

# Электролитно-плазменное борирование сталей и титановых сплавов (обзор)

П. Н. Белкин, С. А. Кусманов

*Костромской государственной университет,  
г. Кострома, 156005, Россия, \*e-mail: [belkinp@yandex.ru](mailto:belkinp@yandex.ru)*

Рассмотрены результаты диффузионного насыщения сталей и титановых сплавов бором и другими элементами в условиях катодной и анодной электролитной плазмы. Приведены режимы обработки и составы электролитов, структурные особенности модифицированных слоев, их микротвердость, шероховатость поверхности, данные трибологических и коррозионных испытаний в различных средах. Выявлены условия обработки, позволяющие существенно повысить износостойкость и коррозионную стойкость конструкционных сталей и титановых сплавов. Сделан вывод о перспективности электролитно-плазменной обработки, отмечены достоинства и ограничения метода, включая ожидаемые направления дальнейших исследований.

*Ключевые слова:* борирование, электролитно-плазменная обработка, фазовый состав, структура, микротвердость, шероховатость, износостойкость, коррозионная стойкость.

УДК 621.785.53

DOI: 10.5281/zenodo.1464848

## ВВЕДЕНИЕ

Борированные стали обладают довольно высокой износостойкостью по сравнению с цементованными или нитроцементованными за счет образования твердых боридов железа. Кроме того, диффузионное насыщение бором также способствует повышению окалинстойкости (до 800°C), теплостойкости (до 900–950°C) и коррозионной стойкости углеродистых сталей в разбавленных водных растворах неорганических кислот, в частности серной, соляной, азотной и фосфорной. Борирование может осуществляться в различных средах. К традиционным методам относят борирование в порошковых смесях (твердое борирование), электролитное, жидкостное (без электролиза) и газовое [1, 2]. Насыщение бором из твердой фазы осуществляется в порошках карбида бора, ферробора или аморфного бора. В качестве разбавителей используют оксид алюминия и карбид кремния, активаторами служат хлорид аммония, карбонат натрия, фторбораты аммония, калия или натрия. Например, борирование среднеуглеродистой стали (0,45%С) при 950°C приводит к образованию боридов Fe<sub>2</sub>B с повышением твердости от 261 НВ до 1193 НВ в течение 6 часов [3]. (Здесь и далее указаны массовые проценты, если не оговорено иное.) Такой процесс может выполняться в вакууме в результате испарения аморфного бора или карбида бора с конденсацией этих паров на поверхности обрабатываемой детали и последующей диффузией бора в металл. Борирование высокохромистых сталей при 850–950°C в смеси

порошка аморфного бора и KBF<sub>4</sub> приводит к повышению твердости до 17,9 ГПа и снижению абразивного износа в 10–15 раз [4]. Продолжительность процесса может быть снижена в 2–3 раза применением наноразмерного порошка аморфного бора при борировании титанового сплава ВТЗ-1 с образованием борированного слоя толщиной до 110 мкм и микротвердостью до 30 ГПа [5]. Борирование может осуществляться в пастах, содержащих карбид бора и связующее вещество, например криолит, нитроцеллюлозу, бутилацетат. Нанесение слоя пасты толщиной 4 мм на сталь AISI 304 с последующим нагревом до 1000°C позволяет повысить ее коррозионную стойкость в растворе 0,1 М хлорида натрия после борирования в течение 4 часов [6].

Электролитное борирование, наиболее распространенное в странах Восточной Европы, проводится в расплавах буры, где изделие служит катодом, при плотностях тока 0,2–0,25 А/см<sup>2</sup>. Применение реверсного тока с различными длительностями катодного и анодного импульсов позволяет снизить плотность тока до 0,03–0,04 А/см<sup>2</sup> и предотвратить образование пассивирующего осадка [7]. Электролитное борирование также рекомендуется для обработки технического титана [8] или сплава Ti6Al4V [9]. Возможно и насыщение бором без электролиза в расплаве, содержащем хлорид натрия и бария с ферробором и карбидом бора.

Газовое борирование осуществляется в смеси водорода с дибораном или треххлористым бором и может проводиться при более низких темпера-

турах. Недостатком метода является токсичность и взрывоопасность газов [10].

В последние годы предложены и разработаны новые методы борирования или дополнительные воздействия на традиционные процессы. Прежде всего, следует отметить плазменное борирование в тлеющем разряде. Обработка армко-железа в смеси хлорида бора, водорода и аргона при 550°C и давлении 1,7 мбар приводит к повышению поверхностной микротвердости до 2000 HV с хорошей адгезией слоя Fe<sub>2</sub>B и устранением включений FeB [11]. Скорость роста диффузионного слоя увеличивается с применением псевдооживленного слоя, содержащего порошок карбида бора, хлористого аммония и корунда [12]. Другим способом резкого повышения скорости нагрева обрабатываемой детали является лазерное облучение. Слой пасты из нанодисперсных порошков, содержащих аморфный бор с разбавленным раствором поливинилового спирта, плавится лучом лазера, перемещаемого по поверхности со скоростью около 3 м/мин [13]. Этим способом удалось повысить твердость аустенитной нержавеющей стали 316L до 740 HV. Кроме того, лазерная обработка способна улучшить свойства малоуглеродистой стали 15CrNi6 после ее газовой бороцементации сначала в смеси пропана и бутана, а потом в атмосфере водорода и хлорида бора [14]. Оплавление участков образца с последующим быстрым охлаждением приводит к модификации боридов железа, которые приобретают глобулярную форму и обеспечивают повышение износостойкости в 2 раза по сравнению с обычной закалкой борированного слоя.

Электронно-лучевая обработка борированных образцов также дает положительные результаты. Облучение электронами при давлении 10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup> Па в течение 10 с вызывает модификацию кристаллической структуры, которая образовалась после борирования в порошке карбида бора при 940°C в течение 3 ч [15]. Содержание боридов Fe<sub>2</sub>B увеличено за счет уменьшения доли хрупкого боридов FeB. Кроме того, облучение электронами может служить скоростным способом нагрева обрабатываемого изделия. Борированный слой толщиной до 360 мкм получен в течение 5 мин после облучения электронным пучком стали 45, на которую нанесли слой пасты, содержащей аморфный бор и клей БФ-6 в ацетоне [16]. Давление в камере составляло 2·10<sup>-3</sup> Па при мощности электронного пучка до 300 Вт.

Электронно-лучевую обработку можно проводить на воздухе, сканируя луч с энергией электронов 1,4 МэВ по поверхности малоуглеродистой стали, покрытой смесью аморфного бора

и флюса из фторида магния и порошка железа [17]. Получен упрочненный слой толщиной до 1 мм с микротвердостью до 21 ГПа, что обеспечивает снижение массового износа более чем на 25% по сравнению с порошковым борированием в печи.

Отметим также образование боридов железа Fe<sub>2</sub>B в стали 4145 с помощью ионной имплантации из газообразного трифторида бора [18] или электроискрового покрытия из спеченного порошка на стали AISI 1045 в среде аргона [19].

Толщина борированного слоя может быть увеличена с помощью предварительной цементации. Такой результат получен при обработке малоуглеродистой стали 17CrNi6-6 [20], которая сначала подвергалась газовой цементации в пропан-бутановой атмосфере, а потом борированию в безопасной атмосфере азота, водорода и хлорида бора. Сопутствующим результатом оказалось снижение концентрации хрупкого боридов FeB по сравнению с борированием без предварительной цементации. Также показано, что характеристики трения армко-железа, борированного в порошковой смеси карбида бора с карбидом кремния и фтороборатом калия, могут быть улучшены последующим азотированием в порошковой смеси цианида кальция и силиката кальция в той же самой печи [21].

Рассмотренные методы, как правило, характеризуются значительной продолжительностью технологического цикла, составляющей несколько часов при борировании в порошках, расплавах или газах. Скоростными, но дорогостоящими методами являются электронно-лучевая или лазерная обработка покрытий, выполняемая за несколько минут, не считая процедуры нанесения покрытия. В последние годы успешно развивается электролитно-плазменное борирование (ЭПБ) металлов и сплавов, обладающее определенными преимуществами. Этот процесс занимает несколько минут, не требует предварительной подготовки обрабатываемой поверхности, легко совмещается с последующей закалкой в том же электролизере и осуществляется на недорогом оборудовании без использования токсичных веществ. Теплофизические и электрохимические особенности электролитно-плазменной обработки конструкционных сталей описаны в обзорных статьях и монографиях [22–24] и относятся, главным образом, к насыщению сталей азотом и углеродом. К настоящему времени опубликованы заслуживающие внимания результаты катодного и анодного вариантов электролитно-плазменного насыщения сталей и титановых сплавов бором, азотом и углеродом.

Анализ результатов в предлагаемом обзоре излагается в традиционном порядке, то есть с выявлением взаимосвязи между условиями и способами обработки, с одной стороны, и получаемыми структурами – с другой, после чего обсуждаются свойства модифицируемых металлов и сплавов. Далее рассматриваются и классифицируются основные способы и приемы ЭПБ, в частности, типы источников питания, избранные гидродинамические условия и полярность процесса. Затем анализируются получаемые структуры, их элементный и фазовый состав, а также микротвердость при различных условиях насыщения бором и другими элементами. Следующие два раздела посвящены износостойкости и коррозионной стойкости борированных сталей как важнейшим характеристикам обработки, которым уделено наибольшее внимание цитируемыми авторами. Отдельно рассматривается специфика борирования титановых сплавов и обсуждаются вызовы и перспективы развития электролитно-плазменного борирования и смежных процессов насыщения.

## КЛАССИФИКАЦИЯ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ

Способы электролитно-плазменного борирования, как и другого диффузионного насыщения в этих условиях, можно классифицировать по различным признакам. Прежде всего, это полярность обрабатываемой детали, которая определяет состояние нагревающей и насыщающей среды – парогазовой оболочки (ПГО). Для катодных процессов характерны развитые электрические разряды типа тлеющего, которые могут стать дугowymi при достаточной плотности тока. Это затрудняет регулирование температуры детали, создает опасность ее перегрева и практически неизбежную эрозию поверхности с повышением ее шероховатости. При любой полярности ПГО содержит значительное количество водяного пара, если обработка проводится в водных растворах электролитов. Тем не менее степень окисления материала детали при катодной обработке заметно меньше, вероятно, из-за наличия некоторого количества водорода и видимого отсутствия кислорода.

Температура детали при анодной обработке не превышает 1000–1100°C, поскольку без металлического катода дуговой разряд невозможен, а другие виды разрядов не играют первоочередной роли. В данном случае проводимость ПГО в основном осуществляется анионами электролита, эмитированными из водного раствора. Электрохимические реакции на поверхности детали-анода играют важную роль. Окисление стальных или титановых сплавов

заметно интенсивнее, чем при катодном процессе, вплоть до образования сплошного оксидного слоя. Кроме того, анодное растворение во многих случаях способствует снижению шероховатости поверхности и обеспечивает удаление заусенцев и скругление кромок. Неизбежный оксидный слой в ряде случаев повышает коррозионную стойкость, улучшает прирабатываемость в парах трения, но тормозит диффузию элементов, образующих растворы внедрения.

Вторым признаком борирования является характер тока – постоянный или импульсный. Варьирование частоты и скважности импульсного тока позволяет управлять скоростью нагрева, что особенно важно при катодном насыщении для регулирования глубины зоны термического влияния, и экономить затраты энергии. Предполагается, что в нестационарных условиях катодного нагрева, когда контакт детали с электролитом периодически возобновляется, кратковременный нагрев ограничивает рост кристаллитов, что приводит к формированию наноразмерных структур с повышенной коррозионной стойкостью [25].

К третьему признаку относятся гидродинамические условия в электролизере, которые обеспечивают устойчивость процесса, распределение температуры по обрабатываемой поверхности и скорость охлаждения при закалке в том же электролите.

На сегодняшний день известны различные варианты электролитических ячеек, в которых проводились исследования электролизной плазмы и ее применений для диффузионного насыщения. Простейшими вариантами являются условия естественной конвекции без охлаждения электролита, что не обеспечивает должной стабилизации условий [26]. Также не обеспечивает стабилизации ячейка Н-типа с разделением катодного и анодного пространств, которая применялась только для изучения механизма образования ПГО [27].

Стабилизация температурного поля в электролизере может достигаться охлаждением электролита с помощью наружного кожуха, охлаждаемого водой [28], или змеевика внутри рабочей камеры [29]. Здесь обеспечено стационарное распределение температуры в системе, но область перегретого электролита определяется размерами рабочей камеры и составляет несколько сантиметров. Более эффективна контролируемая гидродинамика путем вращения электролита мешалкой [30], что позволяет снизить размеры области перегретого электролита и интенсифицировать отвод тепла из зоны обработки. Кроме того, электролит в электролизере с охлаждением может перемешиваться

потоками воздуха (барботажем) [31]. Наиболее широкие возможности управления дает контролируемая гидродинамика с продольным обтеканием образца или детали проточным электролитом, циркулирующим через теплообменник [24]. Здесь имеется возможность фильтрования электролита и корректировки его состава в процессе обработки. Образцы в виде пластин также обрабатывают в проточном электролите, подавая его на горизонтальную поверхность образца через коническое сопло [32].

Во всех рассмотренных конструкциях наблюдается неравномерное по вертикали распределение температуры в образцах, связанное с расширением ПГО. Эта проблема может частично решаться изменением условий обтекания детали [33]. Разработаны приемы управления толщиной закаливаемого слоя с помощью импульсного тока, локального упрочнения плоских участков детали с помощью перфорированного анода или обработки внутренних поверхностей подачей струи электролита.

В целом можно отметить, что специфика насыщения стальных и титановых сплавов бором заключается в составе применяемого электролита и, как следствие этого, борного потенциала образующейся ПГО. Рассмотренные в данном разделе технические решения, касающиеся характера электрического тока, гидродинамических условий или полярности обрабатываемой детали, носят общий для электролитно-плазменной обработки характер.

Нужно отметить, что в большинстве публикаций авторы детально описывают изучаемый материал и предварительную подготовку образцов, методы изучения их структуры и свойств, а также полученные результаты. Недостаточное внимание уделяется выбору гидродинамических условий в электролизерах и средств управления ими. Реже встречаются исследования возможностей применяемых электролитов, в частности, влияния концентраций компонентов на характеристики структурных составляющих борированных слоев. Также мало информации о достигаемых температурах обработки, возможности управления этой температурой и затратах энергии. В известных публикациях указываются различные концентрации буры для борирования сталей, но механизм выделения насыщающего компонента почти не изучен, имеются лишь гипотезы. Проблема усложняется сильной зависимостью растворимости буры от температуры, поскольку во всяком электролизере температура раствора меняется от приблизительно комнатной вдали от зоны обработки до точки кипения на границе с ПГО. То же самое относится к растворам, содержащим борную кислоту. Приве-

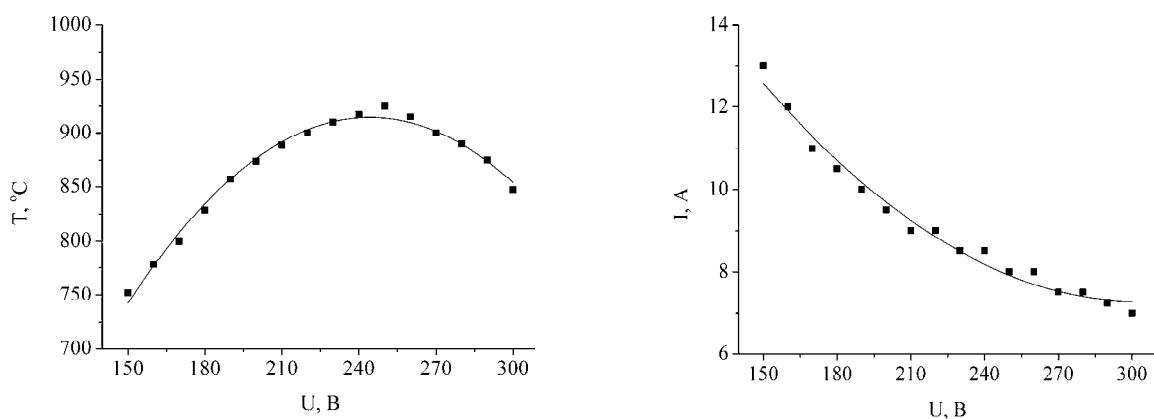
дем вольт-температурную и вольт-амперную характеристики раствора, применяемого для анодного борирования сталей или титановых сплавов (рис. 1) [34]. При напряжении 260 В достигается максимум температуры 920°C, который может быть несколько повышен ростом скорости обтекания детали электролитом или увеличением размеров образца. Экстремальная зависимость температуры насыщения от напряжения характерна для анодных процессов электролитно-плазменной обработки, как и падающая вольт-амперная характеристика.

#### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

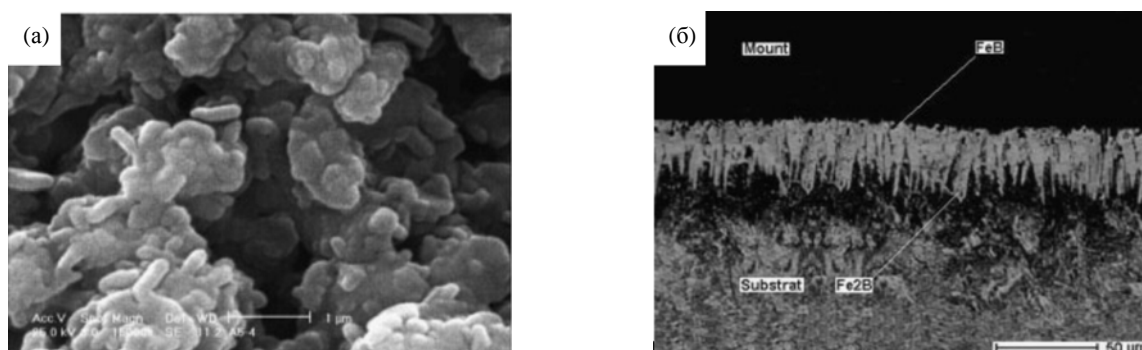
*Борирование.* Наиболее распространенным компонентом, содержащим бор, является тетраборат натрия (бура), однако удельная электропроводность его растворов не всегда достаточна для эффективного насыщения. По этой причине рабочие электролиты для катодного ЭПБ, как правило, дополнительно содержат гидроксид натрия. Обработка малоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей, в том числе низколегированных 4340, 4140, 1045, 3215 и 1020 (стандарт ASTM A29/A29M), при напряжении 600 В за 10–15 мин позволяет получить борированные слои с микротвердостью не ниже 900 HV [26]. Авторами установлено, что наличие хрома в стали способствует диффузии бора, а углерода или никеля – препятствует. Максимальная микротвердость 1600 HV получена на малоуглеродистой стали 1020 в водном растворе, содержащем 15% буры без гидроксида натрия.

Борированный слой, образованный на поверхности среднеуглеродистой низколегированной стали Н13 при использовании раствора буры и гидроксида натрия, содержит бориды железа FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B и бориды хрома CrB, Cr<sub>2</sub>B с размерами зерен от 100 до 300 нм (рис. 2) [25]. Снаружи наблюдаются бориды FeB, под ними расположены игольчатые бориды Fe<sub>2</sub>B при общей толщине слоя 25 мкм после обработки при 960°C в течение 10 мин. При этом режиме катодного ЭПБ поверхностная микротвердость достигает 1930 HV. Меньшие значения микротвердости 1650 HV и 1800 HV получены после ЭПБ при 900°C в течение 10 и 15 мин соответственно.

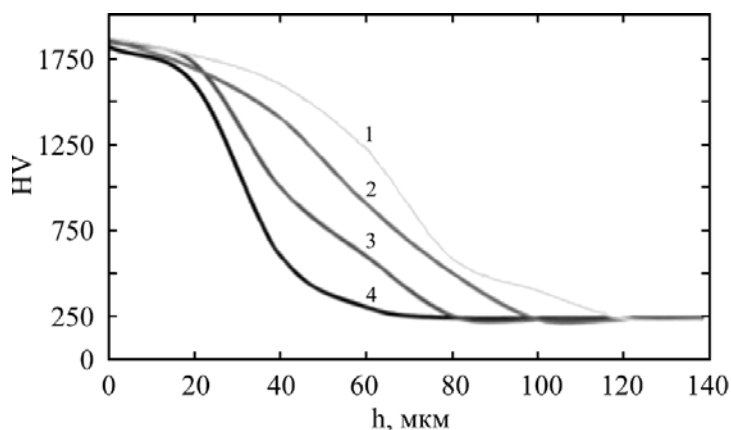
Импульсное ЭПБ стали Н13 в том же электролите дает возможность увеличить толщину слоя (рис. 3) [35]. Режимы обработки приведены в табл. 1. Также обнаружено, что размеры сферических зерен борированного слоя уменьшаются от 100–160 нм при использовании постоянного тока до 67–105 нм при импульсном



**Рис. 1.** Вольт-температурная (слева) и вольт-амперная (справа) характеристики нагрева стального образца в водном растворе борной кислоты (5%), глицерина (8%) и хлорида аммония (10%) [34].



**Рис. 2.** Морфология поверхности (а) и поперечное сечение слоя на стали Н13 (б), борированной при 960°C в течение 10 мин [25].



**Рис. 3.** Распределение микротвердости по толщине борированного слоя при различных параметрах импульсов тока (табл. 1) [35].

**Таблица 1.** Параметры импульсного ЭПБ стали Н13 [35]

Обозначение образцов	Напряжение, В	Частота, Гц	Коэффициент заполнения, %
1	250	10 000	40
2	225	10 000	90
3	225	100	90
4	225	Постоянный ток	

токе (10 кГц, 40%). Эта же закономерность обнаружена при электролитно-плазменной нитроцементации технического титана [36].

Аналогичные результаты получены при катодном ЭПБ малоуглеродистой стали Н14 в растворе буры (10–25%) при напряжении 185–230 В [28]. Повышение концентрации буры способствует увеличению удельной электропроводности раствора и снижению напряжения,

требуемого для достижения температуры образца 900°C. Соответственно возрастает содержание бора в слое, а при концентрации буры выше 20% выявляется борид железа  $Fe_2B$ . Толщина слоя, не содержащего игольчатых боридов, составляет 20 мкм, а максимальная микротвердость 1250 HV при концентрации буры 25% (185 В, 900°C, 10 мин).

Анодное ЭПБ стали 45 в растворе буры (3%) и гидроксида натрия (10%) при 940–1200°C в течение 5–12 мин приводит к получению слоя с микротвердостью 450 HV, не содержащего хрупкой фазы FeV [37]. Более высокая микротвердость 750 HV получена при анодном ЭПБ заменой гидроксида натрия на хлорид аммония (10%) после обработки при 950°C в течение 10 мин [38]. Тем не менее полученные значения микротвердости указывают на отсутствие сплошного боридного слоя, для которого характерны более высокие значения. Вероятно, оксидный слой тормозит диффузию бора, что косвенно подтверждается обработкой стали 45 в растворе буры и ацетата аммония, где окисление железа более значительно. В этом случае никакие бориды железа не выявляются при той же самой концентрации боросодержащего компонента. Приблизительная оценка эффективного коэффициента диффузии бора по толщине металлографически выявляемого борированного слоя показывает, что полученные значения примерно в 2,4 раза ниже справочных данных [39]. Роль оксидного слоя, тормозящего диффузию, также подтверждается уменьшением эффективного коэффициента диффузии при увеличении продолжительности ЭПБ (табл. 2).

В качестве источников бора относительно давно заявлены борат аммония и борная кислота [40]. Кроме того, для борирования сталей предложены 25% раствор буры в N,N-диметилформамиде [41] или катодное ЭПБ в 25% водном растворе нитрата натрия с подачей порошка карбида бора непосредственно в ПГО [42]. Этим методом на стали 3 получен слой толщиной 90 мкм с микротвердостью 1500–2000 HV при температуре ЭПБ 950°C в течение 5 мин.

Есть основания считать эффективным источником бора при анодном ЭПБ борную кислоту. После обработки стали 45 в растворе борной кислоты (5%) и хлорида аммония (10%) в поверхностном слое обнаружены оксиды Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бориды Fe<sub>2</sub>B и FeB, мартенсит, остаточный аустенит и исходный феррит [43]. При температурах обработки 900 и 950°C в поверхностном слое были выявлены шпинели Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, которые могут быть образованы диффузией кремния к поверхности. Структура поверхностного слоя после анодного ЭПБ включает в себя поверхностный оксидный и боридно-мартенситный слои (рис. 4).

Повышение температуры насыщения приводит к увеличению толщины оксидного слоя вследствие интенсификации высокотемпературного окисления. Толщина боридно-мартен-

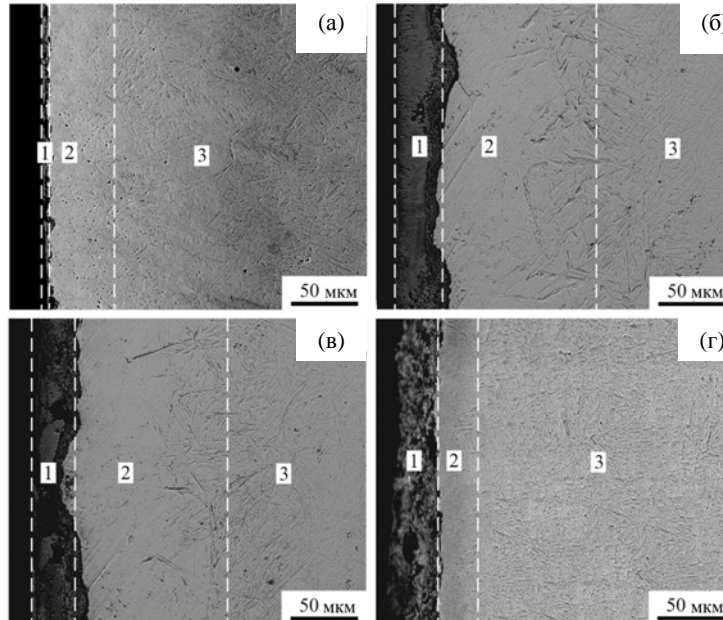
ситного слоя растет по мере повышения температуры только до 850°C, остается неизменной при 900°C и даже уменьшается при 950°C. В последнем случае наблюдается отслоение оксидного слоя сразу после закалки. Эти закономерности также можно объяснить конкуренцией процессов ускорения диффузии при нагреве и ее торможения при росте толщины оксидного слоя. При температурах 800–850°C доминирует ускорение диффузии, но не исключено и повышение концентрации активного бора в ПГО. При более высоких температурах 900–950°C превалирует влияние оксидного слоя, тормозящего диффузию бора. Кроме того, можно предположить, что обнаруженные шпинели явились причиной снижения прочности оксидного слоя и его отслоения. Следовательно, в процессе насыщения стали бором при высокой температуре оксидный слой мог быть еще толще.

Анодное ЭПБ стали с последующей закалкой приводит к повышению микротвердости модифицированного слоя, которая растет с увеличением температуры обработки от 800 до 850°C (рис. 5). Вместе с этим возрастает и толщина упрочненного слоя. При дальнейшем повышении температуры микротвердость уменьшается, что может быть связано со снижением скорости охлаждения из-за большей толщины оксидного слоя и с наличием шпинелей. Шероховатость поверхности после обработки при 800, 850 и 900°C снижается по сравнению с необработанным образцом благодаря анодному растворению неровностей на поверхности. После ЭПБ при 950°C шероховатость поверхности увеличивается, вероятно, из-за превалирования окисления над анодным растворением. Оксидный слой в этом случае образуется неравномерно из-за локального отслаивания с формированием новых неровностей. Минимальное значение параметра  $R_a$ , равное 0,16 мкм, после ЭПБ при 800°C существенно ниже измеренного на контрольном образце (1,013 мкм).

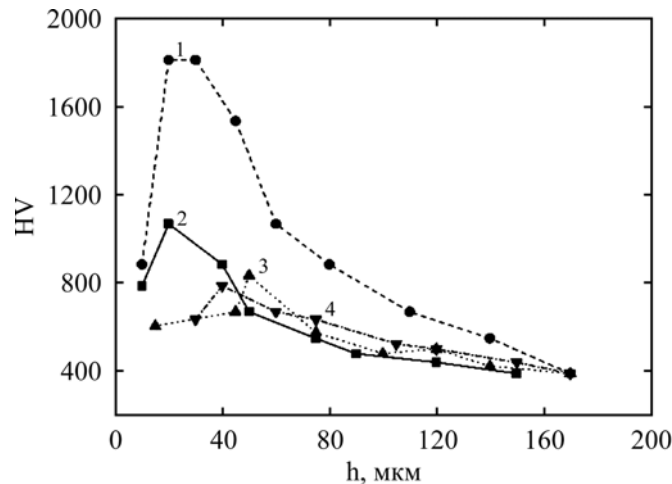
*Бороцементация.* Упрочненные слои толщиной 50 мкм на стали 40X (900°C, 5 мин), 120 мкм на стали 40 (900°C, 10 мин) и 40 мкм на армко-железе (850°C, 5 мин) получены после катодной обработки в растворе, содержащем 8% карбоната калия, 41% глицерина и 10% карбида бора [44], но никаких сведений о структуре или фазовом составе не приводится. Процесс катодной электролитно-плазменной бороцементации (ЭПБ/Ц) стали Q235 изучен на примере раствора буры (15%) с глицерином при 290 В [45]. Обнаружено, что действие электрических разрядов повышает поверхностную шероховатость от

**Таблица 2.** Зависимость коэффициента диффузии от условий обработки в растворе, содержащем 3% тетрабората натрия и 10% хлорида аммония [39]

Время, мин	Температура, °С	Коэффициент диффузии, $10^{-12}$ м/с <sup>2</sup>
3	850	8,4
	950	13,3
	1000	18,8
5	850	5,8
	950	9,1
	1000	9,8



**Рис. 4.** Микроструктура слоя, полученного при 800°С (а), 850°С (б), 900°С (в), и 950°С (г): 1 – оксидный слой; 2 – боридно-мартенситный; 3 – исходная структура [43].



**Рис. 5.** Распределение микротвердости в борированном слое при различных температурах обработки: 1 – 850°С; 2 – 800°С; 3 – 900°С; 4 – 950°С [43].

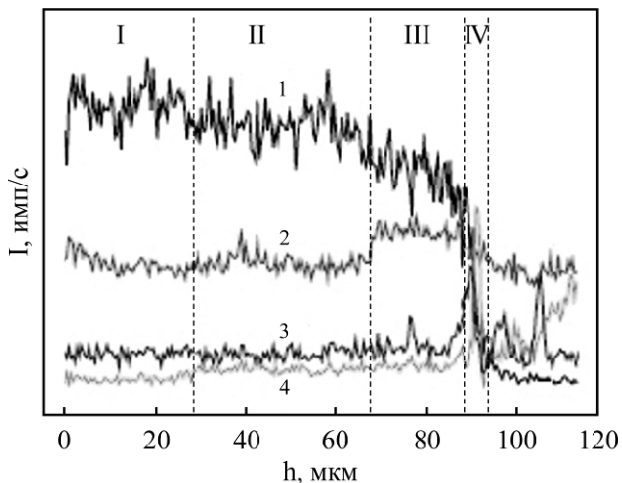
начального значения  $R_a$  0,1 мкм до 1,57 мкм после обработки при 290 В в течение 30 мин. Размеры кратеров на поверхности образцов увеличиваются с ростом времени обработки и достигают 5–10 мкм при 30 мин ЭПБ/Ц. Модифицированная поверхность содержит боридный слой толщиной 8 мкм при обработке в течение 30 мин и переходную зону до 30 мкм, обогащенную углеродом. Рентгеновский анализ этого слоя выявляет борид  $Fe_2B$  и немного карбида  $Fe_3C$ , а при более длительной обработке  $FeB$  и оксид

$Fe_2O_3$ . Две последние фазы найдены только в рыхлом наружном слое.

Максимальная микротвердость слоя составляет 250 HV при обработке в течение 5 мин, увеличивается до 1250 HV за 15 мин и достигает 1450 HV за 30 мин насыщения. В последнем случае полная толщина упрочненного слоя достигает 40 мкм, в том числе 8 мкм борированного слоя.

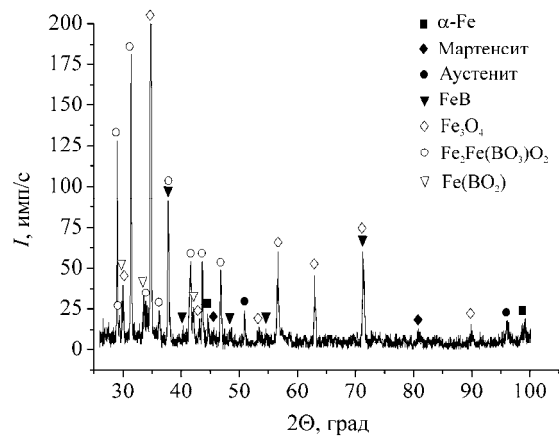
Результаты ЭПБ/Ц стали Q235 улучшаются заменой глицерина на другой углеродсодер-

жащий компонент (не указан), а также повышением концентрации бора до 30% и напряжения до 330 В [46]. Структура и фазовый состав слоя почти не отличаются от обработки в растворе с глицерином [45]. Полученный слой содержит наружную рыхлую зону с оксидами железа и боридом FeB, боридный слой с Fe<sub>2</sub>B в большей степени и FeB в меньшей и переходную к исходной структуре область. Также увеличивается поверхностная шероховатость, что приводит к необходимости полировать образцы перед трибологическими испытаниями. После их полирования наружный слой в этой работе, вероятно, полностью не удалялся, поскольку рентгеновский анализ выявил оксиды железа и борид FeB, но в заметно меньших количествах. По данным энергодисперсионной спектроскопии концентрации углерода и кислорода максимальны в наружном слое, бора – в боридном слое, а концентрация железа монотонно снижается в направлении поверхности образца (рис. 6). Максимальная микротвердость борцементированного слоя после полирования достигла 1700 HV.



**Рис. 6.** Концентрационные профили железа, бора, кислорода и углерода после борцементации стали Q235 при 330 В в течение 30 мин: *I* – исходная структура; *II* – промежуточный слой; *III* – слой, обогащенный боридом Fe<sub>2</sub>B; *IV* – рыхлый наружный слой [46].

Анодная ЭПБ/Ц стали 20 изучена в водном растворе борной кислоты с концентрацией 5%, глицерина с концентрацией от 4 до 12% и хлорида аммония с концентрацией от 7,5 до 17,5% [34]. Максимальная температура образца 920°C, достигаемая в этом составе при 260 В, позволяет проводить скоростное насыщение сталей бором и углеродом. Структура модифицированного слоя определяется конкуренцией трех процессов: диффузией бора и углерода, анодным растворением и высокотемпературным окислением в ПГО, что характерно для всех процессов анодного электролитно-плазменного насыщения. Фазовый состав слоя показан на рис. 7.



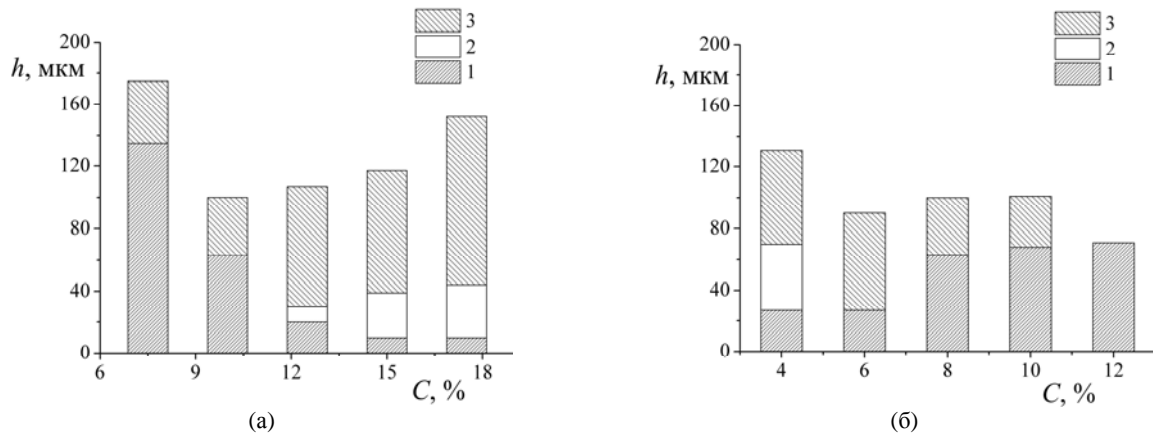
**Рис. 7.** Дифрактограмма поверхностного слоя стали 20 после анодной борцементации в водном растворе борной кислоты (5%), глицерина (8%) и хлорида аммония (10%) в течение 5 мин при температуре 850°C [34].

После ЭПБ/Ц при 800 и 850°C в течение 5 мин на поверхности выявляются оксидный слой, под которым обнаружен боридный слой и, далее в глубь образца, диффузионный подслой, содержащий перлит в случае медленного охлаждения образцов на воздухе после насыщения или мартенсит и остаточный аустенит при закалке в электролите. При температурах 900 и 920°C боридный слой не обнаружен, что связано с превалированием окисления поверхности над диффузией бора и углерода – толщина тормозящего оксидного слоя с увеличением температуры обработки от 800 до 920°C растет от 20 до 160 мкм.

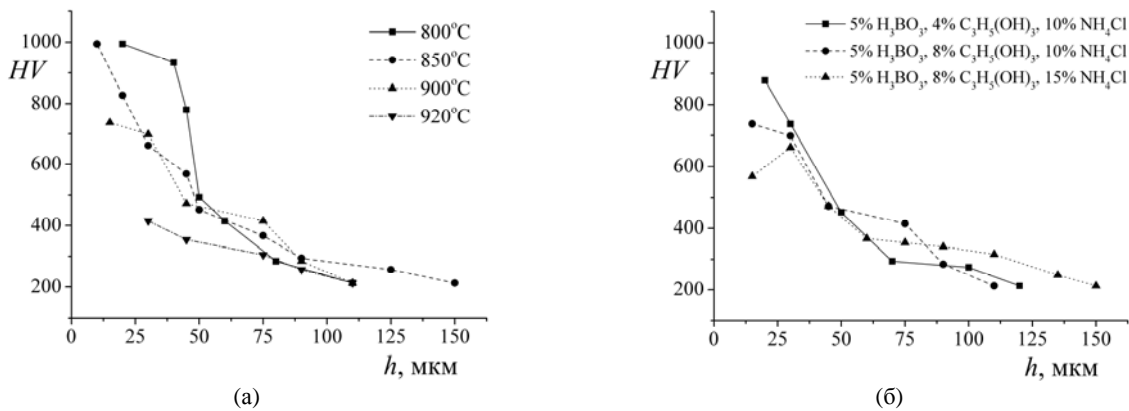
Варьирование концентраций компонентов электролита позволяет изменить характер насыщения. При увеличении концентрации хлорида аммония в электролите выше 12% появляется и растет боридный слой даже при 900°C наряду с увеличением толщины диффузионного и снижением толщины оксидного слоя (рис. 8). Повышение концентрации хлорида аммония от 7,5 до 17,5% увеличивает плотность тока от 1,64 до 2,18 А/см<sup>2</sup> и соответственно скорость анодного растворения от 0,0053 до 0,0092 г/(см<sup>2</sup>·мин), что влечет за собой утонение оксидного слоя. При снижении концентрации глицерина от 12 до 4% происходит рост плотности тока от 1,55 до 2,00 А/см<sup>2</sup> и соответственно скорости анодного растворения от 0,0050 до 0,0071 г/(см<sup>2</sup>·мин) также с уменьшением толщины оксидного слоя и появлением боридного слоя при 4% глицерина в растворе и температуре насыщения 900°C.

Атомарные бор и углерод на поверхности появляются вследствие адсорбции и последующего термического разложения органических и неорганических соединений, которые попадают в ПГО при испарении исходных компонентов и возможных химических и электрохимических реакций с их участием. Хроматографи-



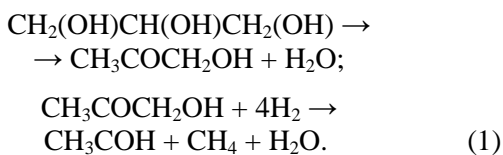


**Рис. 8.** Толщины слоев (1 – оксидный; 2 – боридный; 3 – диффузионный) после анодной бороцементации при 900°C в течение 5 мин в зависимости от концентрации: (а) – хлорида аммония (5% борной кислоты и 8% глицерина); (б) – глицерина (5% борной кислоты и 10% хлорида аммония) [34].



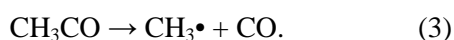
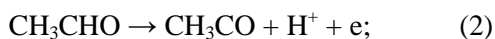
**Рис. 9.** Распределение микротвердости в модифицированном слое стали 20 после анодной бороцементации в течение 5 мин: (а) – при различных температурах в водном растворе борной кислоты (5%), глицерина (8%) и хлорида аммония (10%); (б) – при различных концентрациях компонентов (900°C) [34].

ческий анализ летучих органических компонентов ПГО, образуемой при анодной ЭПБ/Ц, показал наличие ацетальдегида. Наиболее вероятной представляется схема процесса, проходящего по следующему механизму [34]:



В процессе испарения молекулы глицерина разлагаются до ацетона (кислая среда), который в наиболее нагретой области вблизи электрода подвергается термодеструкции до обнаруженного в ПГО ацетальдегида, а также метана и воды.

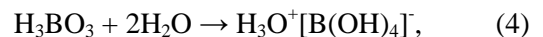
Ацетальдегид, в свою очередь, может подвергаться дальнейшему окислению и деструкции [34]:



Образуемые активные частицы, а также исходные и промежуточные соединения после адсорбции на аноде вместе с метаном терми-

чески разлагаются до атомарного углерода, диффундирующего в структуру стали.

Источником бора в рассматриваемом электролите является борная кислота, которая в объеме электролита с глицерином образует комплекс – диглицериноборную кислоту, разлагающуюся до исходных компонентов уже при 50°C, то есть вблизи границы с ПГО. В результате этого под действием электрического поля одноосновный гидроксокомплекс мигрирует на анод:



где образует обнаруженные рентгенографически соединения Fe<sub>2</sub>Fe(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub> и Fe(BO<sub>2</sub>), а также собственно бор, диффундирующий в металл [34].

Микротвердость бороцементированного слоя имеет максимальное значение у края поверхности в боридном слое и далее снижается в глубину образца (рис. 9). Наибольшее значение микротвердости достигается после обработки при 800 и 850°C и составляет 1000 HV. Меньшее значение наблюдается после обработки при 900°C, а при 920°C твердость резко снижается из-за ослабления диффузии бора и углерода.

Уменьшение концентрации глицерина от 8 до 4% приводит к росту поверхностной микротвердости от 730 до 840 HV, почти не влияя на значения твердости по сечению слоя.

Результаты профилометрического анализа поверхности показали, что после обработки при 800°C шероховатость снижается от 1,013 до 0,117 мкм, что объясняется анодным растворением неровностей на поверхности. Увеличение температуры обработки до 900°C приводит к значительному росту  $R_a$ , что вызвано превалированием процесса окисления над анодным растворением. Оксидный слой образуется неравномерно с формированием неровностей, которые вызывают увеличение шероховатости. Однако при этой температуре можно снизить шероховатость до 0,31–0,36 мкм уменьшением концентрации глицерина до 4% или увеличением концентрации хлорида аммония до 15% за счет интенсификации анодного растворения [34].

*Электролитно-плазменные бороазотирование (ЭПБ/А) и боронитроцементация (ЭПБ/НЦ).* Различные варианты насыщения бором, азотом и углеродом изучены при катодной обработке стали Н13 [47]. Электролитно-плазменная нитроцементация (ЭПН/Ц) проведена в растворе карбамида, ЭПБ/А в растворе буры и нитрита натрия, ЭПБ/Ц – буры и карбоната кальция, а ЭПБ/НЦ – буры и карбамида. Все образцы насыщались в течение 15 мин при температуре 900°C с последующей закалкой в электролите. Получен нитроцементованный слой толщиной 20 мкм с невысокой сплошностью и трещинами. После ЭПБ/А выявлены наружный слой (35 мкм), содержащий бориды железа, и расположенный ниже нитридный слой (до 40 мкм). Также два слоя обнаружены в результате ЭПБ/Ц. Боридный слой толщиной 25–40 мкм содержит зерна FeB и Fe<sub>2</sub>B, похожие на игольчатые, под ним наблюдается цементованный слой до 40 мкм. Аналогично обработка в растворе с бурой и карбамидом приводит к образованию наружного слоя с боридами железа и карбонитридного слоя под ним с примерно такими же толщинами, которые указаны выше.

Морфология поверхности стали, содержащей мартенсит и остаточный аустенит, после обработки в различных электролитах неодинакова. Относительно крупные поры от 1,5 до 6 мкм наблюдаются после ЭПН/Ц. Авторы объясняют это образованием молекулярного азота, диффузию которого тормозят атомы углерода, занимающие места в кристаллической решетке. Оттесненные атомы азота накапливаются на границах зерен и образуют молекулы азота, создающие пористость. То же самое происходит при ЭПБ/А с гораздо меньшими

порами. Но при ЭПБ/НЦ пористость не наблюдается благодаря плотному боридному слою, покрывающему материал снаружи. При большом увеличении на фотографиях поперечного сечения слоя видны наноразмерные кристаллы упрочненного слоя с поперечными размерами от 65 до 150 нм.

Полная толщина зоны повышенной микротвердости у всех образцов не превышает 160 мкм. Поверхностная микротвердость при ЭПН/Ц составляет 1400 HV. Наибольшая микротвердость 2100 HV достигается при ЭПБ/А, несколько меньшая после ЭПБ/Ц (1900 HV) или ЭПБ/НЦ (1890 HV).

Одновременно отметим, что условия катодного ЭПБ/А дают возможность синтезировать нитрид бора. В качестве электролита использован раствор диметилформамида и борной кислоты [48]. Катодом служила тонкая вольфрамовая проволока, анодом – титановая пластина. Обработка выполнялась при постоянном напряжении 4000 В. На поверхности вольфрама обнаружены кристаллы кубического нитрида бора с размером зерен 60–70 нм и алмазоподобного E-BN с зернами 25–30 нм. Авторы предполагают, что синтез нитрида бора осуществляется радикалами азота и бора, которые образуются в электролитной плазме.

Анодное ЭПБ/А в водном растворе хлорида аммония (10%), нитрата аммония (5%) и борной кислоты (3%) применено для повышения ресурса пары гайка-болт при их многократном использовании в процессе изготовления автомобильных шторок [49]. Обнаружено, что износостойкость малоуглеродистой стали 20 повышается приблизительно в 5 раз при всех температурах ЭПБ/А по сравнению с необработанным образцом, а ресурс пары гайка-болт – более чем в 45 раз.

Анодная ЭПБ/НЦ стали 20 в растворе хлорида аммония (15%), борной кислоты (5%) и карбамида (15%) также сопровождается ростом оксидного слоя с увеличением температуры в диапазоне 700–900°C за счет интенсификации высокотемпературного окисления стальной поверхности, увеличивающего массу образца (рис. 10) [50]. До 850°C масса образца снижается за счет преобладающего действия анодного растворения. Соответственно толщина слоя определяется конкуренцией двух процессов: скоростью диффузии углерода, азота и бора в образце, увеличивающейся с повышением температуры, и тормозящим действием растущего оксидного слоя. В результате толщина диффузионного слоя имеет максимум после обработки при 850°C около 110 мкм. Концентрация азота в поверхностном слое достигает 0,65% после насыщения при 850°C, суммарная концентрация углерода и

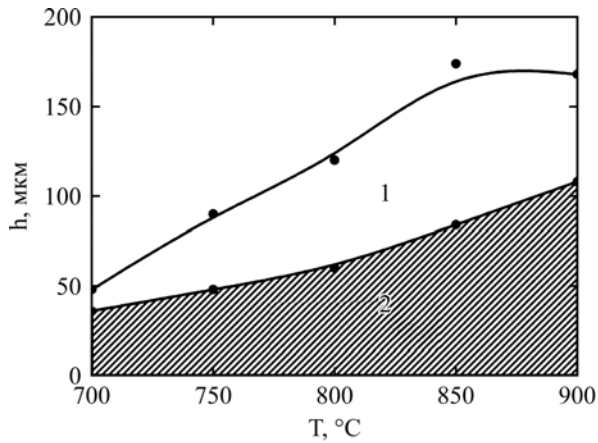
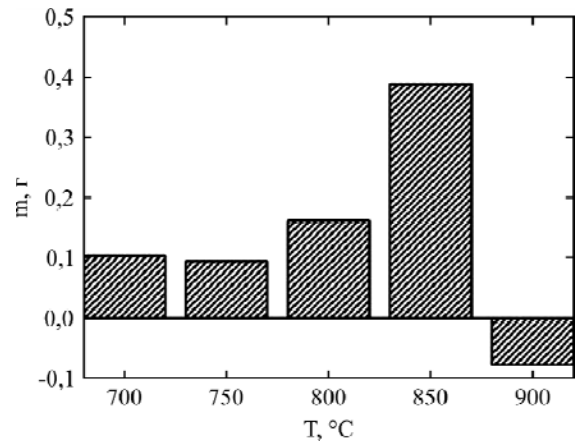


Рис. 10. Толщина оксидного (1) и диффузионного (2) слоев (слева) и убыль массы образцов при различных температурах боронитроцементации [50].



бора при той же температуре составляет 1,5% (раздельный анализ этих элементов затруднен из-за наложения пиков при EDX-анализе).

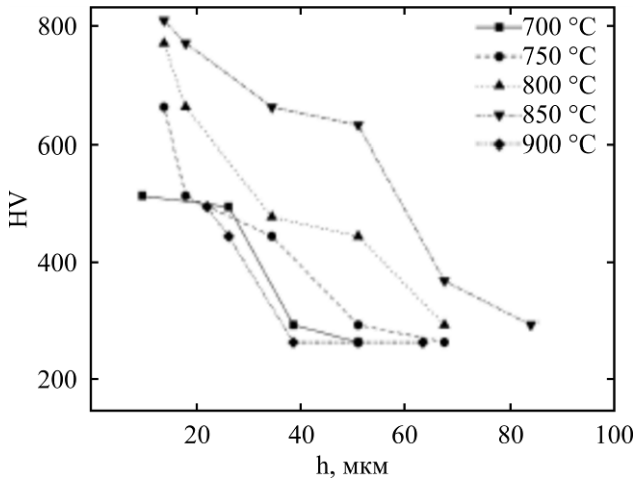


Рис. 11. Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов при различных температурах боронитроцементации [50].

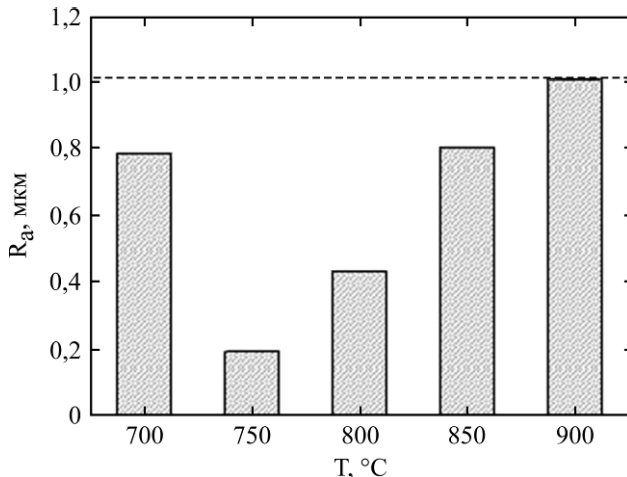


Рис. 12. Поверхностная шероховатость образцов, борированных при различных температурах [50]. Пунктиром показана шероховатость контрольного образца.

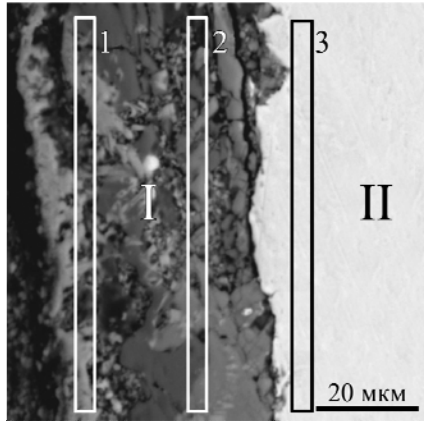
Наибольшая микротвердость слоя после ЭПБ/НЦ составляет 800HV при 850°C, вероятно, за счет повышения концентрации насыщающих компонентов – углерода, бора и азота (рис. 11). Существенное снижение твердости после

обработки при 900°C может быть связано с областями, обогащенными оксидами железа, образование которых наблюдается до глубины 70 мкм. Поверхностная шероховатость минимальна при температуре ЭПБ/НЦ 750°C (рис. 12). Более высокая шероховатость при 700°C объясняется недостаточной скоростью анодного растворения, которая увеличивается с ростом температуры. Рост шероховатости при повышении температуры обработки от 750 до 900°C приписывается образованию рыхлого оксидного слоя.

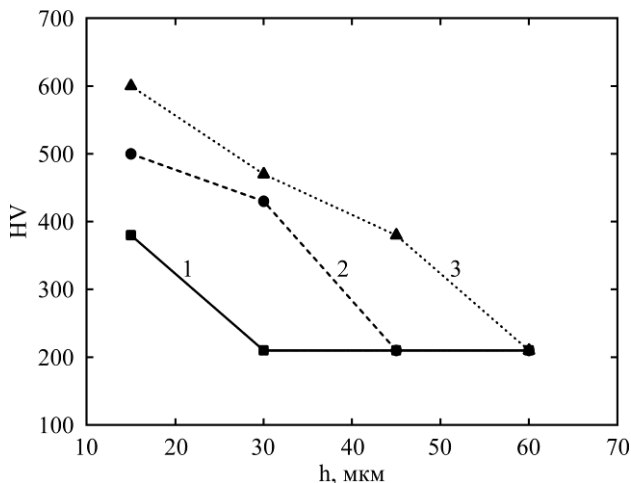
Известен также пример многокомпонентного катодного насыщения быстрорежущей стали Р6М5 бором, азотом, углеродом и серой с использованием водного раствора тиосульфата натрия (10–15%), хлорида аммония (14–16%), карбамида (10–15%), буры (10–15%) и карбоната натрия (8–10%) [51]. Получен диффузионный слой толщиной 70–100 мкм с микротвердостью 1250–1350 HV после обработки в течение 100 с при 150 В. Структура слоя содержит измельченные игольчатые бориды, карбонитриды и сульфиды железа. Показано, что выносливость режущего инструмента из стали Р6М5 после электролитно-плазменной боросульфитроцементации увеличилась в 1,5–2 раза по сравнению с процессами нитроцементации, цианирования, азотирования или сульфидирования.

Похожий электролит, содержащий 15% хлорида аммония, 15% карбамида, 10% борной кислоты и 10% тиосульфата натрия, использован для анодной боросульфитроцементации стали 20 [52]. Этот состав имеет не слишком высокую удельную электропроводность (0,146 См/см), поэтому максимальная температура нагрева составляет 800°C при 230 В. Толщина наружного оксидного слоя достигает 45 мкм при 800°C, под ним расположен диффузионный слой (рис. 13). Элементный микроанализ показал наибольшее содержание железа (21 ат.%) и кислорода (44 ат.%) в оксидном слое вблизи поверхности

(область 1 на рис. 13). В области 2 содержание обоих компонентов увеличивается до 29 и 55 ат.% соответственно. Кроме того, в этих областях обнаружено повышенное содержание хрома и кремния, которые, диффундируя из стали, образуют соответствующие оксиды. Анализ распределения диффундирующих элементов показал, что в оксидном слое после обработки при 800°C углерода и бора содержится больше, чем азота и серы. Это говорит о более высокой концентрации в ПГО углерод- и борсодержащих соединений, а также их высокой адсорбционной способности.



**Рис. 13.** Поперечное сечение поверхностного слоя стали 20 после анодной боросульфонитроцементации при 800°C: I – оксидный слой; II – диффузионный слой (цифрами отмечены области EDX-анализа) [52].



**Рис. 14.** Распределение микротвердости в мартенситном слое стали 20 после анодной боросульфонитроцементации при различных температурах: 1 – 700°C; 2 – 750°C; 3 – 800°C [52].

Под оксидным слоем содержание углерода соответствует перлитной структуре стали (область 3). Концентрации азота, бора и серы составляют примерно 0,3–0,4%, что не противоречит ранее полученным данным для анодного насыщения малоуглеродистых сталей в карбамидном и глицериновом электролитах. Содержание диффундирующих элементов в стали достаточно для ауستنитизации слоя толщиной

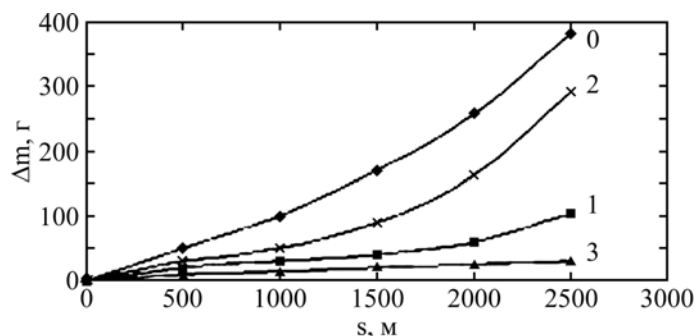
до 35 мкм с образованием мартенсита. На границе мартенситного слоя и исходной структуры концентрация серы снижается до ее исходного содержания в стали, а бор и азот не обнаружены. Распределение микротвердости в поверхностном слое соответствует его фазовому составу: наибольшее значение наблюдается у края поверхности и далее снижается в глубину образца, с повышением температуры нагрева микротвердость увеличивается (рис. 14). Максимальное значение было выявлено после обработки при 800°C и составило 600 HV.

#### ИЗНАШИВАНИЕ УПРОЧНЕННЫХ СЛОЕВ

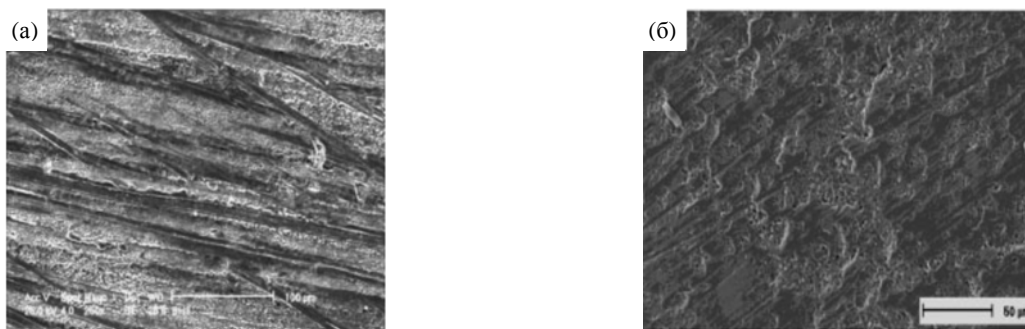
**Борирование.** Износостойкость стали Н13 существенно повышается после ЭПБ в растворе, содержащем буру и гидроксид натрия, при увеличении температуры обработки от 900 до 960°C (рис. 15). Образцы испытаны на абразивный износ по схеме «палец-по-диску» с контртелом из карбида кремния при нормальной нагрузке 50 Н при постоянной скорости вращения 200 об/мин [25]. Массовый износ снижен в 12 раз по сравнению с необработанным образцом. Соответственно повреждения на дорожке трения контрольного образца значительно выше, чем у борированного, благодаря формированию наноструктурного слоя на поверхности последнего (рис. 16).

Анодное ЭПБ в водном растворе, содержащем 3% тетрабората натрия и 10% гидроксида натрия, также приводит к повышению износостойкости стали 45 [37]. Испытания борированных образцов на износ проводились в условиях сухого торцевого трения на машине Шкода «Сабина». Контртелом служил диск из стали 45, закаленный до твердости HRC 45–50 (табл. 3). После обработки наблюдается некоторое снижение коэффициента трения. Массовый износ борированных образцов оказался в несколько раз меньшим по сравнению с азотированными в растворе нитрита натрия и на порядок ниже, чем у необработанных образцов. Максимальная износостойкость достигается борированием при 1250°C в течение 10–12 мин.

Образцы из стали 45 борировались в растворе борной кислоты (5%) и хлорида аммония (10%) [43]. Испытания проводились с шариком из подшипниковой стали диаметром 6,35 мм при нагрузке 5 Н и скорости скольжения 9,4 м/с. Радиус дорожки трения составлял 5 мм, путь трения – 240 м. При испытаниях со смазкой «Литол» контртелом служил диск из стали 45, закаленной до 59 HRC, при нагрузке 209 Н и скорости скольжения 0,49 м/с на пути трения 500 м. Показано, что коэффициент трения



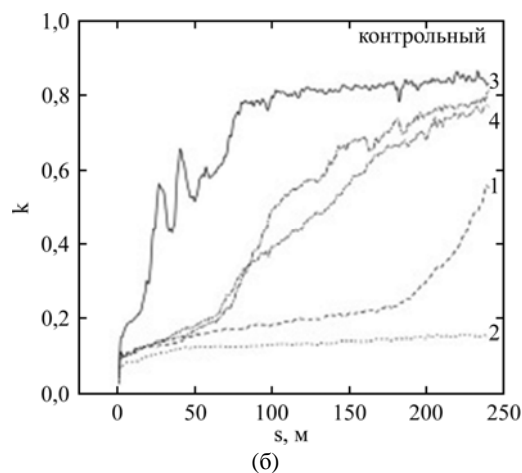
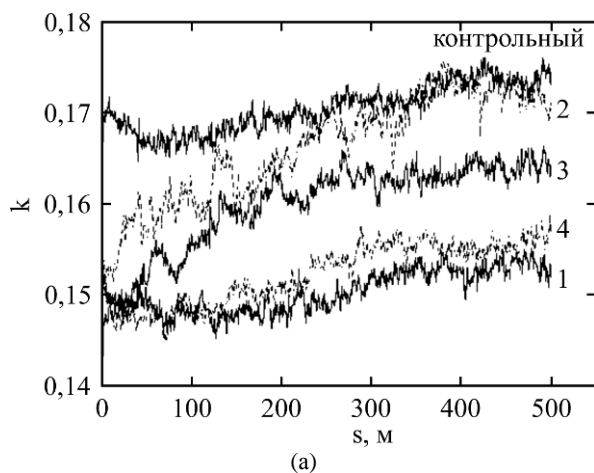
**Рис. 15.** Массовый износ образцов на пути трения: 0 – контрольный; 1 – обработка при 204 В (900°C, 10 мин); 2 – 204 В (900°C, 15 мин); 3 – 233 В (960°C, 10 мин) [25].



**Рис. 16.** Поверхности дорожек трения необработанного образца (а) и борированного (б) при 960°C в течение 10 мин [25].

**Таблица 3.** Режимы ЭПБ и характеристики трения образцов из стали 45. Нагрузка 1 МПа, скорость скольжения 15 м/мин, путь трения 500 м [37]

Напряжение, В	Температура, °С	Время обработки, с	Изменение массы, мг	Коэффициент трения
Исходный			24,80	0,26
80	940	300	6,40	0,20
150	1100	300	5,35	0,22
250	1300	300	4,85	0,24
225	1250	200	8,00	0,22
225	1250	400	3,75	0,19
225	1250	600	3,45	0,16
225	1250	800	3,50	0,18

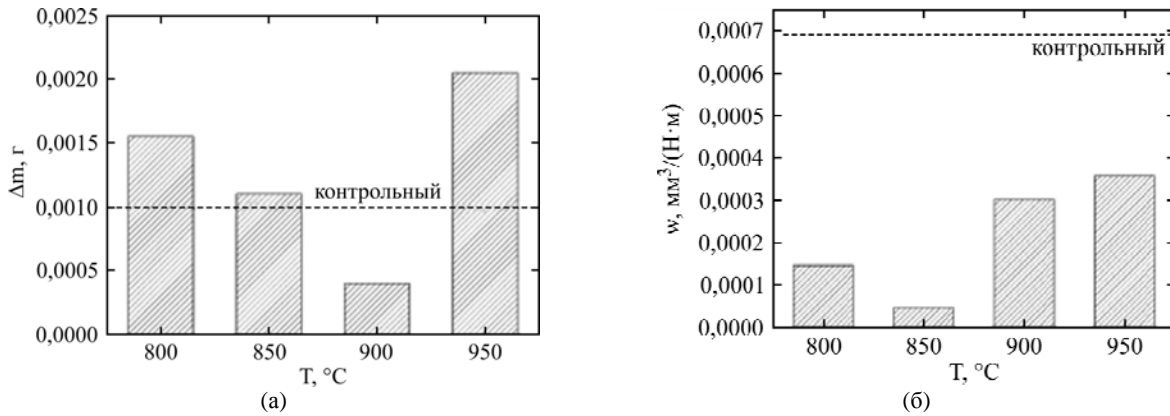


**Рис. 17.** Коэффициенты трения контрольного образца и борированных при различных температурах при наличии смазки (а) и в условиях сухого скольжения (б): 1 – 800°C; 2 – 850°C; 3 – 900°C; 4 – 950°C [43].

борированных образцов всегда ниже, чем у контрольного образца, как со смазкой, так и при сухом трении (рис. 17).

Минимальный коэффициент трения, равный 0,13, наблюдается после ЭПБ при 850°C, когда достигаются наибольшие значения микротвер-

дости и концентрации бора в слое. При температурах обработки 900 и 950°C коэффициенты трения несколько увеличиваются из-за повышения шероховатости поверхности. Влияние температуры ЭПБ на интенсивность изнашивания согласуется с изменениями коэффициента



**Рис. 18.** Интенсивность изнашивания образцов, борированных при различных температурах со смазкой (а) и в условиях сухого трения (б) [43].

трения и микротвердости слоя (рис. 18). Борирование при 850°C увеличивает износостойкость стали 45 в 16 раз по сравнению с необработанным образцом. Этот результат сопоставим с получаемым при катодной нитроцементации [45], но достигается при меньшем напряжении.

Интенсивность изнашивания при трении со смазкой снижается более чем вдвое у образца, борированного при 900°C. Другие температуры обработки не приводят к улучшению износостойкости вопреки минимальным значениям шероховатости и коэффициента трения после ЭПБ при 800°C или максимальной микротвердости при 850°C. Поверхностная твердость борированных образцов ниже максимальной, достигаемой на некоторой глубине (рис. 5). Поэтому наружный слой, содержащий оксиды железа и остаточный аустенит, может обладать хорошей прирабатываемостью и достаточной пластичностью, в то время как твердые бориды и мартенсит предотвращают деформацию поверхностного слоя. Пористый оксидный слой способен играть положительную роль, удерживая смазку. В результате оказалось, что наилучшая комбинация условий достигается после ЭПБ при температуре 900°C.

На фотографиях изношенной поверхности видно, что дорожки трения на контрольном образце шире, чем на борированных (рис. 19). На контрольных образцах наблюдается микрорезание с острыми краями, что указывает на абразивное изнашивание. Наоборот, дорожки трения на борированных образцах становятся более гладкими. Следы абразивного изнашивания остаются только на образцах, борированных при 950°C, где интенсивность изнашивания максимальна. Следовательно, анодное ЭПБ среднеуглеродистой стали способствует переходу от абразивного изнашивания к адгезионному при данных условиях испытаний.

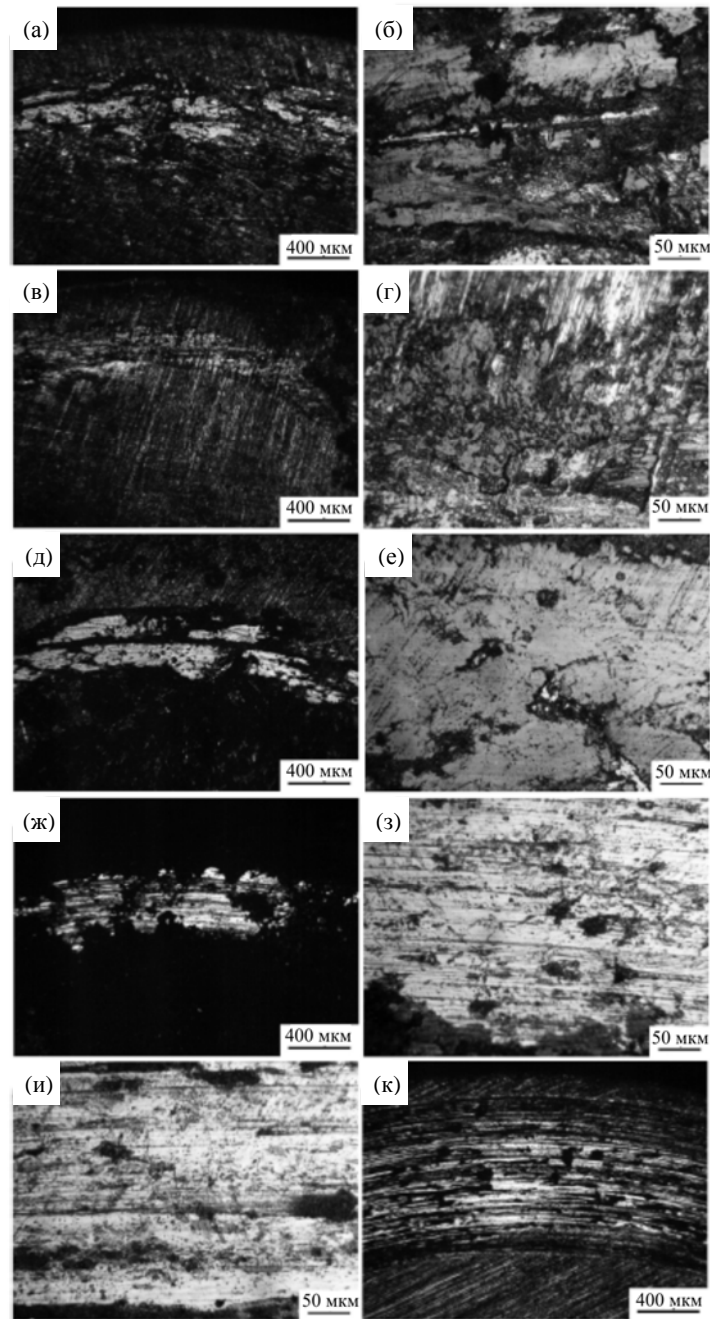
**Бороцементация.** Образцы стали Q235 после ЭПБ/Ц в растворе буры с глицерином полировались перед испытаниями на сухое трение с

удалением верхнего слоя 1–3 мкм. [45]. Изнашивание образцов осуществлялось керамическим шариком из  $ZrO_2$  диаметром 4,763 мм, который вращался со скоростью 300 об/мин при нагрузке 5 Н и комнатной температуре. Обнаружено, что коэффициент трения бороцементированных образцов стабилизируется быстрее, чем у контрольного образца, и уменьшается при повышении продолжительности ЭПБ/Ц (рис. 20). Здесь имеется корреляция с микротвердостью. Чем выше микротвердость, тем ниже площадь фактического контакта с контртелом, что и объясняет влияние продолжительности ЭПБ/Ц. Кроме того, повышенная микротвердость способствует стабилизации процесса с небольшими изменениями коэффициента трения в течение испытаний.

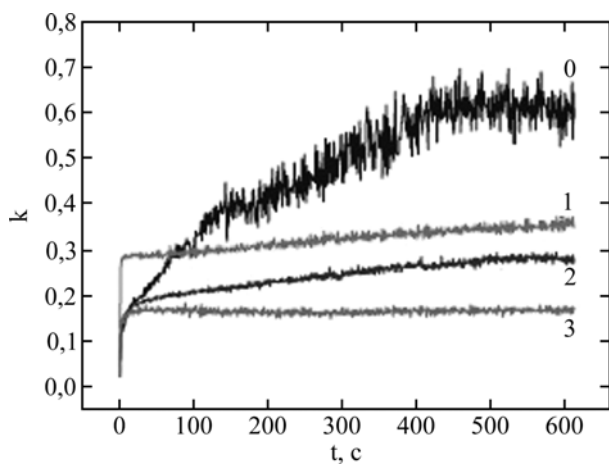
Глубина и ширина профиля дорожек трения также снижаются с увеличением времени обработки (рис. 21). Низкому значению коэффициента трения соответствует минимальная глубина дорожки трения. Объемная интенсивность изнашивания, рассчитываемая по сечению дорожек, также коррелирует с поверхностной микротвердостью и уменьшается при снижении продолжительности ЭПБ/Ц (рис. 22).

Минимальная интенсивность изнашивания после ЭПБ/Ц в течение 30 мин составляет лишь 1/12 от интенсивности изнашивания контрольного образца. Кратковременная обработка в течение 5 мин не слишком сильно повышает износостойкость стали, когда сплошной боридный слой еще не образуется, а достигаемая микротвердость мало отличается от характерной для сырой стали. Существенный рост микротвердости до 1500–1800 НВ наблюдается после 15 или 30 мин ЭПБ/Ц, что приводит к значительному повышению износостойкости.

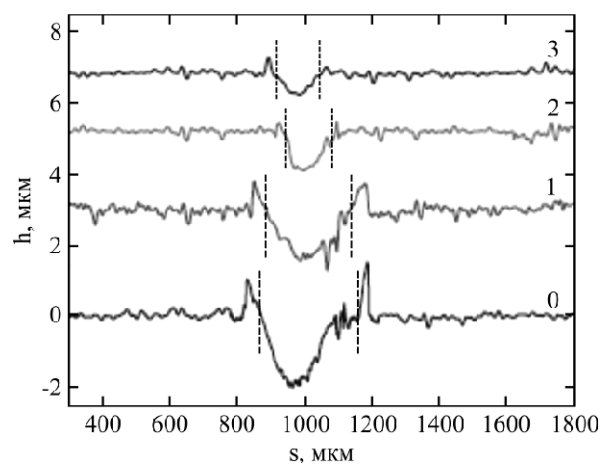
Морфология поверхности трения контрольного образца и борированных существенно отличается (рис. 23). На изношенной поверхности необработанного образца авторы отмечают усталостные трещины, значительное отслаивание и



**Рис. 19.** Микрофотографии дорожек трения образцов, борированных при 800°C (а–б), 850°C (в–г), 900°C (д–е), 950°C (ж–з) и до обработки (и–к) [43].

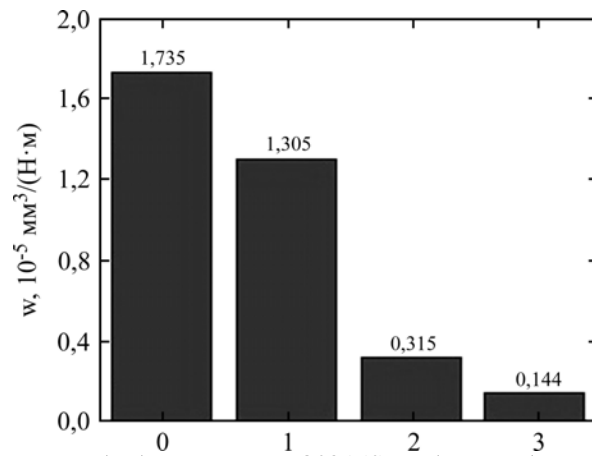


**Рис. 20.** Изменение коэффициента трения контрольного образца (0) и образцов, борцементированных при 290 В в течение 5 мин (1), 15 мин (2) и 30 мин (3) [45].

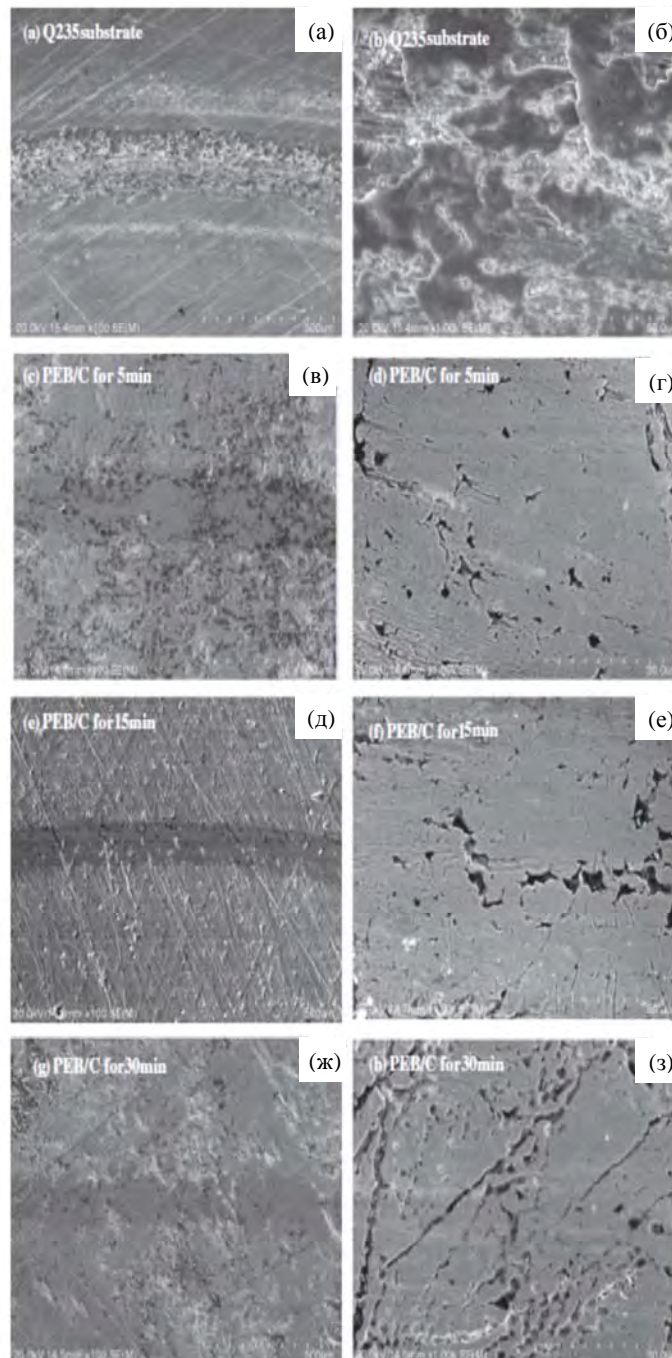


**Рис. 21.** Профили дорожек трения контрольного образца (0) и образцов, борцементированных при 290 В в течение 5 мин (1), 15 мин (2) и 30 мин (3) [45].



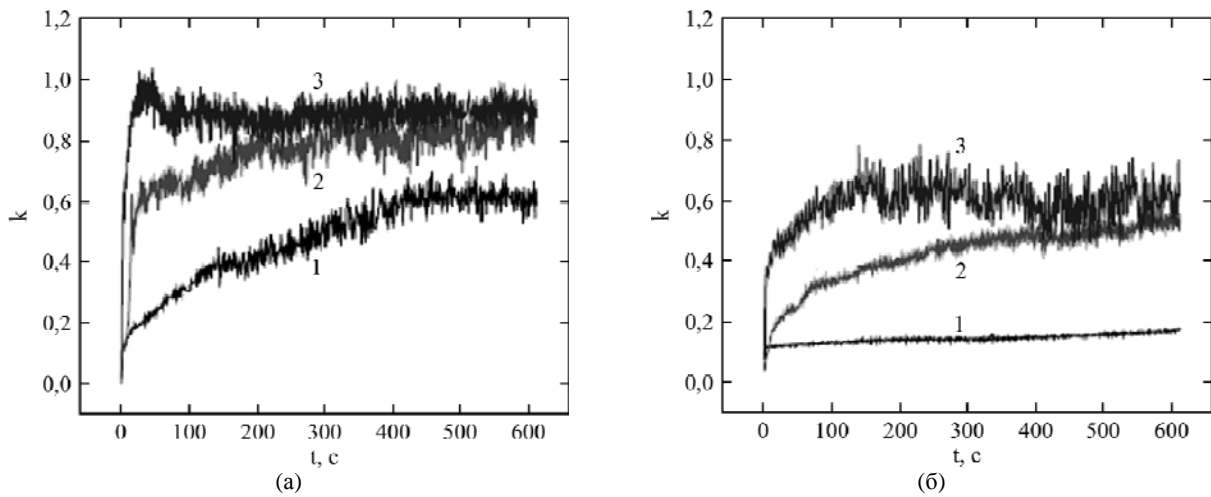


**Рис. 22.** Интенсивность изнашивания необработанной стали Q235 (0) и образцов, бороцементированных при 290 В в течение 5 мин (1), 15 мин (2) и 30 мин (3) [45].

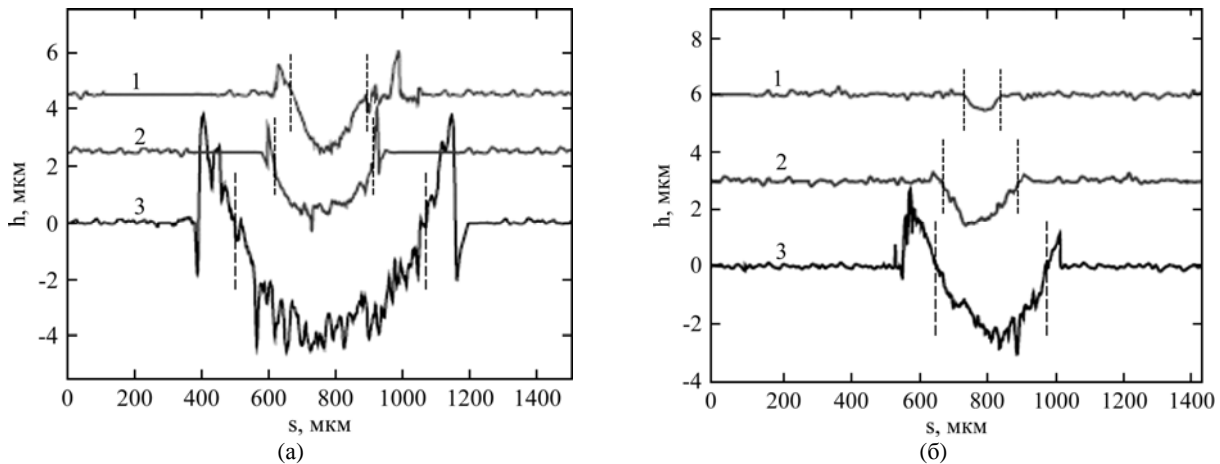


**Рис. 23.** Морфология дорожек трения контрольного образца стали Q235 (а–б) и образцов, бороцементированных в течение 5 мин (в–г), 15 мин (д–е) и 30 мин (ж–з) [45].

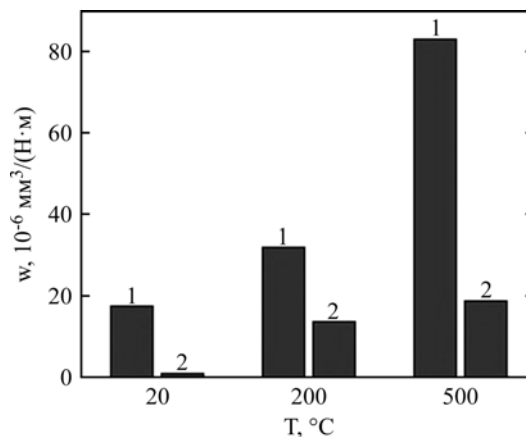




**Рис. 24.** Зависимость коэффициента трения контрольного (а) и борцементованного (б) образцов от пути скольжения при комнатной температуре испытаний (1), 200°C (2) и 500°C (3) [46].



**Рис. 25.** Поперечное сечение дорожек трения контрольного (а) и борцементованного (б) образцов от пути скольжения при комнатной температуре испытаний (1), 200°C (2) и 500°C (3) [46].



**Рис. 26.** Интенсивность изнашивания контрольных образцов из стали Q235 (1) и борцементованных (2) после испытаний при различных температурах [46].

острые кромки, что указывает на абразивное и усталостное изнашивание. Наоборот, дорожки трения на борцементованных образцах более гладкие, без усталостных трещин. Наблюдаются только слабая деформация и адгезионный перенос продуктов изнашивания. Следовательно, ЭПБ/Ц стали приводит к изменению ее трибологического поведения в сторону адгезионного изнашивания.

Влияние температуры испытаний на характеристики трения изучено на примере стали Q235

после ЭПБ/Ц при 330 В в растворе с бурой (30%) и органической добавками (название не указано) [46]. Остальные условия испытаний те же, что и в предыдущем примере. Установлено, что на протяжении 350 с скольжения при комнатной температуре коэффициент трения контрольного образца увеличивается примерно в 10 раз (рис. 24). При повышенных температурах испытаний коэффициент трения необработанной стали возрастает и даже достигает 1,0 при 500°C, снижаясь до стабильного значения 0,9 примерно

через 60 с. Такая же динамика характерна для бороцементированных образцов, но с меньшими значениями коэффициентов трения.

Типичные профили поперечного сечения дорожек трения показаны на рис. 25. Глубина и ширина дорожек трения увеличиваются при повышении температуры испытаний как у контрольных, так и у бороцементированных образцов. На краях дорожки трения контрольных образцов образуются наплывы вытесненного материала, увеличивающиеся при повышении температуры испытаний. При испытаниях бороцементированных образцов такие наплывы наблюдаются только при 500°C.

Объемный износ контрольных и бороцементированных образцов растет при повышении температуры испытаний, но в любом случае последние показывают более высокую износостойкость (рис. 26). Интенсивность изнашивания бороцементированных образцов, рассчитанная по профилю дорожек трения, составила лишь 1/20 от износа необработанных образцов при комнатной температуре, а также 0,42 при 200°C и 0,22 при 500°C.

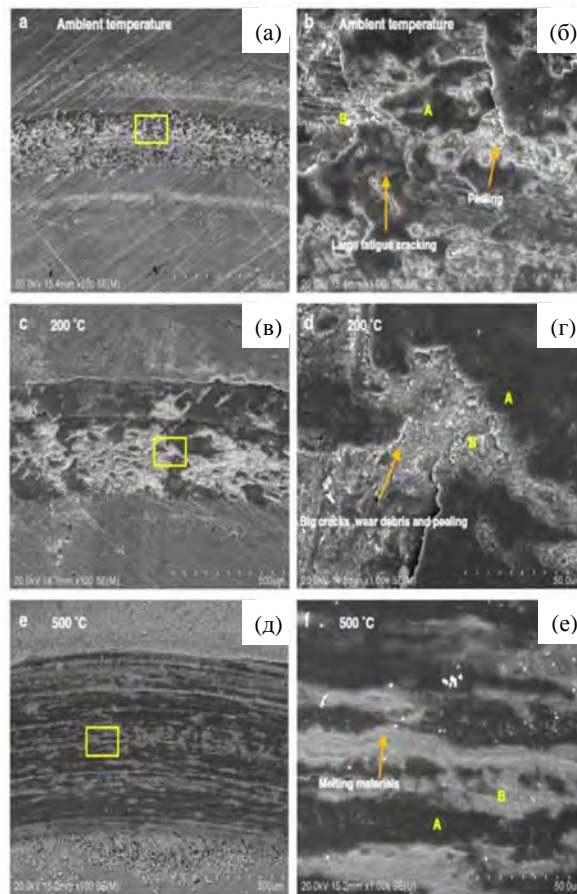
Фотографии дорожек трения показывают, что скольжение контрольных образцов при комнатной температуре приводит к появлению значительного усталостного растрескивания поверхностного слоя вместе с отшелушиванием и резкими кромками, что указывает на преимущественно усталостное изнашивание (рис. 27) [46]. После трения при 200°C к прежней картине добавляется адгезионный перенос продуктов разрушения, что приводит к появлению больших темных участков на изношенной поверхности. Здесь имеет место как усталостное, так и адгезионное изнашивание. При 500°C дорожки трения более гладкие и глубокие, появляются яркие участки оплавленного материала из-за высокой локальной температуры при контакте с контртелом. Повышенная температура приводит к интенсификации спекания, окисления и заполнению поверхности своими же обломками, что значительно снижает износостойкость. Уже не наблюдаются полости, заметные трещины и пластическое шелушение. Присутствуют продукты разрушения на краях дорожек скольжения. Выявляемые особенности связаны с размягчением поверхности и более существенным окислением стали при высокой температуре. Следовательно, механизм изнашивания при 500°C становится окислительным и адгезионным.

Глубина и ширина дорожек трения бороцементированных образцов также увеличиваются с повышением температуры обработки (рис. 28). При комнатной температуре испытаний

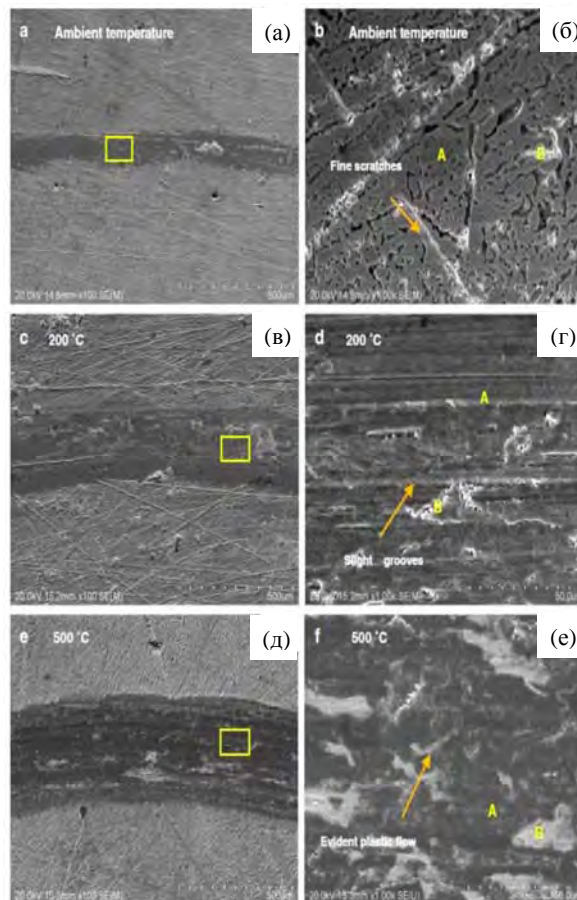
усталостные трещины не наблюдаются, только легкая деформация и слабые царапины на дорожке трения. При 200°C добавляются параллельные канавки без заметных трещин или шелушения, что соответствует слабому абразивному изнашиванию. При 500°C относительно гладкая изношенная поверхность является доказательством пластического течения. Также наблюдаются белые зоны плавления, но их количество гораздо меньше, чем у необработанных образцов. Следовательно, в данном случае основным механизмом становится окислительное и адгезионное изнашивание, но окисление образцов после ЭПБ/Ц гораздо слабее, чем у необработанных, поскольку боридная фаза сильнее сопротивляется окислению, чем сталь.

