

УДК 544.558+66.088

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ИХ АНОДНОГО НАСЫЩЕНИЯ АЗОТОМ, БОРОМ И УГЛЕРОДОМ¹

© 2020 г. С. А. Кусманов^а, *, С. А. Силкин^а, П. Н. Белкин^а

^аКостромской государственной университет, ул. Дзержинского, 17, Кострома, 156005 Россия

*e-mail: sakusmanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 30.03.2019 г.

Принята к публикации 24.07.2019 г.

В статье рассматриваются результаты электролитно-плазменного полирования стальных образцов после их анодного диффузионного насыщения элементами, образующими растворы внедрения. Структура и фазовый состав модифицированных слоев изучены с помощью рентгеновского анализа и электронной микроскопии. Измерена шероховатость поверхности и коррозионная стойкость образцов в 3.5%-ном растворе хлорида натрия. Обнаружена различная морфология оксидного слоя после нитроцементации, азотирования, борирования и бороцементации углеродистых конструкционных сталей 20 и 45. Выявлены варианты обработки и составы электролитов, обеспечивающие снижение поверхностной шероховатости от 1.00 мкм у контрольного образца до 0.23 мкм после бороцементации в растворе борной кислоты, глицерина и хлорида аммония с последующим полированием в сульфатном электролите и до 0.40–0.42 мкм после азотирования в растворе аммиака и хлорида аммония с последующим полированием в сульфатном или хлоридном электролитах. Показана возможность снижения плотности тока коррозии стали 45 почти в 4 раза после азотирования и полирования в сульфатном или хлоридном электролитах.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, модифицирование поверхности, сталь, анодное растворение, плотность тока коррозии, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S042485702004009X

ВВЕДЕНИЕ

Современная терминология относит к электролитно-плазменным (ЭП) технологиям широкий класс процессов в электролизере, вызванных локализацией выделения тепла у электрода с меньшей площадью поверхности. В этих случаях образуется трехфазная система, содержащая электролит, парогазовую оболочку (ПГО) и металлический электрод. Совокупность тепловых, электрохимических и электроразрядных процессов обнаружила новые технологические возможности обработки металлов и сплавов. Разработанные технологии классифицируются по базовым признакам, которыми могут быть элементарные процессы окисления, насыщения, растворения, диффузии и др. [1]. В других классификациях учитываются процессы создания нанокристаллических покрытий [2] или технологические признаки, включающие

полярность обрабатываемой детали, тип используемого напряжения, процедуру создания контакта детали с электролитом [3]. С практической точки зрения методы ЭП-обработки можно классифицировать по их воздействию на материал и разделить на четыре группы. Первой из них будет термическая обработка, включающая отжиг и закалку с использованием постоянного или импульсного тока, а также термоциклирования. Ко второй группе относится химикотермическая обработка (азотирование, нитроцементация, цементация, борирование, бороцементация и бороазотирование). Третью группу составляют покрытия, полученные осаждением металлов или окислением. Четвертая группа связана с удалением материала с поверхности детали, куда входят полирование, очистка или диспергирование [4]. В данной работе изучаются ЭП-процессы диффузионного насыщения (ЭПН) и полирования (ЭПП), способствующие повышению коррозионной стойкости конструкционных сталей.

¹ Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

Катодный вариант ЭП-азотирования в водных электролитах повышает сопротивление коррозии благодаря образованию нитрида железа $Fe_{2-3}N$. Установлено, что обработка нержавеющей стали 304, 316L и 430 в растворе нитрита натрия тормозит развитие питтинговой коррозии в насыщенном растворе хлорида натрия [5], причем оптимальные режимы обработки зависят от структурных особенностей указанных сталей. Положительные результаты получены после азотирования стали 12X18H10T в электролите, содержащем 20% карбамида и 10% карбоната натрия [6], когда скорость коррозии азотированных образцов снизилась более чем в 2 раза после испытаний в 20%-ном водном растворе хлорида железа.

Анодное ЭП-азотирование отличается параллельным протеканием высокотемпературного окисления в ПГО и анодного растворения наряду с диффузионным насыщением [7]. Испытания в 1 М растворе сульфата аммония показали, что поверхностный оксидный слой на стали 40X, азотированной в электролитах, содержащих аммиак или нитрат аммония, обладает защитными свойствами вместе с нитридной зоной [8]. Потенциал коррозии образцов после азотирования сдвигается в положительном направлении, а плотности анодного тока уменьшаются на 2–3 порядка. Аналогичные результаты получены после испытаний азотированной стали 45 в растворе сульфата натрия [7], а также азотированных малоуглеродистой стали SA 106, аустенитной нержавеющей 304 и мартенситной нержавеющей после испытаний в растворах тетрабората натрия и борной кислоты [9]. Также установлено, что охлаждение образцов после азотирования на воздухе, сопровождающееся дополнительным окислением кислородом воздуха, способствует дальнейшему повышению коррозионной стойкости [10]. Механическое удаление оксидного слоя приводит к возрастанию плотности тока коррозии.

Катодная ЭП-цементация в глицериновом электролите улучшает коррозионную стойкость стали Т8 [11]. Потенциал коррозии в 3.5%-ном растворе хлорида натрия после цементации почти не изменяется, но плотность тока коррозии снижается. Также показано, что повышение коррозионной стойкости достигается при образовании оксидного слоя [10]. Анодная ЭП-цементация малоуглеродистых сталей сопровождается более выраженным окислением поверхности по сравнению с катодным вариантом. Наименьшая скорость коррозии образцов в 1 М растворе хлорида натрия $0.14 \text{ мг см}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ достигается после цементации стали в глицериновом электролите при 900°C , что в 1.5 раза ниже, чем у контрольных образцов [12]. При температуре обработки 1000°C окисление возрастает, но скорость коррозии увеличивается. Предполагается, что качество оксид-

ного слоя ухудшается из-за повышения его пористости. Электрохимическая импедансная спектроскопия показала, что процесс коррозии проходит под смешанным диффузионным и кинетическим контролем.

