu.M. [Structure, phase composition and properties of steel after micro-arc borochromation and boromolybdenation], *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Volgograd State Technical University], 2018, no. 3(213), pp. 124-131. (In Russ., abstract in Eng.)
17. Stepanov M.S., Dombrovsky Yu.M. [Development of carbide-type coatings during microarc thermal diffusion tungstening of steel], *Materialovedeniye* [Materials Science], 2018, no. 1, pp. 20-25. (In Russ., abstract in Eng.)

18. Stepanov M.S., Dombrovsky Yu.M., Davidyan L.V. [Evaluation of mechanical properties and the nature of strengthening of the diffusion layer during microarc vanadization of steel], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya* [News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy], 2018, vol. 61, no. 8, pp. 625-630. (In Russ., abstract in Eng.)
19. Bogachev I.I., Klimov V.N. [Analysis of modern methods for increasing the depth of the nitrided layer in steels], *Vestnik MGTU «Stankin»* [Bulletin of MSTU "Stankin"], 2016, no. 2(37), pp. 57-61. (In Russ., abstract in Eng.)
20. Yoshinori T. [Thermochemical treatment in electrolyte], *Kikaigijutsu*, 1977, vol. 25, no. 8, pp. 118-119. (In Russ., abstract in Eng.)
21. Volenko A. P., Boychenko O. V., Chirkunova N. V. [Electrolytic-plasma treatment of metal products], *Vektor nauki TGU* [Vector of Science TSU], 2012, no. 4, pp. 144-147. (In Russ., abstract in Eng.)
22. Kuzenov V.V., Shumaev V.V. [Comparison of thermodynamic properties of ionized gases according to the Thomas-Fermi and Saha models in the field of their joint applicability], *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike* [Physicochemical kinetics in gas dynamics], 2014, vol. 15, no. 5, pp. 1-8. (In Russ., abstract in Eng.)
23. Kaptsov N.A. *Elektricheskiye yavleniya v gazakh i vakuume* [Electrical phenomena in gases and vacuum], Moscow, Leningrad: Gosudarstvennoye izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoy literatury, 1947, 810 p. (In Russ.)
24. Raiser Yu.P. *Fizika gazovogo razryada* [Physics of gas discharge], Moscow: Nauka, 1992, 516 p. (In Russ.)
25. Duradji V.N., Polotebnova N.A., Tovarkov A.K. *Sostav dlya molibdenirovaniya stal'nykh izdeliy* [Composition for molybdenum coating of steel products]. Author's certificate SU 937534 A1, 23.06.1982. Application No. 3005591 dated 18.11.1980. (In Russ.)
26. Duradji V.N., Polotebnova N.A., Bryancev I.V. *Sposob vol'framirovaniya stal'nykh izdeliy i sostav dlya yego osushchestvleniya* [Method of tungstenizing steel products and composition for its implementation]. Author's certificate SU 834238 A1, 30.05.1981. Application No. 2833682 dated 26.10.1979. (In Russ.)
27. Popov A.A. *Teoreticheskiye osnovy khimiko-termicheskoy obrabotki stali* [Theoretical foundations of chemical-thermal treatment of steel], Sverdlovsk: Sverdlovsk Middle Ural Book Publishing House, 1962, 119 p. (In Russ.)
28. Arzamasov B.N. (Ed.), Sidorin I.I., Kosolapov G.F., [et al.] *Materialovedeniye: Uchebnik dlya vysshikh tekhnicheskikh uchebnykh zavedeniy* [Materials Science: Textbook for Higher Technical Educational Institutions], Moscow: Mashinostroenie, 1986, 384 p. (In Russ.)
29. Krishtal M.A. *Mekhanizm diffuzii v zheleznykh splavakh* [Diffusion mechanism in iron alloys], Moscow: Metallurgy, 1972, 400 p. (In Russ.)
30. Kidin I.N., Andryushechkin V.I., Volkov V.A. *Elektro-khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Electro-thermo-chemical treatment of metals and alloys]. Moscow: Metallurgy, 1978, 320 p. (In Russ.)
31. Geveling N.V. *Poverkhnostnaya elektrotermoobrabotka* [Surface electrothermal treatment], Moscow: ONTI, 1936, 135 p. (In Russ.)
32. Spektor A.G. [On the existence of the Geveling effect], *JTF*, 1951, vol. 21, issue 10, pp. 1153-1156. (In Russ., abstract in Eng.)
33. Gudtsov N.T., Sumin I.A. *Uskoreniye tsementatsii putem ispol'zovaniya elektricheskogo toka* [Acceleration of cementation by using electric current]. *Metallurg* [Metallurgist]. 1937. #. 4, pp. 55-58. (In Russ., abstract in Eng.)
34. Andryushechkin V.I. [Basic regularities observed during electro-chemical-thermal treatment of metals and alloys], In book: *Progressivnyye metody khimiko-termicheskoy obrabotki* [Progressive methods of chemical-thermal treatment], Moscow: Mashinostroenie, 1979, pp. 128-132. (In Russ.)