Фотографии контртела (шарика из  $ZrO_2$ ) показали, что шрамы на его поверхности после трения с бороцементированным образцом при 500°C гораздо меньше, чем после испытаний с контрольным образцом. Диаметр шрамов соответствует ширине следов изнашивания на изображениях дорожек трения. Многие осколки продуктов изнашивания остаются на краях и на поверхности шарика при трении с необработанной сталью, их гораздо меньше после скольжения по бороцементированным образцам. По данным EDS-анализа, концентрации кислорода и циркония на темных участках дорожек трения немного выше, чем на светлых. Следовательно, темные участки контактировали с контртелом больше, нежели светлые. Эти концентрации увеличиваются при повышении температуры испытаний как на контрольных образцах, так и на бороцементированных, что подтверждает усиленный износ и окисление. Кроме того, из-за высокой твердости боридного слоя абразивные осколки диоксида циркония переносятся, главным образом, на края дорожек трения. Наоборот, сырая поверхность с низкой твердостью инкрустируется осколками диоксида циркония по поверхности трения. Поэтому содержание циркония на необработанной подложке выше, чем на поверхности бороцементированных образцов, при различных температурах испытаний. Также отмечается, что высокая термическая устойчивость боридов железа способствует увеличению износостойкости стали при повышенных температурах.

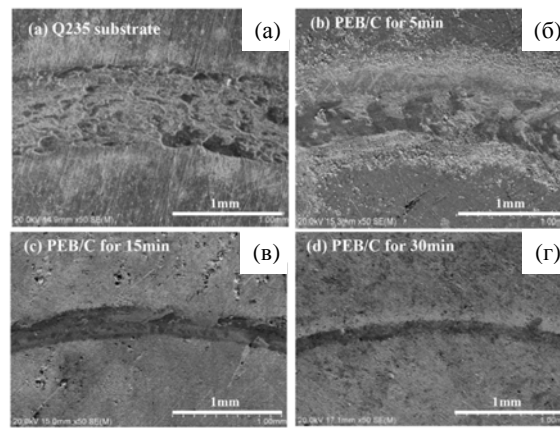
Испытания бороцементированной стали Q235 при комнатной температуре с шариком из  $Si_3N_4$  в качестве другого контртела также показали повышение износостойкости при увеличении времени ЭПБ/Ц при 330 В в том же электролите с бурой и глицерином (рис. 29) [53]. Уменьшается и коэффициент трения от 0,8 у необрабо-



**Рис. 27.** Фотографии дорожек трения контрольных образцов при комнатной температуре (а–б), 200°С (в–г) и 500°С (д–е) с различным увеличением [46].



**Рис. 28.** Фотографии дорожек трения борцементированных образцов при комнатной температуре (а–б), 200°С (в–г) и 500°С (д–е) с различным увеличением [46].



**Рис. 29.** Морфология дорожек трения необработанной стали Q235 (а) и бороцементированной в течение 5 мин (б), 10 мин (в) и 30 мин (г) [53].

**Таблица 4.** Результаты профилометрических и трибологических испытаний стальных образцов после анодной ЭПБ/Ц [34]

№	$C_1$ , %	$C_2$ , %	$C_3$ , %	$T$ , °C	$h$ , мкм	$R_a$ , мкм	$N \cdot 10^7$ , г/(Н·м)	$\alpha$
1	5	8	10	800	20	0,117	0,10	0,138
2	5	8	10	850	29	0,151	0,39	0,180
3	5	8	10	900	58	1,238	0,08	0,167
4	5	4	10	900	27	0,312	0,04	0,135
5	5	8	15	900	10	0,359	0,04	0,193
6	до обработки					1,013	0,43	0,184

*Примечания:*  $C_1$  – концентрация борной кислоты;  $C_2$  – концентрация глицерина;  $C_3$  – концентрация хлорида аммония;  $T$  – температура обработки;  $h$  – толщина оксидного слоя;  $R_a$  – среднеарифметическое отклонение профиля поверхности;  $N$  – интенсивность изнашивания;  $\alpha$  – среднеарифметический коэффициент трения.

танной стали до 0,15 у бороцементированной в течение 30 мин, что обеспечивает снижение интенсивности изнашивания в 670 раз по сравнению с контрольным образцом. Фотографии изношенных поверхностей показывают, что более широкие и глубокие дорожки трения контрольного образца содержат следы продуктов разрушения и шелушения. После ЭПБ/Ц на дорожках появляются признаки адгезионного износа.

Анодная ЭПБ/Ц стали 20 в электролите, содержащем борную кислоту, глицерин и хлорид аммония, также позволяет существенно повысить ее износостойкость. Испытания проводились по схеме торцевого трения образцов по диску из закаленной стали 45 (50 HRC) при нормальной нагрузке 70 Н и скорости скольжения 0,47 м/с на пути 500 м со смазкой «Литол» [34]. Установлено, что повышение микротвердости не оказывает решающего действия на интенсивность изнашивания, важнее прирабатываемость слоя, где оксиды могут играть роль смазки (табл. 4). Например, повышение температуры ЭПБ/Ц от 800 до 850°C, не изменяя твердости, приводит к увеличению шероховатости и коэффициента трения примерно на 30% и росту

интенсивности изнашивания почти в 4 раза. Наиболее значительное уменьшение массового износа по сравнению с необработанными образцами получено не только при температуре насыщения 800°C, когда твердость максимальна, но и в еще большей степени после бороцементации при 900°C с пониженной концентрацией глицерина или повышенным содержанием хлорида аммония, где твердость поверхности составляет 840 или 600 HV соответственно. Вероятно, именно в этих случаях достигается оптимальное сочетание твердости и прирабатываемости.

*Боразотирование и боронитроцементация.* Износостойкость стали Н13 исследована после ее ЭПН/Ц, ЭПБ/А, ЭПБ/Ц и ЭПБ/НЦ в различных электролитах [47]. Испытания проводились по схеме «палец-по-диску» с контртелом из SiC и при подаче абразива – кварцевого песка с размерами частиц около 4,5 мкм. Нормальная нагрузка составляла 50 Н, скорость вращения образцов 200 об/мин на пути трения до 3500 м с измерением массового износа через каждые 500 м. Установлено, что ЭПБ/А стали в электролите, содержащем буру и нитрит натрия, при 900°C в течение 15 мин обеспечивает минимальный

массовый износ, составляющий 0,44 от износа бороцементированного образца, 0,4 от боронитроцементированного и 0,24 от нитроцементированного (рис. 30). Наивысшая износостойкость бороазотированной стали объясняется наличием как боридных, так и нитридных нанокристаллических фаз. Боридная фаза FeB занимает небольшую часть зоны соединений, что является преимуществом способа, поскольку эта фаза снижает износостойкость образцов вопреки своей высокой микротвердости.

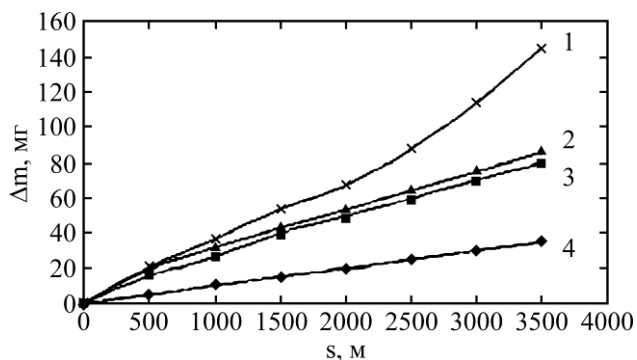


Рис. 30. Массовый износ образцов из стали Н13, обработанных различными методами: 1 – нитроцементация; 2 – боронитроцементация; 3 – бороцементация; 4 – бороазотирование [47].

Бороцементированные образцы, уступая бороазотированным, демонстрируют лучшую износостойкость, нежели боронитроцементированные. Несмотря на высокую микротвердость карбонитридной фазы, образующейся при боронитроцементации, более плавное снижение микротвердости в глубину слоя при ЭПБ/Ц обеспечивает повышенную износостойкость. Для ЭПН/Ц характерен абразивный характер изнашивания. В этом случае интенсивность изнашивания по мере увеличения пути скольжения возрастает, что может быть связано с действием раздробленного остаточного аустенита на поверхности карбонитридного слоя.

Анодная ЭПБ/НЦ стали 20 проведена в растворе борной кислоты (5%), карбамида (15%) и хлорида аммония (15%) [50]. Испытания выполнялись по схеме «палец-по-диск» с контролелем из закаленной до 50 HRC стали 45 при нормальной нагрузке 105 Н и скорости скольжения 0,47 м/с со смазкой «Литол». Установлено, что максимальное снижение коэффициента трения от 0,16 у контрольного образца до 0,11 наблюдается после ЭПБ/НЦ при 850°C (рис. 31). Корреляции между шероховатостью поверхности и ее коэффициентом трения не наблюдается. Есть основания считать, что коэффициент трения определяется совокупностью прирабатываемости поверхностного оксидного слоя и повышенной твердостью несущего подслоя. В таком случае повышенные значения коэффициента трения после обработки

при 700°C связаны с недостаточной твердостью диффузионного слоя, а после ЭПБ/НЦ при 900°C – с низким качеством рыхлого оксидного слоя. Минимальная интенсивность изнашивания достигается после насыщения бором, азотом и углеродом при 850°C (рис. 32), что коррелирует с наименьшим коэффициентом трения. В этих условиях массовый износ резко замедляется после 200 м скольжения, что указывает на хорошую прирабатываемость оксидного слоя на твердом диффузионном слое. Максимальный массовый износ наблюдается после ЭПБ/НЦ при 900°C, вероятно, из-за разрушения поверхности образца, содержащей рыхлый и легко отслаивающийся оксидный слой.

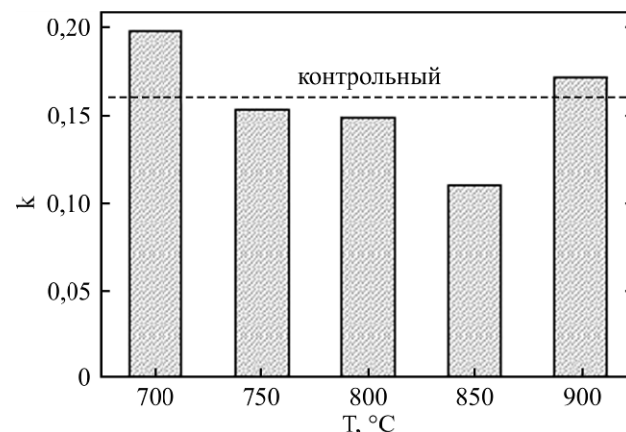


Рис. 31. Средние значения коэффициента трения контрольного образца и боронитроцементированных образцов при указанных температурах насыщения [50].

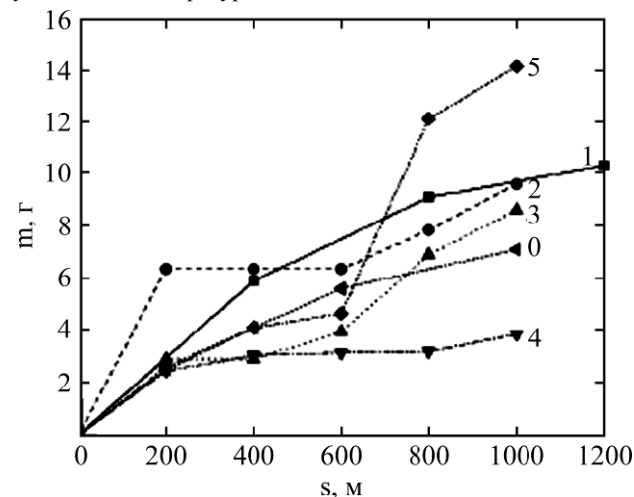
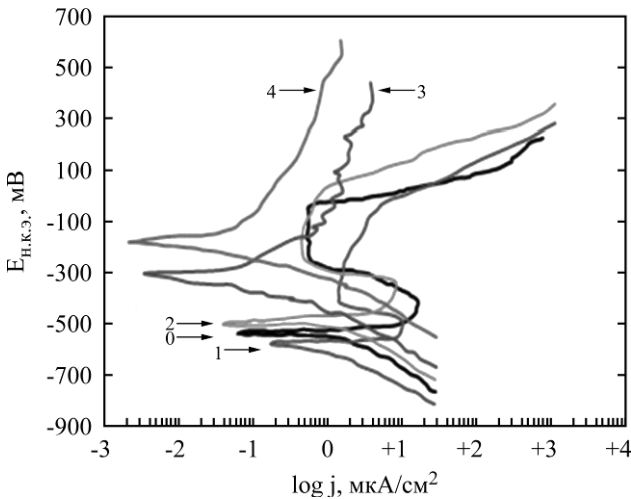


Рис. 32. Массовый износ контрольного образца (0) и образцов, боронитроцементированных при 700°C (1); 750°C (2); 800°C (3); 850°C (4); 900°C (5) [50].

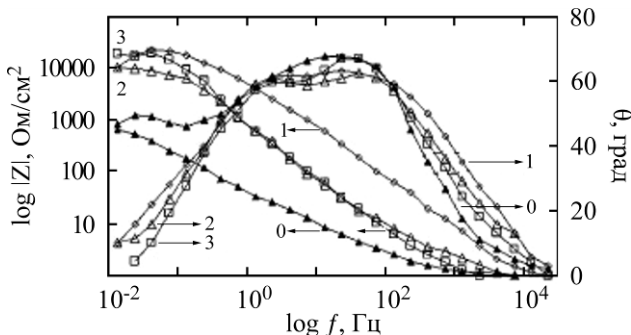
## КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ

**Борирование.** Установлено, что потенциал коррозии стали Н14 в водопроводной воде сдвигается в положительном направлении после ЭПБ в растворах, содержащих буру. Наибольшее смещение потенциала от –550 мВ у контрольного образца до –160 мВ наблюдается у стали, борированной в электролите с 25% буры при 185 В за 10 мин (рис. 33) [28]. Несколько

меньшее смещение в том же направлении обнаружено после ЭПБ в растворе с 20% буры, но при более низких концентрациях поведение образцов мало отличается от контрольного. Те же закономерности характерны для плотности тока коррозии. Наименьшая плотность тока коррозии  $0,12 \text{ мкА/см}^2$  достигается для образца, борированного в электролите с 25% буры благодаря сплошному слою боридов, что существенно ниже величины, показанной необработанным образцом ( $2,75 \text{ мкА/см}^2$ ).



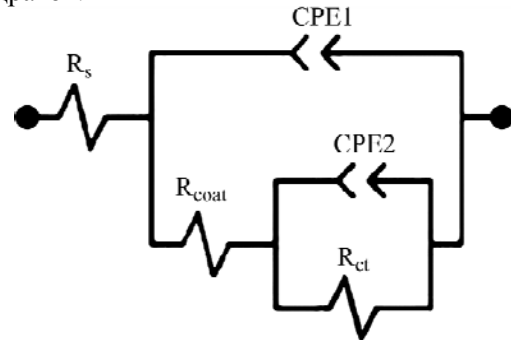
**Рис. 33.** Поляризационные кривые образцов из необработанной стали St14 (0) и борированной в растворах буры различных концентраций: 1 – 10%; 2 – 15%; 3 – 20%; 4 – 25%. Среда испытаний – водопроводная вода [28].



**Рис. 34.** Диаграмма Бодэ для контрольного образца (0) и борированных образцов. Напряжение, температура и время обработки: 1 – 204 В, 900°C, 10 мин; 2 – 204 В, 900°C, 15 мин; 3 – 233 В, 960°C, 10 мин [25].

Коррозионная стойкость борированной стали Н13 также увеличивается в растворе хлорида натрия (3,5%), где наблюдается облагораживание потенциала коррозии при всех температурах насыщения бором [25]. Борированный слой не разрушается при самых высоких перенапряжениях. На рис. 34 представлены диаграммы Бодэ, построенные с использованием эквивалентной схемы, показанной на рис. 35. Схема содержит  $R_s$  – сопротивление электролита между рабочим электродом и электродом сравнения, а также  $CPE1$  – емкость и  $R_{ct}$  – сопротивление переносу заряда, которые относятся к дефектам нанокристаллического покрытия. Элемент

$CPE1$  – емкость двойного слоя и  $R_{coat}$  – сопротивление переносу заряда описывают свойства слоя, пористость которого обусловлена агрессивным действием плазменной среды, по мнению авторов [25]. Значения параметров схемы определялись методом наименьших квадратов.