Катодное борирование стали St14 в растворе, содержащем тетраборат натрия, приводит к сдвигу потенциала коррозии в водопроводной воде в положительном направлении при уменьшении плотности тока коррозии в 23 раза по сравнению с контрольным образцом [13]. Результат объясняется действием защитного слоя боридов железа. Аналогично облагораживается потенциал коррозии стали Н13 в растворе хлорида натрия [14]. Импедансная спектроскопия подтвердила увеличение сопротивления переносу заряда и снижение емкостей двойного слоя и нанокристаллического покрытия. Сопротивление коррозии стали Н13 может быть дополнительно повышено с помощью импульсного борирования в том же электролите. Обнаружено, что увеличение частоты тока снижает плотность тока коррозии, минимальное значение которой достигается при напряжении ЭП-обработки 25 В, частоте 10 кГц и коэффициенте заполнения 40% [15].

Аналогичные результаты получены при одновременном насыщении стали бором и углеродом. Катодная бороцементация стали Q235 в растворе тетрабората натрия с глицерином уменьшает плотность тока коррозии в растворе хлорида натрия (3.5%) и повышает поляризационное сопротивление [16].

Анодная бороцементация в водном растворе, содержащем борную кислоту и глицерин, также повышает коррозионную стойкость стали 20 в децинормальном растворе сульфата натрия [17]. Наибольшее снижение скорости коррозии от $0.38 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ у контрольного образца до $0.15 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ наблюдается после бороцементации при 900°C , когда образуется наиболее толстый слой.

Положительные результаты ЭПН сталей элементами, образующими растворы внедрения, не дают достаточной информации о влиянии оксидов железа на коррозионные свойства обработанных сплавов. В еще большей степени это относится к износостойкости сталей, где оксидный слой после анодного ЭПН определяет прирабатываемость пары трения. Анодное растворение, как правило, сглаживает поверхность, но закономерности образования оксидного слоя не выяснены. Имеется предположение [7, с. 43] об отрицательной роли рыхлой части оксидного слоя (преимущественно FeO). Кроме того, обнаружено неконтролируемое отслаивание части оксидного слоя по мере его роста [18], особенно при высоких температурах, что не только может снижать качество слоя, но и, несомненно, ухудшать воспроизводимость результатов измерений. Об-

Таблица 1. Составы электролитов и температура ЭПН стальных образцов

Обозначение способа ЭПН	Материал образца	Состав электролита	Температура, °С
Нитроцементация-1	Сталь 20	Карбамид (15%*)—хлорид аммония (10%)	850
Нитроцементация-2	Сталь 20	Нитрат аммония (5%)—глицерин (8%)—хлорид аммония (15%)	850
Бороцементация	Сталь 20	Борная кислота (3%)—глицерин (8%)—хлорид аммония (15%)	850
Азотирование	Сталь 45	Аммиак (5%)—хлорид аммония (10%)	750
Борирование	Сталь 45	Борная кислота (3%)—хлорид аммония (10%)	850

* Здесь и далее указаны массовые проценты.

разуемый на поверхности пористый, и в ряде случаев рыхлый, оксидный слой, приводит не только к повышению шероховатости поверхности, но и при достаточно пористой структуре к увеличению скорости коррозии.

Целью данной работы является изыскание возможности дальнейшего повышения коррозионной стойкости углеродистых сталей после их насыщения азотом, углеродом и бором дополнительным полированием для удаления рыхлой части оксидного слоя. Наиболее подходящим представляется ЭПП, реализуемое в том же электролизере. Технология характеризуется применением безопасных и дешевых нейтральных растворов, высоким качеством и скоростью обработки. Имеется также опыт повышения коррозионной стойкости изделий после снижения их шероховатости путем ЭПП [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проводилось исследование поверхности стали после ее анодного ЭПН углеродом, азотом и бором, а также последующего ЭПП. Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 20 и стали 45 высотой 15 мм и диаметром 8–10 мм. Перед обработкой образцы зачищались наждачной бумагой до поверхностной шероховатости $R_a = 1.00 \pm 0.10$ мкм и очищались ацетоном в ультразвуковой ванне.

ЭПН осуществлялось в различных по составу электролитах и условиях насыщения, указанных в табл. 1, что позволяло проводить нитроцементацию, бороцементацию, азотирование и борирование. Выбраны составы электролитов и режимы диффузионного насыщения, которые обеспечивали наилучшие характеристики износостойкости без снижения коррозионной стойкости.

Для реализации ЭПН использовался цилиндрический электролизер с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом [20]. В верхней части камеры-катада электролит переливался через край в поддон, откуда далее прокачивался че-

рез теплообменник при величине расхода 2.6 л/мин. Охлаждение электролита осуществлялось водопроводной водой, температура электролита поддерживалась равной $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ на входе в электролизер. После подачи напряжения 180 В от источника постоянного тока образцы погружались в электролит с последующей коррекцией напряжения для достижения заданной температуры образца. Температура образцов измерялась мультиметром MS-8221 (Россия) и хромель-алюмелевой термопарой М89-К1 с точностью 2% в диапазоне от 400 до 1000°C . Термопара устанавливалась в отверстие на оси образца на расстоянии 2 мм от нагреваемой поверхности. Диффузионное насыщение осуществлялось в течение 5 мин, после чего образцы охлаждались в электролите (закачивались) от температуры насыщения отключением напряжения, промывались водой и сушились.

После ЭПН стальные образцы подвергались ЭПП в течение 1 мин при напряжении 300 В в водных электролитах хлорида аммония (3%) или сульфата аммония (5%). Образцы при ЭПП, как и при ЭПН, подключались к положительному выходу источника постоянного тока. Температура электролита составляла $80 \pm 2^\circ\text{C}$. Компоненты электролита для ЭПП, их концентрации и режимы выбраны с учетом опубликованных рекомендаций [21].

Рентгеновский анализ фазового состава модифицированных образцов выполнялся на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (Швейцария) (излучение $\text{CuK}\alpha$). Микроструктура поверхностного слоя стали изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i (Нидерланды). Образцы для электронно-микроскопических исследований подвергались предварительному шлифованию, полированию и травлению в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте. Шероховатость поверхности измерялась профилометром TR-200. Для изучения морфологии поверхности использовался оптический металлографический микроскоп Мик-

ромед МЕТ (Россия) с цифровой визуализацией изображения.

Поляризационные кривые образцов получены с помощью потенциостата-гальваностата Biologic SP-150 (Франция) (в трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с. В качестве противоэлектрода использовался графитовый, а электрода сравнения – хлоридсеребряный. Площадь контакта образца с коррозионной средой (3.5%-ный раствор хлорида натрия) составляла 0.312 см². Непосредственно перед коррозионными испытаниями образцы выдерживались в электролите в течение 2 ч для установления постоянного значения коррозионного потенциала. Параллельные испытания проводились на трех образцах, разброс результатов измерений плотности тока коррозии не превышал 1.5 мкА/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анодного ЭПН в водных электролитах происходит окисление поверхности стали и диффузия атомов легких элементов в структуру поверхностного слоя с образованием оксидных и диффузионных слоев (рис. 1). Оксидный слой содержит оксиды различного состава и структуры FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ζ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в зависимости от состава электролита и температуры обработки [7]. Диффузионные слои представляют собой твердые растворы атомов диффузанта в железе с дисперсными нитридами, карбидами или боридами в зависимости от вида диффузионного насыщения. Под оксидным слоем стали 20 после ее нитроцементации в указанных выше электролитах наблюдается наружный нитроцементованный слой, содержащий мартенсит, остаточный аустенит и нитриды Fe₄N и Fe₂₋₃N, и внутренний диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор азота и углерода (рис. 1а и 1б). После борцементации стали 20 на поверхности под оксидным слоем обнаружены боридный слой, содержащий бориды FeB, и далее вглубь образца диффузионный подслой, содержащий мартенсит и остаточный аустенит (рис. 1в). Азотирование стали 45 приводит к формированию структуры, состоящей из нитридно-мартенситного слоя (мартенсит, остаточный аустенит, нитриды Fe₄N и Fe₂₋₃N), и мартенситно-ферритного слоя (мартенсит, остаточный аустенит и твердый раствор азота в стали) (рис. 1г). После борирования стали 45 под оксидным слоем образуется боридно-мартенситный слой, содержащий бориды Fe₂B и FeB, мартенсит и остаточный аустенит (рис. 1д).

Коррозионное поведение обработанной поверхности определяется в первую очередь составом, структурой и толщиной оксидного слоя [10, 12, 17]. Изучение морфологии поверхности

показало различие оксидных покрытий в зависимости от вида ЭПН (рис. 2), что связано с различной интенсивностью процессов окисления и анодного растворения металлической поверхности.

На рис. 2 показаны изображения наружного оксидного слоя, образующегося после различных вариантов ЭПН. Наибольшие поры наблюдаются после борцементации, наименьшие – после нитроцементации в карбамидном электролите или борирования. Полирование в сульфатном электролите характеризуется относительно слабым травлением поверхности почти без изменения ее морфологии, что связано с пассивирующим действием сульфат-ионов. Очевидно, что удалению подвергалась лишь часть оксидного слоя. Значительно интенсивнее травление после полирования в хлоридном электролите. Некоторое осветление поверхности указывает на частичное удаление сплошного оксидного слоя и обнажение диффузионного слоя, обогащенного оксидами железа.

Удаление наружной части оксидного слоя отражается в убыли массы образцов (табл. 2). Результаты измерения шероховатости показали как ее увеличение, так и уменьшение после ЭПП. Отметим, что даже там, где ЭПП произошло, снижение шероховатости ниже, чем достигаемое в процессе ЭПН, которое, как известно, сопровождается анодным растворением. Сульфатный электролит, хорошо зарекомендовавший себя при ЭПП аустенитной нержавеющей стали [22], демонстрирует явное преимущество перед хлоридным раствором только при полировании борцементованной стали. Азотированная сталь примерно одинаково полируется в обоих электролитах. Образцы, нитроцементованные в карбамидном электролите, могут слегка полироваться в хлоридном растворе.

Есть основания считать, что неодинаковые результаты табл. 2 связаны с неоднородной структурой оксидных слоев, не исключая и различия в их составе. Сульфат- и хлорид-ионы активируют растворение железа за счет легкого образования нестабильных адсорбционных комплексов $Fe \cdot H_2O_{алс} \cdot SO_{4алс}^{2-}$ и $Fe \cdot H_2O_{алс} \cdot Cl_{алс}^-$ [21]. По этой причине характеристики полирования существенно зависят от состава обрабатываемого материала, что влечет за собой различные составы электролитов, рекомендуемые для полирования углеродистых и легированных сталей.