35. Bokshteyn B.S., Bokshteyn S.Z., Zhukhovitsky A.A. *Termodinamika i kinetika diffuzii v tverdykh telakh* [Thermodynamics and kinetics of diffusion in solids]. Moscow: Metallurgy, 1974, 280 p. (In Russ.)
36. Kalinovich D.F., Kovensky I.I., Smolin M.D. [et al.] [Effect of direct current on the rate of steel carburization], *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal science and heat treatment of metals], 1964, no. 12, pp. 46-47. (In Russ., abstract in Eng.)
37. Aleksandrov V.A., Kazantsev V.F., Fatyukhin D.S. [Formation of a surface layer by the method of complex ultrasonic action and nitriding], *Naukoyemkiye tekhnologii v mashinostroyenii* [Science-intensive technologies in mechanical engineering], 2013, no. 3, pp. 33-36. (In Russ., abstract in Eng.)
38. Kulemin A.V., Golikov V.M., Lazarev V.A. i [Diffusion of carbon in iron under ultrasonic influence], *Fizika metallov i metallovedeniye* [Physics of Metals and Metallography], 1973, vol. 36, no. 4, pp. 785-789. (In Russ., abstract in Eng.)
39. Safronov I.S., Ushakov A.I., Andrukhova O.V. [Parametric characteristics of nano- and micropores affecting their healing during selective laser processing]. *Prikladnaya matematika & Fizika* [Applied Mathematics & Physics], 2024, vol. 56, no. 3, pp. 226-233. doi 10.52575/2687-0959-2024-56-3-226-233. (In Russ., abstract in Eng.)
40. Ushakov I.V., Safronov I.S., Oshorov A.D. [Physics of healing of nanopores in condensed matter under the influence of laser radiation and high-temperature plasma], *Doklady Akademii nauk vysshey shkoly Rossiyskoy Federatsii* [Reports of the Academy of Sciences of the Higher School of the Russian Federation], 2024, vol. 62, no. 1, pp. 7-18. doi: 10.17212/1727-2769-2024-1-7-18 (In Russ., abstract in Eng.)
41. Larikov L.N., Falchenko V.M., Mazanko V.F. [Anomalous acceleration of diffusion under pulsed loading of metals], *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1975, vol. 221, no. 4, pp. 1073-1075. (In Russ., abstract in Eng.)
42. Shtremel M.A., Kaputkin D.E. [The role of vacancies in the decomposition of martensite], *Fizika metallov i metallovedeniye* [Physics of Metals and Metallography], 1992, no. 12, pp. 174-177. (In Russ., abstract in Eng.)
43. Kaputkin D.E. [Correlation between the thermokinetic parameters of diffusional decomposition and the activation energy of diffusion in steels and nonferrous metals], *Fizika metallov i metallovedeniye* [Physics of Metals and Metallography], 2005, vol. 99, no. 4, pp. 343-347. (In Russ., abstract in Eng.)
44. Kaputkin D.E., Kaputkina L.M., Prokoshkin S.D. Transformation of retained austenite during tempering of high carbon steel, *Journal de Physique IV*, 2003, vol. 112, October, pp. 275-278. doi: 10.1051/jp4:2003882

Einfluss von elektrischen Entladungen auf die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit bei der Elektrolyt-Plasma-Bearbeitung von Metallen

Zusammenfassung: Die elektrolytische Plasmabehandlung beschleunigt die Sättigung der behandelten Stahloberfläche mit einem oder mehreren Elementen (N, C, B, W, V, Mo, Ti) um das 10- bis 1000-fache im Vergleich zur konventionellen chemisch-thermischen Behandlung aus der Gasphase. Es ist ein Modell vorgeschlagen und begründet, das diesen Prozess des Wachstums der Diffusionsschichtdicke erklärt und dabei die beschleunigte Bewegung der bombardierenden Ionen sowie die Heterogenität und Nichtstationarität der Temperaturverteilung unter der Oberfläche des verarbeiteten Materials berücksichtigt, die durch den Fluss elektrischer Entladungen verursacht wird. Es ist gezeigt, dass die Gründe für die Beschleunigung der

Oberflächensättigung die Erhöhung der Konzentration sättigender Elemente auf der behandelten Oberfläche, die lokale Temperaturerhöhung, das Auftreten variabler mechanischer Spannungen und die deutliche Abnahme der Aktivierungsenergie der Diffusion sind.

Influence des décharges électriques sur l'augmentation du taux de diffusion dans le traitement électrolytique-plasma des métaux

Résumé: Le traitement électrolytique-plasma accélère la saturation de la surface de l'acier traité avec un ou plusieurs éléments (N, C, B, W, V, Mo, Ti) de 10 à 1000 fois par rapport au traitement chimique – thermique conventionnel en phase gazeuse. Est proposé et justifié un modèle pour expliquer ce processus d'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion en tenant compte du mouvement accéléré des ions bombardant, ainsi que de l'hétérogénéité et de l'instabilité de la distribution de la température sous la surface du matériau traité, causées par des décharges électriques. Est montré que l'accélération de la saturation de surface est due à l'augmentation de la concentration d'éléments de saturation sur la surface traitée, à l'augmentation locale de la température, à l'apparition de contraintes mécaniques variables et à une réduction significative de l'énergie d'activation de la diffusion.

Авторы: *Капуткин Дмитрий Ефимович* – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры физики, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет гражданской авиации», Москва, Россия; *Капуткина Наталья Анатольевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия.