

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЕЙ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА

Попова Н.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (natalya-popova-44@mail.ru)

Никоненко Е.Л.¹, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики (vilatoms@mail.ru)

Никоненко А.В.², аспирант кафедры физики (aliska-nik@mail.ru)

Громов В.Е.³, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин
им. проф. В.М. Финкеля (gromov@physics.sibsiu.ru)

Перегудов О.А.⁴, к.т.н., помощник ректора по молодежной политике (Olegomgtu@mail.ru)

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет
(634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2)

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
(634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 40)

³ Сибирский государственный индустриальный университет
(654041, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

⁴ Омский государственный технический университет
(644050, Россия, Омск, пр. Мира, 11)

Аннотация. Методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах исследовано изменение фазового состава и тонкой структуры в сталях феррито-перлитного класса 18ХНЗМА, 30ХГСА и 34ХН1М при электролитно-плазменной нитроцементации, которую осуществляли путем поверхностного насыщения азотом и углеродом в водном растворе при температуре 800 – 860 °С в течение 5 мин. Исследование всех сталей проведено до и после нитроцементации. В исходном состоянии сталь представляет собой смесь зерен перлита и феррита. Нитроцементация привела к созданию модифицированных слоев: чем выше содержание перлита перед началом нитроцементации, тем больше толщина модифицированного слоя. Нитроцементация привела к изменениям в фазовом составе и структуре стали. В поверхностной зоне модифицированного слоя наряду с матрицей присутствуют частицы других фаз: карбиды, нитриды и карбонитриды. По мере удаления от поверхности образца их набор и объемная доля уменьшаются, в конце модифицированного слоя во всех сталях присутствует только одна карбидная фаза – цементит. Установлено, что матрица всех сталей после нитроцементации – это отпущенный пакетный и пластинчатый мартенсит. В поверхностной зоне нитроцементированного слоя объемные доли пакетного и пластинчатого мартенсита зависят от исходного состояния стали: чем больше в стали содержание перлита, тем меньше образуется пакетного мартенсита и больше пластинчатого. В центральной зоне такая зависимость отсутствует, а в конце нитроцементированного слоя объемные доли мартенситных пакетов и пластин соизмеримы.

Ключевые слова: нитроцементация, модифицированный слой, сталь, феррит, перлит, пакетный и пластинчатый мартенсит, фазовый состав, карбиды, нитриды, карбонитриды.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-10-782-789

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых отраслей промышленности требует новых высокопрочных и стойких материалов. При этом предпочтение отдается поверхностной обработке, так как в большинстве случаев именно характеристики поверхности определяют свойства изделия в целом. Это привело к интенсивному развитию научных исследований по созданию новых методов воздействия на поверхность с целью придания ей характеристик, требуемых условиями эксплуатации материала. В основе современных методов модификации материалов лежит интенсификация применяемого воздействия, в частности, с использованием электрических разрядов [1 – 8]. Одним из таких методов является электролитно-плаз-

менная обработка (ЭПО) [9 – 11]. Сущность метода ЭПО заключается в нагреве обрабатываемой детали (катода) в водных растворах (электролитах) [12, 13]. Упрочнение осуществляется путем периодического нагрева и охлаждения поверхности упрочняемого образца за счет электрического потенциала в слое плазмы, создаваемого между жидким электродом (электролитом) и поверхностью катода (образцом). В зависимости от состава электролита ЭПО может представлять цементацию (насыщение поверхности обрабатываемых деталей углеродом с последующим изменением фазового состава и структуры материала) [14 – 16], азотирование (насыщение поверхностных слоев изделий в плазме, содержащей азот при пониженном давлении, которая возбуждена электрическим разря-

дом) [17 – 19] и нитроцементацию (поверхностное насыщение стали одновременно углеродом и азотом) [20 – 22]. Изменяя состав электролита, можно проводить цементацию, азотирование и нитроцементацию с большими (10 – 100 мкм/мин) скоростями, значительно превышающими характерные скорости соответствующих классических (термических, газофазных и электролитических) процессов [23]. Экспериментально установлено [24 – 26], что в процессе обработки методом ЭПО происходят изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях вследствие физического воздействия ионов высокотемпературной плазмы и электрического разряда. Также установлено, что толщина сформированного упрочненного слоя существенно зависит от способа ЭПО (цементация, азотирование или нитроцементация) [24 – 26]. Именно поэтому изучение особенностей изменения структуры и фазового состава по толщине упрочненного слоя после ЭПО представляет большой научный и практический интерес в плане выяснения общих закономерностей структурно-фазовых превращений в сталях и разработки новых прогрессивных способов обработки материалов для улучшения их механических свойств. Важным является изучение влияния химического состава стали, во-первых, на толщину сформированного упрочненного слоя и, во-вторых, на структуру и фазовый состав внутри этого слоя.

Целью настоящей работы является исследование влияния нитроцементации в электролитной плазме на изменение структуры и фазового состава сталей феррито-перлитного класса в сформированном поверхностном упрочненном слое, а также влияние химического состава стали на толщину этого слоя. Основное внимание уделено качественным и количественным изменениям фазового состава и тонкой структуры слоя, образующегося в результате нитроцементации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом исследования служили стали феррито-перлитного класса 18ХНЗМА (ГОСТ 4543 – 71), 30ХГСА (ГОСТ 103 – 76) и 34ХН1М (ГОСТ 8479 – 70). Поверхностное насыщение азотом и углеродом (нитроцементацию) проводили в водном растворе (20 % карбамида $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ + 15 % кальцинированной соды Na_2CO_3 + 10 % глицерина + 55 % дистиллированной воды H_2O) при температуре 800 – 860 °С в течение 5 мин [12, 13]. Структуру и фазовый состав стали изучали методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с использованием электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне электронного микроскопа составляло 25 000 крат.

Исследование всех сталей проводили в двух состояниях: 1 – до нитроцементации (исходное состояние); 2 – после нитроцементации вдоль модифицированного

слоя (в поверхностной и центральной зонах, а также в конце модифицированного слоя).

Фазовый анализ проводили по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в соответствующих рефлексах. По снимкам, полученным в электронном микроскопе, измеряли объемные доли морфологических составляющих матрицы стали (P_v); размеры, плотность распределения и объемные доли карбидных, нитридных и карбонитридных частиц. Определение линейных размеров проводили методом секущей по стандартным методикам. Все полученные данные обрабатывали статистически.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ИСХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЕЙ

Все исследованные в работе стали являются сталями феррито-перлитного класса. Это означает, что матрица этих сталей представляет α -фазу разной степени легированности, обладает объемноцентрированной кубической кристаллической (ОЦК) решеткой; α -фаза – это твердый раствор на основе железа атомов внедрения (прежде всего, углерода, азота, а также др.) и замещения (хрома, марганца, никеля, молибдена, кремния и др.) одновременно. Независимо от марки стали, предварительной термической обработки и места исследования на образце α -фаза всегда составляет основную часть материала, морфологически в общем случае присутствует в виде пластинчатого перлита и феррита. Примеры электронно-микроскопических изображений морфологических составляющих α -фазы в исходном состоянии в исследованных сталях представлены на рис. 1.

Установлено, что проведенная предварительная термическая обработка привела к тому, что во всех сталях зерна перлита присутствуют в виде пластинчатого совершенного нефрагментированного (рис. 1, а), разрушенного (рис. 1, б) и фрагментированного (рис. 1, в), зерна феррита – в виде нефрагментированного (рис. 1, а) и фрагментированного (рис. 1, г). Объемная доля зерен перлита и феррита в сталях различная, а именно, больше всего перлита (80 % объема материала) в стали 18ХНЗМА, меньше всего (35 % объема материала) – в стали 34ХН1М. В стали 30ХГСА объемная доля перлита в объеме материала составляет 65 %. Соответственно, объемная доля феррита в стали 18ХНЗМА – наименьшая (20 %), в стали 34ХН1М – наибольшая (65 %). В стали 30ХГСА объемная доля феррита составляет 35 %.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛИ

НА ТОЛЩИНУ НИТРОЦЕМЕНТОВАННОГО СЛОЯ

Проведенные исследования показали, что электролитно-плазменная нитроцементация сталей привела к созданию модифицированных слоев, толщина которых зависит от исходного состояния стали. Выше от-

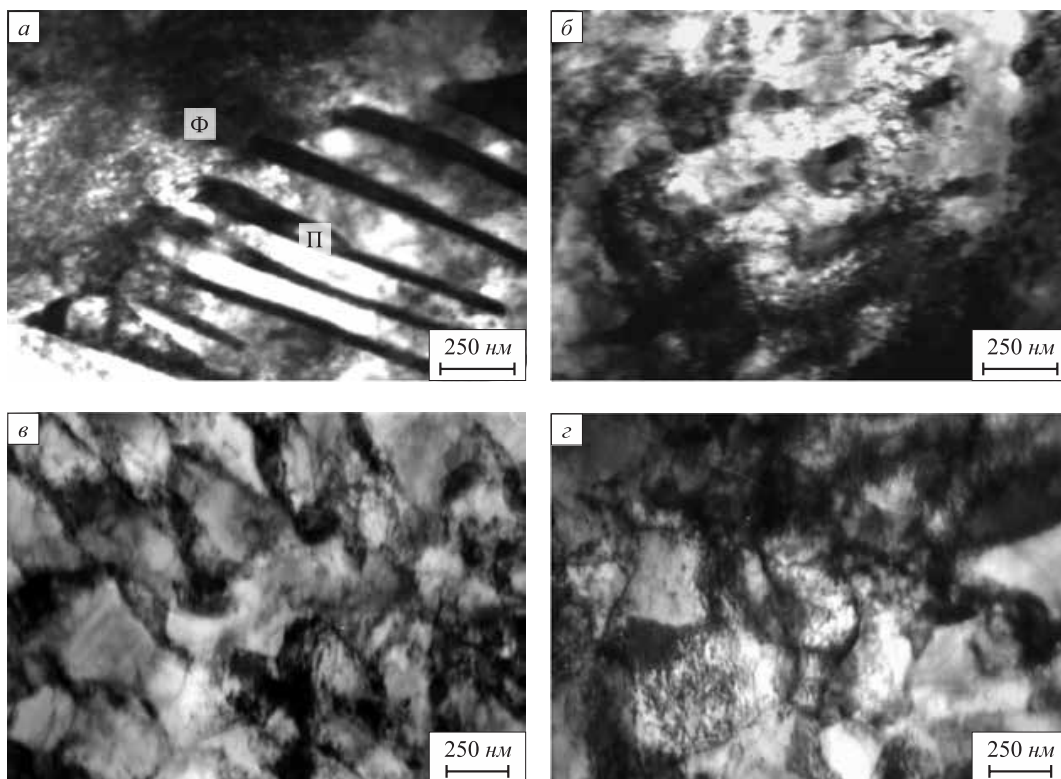


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры исследуемых сталей в исходном состоянии:
 а – феррито-перлитная смесь (П – зерно нефрагментированного перлита и Ф – зерно нефрагментированного феррита);
 б – зерно разрушенного перлита; в – зерно фрагментированного перлита; г – зерно фрагментированного феррита

Fig. 1. Electron microscopic images of fine texture of investigated steels in initial state:
 а – ferritic-pearlitic mixture (П – non-fragmented pearlitic grain and Ф – non-fragmented ferritic grain);
 б – fractured pearlitic grain; в – fragmented pearlitic grain; г – fragmented ferritic grain

мечалось, что в исходном состоянии (до нитроцементации) все исследованные в работе стали имели разное соотношение содержаний перлит/феррит. Оказалось, что между содержанием перлита в матрице стали до нитроцементации и толщиной модифицированного слоя после обработки существует определенная зависимость (рис. 2): а именно, чем больше в исходном состоянии стали (перед началом нитроцементации) было перлита, тем толщина модифицированного слоя больше.

