

## **Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистой стали углеродом, азотом, бором и серой**

С. А. Кусманов<sup>†</sup>, А. Р. Наумов, И. В. Тамбовский, П. Н. Белкин

<sup>†</sup>sakusmanov@yandex.ru

Костромской государственный университет имени Н. А. Некрасова, ул. 1 Мая 14, 156961, Кострома, Россия

Показана возможность одновременного насыщения углеродом, азотом, бором и серой при анодной электролитно-плазменной обработке поверхности малоуглеродистой стали в водном электролите, содержащем хлорид аммония, карбамид, борную кислоту и тиосульфат натрия. Представлены результаты полуколичественного элементного микроанализа поверхностных оксидного и диффузионного слоев. После обработки при 800 °С с последующей закалкой поверхностная микротвердость упрочненного слоя достигает 600 HV.

**Ключевые слова:** электролитно-плазменная обработка, боросульфитроцементация, диффузионное насыщение, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, микротвердость

## **Anode plasma electrolytic saturation of low-carbon steel with carbon, nitrogen, boron, and sulfur**

S. A. Kusmanov, A. R. Naumov, I. V. Tambovskiy, P. N. Belkin

Nekrasov Kostroma State University, 1 May St. 14, 156961, Kostroma, Russia

Possibility of simultaneous saturation of low-carbon steel with carbon, nitrogen, boron and sulfur at the anode plasma treatment in aqueous electrolyte with ammonium chloride, carbamide, boric acid, and sodium thiosulfate is shown. Results of SEM/EDX semiquantitative elemental microanalysis of the surface oxide and diffusion layers are presented. The surface microhardness of the hardened layer reaches to 600 HV after treatment at 800 °C with following quenching.

**Keywords:** plasma electrolysis, borosulfonitrocarburizing, diffusive saturation, EDX-spectroscopy, microhardness

### **1. Введение**

Эксплуатационные характеристики многих деталей машин связаны с физико-механическими и электрохимическими свойствами поверхностей, поэтому разработка технологий поверхностной модификации является одной из важнейших проблем современного металловедения. К числу наиболее актуальных задач относятся интенсификация процесса химико-термической обработки металлических изделий и оптимизация условий обработки.

Традиционным и наиболее распространенным способом электролитно-плазменной обработки (ЭПО) поверхности сталей является насыщение изделий легкими элементами (азотом, углеродом, бором и др.) с целью получения заданных поверхностных свойств у обрабатываемых изделий: высоких прочностных характеристик при цементации [1—3], высокой твердости при борировании [4], повышенной износостойкости при азотировании [5,6].

Насыщение поверхности одновременно несколькими элементами (нитроцементация [7—9], бороцементация [10], сульфитроцементация [11]) дает возможность расширить комплекс получаемых свойств. Так катодный вариант боросульфокарбонитрирования позволяет значительно сократить процесс химико-термической обработки по сравнению с нитроцементацией, при этом получаемый поверхностный слой обладает повышенной твердостью и износостойкостью [12]. Анодный вариант имеет ряд преимуществ перед катодным процессом, в частности, при анодной обработке происходит снижение шероховатости поверхности [13], что благоприятно влияет на трибологические характеристики.

Целью данной работы являлось выявление возможности многокомпонентного насыщения низкоуглеродистой стали углеродом, азотом, бором и серой (боросульфитроцементации) при анодном варианте ЭПО из водных электролитов.

## 2. Материалы и методы исследования

ЭПО осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере-катоде с продольным обтеканием образцов-анодов (рис.1). Электролит подавался через патрубок, расположенный в дне камеры [12]; в верхней части камеры рабочий раствор переливался через край в поддон, откуда далее прокачивался через теплообменник при расходе 3 л/мин. Скорость расхода электролита определялась с помощью поплавкового ротаметра РМФ — 0,16 ЖУЗ. Температура электролита поддерживалась равной  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  на входе в рабочую камеру.

Анодной ЭПО подвергались цилиндрические образцы из стали 20 высотой 15 и диаметром 10 мм. После подачи напряжения образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. После насыщения в течение 5 минут при различной температуре образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились.

В качестве электролита использовался водный раствор карбамида (15%), хлорида аммония (15%), борной кислоты (10%) и тиосульфата натрия (10%) (здесь и далее указана массовая доля). Такой электролит имеет невысокую электропроводность (146 мСм/см) и слабокислую среду ( $\text{pH} = 4,47$ ).

Значение напряжения фиксировалось с помощью вольтметра ЛМ — 1. Сила тока измерялась с помощью клещевого мультиметра MASTECH MS — 2101. Для определения температуры анода использовался мультиметр MS — 8221 и хромель-алюмелевая термопара М89 — К1.

Структура поверхностного слоя изучалась с помощью оптического металлографического микроскопа ЕС METAM PB — 21 после полирования и травления (4%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте в течение 5—10 с). Электронно-микроскопическое исследование осуществлялось на двулучевой FIB-SEM системе Quanta 3D 200i с оборудованием пробоподготовки (FEI, США) и последующим элементным микроанализом методом энергодисперсионной рентгеновской

спектроскопии (EDX).

Измерение микротвердости поверхностного слоя образцов проводилось на микротвердомере ПМТ — 3М (масса используемой нагрузки 50 г). Использовались объективы с фокусным расстоянием 6,3 мм и апертурой 0,60. Линейные размеры определялись с помощью винтового окулярного микрометра МОВ — 1-16<sup>х</sup>, установленного на микротвердомере.

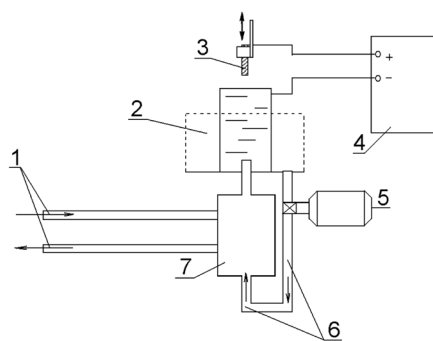
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для вольт-температурных характеристик (ВТХ) нагрева стальных образцов в указанном электролите характерно наличие линейного участка увеличения температуры (рис.2).

Максимальная температура нагрева достигается при напряжении 230 В и составляет  $800^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении подаваемого напряжения температура нагрева снижается. Сила тока при изменении напряжения практически не изменяется и составляет 9,5...10 А.

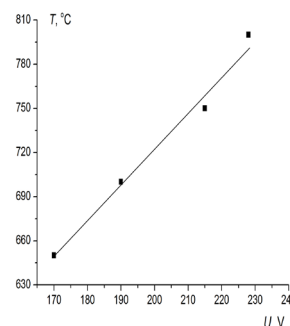
Установлено, что в процессе анодной ЭПО на поверхности стали происходит образование оксидного слоя (рис. 3), толщина которого достигает 45 мкм при увеличении температуры нагрева до  $800^\circ\text{C}$ , что связано с интенсификацией высокотемпературного окисления.

Результаты полуколичественного элементного микроанализа выявили наибольшее содержание в оксидном слое железа и кислорода: вблизи поверхности (область 1 на рис.3 и рис.4) железа содержится 21 ат.%, кислорода 44 ат.%, далее вглубь слоя (область 2 на рис.3 и рис.4) содержание обоих компонентов увеличивается до 29 и 55 ат.% соответственно. Такое соотношение между элементами позволяет утверждать о наличии в поверхностном слое кислорода не только в составе оксидов железа (преимущественно  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Полуколичественный элементный микроанализ показал повышенное содержание хрома и кремния (области 1 и 2 на рис.3 и рис.4), которые, диффундируя из стали при анодном растворении, будут образовывать соответствующие оксиды. Кроме того, высокое содержание кислорода в поверхностном оксидном слое может быть связано с адсорбцией в его порах продуктов химических и электрохимических реакций — кислородсодер-



**Рис. 1.** Установка для электролитно-плазменной обработки: 1 - водопроводная вода; 2 - рабочая камера; 3 - деталь-анод; 4 - блок питания; 5 - насос; 6 - электролит; 7 - теплообменник.

**Fig. 1.** Apparatus for plasma electrolytic treatment: 1 - tap water; 2 - working chamber; 3 - part-anode; 4 - power supply; 5 - pump; 6 - electrolyte; 7 - exchanger.



**Рис. 2.** Участок ВТХ нагрева в применяемом электролите.

**Fig. 2.** Plot temperature-voltage characteristic heating in the applicable electrolyte.

жащих соединений бора и серы.

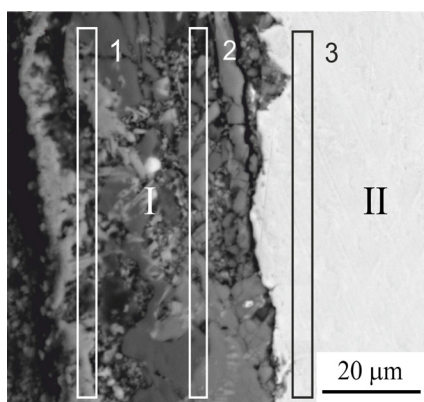
Анализ распределения диффундирующих элементов в поверхностном слое показал, что в оксидном слое после обработки при 800 °C углерода и бора содержится сравнимо больше, чем азота и серы (рис.5). Это говорит о более высокой концентрации в парогазовой оболочке углерод- и борсодержащих соединений, а также их высокой адсорбционной способности.

Под оксидным слоем в материале анода содержание углерода составило 0,8 мас.%, что соответствует перлитной структуре стали (область 3 на рис.3 и рис.4). Концентрации азота, бора и серы составляют примерно 0,3—0,4 мас.%. Полученные результаты не противоречат ранее полученным данным для анодного насыщения малоуглеродистых сталей в карбамидном и глицериновом электролитах [2,13]. Такое содержание диффундирующих элементов в поверхностном слое стали достаточно для его аустенитизации с образованием мартенсита в слое толщиной до 35 мкм (рис.6). На границе мартенситного слоя и исходной структуры содержание серы снижается до ее исходного содержания в стали, а бор и азот не были обнаружены.

Распределение микротвердости в поверхностном слое соответствует его фазовому составу: наибольшее значение наблюдается у края поверхности и далее снижается в глубину образца, с повышением температуры нагрева микротвердость увеличивается (рис.7). Максимальное значение было выявлено после обработки при 800 °C и составило 600 HV.

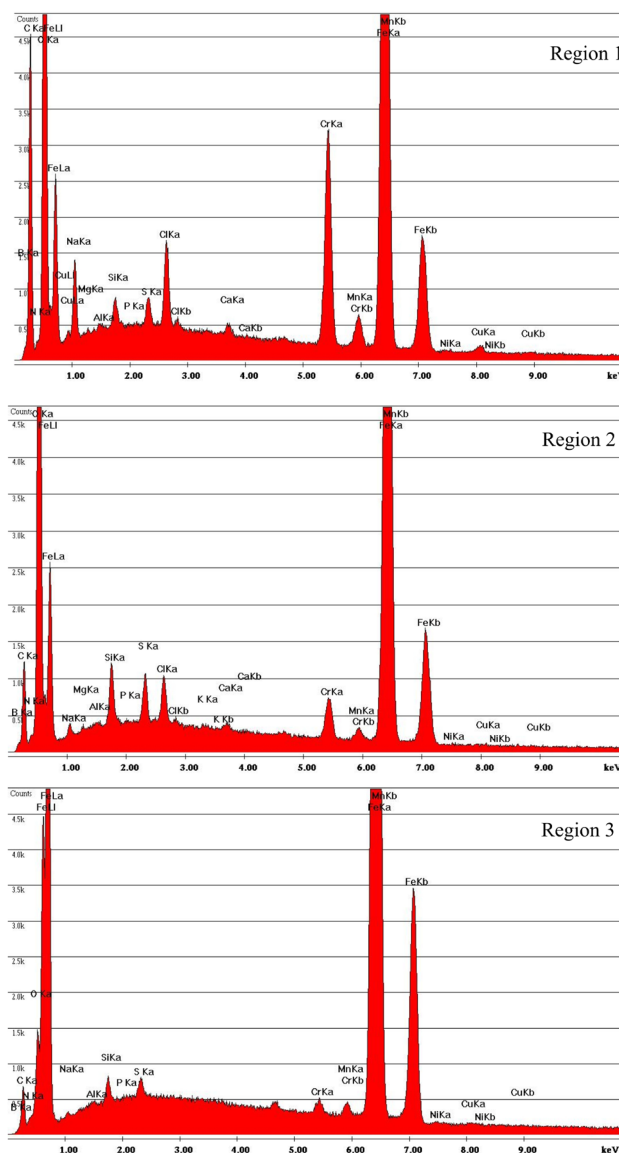
#### 4. Заключение

Показана возможность многокомпонентного насыщения поверхности стали 20 углеродом, азотом, бором и серой (боросульфитроцементация) при анодной ЭПО в водном электролите, содержащем хлорид аммония, карбамид, борную кислоту и тиосульфат натрия. Обнаружено образование поверхностного оксидного



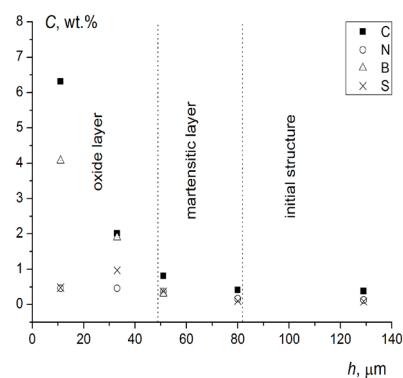
**Рис. 3.** Поперечное сечение поверхностного слоя стали 20 после анодной ЭПО при 800 °C : I – оксидный слой, II – диффузионный слой (цифрами отмечены области EDX-анализа).

**Fig. 3.** The cross section of the surface layer of steel 20 after anode treatment at 800 °C: I - oxide layer, II - diffusion layer (the region marked numerals EDX-analysis).



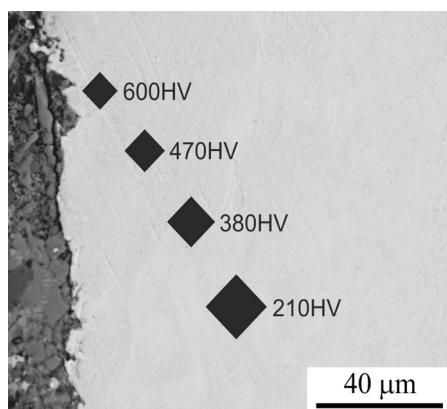
**Рис. 4.** EDX-спектры поверхностного слоя стали 20 после анодной ЭПО при 800 °C. EDX-спектры соответствуют областям 1—3, указанным на рис.3.

**Fig. 4.** EDX-spectra of the surface layer of steel 20 after anode treatment at 800 °C. EDX-spectra correspond to regions 1-3 indicated in Fig.3.



**Рис. 5.** Распределение диффундирующих элементов в поверхностном слое стали 20 после анодной ЭПО при 800 °C.

**Fig. 5.** The distribution of diffusing elements in the surface layer of steel 20 after anode treatment at 800 °C.



**Рис. 6.** Поперечное сечение поверхностного слоя стали 20 после анодной ЭПО при 800 °С. Отмечены отпечатки алмазной пирамидки при измерении микротвердости методом Виккерса.

**Fig. 6.** The cross-section of the surface layer of steel 20 after anode treatment at 800 °C. Marked prints of diamond pyramid when measured by Vickers microhardness.