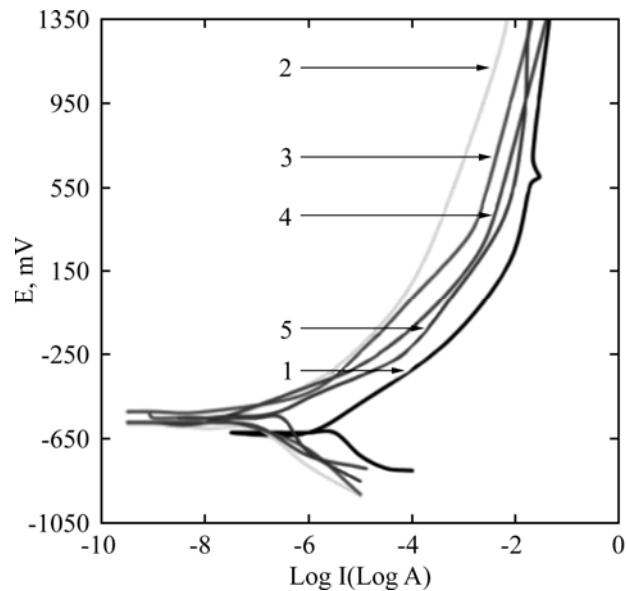


**Рис. 35.** Эквивалентная схема исследования образцов с помощью электрохимической импедансной спектроскопии [25].

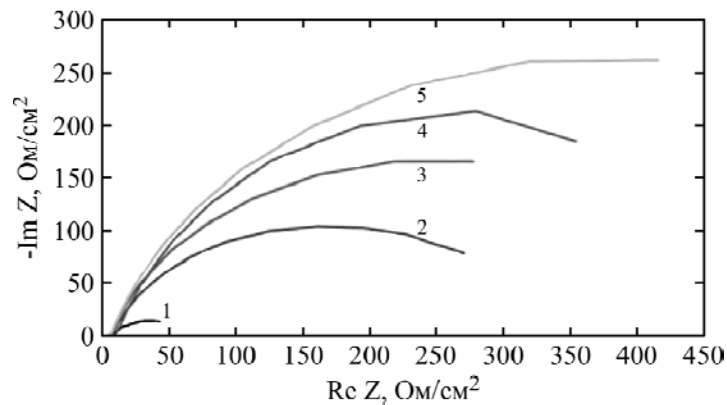
Обнаружено, что сопротивление переносу заряда при всех режимах ЭПБ превышает таковое у необработанного образца. Удельное сопротивление слоя борированных образцов имеет тот же порядок величины, что у контрольного образца, а обе емкости в результате ЭПБ уменьшились на порядки.

Сопротивление коррозии стали Н13 также повышает импульсное ЭПБ в том же электролите на основе буры, причем увеличение частоты тока снижает плотность тока коррозии [35]. Минимальная плотность тока коррозии в растворе хлорида натрия (3,5%) достигается при высокочастотном ЭПБ с небольшим коэффициентом заполнения (250 В, 10 кГц, 40%) (рис. 36). Потенциалы коррозии борированных образцов примерно одинаковы, но при всех режимах ЭПБ выше, чем у контрольных необработанных образцов. Снижение плотности тока коррозии с увеличением частоты тока авторы объясняют уменьшением размеров нанокристаллов боридного слоя от 100–160 нм при постоянном токе до 65–105 нм у образцов, борированных при оптимальном режиме. Более плотный слой препятствует проникновению электролита в образец, что повышает его коррозионную стойкость.

Электрохимическая импедансная спектроскопия выполнялась по схеме, представленной на рис. 35 и учитывающей различные типы поверхности раздела электрод – электролит. Найдены величины сопротивления раствора, поляризационного сопротивления на поверхности раздела электрода и раствора, а также и емкость двойного слоя. Поляризационное сопротивление, обратно пропорциональное плотности тока коррозии, определяет коррозионную стойкость слоя. На рис. 37 показаны результаты



**Рис. 36.** Поляризационные кривые контрольного (1) и борированных (2–5) образцов из стали Н13 [35]. Напряжение борирования, частота и коэффициент заполнения: 2 – 225 В, постоянный ток; 3 – 225 В, 100 Гц, 90%; 4 – 225 В, 10 кГц, 90%; 5 – 250 В, 10 кГц, 40%.



**Рис. 37.** Диаграмма Найквиста для результатов импедансных измерений контрольного (1) и борированных (2–5) образцов в 3,5% растворе хлорида натрия [35]. Напряжение борирования, частота и коэффициент заполнения: 2 – 225 В, постоянный ток; 3 – 225 В, 100 Гц, 90%; 4 – 225 В, 10 кГц, 90%; 5 – 250 В, 10 кГц, 40%.

испытаний образцов, из которых следует, что наиболее высокая коррозионная стойкость наблюдается у образца после импульсного ЭПБ с частотой 10 кГц при коэффициенте заполнения 40% благодаря образованию толстого боридного слоя.

Сопротивление поверхностного слоя у контрольного образца имеет значения, близкие к сопротивлению переноса заряда (53 и 55 Ом). Для борированных образцов сопротивление покрытия (17–65 Ом) на порядок ниже, чем сопротивление переноса заряда (313–696 Ом), рост которого коррелирует с коррозионной стойкостью.

Катодная ЭПБ/Ц стали Q235 в растворе буры с глицерином также снижает плотность тока коррозии в растворе хлорида натрия (3,5%) и увеличивает поляризационное сопротивление, найденное из поляризационных кривых (табл. 5) [45]. Потенциал коррозии смещается в положительном направлении при увеличении продол-

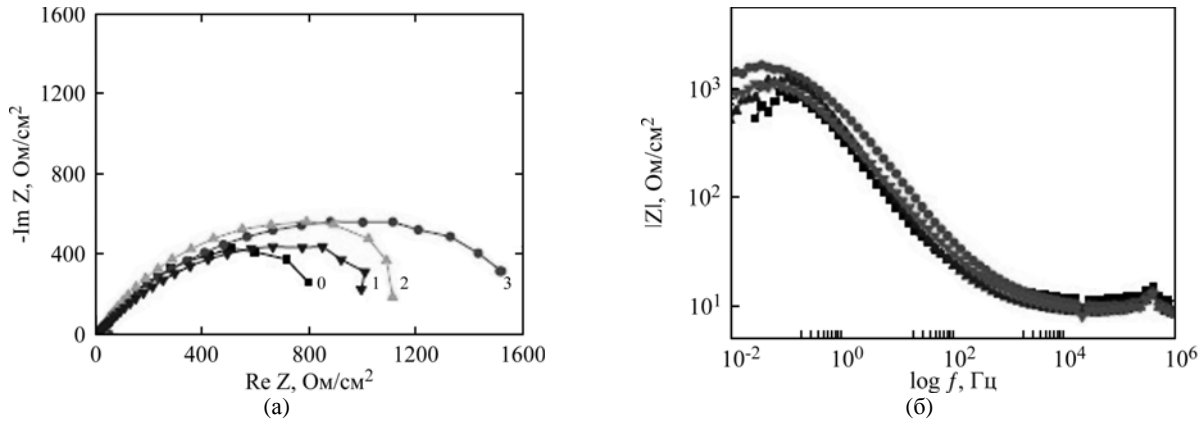
жительности обработки. Следовательно, повышение толщины бороцементированного слоя подавляет разрушение стали в изученной среде.

Эти выводы подтверждаются результатами электрохимической импедансной спектроскопии с одинаковой формой всех кривых на диаграмме Найквиста (рис. 38). Минимальный диаметр емкостной петли наблюдается у контрольного образца, а максимальный – у бороцементированного в течение 30 мин. Следовательно, коррозионная стойкость образцов увеличена после их ЭПБ/Ц, где ключевую роль играет плотный боридный слой. Кроме того, диаграмма Бодэ показывает, что значение импеданса бороцементированных образцов выше, чем у контрольных. Это также подтверждает повышение сопротивления коррозии в ряде случаев.

Применяемая эквивалентная схема содержит сопротивление раствора, емкость двойного слоя, сопротивление переносу заряда, а также элемент постоянной фазы и сопротивление пассивной

**Таблица 5.** Результаты анализа поляризационных кривых бороцементированной стали Q235 в 3,5% растворе хлорида натрия [45]

Время обработки, мин	Потенциал коррозии, В	Плотность тока коррозии, мкА/см <sup>2</sup>	Сопротивление поляризации, Ом/см <sup>2</sup>
Контрольный образец	-0,605	2,046	11,129
5	-0,616	1,943	13,562
15	-0,587	1,540	14,765
30	-0,562	0,562	17,526



**Рис. 38.** Графики Найквиста (а) и Боде (б) для контрольного образца из малоуглеродистой стали Q235 (0) и бороцементированных образцов при 290 В и продолжительности обработки: 1 – 5 мин; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин [45].

пленки. Рассчитанные значения показывают, что сопротивление пассивной пленки у бороцементированных образцов выше, чем у необработанных. Это сопротивление увеличивается при росте времени обработки, при этом элемент постоянной фазы показывает тенденцию к снижению. Наибольшее сопротивление пассивной пленки достигается после ЭПБ/Ц за 30 мин при наименьшей емкости элемента постоянной фазы. Следовательно, ЭПБ/Ц стали улучшает ее коррозионную стойкость в некоторых условиях благодаря образованию боридного слоя. Фаза Fe<sub>2</sub>B полезна для предотвращения действия ионов хлора. Повышение химической стабильности благодаря образованию обоих боридов железа отмечается для других процессов электролитно-плазменного диффузионного насыщения [54].

Сталь Q235 после ЭПБ/Ц в растворе буры и глицерина обладает повышенной жаростойкостью [55]. Высокотемпературное окисление образцов при 500 и 600°C в течение 100 ч показало, что привес у бороцементированных образцов гораздо ниже, чем у контрольных. Кинетика окисления подчиняется параболической зависимости:

$$\Delta m^2 = k_p t, \quad (5)$$

где  $\Delta m$  – удельный привес образца на единицу площади (мг/см<sup>2</sup>);  $k_p$  – константа окисления (мг<sup>2</sup>/см<sup>4</sup>·с);  $t$  – продолжительность окисления (с). Результаты измерения представлены в табл. 6.

Энергия активации окисления составила 147,4 кДж/моль у сырой стали, 64,4 кДж/моль у

бороцементированной в течение 15 мин и 52,2 кДж/моль после ЭПБ/Ц в течение 30 мин согласно оценкам по уравнению Аррениуса. Положительный результат ЭПБ/Ц приписывается наличию боридов железа Fe<sub>2</sub>B, обладающего хорошей термической устойчивостью.

Увеличение коррозионной стойкости стали 20 после анодной ЭПБ/Ц в водном растворе борной кислоты (5%), глицерина (8%) и хлорида аммония (10%) подтверждено гравиметрическим методом [34]. Стальные образцы выдерживали в 0,1 М растворе сульфата натрия в течение 14 суток с измерениями потерь массы через каждые 24 часа. Результаты испытаний показаны в табл. 7.

Согласно данным испытаний, скорость коррозии бороцементированных образцов снижается по сравнению с необработанным образцом и определяется прежде всего толщиной оксидного слоя, что указывает на положительную роль окисления поверхности малоуглеродистой стали.

#### ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Катодное ЭПБ технически чистого титана проводилось в водном растворе на основе буры в импульсном режиме с амплитудой 600 В [56]. Варьировались частота прямоугольных импульсов тока и коэффициент заполнения. Установлено, что повышение частоты импульсов до 1000 Гц способствует образованию боридов в виде наностержней, а ее снижение приводит к

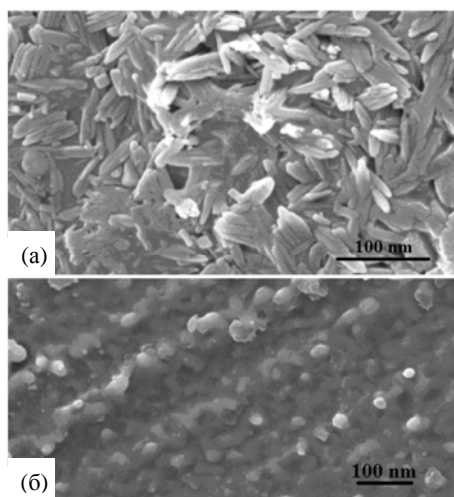


**Таблица 6.** Константы реакции изотермического окисления стальных образцов при разных температурах,  $\text{мг}^2/\text{см}^4\cdot\text{с}$ 

Температура, °С	Контрольный образец	Бороцементированный за 15 мин	Бороцементированный за 30 мин
500	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
600	$5,07 \cdot 10^{-4}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$

**Таблица 7.** Влияние условий обработки на скорость коррозии бороцементированной стали 20 в растворе сульфата натрия [34]

№	Борная кислота, %	Хлорид аммония, %	Глицерин, %	Температура насыщения, °С	Толщина оксидного слоя, мкм	Скорость коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
1	5	8	10	800	20	0,201
2	5	8	10	850	29	0,161
3	5	8	10	900	58	0,151
4	5	4	10	900	27	0,166
5	5	8	15	900	10	0,235
6	До обработки					0,381

**Рис. 39.** Наноразмерные бориды титана в поверхностном слое технического титана после импульсного борирования [56]. Частота импульсов 1000 Гц (а) и 10 Гц (б), коэффициент заполнения 20%.

появлению сферических нанокристаллов (рис. 39). С помощью потенциодинамических кривых определены потенциал и плотность тока коррозии, коэффициенты Тафеля, а также значения скорости коррозии (мм в год) в растворе Рингера согласно формуле:

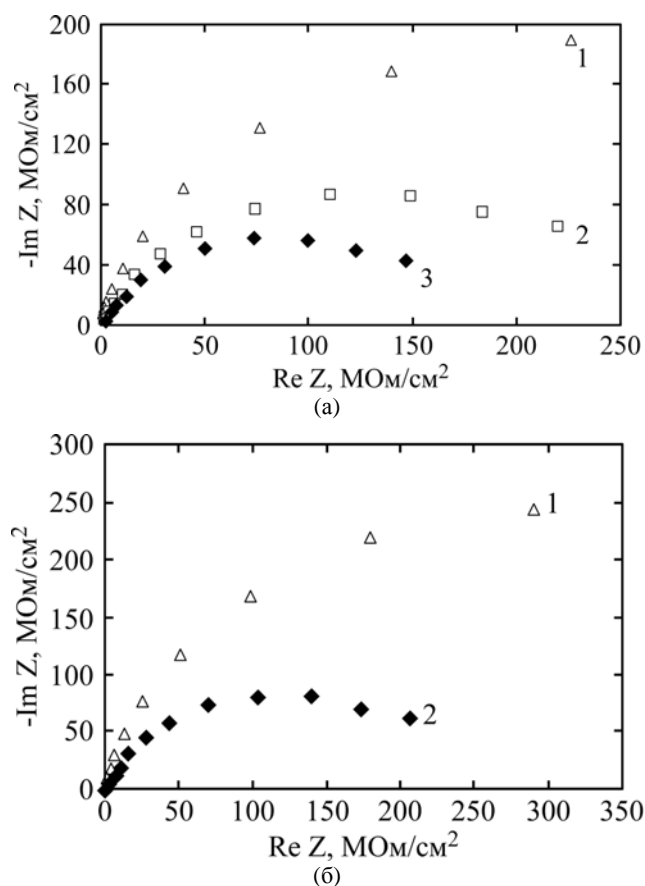
$$C_R = (i_{corr} \times A_w)(z \times F \times \rho)^{-1}, \quad (6)$$

где  $A_w$ ,  $z$  и  $\rho$  – характерные свойства каждого образца (атомная масса, валентность и плотность соответственно), а  $F = 96500$  Кл/моль – константа Фарадея. Из полученных данных следует, что образование боридной пленки на техническом титане способствует пассивации образцов и снижению скорости коррозии. Наибольший сдвиг потенциала коррозии от  $-387$  до  $-194$  мВ обнаружен для борирования при частоте 1000 Гц и коэффициенте заполнения 20%. Минимальная плотность тока коррозии

$0,1$   $\text{мкА}/\text{см}^2$  наблюдается при 1000 Гц и 10% (у контрольного  $0,68$   $\text{мкА}/\text{см}^2$ ), как и минимальная скорость коррозии  $1,6$   $\text{мкм}/\text{год}$ , что на порядок ниже характерной для контрольного образца ( $10,3$   $\text{мкм}/\text{год}$ ).

Для проведения электрохимической импедансной спектроскопии использовалась эквивалентная схема, представленная на рис. 35, согласно которой коррозионная стойкость определяется поляризационным сопротивлением, обратно пропорциональным плотности тока коррозии. Установлено, что диаметр емкостной петли на диаграммах Найквиста увеличивается по мере роста частоты тока от 10 до 1000 Гц при коэффициенте заполнения 20%, или с уменьшением коэффициента заполнения от 50 до 10% при 1000 Гц (рис. 40).

По мнению авторов [56], более плотный боридный слой образуется при высокой частоте,



**Рис. 40.** Диаграмма Найквиста для образцов, борированных при различных: (а) – значениях частоты тока (1 – 1000 Гц; 2 – 100 Гц; 3 – 10 Гц (коэффициент заполнения 20%)); (б) – значениях коэффициента заполнения (1 – 10%; 2 – 50% (частота тока 1000 Гц)) [56].

что положительно сказывается на сопротивлении коррозии. При низких частотах слой более пористый. Уменьшение коэффициента заполнения способствует измельчению боридных зерен, что повышает коррозионную стойкость.

Сопротивление электролита  $5,5 \text{ Ом/см}^2$  минимально при 1000 Гц и 10%, но достаточно велико ( $8,24 \text{ Ом/см}^2$ ) (у контрольного образца  $9,82 \text{ Ом/см}^2$ ) при 10 Гц и 20%, что объясняется пористым слоем боридов титана. Поляризационное сопротивление у всех борированных образцов выше, чем у контрольного ( $97,28 \text{ МОм/см}^2$ ), а максимальное  $512,43 \text{ МОм/см}^2$  наблюдается у борированного при 1000 Гц и 10%. Это указывает на сильное сопротивление изменению равновесного состояния и низкую скорость выхода ионов титана. Емкость двойного слоя после борирования также увеличивается от  $17,6 \text{ мкФ/см}^2$  для контрольного образца до  $39,3 \text{ мкФ/см}^2$  у обработанного при 1000 Гц и 10%.

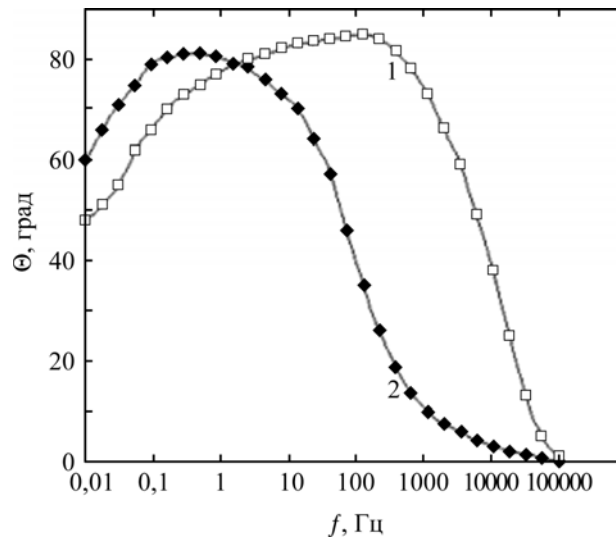
Сопротивление покрытия  $R_{coat}$  минимально ( $824,74 \text{ кОм/см}^2$ ) для 10 Гц и 20%, но максимально ( $2484,9 \text{ кОм/см}^2$ ) при 1000 Гц и 10%. Наоборот, емкость покрытия в первом случае максимальна ( $3,2 \text{ мкФ/см}^2$ ), во втором – минимальна ( $1,3 \text{ мкФ/см}^2$ ). Авторы считают, что это отражает наличие относительно когерентного и

устойчивого боридного слоя при 1000 Гц и 10% в отличие от пористого слоя при низкой частоте. В процессе испытаний пористый боридный слой уплотнялся за счет пассивации, на что и указывает большее значение емкости.