Анализ поверхности показал (рис. 2), что после полирования в растворе хлорида аммония происходит ее осветление за счет интенсивного удаления оксидного слоя. При полировании в растворе сульфата аммония такое не наблюдается, что связано с пассивацией поверхности действием сульфат-ионов. Пассивирующее действие сульфат-ионов подтверждается и, как правило, меньшей убылью массы образцов при полирова-

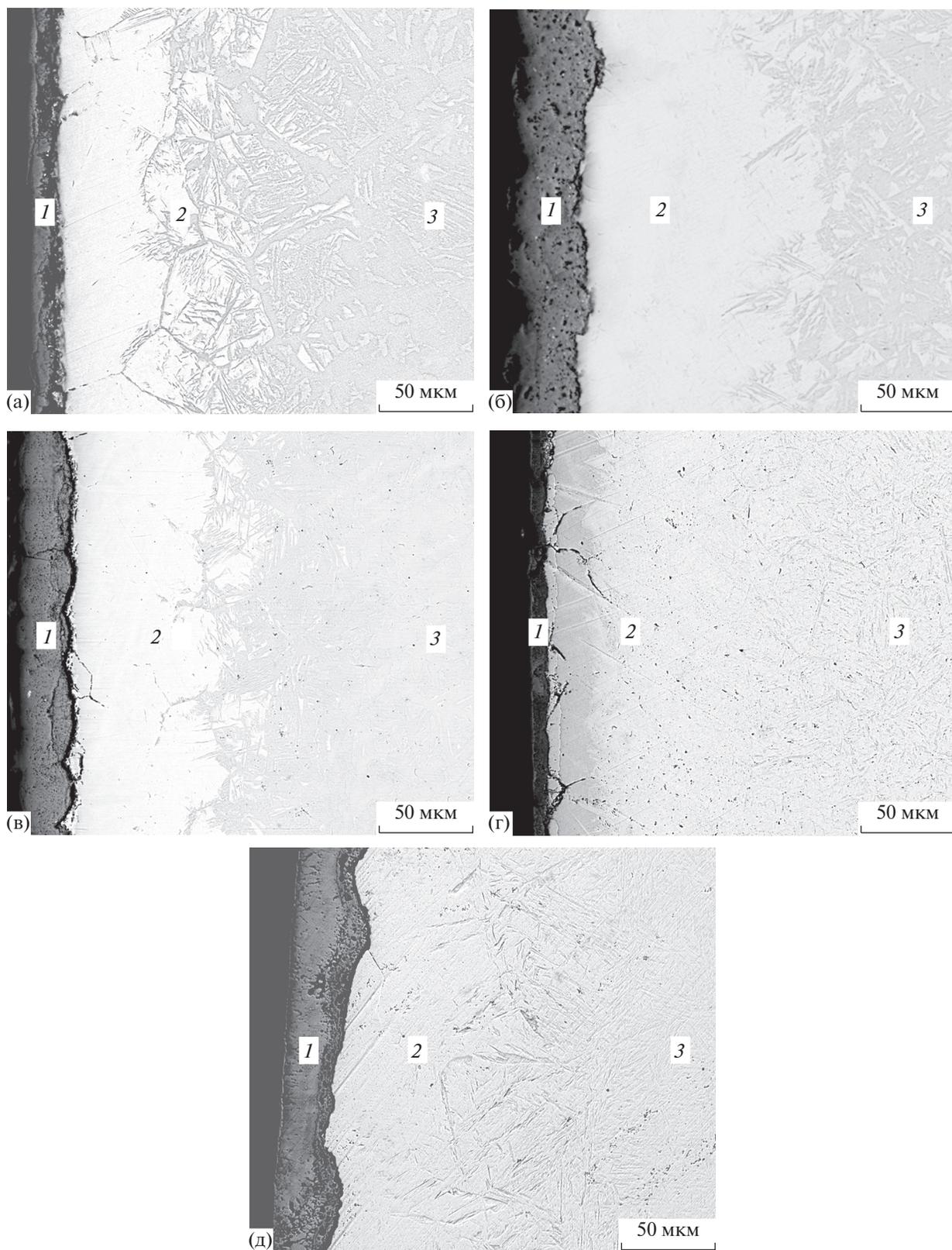


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя стали после ЭПН в водных электролитах и при температурах, соответствующих данным табл. 1: а – нитроцементация-1, б – нитроцементация-2, в – бороцементация, г – азотирование, д – борирование. Обозначения: 1 – оксидный слой, 2 – диффузионный слой, 3 – исходная структура.