слоя толщиной до 45 мкм, который включает кислородные соединения железа, хрома, кремния, бора и серы. Установлено, что после насыщения при 800 °С в течение 5 минут последующая закалка в электролите приводит к образованию мартенситного слоя толщиной до 35 мкм с поверхностной микротвердостью до 600 HV.

*Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания.*

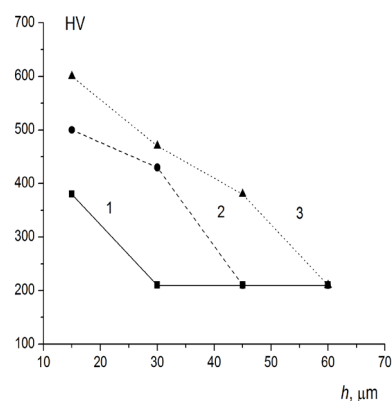
*Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» (г. Ярославль) при финансовой поддержке Минобрнауки России.*

*Acknowledgements. This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as the base part of the state task.*

*Electron microscopic studies were performed in the CCU "Diagnosis of micro- and nanostructures" (Yaroslavl) with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.*

## Литература /References

1. F. Cavuslu, M. Usta. Appl. Surf. Sci. **257** (9), 4014—4020 (2011).
2. P.N. Belkin, I.G. Dyakov, A.V. Zhirov, S.A. Kusmanov,



**Рис. 7.** Распределение микротвердости в мартенситном слое стали 20 после анодной ЭПО при 700 °С (1), 750 °С (2) и 800 °С (3).

**Fig. 7.** Distribution of microhardness in the martensitic layer of steel 20 after anode treatment at 700 °C (1), 750 °C (2) and 800 °C (3).

- T.L. Mukhacheva. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **46** (6), 715—720 (2010).
3. S.A. Kusmanov, A.V. Zhirov, I.G. Dyakov, P.N. Belkin. Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija. **4** (76), 15—21 (2013) (in Russian) [С.А. Кусманов, А.В. Жиров, И.Г. Дьяков, П.Н. Белкин. Упрочняющие технологии и покрытия. **4** (76), 15—21 (2013).]
4. M.A. Bejar, R. Henriquez. Materials and Design. **30** (5), 1726—1728 (2009).
5. P. Belkin, A. Naumov, S. Shadrin, I. Dyakov, A. Zhirov, S. Kusmanov, T. Mukhacheva. Adv. Mater. Res. **704**, 37—42 (2013).
6. X. Nie, L. Wang, Z. C. Yao, L. Zhang, F. Cheng. Surf. Coat. Technol. **200** (5—6), 1745—1750 (2005).
7. P. Belkin, S. Kusmanov, A. Naumov, Yu. Parkaeva. Adv. Mater. Res. **704**, 31—36 (2013).
8. D.J. Shen, Y.L. Wang, P. Nash, G.Z. Xing. Mat. Sci. Eng. A-Struct. **458**, 240—243 (2007).
9. S.A. Kusmanov, A.R. Naumov, Yu.V. Parkaeva, P.N. Belkin. Fizika i khimiya obrabotki materialov. **6**, 47—53 (2013) (in Russian) [С.А. Кусманов, А.Р. Наумов, Ю.В. Паркаева, П.Н. Белкин. Физика и химия обработки материалов. **6**, 47—53 (2013).]
10. B. Wang, W. Xue, J. Wu, X. Jin, M. Hua, Z. Wu. J. Alloy Compd. **578**, 162—169 (2013).
11. D.M. Larinin, L.M. Kleiner, A.A. Shatsov, E.V. Cherepakhin, I.V. Ryaposov. Met. Sci. Heat Treat. **49** (5—6), 260—264 (2007).
12. S.V. Ivanov, N. S. Salmanov, M. N. Salmanov. Met. Sci. Heat Treat. **44** (9—10), 405 (2002).
13. S.A. Kusmanov, P.N. Belkin, I.G. D'yakov, A.V. Zhirov, T.L. Mukhacheva, A.R. Naumov. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **50** (2), 223—229 (2014).