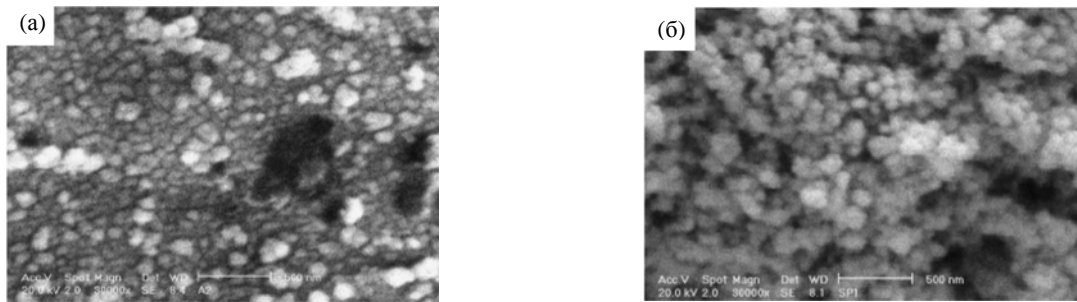
Диаграмма Бодэ позволяет оценить изменения на поверхности образца в процессе испытаний. Образование компактной пленки подтверждается близостью фазового угла к 90 градусам в широком диапазоне частот и наличием линейных участков при промежуточных частотах (рис. 41). Обнаружено, что фазовый угол образца, борированного при 10 кГц и 10%, достигает 85 градусов, а альтернативного образца (10 Гц, 60%) – 80 градусов в широком диапазоне частот. Эти данные подтверждают выводы из диаграммы Найквиста, согласно которым повышение частоты и снижение коэффициента заполнения приводят к образованию плотного слоя с измельченными нанокристаллическими боридами на поверхности и увеличению коррозионной стойкости технического титана.

Катодная ЭПБ/Ц технического титана проведена в растворе буры, борной кислоты и глицерина прямоугольными биполярными импульсами тока с частотой 10 кГц [57].

Авторами реализован полный факторный эксперимент, в котором входными переменными



**Рис. 41.** Диаграмма Бode для образцов, борированных при различных параметрах импульсов: 1 – 10 кГц и 10%; 2 – 10 Гц и 60% [56].



**Рис. 42.** Наноразмерная структура поверхностного слоя борцементированных образцов. Амплитуда катодного участка 700 В (а) и 500 В (б), анодного 200 (а) и 300 (б), отношение коэффициентов заполнения катодного участка к коэффициенту анодного 0,25 (а) и 0,35 (б) [57].

были пиковые напряжения катодных и анодных участков и отношение коэффициента заполнения катодного участка к коэффициенту заполнения анодного участка. Катодное напряжение варьировалось от 500 до 700 В, анодное – от 200 до 400 В, а отношение коэффициентов заполнения от 0,25 до 0,35. Обнаружено, что средние размеры нанокристаллов изменялись от 32,6 до 95,1 нм, причем минимальные кристаллы получены при катодном напряжении 700 В, анодном – 200 В и отношении коэффициентов заполнения 0,25 (рис. 42). Распределение нанокристаллов по размерам близко к нормальному распределению Гаусса. Также установлено, что для нанокристаллов меньших размеров характерно и меньшее отношение их длины к диаметру, равное 1,3. Предполагается, что наилучшее сопротивление износу и коррозии оказывают образцы с наименьшим отношением длины нанокристаллов к их поперечным размерам.

#### ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Полученные результаты значительно расширили представления о возможностях диффузионного насыщения металлов и сплавов в электролизной плазме. Определены режимы обработки и

составы электролитов, позволяющие существенно повысить твердость, износостойкость и коррозионную стойкость некоторых сталей и титановых сплавов. Тем не менее вопросы взаимосвязи структурных особенностей модифицированной поверхности с изменением ее свойств в ряде аспектов не изучены. Боридный потенциал известных составов надежно не определен, более того, указанные концентрации буры или борной кислоты в рабочих электролитах характеризуют средние величины по объему рабочей камеры, где температура раствора существенно отличается. По этой причине достоверно выявленный фазовый состав боридного слоя не обоснован исследованиями процесса диффузии бора через многофазную среду. Задача усложняется в условиях многокомпонентного насыщения сталей и сплавов бором и другими элементами. То же самое относится к взаимосвязи структуры поверхностного слоя с характеристиками его трения. Во многих случаях отсутствует корреляция между поверхностной твердостью, шероховатостью и коэффициентом трения. Наиболее сложной задачей является роль оксидного слоя, образующегося при анодном борировании, который может удерживать смазку и обладать хорошей прирабатываемостью, но вместе с этим

способствовать повышению шероховатости поверхности и увеличению коэффициента трения.

Необходимо отметить и общую для многих современных методов скоростной модификации металлов и сплавов проблему – серьезный контраст между научными результатами и их практическим использованием. Ранее выпускавшиеся установки типа УХТО обеспечивали скоростную цементацию малоуглеродистых или нитрозакалку среднеуглеродистых сталей на примере изделий невысокой точности, главным образом, для упрочнения технологической оснастки на ремонтных участках легкой промышленности. Дальнейшее развитие метода должно быть связано с переходом от лабораторных образцов к реальным изделиям.

Неоднократно отмечалось, что большинство исследований выполнено на образцах простой формы, плоских или цилиндрических, ради удобства анализа, измерений или испытаний. Между тем известно, что электролитно-плазменная обработка образцов или деталей всегда связана с неравномерным распределением температуры по насыщаемой поверхности, что влечет за собой неоднородное распределение многих свойств. Из этого следует необходимость разработки контролируемых гидродинамических условий в электролизере даже для деталей не слишком сложной формы.

Отметим, что исследование теплообмена в условиях электролитно-плазменной обработки представляет собой научный интерес для физики кипения проводящих жидкостей в условиях прохождения через них электрического тока. Практически полезной задачей является поиск условий обтекания детали для управления распределением температуры по ее поверхности. В одних случаях необходимо выравнивание температуры, а следовательно, и достигаемых борированием свойств, в других имеется возможность обеспечить повышенные свойства на более нагруженных участках детали.

Кроме того, установлено, что теплообмен в системе зависит от состава рабочих электролитов, но в механизме этого влияния нет полной ясности. Имеются лишь гипотезы о роли вязкости или других молекулярных свойств электролита в формировании структуры теплового пограничного слоя, определяющего величину потока тепла в электролит. Выявление механизма этого влияния приведет к разработке новых электролитов с целью снижения энергоемкости процессов обработки. Эта же задача успешно решается применением импульсных токов или термоциклированием при поверхностной электролитно-плазменной закалке [58],

что представляется перспективным и для диффузионного насыщения. Теоретический интерес представляет и разработка моделей нагрева и методики расчета температуры сферических или плоских деталей, применяемых в медицинской или иной технике.

Переход от образцов простой формы к реальным деталям влечет за собой повышенные требования стабильности характеристик при обработке партии изделий, что наиболее важно для титановых сплавов, твердость которых существенно зависит от температуры процесса насыщения и возможной закалки. Здесь необходимы не только меры строгого регламента при обработке, но и средства контроля обработанных деталей, желательно неразрушающими методами, что означает изыскание структурно-чувствительных параметров борированных материалов.

Наконец, повышение качества обработки может быть связано с дополнительным полированием изделий для снижения их шероховатости или удаления рыхлой части оксидного слоя. Заслуживает внимания опыт электролитно-плазменной закалки отдельных участков детали с повышением износостойкости всей поверхности [59], который может быть распространен на борирование и другие виды насыщения. То же самое относится к струйной обработке внутренних поверхностей деталей, например шатунов, рычагов или соединительных планок транспортеров.

## ВЫВОДЫ

Электролитно-плазменное борирование сталей и титановых сплавов в водных электролитах представляет собой относительно новое направление метода. Свыше 80% рассмотренных в обзоре исследований опубликованы в XXI веке и более 50% выполнены в течение последних десяти лет. Полученные результаты охватывают основные аспекты металловедения, то есть структуру и фазовый состав модифицированных слоев, режимы обработки и составы электролитов, микротвердость и шероховатость поверхности, трибологические и коррозионные свойства обработанных материалов. Некоторое внимание уделялось электрохимической специфике борирования в растворах электролитов, в частности анодному растворению и окислению сталей, а также специфике выделения насыщающего компонента из кипящего электролита и переноса активного бора на обрабатываемую поверхность. Теплофизические особенности ЭПБ не изучались.

Положительной стороной рассматриваемого процесса является формирование борированного

слоя, преимущественно содержащего борид  $Fe_2B$  без хрупкого моноборида  $FeB$  или с его пониженным содержанием. Достаточно высокая твердость получаемых слоев обеспечивает существенное повышение износостойкости сталей и титановых сплавов в изученных условиях трения, а также возрастание коррозионной стойкости сталей в водопроводной воде или растворе хлорида натрия и технического титана в растворе Рингера. Кроме того, показана возможность повышения жаростойкости малоуглеродистой стали до  $600^\circ C$  путем ЭПБ. Разумеется, сохраняются и другие достоинства электролитно-плазменного диффузионного насыщения – высокая скорость обработки, снижающая продолжительность насыщения до нескольких минут, совмещение насыщения с закалкой без повторного нагрева, удобство локальной модификации поверхности частичным погружением в электролит или струйным нагревом, отсутствие токсичных веществ и дорогостоящего оборудования.

В целом, полученные результаты убедительно демонстрируют значительный потенциал электролитно-плазменного борирования сталей и титановых сплавов не только для научных исследований, но и для промышленного использования. По этой причине дальнейшее развитие метода в перспективных направлениях представляется целесообразным.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. *Химико-термическая обработка металлов*. М.: Металлургия, 1985. 424 с.
- Kunst H., Haase B., Malloy J.C., Wittel K. et al. *Metals, Surface Treatment. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, p. 782–783. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a16\\_403.pub2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a16_403.pub2)
- Monisha K. Selvamuthumari P., Narendran D., Parray R.A., Senthilselvan J. *Mech Mater Sci Eng*. 2017, **9**(2), 240–243.
- Dybkov V.I. *Curr Phys Chem*. 2016, **6**(2), 137–144.
- Kostyk K.O. *Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi*. 2015, **47**(3), 17–23. <http://pratsi.opu.ua/app/webroot/articles/1452621917.pdf>
- Campos I., Palomar M., Amador A., Ganem R. et al. *Surf Coat Technol*. 2006, **201**, 2438–2442.
- Чернов Я.Б., Шуруп Н.И., Каримов К.Р., Филатов Е.С. Патент РФ 2 478 737. *Способ электролитного борирования стальных изделий в расплаве, содержащем оксид бора*. Оpubл. 10.04.2013.
- Kilic A., Kartal G., Urgen M., Timur S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 80–86.
- Çelikkan H., Öztürk M.K., Aydin H., Aksu M.L. *Thin Solid Films*. 2007, **515**, 5348–5352.
- Термическая обработка в машиностроении. Справочник*. Под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. М.: Машиностроение, 1980. 783 с.
- Bartsch K., Leonhardt A. *Surf Coat Technol*. 1999, **116–119**, 386–390.
- Баландин Ю.А. *Известия Челябинского научного центра*, 2002, **17**(4), 108–111.
- Mikołajczak D., Kulka M., Makuch N., Dziarski P. *Arch Mech Tech Mater*. 2016, **36**, 35–39.
- Kulka M., Pertek A. *Mater Charact*. 2007, **58**, 461–470.
- Novakova A.A., Sizov I.G., Golubok D.S., Kiseleva T.Y. et al. *J Alloy Compd*. 2004, **383**, 108–112.
- Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М. *Вестник Бурятского государственного университета*. 2011, **3**, 195–199.
- Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S. et al. *Appl Surf Sci*. 2013, **284**, 472–481.
- Singh A., Knystautas E.J. *Appl Phys A*. 1986, **40**, 91–93.
- Wei X., Chen Z.G., Zhong J., Wang L. et al. *J Alloy Compd*. 2017, **717**, 31–40.
- Kulka M., Makuch N., Pertek A., Piasecki A. *Mater Charact*. 2012, **72**, 59–67.
- Gómez-Vargas O.A., Solis-Romero J., Figueroa-López U., Ortiz-Domínguez M. et al. *Mater Lett*. 2016, **176**, 261–264.
- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. et al. *Surf Coat Technol*. 1999, **122**, 73–93.
- Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. *Surf Coat Technol*. 2016, **307**, 1194–1218.
- 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.
- Taheri P., Dehghanian Ch., Aliofkhaezai M., Rouhaghdam A.S. *Plasma Process Polym*. 2007, **4**, S711–S716.
- Bejar M.A., Henriquez R. *Mater Design*. 2009, **30**, 1726–1728.
- Sengupta S.K., Singh O.P. *J Electroanal Chem*. 1991, **301**, 189–197.
- Tavakoli H., Khoie S.M., Rasooli F., Marashi S.P.H. et al. *Surf Coat Technol*. 2015, **276**, 529–533.
- D'yakov I.G., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2004, (4), 7–12.
- Aliofkhaezai M., Rouhaghdam A.S., Gupta P. *Critical Reviews in Solid State and Materials*

- Sciences.* 2011, **36**, 174–190. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408436.2011.593269>.
31. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. Том II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
  32. Skakov V., Rakhadilov M., Scheffner, Karipbaeva G. et al. *Appl Mech Mater.* 2013, **379**, 161–166.
  33. Belkin P.N., Kusmanov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(6), 531–546.
  34. Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Наумов А.Р., Дьяков И.Г. и др. *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2017, **53**(3), 321–328.
  35. Alavi S.H., Dehghanian C., Taheri P. *Surf Eng.* 2011, **27**, 509–514.
  36. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S., Denshmaslak A., Jafarian H.R. et al. *J Coat Technol Res.* 2008, **5**(4), 497–503.
  37. Кузенков С.Е., Саушкин Б.П. *ЭОМ*. 1996, (4–6), 24–28.
  38. Гладий Ю.П., Дьяков И.Г., Наумов А.Р. *Сборник трудов 4-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия»*. М.: «МАТИ»–РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2005. С. 111–114.
  39. Алюшенко П.П., Белихов А.Б., Дьяков И.Г. *Материалы II Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверх-ностей»*. Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова; М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2007. С. 211–215.
  40. Патент США 3840450. *Способ диффузионного поверхностного насыщения проводящих тел*. Иноуэ К. Оpubл. 08.10.74.
  41. Патент Япония 44–1049. *Раствор для электролитической термообработки*. Иноуэ К., Канэко Х. Оpubл. 18.01.1979.
  42. А.С. СССР 870486. *Способ химико-термической обработки изделий из металлов и сплавов*. Товарков А.К., Дурадзи В.Н. Оpubл. 07.10.1981.
  43. Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Sevostyanova V.S., Savushkina S.V. et al. *Surf Coat Technol.* 2016, **291**, 334–341.
  44. Терентьев С.Д. *ЭОМ*. 1982, (2), 83–84.
  45. Wang B., Xue W.B., Wu J., Jin X.Y. et al. *J Alloy Compd.* 2013, **578**, 162–169.
  46. Wang B., Jin X.Y., Xue W.B., Wu Z.L. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **232**, 142–149.
  47. Taheri P., Dehghanian Ch., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S. *Plasma Process Polym.* 2007, **4**, S721–S727.
  48. Guo J., Wang H., Zhu J.S., Zheng K. et al. *Electrochem Commun.* 2007, **9**, 1824–1827.
  49. Крит Б.Л., Белкин В.С., Силкин С.А., Губин Г.Т. *Приборы*. 2017, (12), 42–45.
  50. Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Naumov A.R., Dyakov I.G. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(5), 462–467.
  51. Ivanov S.V., Salmanov N.S., Salmanov M.N. *Met Sci Heat Treat.* 2002, **44**(9–10), 405–406.
  52. Кусманов С.А., Наумов А.Р., Тамбовский И.В., Белкин П.Н. *Письма о материалах*. 2015, **5**(1), 35–38.
  53. Wang B., Xue W., Wu Z., Jin X. et al. *Mater Chem Phys.* 2015, **168**, 10–17.
  54. Lin N., Xie R., Zhou P., Ma Y. et al. *Surf Rev Lett.* 2016, **23**(4), 1630002.
  55. Wang B., Wu J., Zhang Y.F., Wu Z.L. et al. *Surf Coat Technol.* 2015, **269**, 302–307.
  56. Aliev M.Kh., Sabour A. *Bull Mater Sci.* 2007, **30**(6), 601–605.
  57. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S., Heydarzadeh A., Elmkhah H. *Mater Chem Phys.* 2009, **113**, 607–612.
  58. Luk S.F., Leung T.P., Miu W.S., Pashby Ian. *J Mater Process Technol.* 1999, **91**, 245–249.
  59. Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D. *Surf Coat Technol.* 2001, **142–144**, 293–299.

Поступила 01.09.18

### Summary

Results of diffusion saturation of steels and titanium alloys with boron and other elements under cathodic and anodic electrolysis plasma are considered. Processing regimes and electrolytes compositions, structural features of modified layers, their microhardness, surface roughness, as well as data of tribological and corrosion tests in various environments are presented. The treatment conditions are found to significantly increase the wear resistance and corrosion protection of structural steels and titanium alloys. A conclusion is made on the prospects of electrolytic-plasma treatment; plasma electrolytic boriding has proven its potential; the advantages and limitations of the method are noted, including promising areas for further research.

*Keywords:* boriding, plasma electrolysis, phase composition, structure, microhardness, roughness, wear, corrosion resistance.