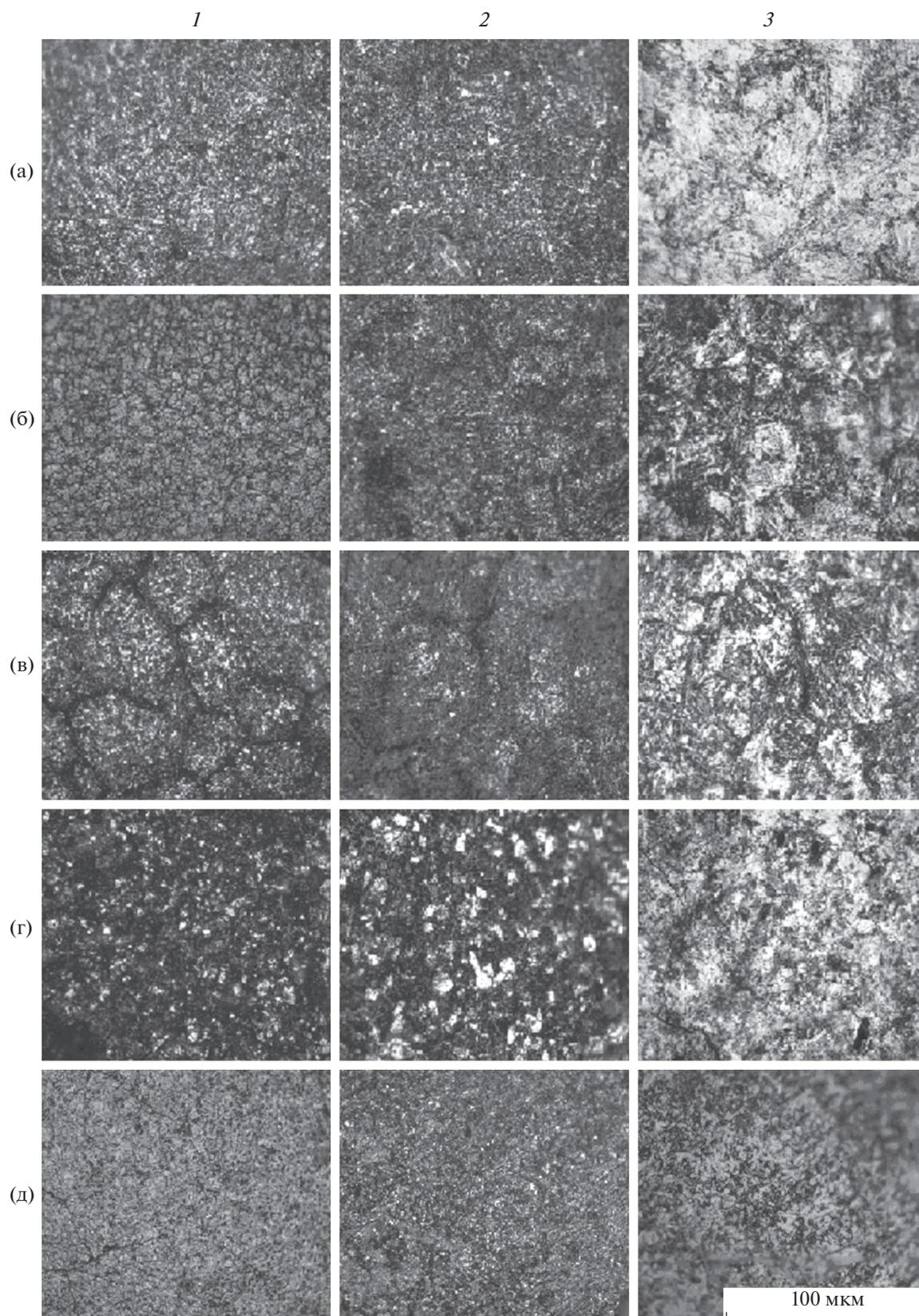


Рис. 2. Изображение поверхности стали после ЭПН в водных электролитах и при температурах, соответствующих данным табл. 1: а – нитроцементация-1, б – нитроцементация-2, в – бороцементация, г – азотирование, д – борирование, а также после ЭПП в различных электролитах. Обозначения: 1 – образец после ЭПН, 2 – образец после ЭПП в сульфате аммония, 3 – образец после ЭПП в хлориде аммония.

Таблица 2. Изменения шероховатости поверхности и массы образцов после ЭПН и последующей обработки в различных электролитах. Знаки обозначают убыль (–) или прирост (+) соответствующего значения по сравнению с предыдущим этапом обработки

Способ ЭПН	После ЭПН		После ЭПП в сульфате аммония		После ЭПП в хлориде аммония	
	ΔR_a , мкм	Δm , г	ΔR_a , мкм	Δm , г	ΔR_a , мкм	Δm , г
Нитроцементация-1	–0.70	–0.2849	+0.13	–0.0393	–0.05	–0.0401
Нитроцементация-2	–0.61	–0.1633	–0.03	–0.0466	+0.39	0.0422
Бороцементация	–0.69	–0.2241	–0.08	–0.0253	–0.01	–0.0403
Азотирование	–0.45	–0.1034	–0.15	–0.0112	–0.13	–0.0347
Борирование	–0.64	–0.1378	+1.39	–0.0357	+0.84	–0.0518

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний образцов после ЭПН и ЭПП в различных электролитах. Значение плотности тока коррозии до ЭПН составляло 40.8 мкА/см²

Способ ЭПН	Плотность тока коррозии, мкА/см ²		
	после ЭПН	после ЭПП в сульфате аммония	после ЭПП в хлориде аммония
Нитроцементация-1	20.8	27.0	27.5
Нитроцементация-2	30.8	25.4	36.5
Бороцементация	19.7	14.9	30.8
Азотирование	20.0	13.1	10.7
Борирование	39.3	21.6	41.9

нии в растворе сульфата аммония по сравнению с полированием в хлоридном электролите. Исключение составляют образцы после нитроцементации в электролите, содержащем нитрат аммония, который является не только источником азота, но и активным окислителем стальной поверхности. Отметим также, что влияние анионного состава электролита на убыль массы является аргументом в пользу электрохимического механизма ЭПП. Удаление микровыступов на поверхности детали под действием электрического разряда в ПГО нельзя исключать, но такой механизм объясняется умозрительными конструкциями без экспериментального подтверждения [23].

Результаты коррозионных испытаний показали (табл. 3), что после удаления практически всего оксидного слоя ЭПП в хлоридном электролите плотность тока коррозии увеличивается во всех случаях, кроме азотированных образцов. В этом случае защитную роль вместо оксидов выполняют нитриды железа. После ЭПН другими способами нитриды в поверхностном слое отсутствуют или их количество незначительное. Полирование в растворе сульфата аммония показало дополнительное снижение плотности тока коррозии практически во всех случаях в 1.2–1.8 раза, кроме

ЭПП образцов из стали 20, подвергшихся нитроцементации в карбамидном электролите. Такие результаты позволяют предположить, что улучшение коррозионной стойкости наблюдается только в тех случаях, когда образуемый при ЭПН оксидный слой имеет рыхлую пористую структуру и его удаление снижает плотность тока коррозии. Не исключено, что существенную роль играет пассивирующее действие сульфат-ионов. Практически полное удаление оксидного слоя, как это было показано на примере полирования в хлоридном электролите, приводит к снижению коррозионной стойкости по данному показателю.

Если рассматривать коррозионное поведение относительно значений потенциала коррозии (рис. 3), то практически полное удаление оксидного слоя полированием в растворе хлорида аммония приводит к увеличению его значения во всех случаях, кроме ЭПП образцов из стали 45, подвергшихся борированию. В этом случае более эффективным является полирование борированных образцов в растворе сульфата аммония. Такие различия в изменении потенциала коррозии можно связать с неоднородностью состава поверхностного слоя.

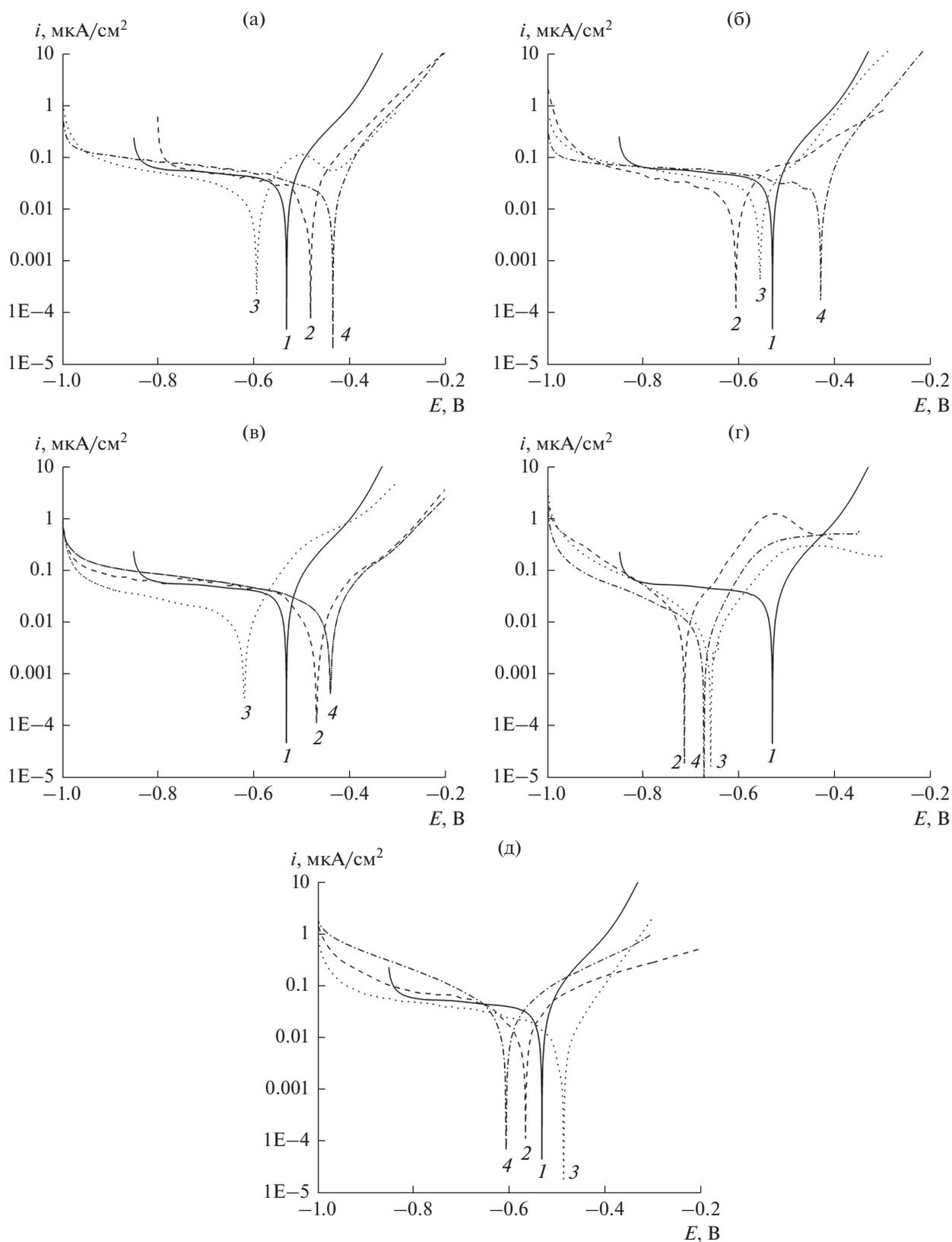


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов до и после ЭПН в водных электролитах и при температурах, соответствующих данным табл. 1: а – нитроцементация-1, б – нитроцементация-2, в – борцементация, г – азотирование, д – борирование, а также после ЭПП в различных электролитах. Обозначения: 1 – необработанный образец, 2 – образец после ЭПН, 3 – образец после ЭПП в сульфате аммония, 4 – образец после ЭПП в хлориде аммония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЭПП углеродистых сталей после анодного насыщения углеродом, азотом, бором и их сочетаниями обнаружило различный характер изменений в морфологии поверхности, ее шероховатости и коррозионной стойкости в 3.5%-ном растворе хлорида натрия. Во всех случаях диффузионного насыщения образуется наружный оксидный слой, наиболее пористый после бороцементации в электролитах на основе глицерина и борной кислоты, и наименее пористый после нитроцементации в карбамидном электролите или борирования в растворе борной кислоты. ЭПП в сульфатном электролите приводит к относительно слабому травлению без изменения морфологии и в пределах сплошного оксидного слоя. Для раствора хлорида аммония характерно травление с большей убылью массы, частичным удалением сплошного оксидного слоя и некоторым осветлением поверхности. Полирование в сульфатном электролите способно снизить шероховатость поверхности по параметру R_a на 0.03–0.15 мкм у образцов, нитроцементированных в растворе нитрата аммония и глицерина, а также борированных или азотированных в соответствующих электролитах. Положительные результаты ЭПП в растворе хлорида аммония ради уменьшения поверхностной шероховатости обнаружены только для азотированных образцов.

ЭПН цементованных, азотированных и борированных стальных образцов можно считать перспективным с точки зрения коррозионных токов. Плотность тока коррозии в 3.5%-ном растворе хлорида натрия максимально снижается от 40.8 мкА/см² у необработанной стали до 19.7 мкА/см² после бороцементации, минимально до 30.8 мкА/см² после нитроцементации в нитратно-глицериновом электролите и почти не изменяется после борирования. ЭПП в сульфатном электролите дает возможность дополнительно снизить плотность тока коррозии всех изученных образцов за исключением нитроцементированного в карбамидном электролите. Наоборот, раствор хлорида аммония во всех случаях уменьшает сопротивление коррозии, кроме азотированного образца, где достигается наименьшая плотность тока коррозии 10.7 мкА/см².

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews A., and Dowe, S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, vol. 122, p. 73.
2. Aliofkhaezaei, M., Rouhaghdam, A. Sabour, and Gupta, P., Nano-Fabrication by Cathodic Plasma Electrolysis, *Crit. Rev. Solid. State*, 2011, vol. 36, p. 174.
3. Parfenov, E.V., Yerokhin, A., Nevyantseva, R.R., Gorbakov, M.V., Liang, C.-J., and Matthews, A., Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modeling, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 269, p. 2.
4. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kotkin, A.S., Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite in the pulsed mode, *High Energy Chem.*, 2018, vol. 52, no. 32, p. 272.
5. Aliev, M.Kh., Sabour, A., and Taheri, P., Study of corrosion protection of different stainless steels by nanocrystalline plasma electrolysis, *Prot. Met. Phys. Chem.*, 2008, vol. 44, no. 4, p. 402.
6. Курбанбеков, Ш.Р. *Модификация структуры и механических свойств поверхностных слоев стали 12X18H10T при электролитно-плазменной обработке*, Дисс. ... доктора философии (PhD). Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева. Усть-Каменогорск, 2014. 120 с. [Kurbanbekov, Sh.R., *Modification of the structure and mechanical properties of the steel 12Cr18Ni10T surface layers at plasma electrolytic treatment* (in Russian), D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk, 2014. 120 p.]
7. Кусманов, С.А., Дьяков, И.Г., Белкин, П.Н. *Теоретические основы электролитно-плазменного нагрева и его применение для диффузионного насыщения металлов и сплавов*. Кострома: Изд-во Костром. гос. ун-та. 2017. 420 с. [Kusmanov, S.A., Dyakov, I.G., and Belkin, P.N., *Theoretical bases of plasma electrolytic heating and its application for diffusion saturation of metals and alloys* (in Russian), Kostroma: Kostroma State University, 2017. 420 p.]
8. Чернова, Г.П., Богдашкина, Н.Л., Паршутин, В.В., Ревенко, В.Г., Томашов, Н.Д., Белкин, П.Н., Пасинковский, Е.А., Факторович, А.А. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40Х, азотированной в «электролитной плазме». *Защита металлов*. 1984. Т. 20. № 3. С. 408. [Chernova, G.P., Bogdashkina, N.L., Parshutin, V.V., Revenko, V.G., Tomashov, N.D., Belkin, P.N., Pasinkovsky, E.A., and Faktorovich, A.A., Electrochemical and corrosion behavior of 40KH steel nitrated in "electrolyte plasma," *Protection of metals* (in Russian), 1984, vol. 20, no. 3, p. 408.]
9. Andrei, V., Vlaicu, Gh., Fulger, M., Ducu, C., Diaconu, C., Oncioiu, Gh., Andrei, E., Bahrim, M., and Gheboianu, A., Chemical and structural modifications induced in structural materials by electrochemical processes, *Romanian Reports in Physics*, 2009, vol. 61, no. 1, p. 95.
10. Ревенко, В.Г., Чернова, Г.П., Паршутин, В.В., Богдашкина, Н.Л., Томашов, Н.Д. Белкин, П.Н., Пасинковский, Е.А. Влияние процесса азотирования в электролите на защитные свойства конвер-

