

УДК 621.785.5

С.А. Кусманов, доц., канд. техн. наук; А.А. Смирнов, асп.;
И.В. Тамбовский, асп.; И.А. Кусманова, доц., канд. пед. наук;
П.Н. Белкин, проф., д-р техн. наук (КГУ, г. Кострома)

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ НАСЫЩЕНИИ
АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ И БОРОМ**

В работе описаны поверхностные процессы окисления, анодного растворения и диффузионного насыщения сталей при анодном электролитно-плазменном азотировании, цементации, нитроцементации, борировании и бороцементации сталей.

Анодная электролитно-плазменная обработка представляет собой один из видов электрохимико-термической обработки, при которой деталь-анод разогревается до 450–1050 °С в растворе электролита, если ее размеры гораздо меньше, чем размеры катода. Достижение таких температур обеспечивает сплошная и устойчивая парогазовая оболочка, образующаяся при подаче напряжения от 150 до 300 В и отделяющая деталь от электролита. При этом становится возможным скоростное диффузионное насыщение обрабатываемой поверхности атомами легких элементов, т. е. цементация, азотирование, нитроцементация и другие процессы. Применяемые электролиты содержат компоненты, обеспечивающие электропроводность и модифицирование поверхности.

Водные растворы электролитов содержали хлорид аммония в качестве электропроводящего компонента, ацетон, глицерин, сахарозу и этиленгликоль в качестве донора углерода, а также источники азота аммиак и нитрат аммония, либо карбамид и ацетонитрил как источники азота, так и углерода одновременно, или борная кислота в качестве донора бора.

Насыщению подвергались стали: малоуглеродистые 10 и 20, среднеуглеродистая 45 и легированная 40Х.

Анодная обработка стали в водных электролитах сопровождается процессами окисления поверхности материала анода, его растворением, и, собственно, диффузией углерода, азота и бора в деталь. Согласно данным металлографического анализа и электронно-микроскопических исследований на поверхности стали в результате ее окисления независимо от вида насыщения образуется оксидный слой. Его пористая структура обеспечивает транспорт ионов железа из образца в раствор, кислорода из парогазовой оболочки в поверхностный слой металла, а также позволяет атомам углерода, азота и бора, адсорбированным на поверхности анода, проникать в основной металл. По

данным рентгеновского анализа в зависимости от состава электролита и температуры обработки на поверхности стали образуются оксиды различного состава и структуры: FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

Диффузионное насыщение стали атомами азота, углерода и бора приводит к образованию диффузионных слоев, представляющих собой твердый раствор атомов диффузантов с дисперсно образуемыми соединениями (нитриды, карбиды, бориды и др.). Структура поверхностного слоя формируется согласно характеру распределения концентрации насыщающих компонентов.

Цементация сталей 10 и 20 с последующим охлаждением образцов на воздухе приводит к образованию в их поверхностном слое перлитно-ферритной структуры. Наибольшая толщина перлитного слоя имеет место при цементации в электролите с ацетоном, ему же соответствует наибольший углеродный потенциал, достигающий 0,9 %. Здесь и далее указаны массовые проценты. В этом случае в поверхностной зоне слоя микроструктурно выявляется цементитная сетка. Глицерин образует насыщающую атмосферу с углеродным потенциалом 0,8 %, на поверхности изделия после цементации образуется сплошная перлитная зона несколько меньшей толщины по сравнению с ацетоновым электролитом. Еще меньшие значения поверхностной концентрации углерода получены в сахарозном – 0,7 % и этиленгликоле – 0,6 % растворах, соответственно, и меньшие толщины слоев без следов сетки цементита. В поверхностном слое образцов в этом случае обнаружены участки феррита. Быстрое охлаждение образцов в электролите после цементации способствует мартенситному превращению аустенита образовавшегося в поверхностном слое в результате диффузии углерода.

В результате нитроцементации стали 20 в электролитах, содержащих карбамид, ацетонитрил, а также глицерин с нитратом аммония, под оксидным слоем выявляются две диффузионные зоны: наружный нитроцементированный слой, содержащий нитриды, перлит или мартенсит с остаточным аустенитом в зависимости от температуры обработки и условий охлаждения, и внутренний диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор углерода и/или азота с концентрацией выше исходной в зависимости от температуры обработки и условий охлаждения. В случае использования электролита, содержащего аммиак и ацетон, на поверхности наружного нитроцементированного слоя выявляется нитридная зона. Формирование структуры поверхностного слоя определяется интенсивностью диффузии и характером распределения азота и углерода. Повышенная концентрация азота в наружной части

нитроцементированного слоя, а также в нитридной зоне, приводит к образованию дисперсных нитридов железа, окруженных твердым раствором азота и углерода в ферритных и перлитных зернах. Нитриды железа $FeN_{0,05}$ обнаружены после нитроцементации в карбамидном и ацетонитрильном электролитах, Fe_4N – в ацетонитрильном, нитратно-глицериновом и аммиачно-ацетоновом, $Fe_{2-3}N$ – в аммиачно-ацетоновом. Концентрация углерода максимальна на границе нитроцементированного и внутреннего диффузионного слоев и связана, вероятно, вытеснением его атомов диффундирующим азотом. При высокой концентрации углерода в стали, обнаруженного при обработке в ацетонитрильном и аммиачно-ацетоновом электролитах, обнаружено образование карбидов железа Fe_4C . Состав и количество нитридов, а также наличие карбидов железа определяется концентрацией азота и углерода в стали и насыщающей способностью электролита.

Азотирование сталей 45 и 40X в хлоридных электролитах с аммиаком и нитратом аммония с последующей закалкой (нитрозакалка) приводит, помимо образования оксидного слоя, к формированию структуры, состоящей из нитридно-мартенситного слоя (мартенсит, остаточный аустенит, нитриды Fe_4N и $Fe_{2-3}N$), и мартенситно-ферритного слоя, содержащего мартенсит, остаточный аустенит и твердый раствор азота в стали. Распределение концентрации азота в поверхностном слое коррелирует с фазовым составом образующихся диффузионных слоев при различных условиях обработки. За счет снижения температуры аустенитизации при диффузии азота можно получить мартенситный подслой при температурах ниже требуемых для обычной закалки, что дает возможность избежать сквозного прокаливания среднеуглеродистой стали.

Структура поверхностного слоя стали 45 после борирования включает в себя поверхностный оксидный слой и боридно-мартенситный слой, образующийся в результате закалки и содержащий бориды железа Fe_2B и FeB , мартенсит и остаточный аустенит.

После бороцементации стали 20 на поверхности под оксидным слоем обнаружены боридный слой, содержащий бориды FeB и, далее вглубь образца, диффузионный подслой, содержащий перлит в случае медленного охлаждения образцов на воздухе после насыщения или мартенсит и остаточный аустенит при закалке в электролите. Кроме оксида Fe_3O_4 в поверхностном оксидном слое рентгенографически были выявлены фазы $Fe_2Fe(BO_3)O_2$ и $Fe(BO_2)$ как результат совместного насыщения бора и кислорода стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) Костромского государственного университета.