- сионных покрытий. *Защита металлов*. 1988. Т. 24. № 2. С. 204. [Revenko, V.G., Chernova, G.P., Parshutin, V.V., Bogdashkina, N.L., Tomashov, N.D. Belkin, P.N., and Pasinkovsky, E.A., Effect of electrolytic nitriding on the protective properties of conversion coatings, *Protection metals* (in Russian), 1988, vol. 24, no. 2, p. 204.]
11. Wu, J., Xue, W., Wang, B., Jin, X., Du, J., and Li, Y., Characterization of carburized layer on T8 steel fabricated by cathodic plasma electrolysis, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, vol. 245, p. 9.
 12. Кусманов, С.А., Гришина, Е.П., Белкин, П.Н., Кусманова, Ю.В., Кудрякова, Н.О. Повышение коррозионной стойкости малоуглеродистых сталей электролитно-плазменным насыщением азотом и углеродом. *Металловедение и терм. обработка*. 2017. Т. 740. № 2. С. 52. [Kusmanov, S.A., Grishina, E.P., Belkin, P.N., Kusmanova, Yu.V., and Kudryakova, N.O., Raising the Corrosion Resistance of Low-Carbon Steels by Electrolytic-Plasma Saturation with Nitrogen and Carbon, *Met. Sci. Heat Treat.*, 2017, vol. 59, no. 1, p. 117.]
 13. Tavakoli, H., Mousavi Khoie, S.M., Rasooli, F., Marashi, S.P.H., and Momeni, F., Electrochemical and physical characteristics of the steel treated by plasma-electrolysis boronizing, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 276, p. 529.
 14. Taheri, P., Dehghanian, Ch., Aliofkhae, M., and Rouhaghdam, A.S., Evaluation of Nanocrystalline Microstructure, Abrasion, and Corrosion Properties of Carbon Steel Treated by Plasma Electrolytic Boriding, *Plasma Process. Polym.*, 2007, vol. 4, p. S711.
 15. Alavi, S.H., Dehghanian, C., and Taheri, P., Investigation of corrosion behaviour of carbon steel coated by pulsed plasma electrolytic boronizing technique in 35 wt-% NaCl aqueous solution, *Surf. Eng.*, 2011, vol. 27, p. 509.
 16. Wang, B., Xue, W., Wu, J., Jin, X., Hua, M., and Wu, Z.L., Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 578, p. 162.
 17. Кусманов, С.А., Тамбовский, И.В., Наумов, А.Р., Дьяков, И.Г., Колесникова, И.А., Белкин, П.Н. Анодная электролитно-плазменная бороцементация малоуглеродистой стали. *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2017. Т. 53. № 3. С. 321. [Kusmanov, S.A., Tambovsky, I.V., Naumov, A.R., Dyakov, I.G., Kolesnikova, I.A., and Belkin, P.N., Anodic Electrolytic-Plasma Borocarburing of Low-Carbon Steel, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, vol. 53, no. 3, p. 488.]
 18. Реснер, Э., Маркс, Г., Зайцев, В.А., Сухотин, А.М. Износ электрода при обработке малоуглеродистой стали в электролитной плазме при анодном процессе. *Электрон. обработка материалов*. 1983. № 3. С. 59. [Resner, E., Marks, G., Zaytsev, V.A., and Suchotin, A.M., Electrode wear when processing steel in electrolyte plasma during anodic process, *Elektron. obrabotka materialov* (in Russian), 1983, no. 3, p. 59.]
 19. Смыслова, М.К., Таминдаров, Д.Р., Самаркина, А.Б. Влияние электролитно-плазменной обработки на физико-химическое состояние поверхности и механические свойства лопаток паровых турбин из стали 20X13. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2011. Т. 84. № 7. С. 25. [Smyslova, M.K., Tamindarov, D.R., and Samarkina, A.B., Effect of electrolytic-plasma treatment on the physicochemical state of the surface and mechanical properties of steam turbine blades made of 20X13 steel, *Aerospace Engineering and Technology* (in Russian), 2011, vol. 84, no. 7, p. 25.]
 20. Smirnov, A.A., Kusmanov, S.A., Kusmanova, I.A., and Belkin, P.N., Effect of Electrolyte Depletion on the Characteristics of the Anodic Plasma Electrolytic Nitriding of a VT22 Titanium Alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 413.
 21. Иванова, Н.П., Синькевич, Ю.В., Шелег, В.К., Янковский, И.Н. Механизм анодного растворения коррозионноустойчивых и конструкционных углеродистых сталей в условиях электроимпульсного полирования. *Наука и техника*. 2013. № 1. С. 24. [Ivanova, N.P., Sinkevich, Yu.V., Sheleg, V.K., and Yankovsky, I.N., Mechanism of anodic dissolution of corrosion-resistant and structural carbon steels under conditions of electropulse polishing, *Science and Technology* (in Russian), 2013, no. 1, P. 24].
 22. Чиркунова, Н.В., Воленко, А.П. Мулюков, Р.Р., Шлом, М.В. Совершенствование технологии электролитно-плазменного полирования аустенитной нержавеющей стали. *Письма о материалах*. 2013. Т. 3. С. 309. [Chirkunova, N.V., Volenko, A.P., Mulyukov, R.R., and Shlom, M.V., Improving the technology of electrolytic-plasma treatment of austenitic stainless steel, *Lett. Mater.*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 309.]
 23. Веселовский, А.П., Кюбарсэп, С.В., Ушомирская, Л.А. Особенности электролитно-плазменной обработки металлов в нетоксичных электролитах. *Металлообработка*. 2002. № 6. С. 29. [Veselovsky, A.P., Kubarsep, S.V., and Ushomirskaya, L.A., Features of plasma electrolytic treatment of metals in non-toxic electrolytes, *Met. Proc.* (in Russian), 2002, no. 6, P. 29.]