Выше отмечалось, что во всех исследованных сталях в результате проведенной предварительной термической обработки в зернах перлита цементит (карбид железа) присутствует не только в виде совершенных пластин, но присутствует также разрушенный и фрагментированный перлит, где пластины цементита разрушены либо частично, либо практически полностью. Освобожденный термической обработкой углерод из разрушенного цементита уходит в основном на дефекты кристаллического строения (на дислокации, границы фрагментов), а также на границы зерен и в твердый раствор [27]. И чем меньше в стали остается совершенного перлита, тем больше углерода освобождается из частиц цементита, разрушенных термической обработкой. Так, было установлено, что в стали 18ХНЗМА из

80 % присутствующего перлита совершенный пластинчатый перлит составляет лишь 5 %, то есть примерно 6 % от общей доли перлитной составляющей. В стали 34ХН1М доля совершенного пластинчатого перлита составляет 10 %, а относительно общей доли перлитной составляющей – примерно 30 %, поэтому и углерода в результате термической обработки этой стали освобождается гораздо меньше. При дополнительном высокотемпературном насыщении углеродом и азотом в стали 18ХНЗМА по сравнению со сталью 34ХН1М

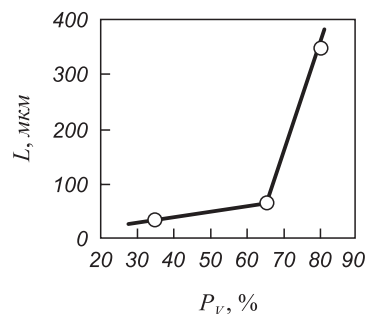


Рис. 2. Влияние объемной доли перлита (P_v) на толщину образованного модифицированного слоя (L)

Fig. 2. Influence of volume fractions of pearlite (P_v) on thickness of the formed modified layer (L)

накапливается существенно больше углерода, атомы которого в результате диффузии проникают на довольно значительные расстояния, образуя нитроцементованный слой большей величины. Отсюда следует, что при формировании модифицированного слоя играет роль не только объемная доля перлитной составляющей в стали, но и, по-видимому, в большей степени ее совершенство.

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ

Проведенные исследования показали, что нитроцементация сталей привела к созданию модифицированных слоев вблизи поверхности образцов. Структура модифицированных слоев по мере удаления от поверхности в глубь образца изменяется.

Установлено, что в образцах всех исследованных сталей материал поверхностной зоны модифицированного слоя – многофазный. Форма частиц присутствующих фаз, их размер и взаимное расположение различны. Все фазы присутствуют в виде отдельно расположенных частиц или в виде групп. Этими фазами являются карбиды Me_3C , нитриды $Cr_{12}Fe_{32}Mo_7Ni_7$ и карбонитриды $Me_{23}(C, N)_6$, $Me_2C_{0,6}N_{0,39}$, $Me_{6,2}C_{3,5}N_{0,3}$, $Me(C, N)_2$, $Me_4(C, N)$ и $Me_7(C, N)_3$.

Частицы всех фаз окружены α -матрицей, составляющей основную часть материала. Морфологически α -матрица представлена пакетно-пластинчатым мартенситом (типичные электронно-микроскопические изображения представлены на рис. 3).

Объемные доли пакетного и пластинчатого мартенсита в разных сталях оказались различными. Установлено, что между содержанием перлита (и, соответственно, феррита) в исходной стали и объемными долями пакетного и пластинчатого мартенсита, образованными в поверхностной зоне в результате нитроцементации, существует определенная зависимость (рис. 4):

чем больше в исходном состоянии стали перлита, тем меньше при нитроцементации образуется пакетного мартенсита (рис. 4, кривая 1) и больше пластинчатого мартенсита (рис. 4, кривая 2). В поверхностной зоне модифицированного слоя стали 18ХНЗМА присутствует только пластинчатый мартенсит, а в стали 34ХН1М – пакетный и пластинчатый мартенсит в равных количествах. Это объясняется тем, что в результате предварительной термической обработки, приведшей к разрушению пластинчатого цементита, и затем высокотемпературной ЭПО в стали 18ХНЗМА углерода накапливается наибольшее количество, а в стали 34ХН1М – наименьшее. Известно [28], что при содержании в стали углерода больше 0,7 % (по массе) присутствует только пластинчатый мартенсит, при меньшем содержании углерода – пакетно-пластинчатый мартенсит. Это означает, что, чем больше в стали углерода, тем больше образуется пластинчатого мартенсита; это хорошо согласуется с полученными в работе результатами. Отсюда следует, что, как и при формировании модифицированного слоя, на фазовое превращение перлит \rightarrow пакетный мартенсит в поверхностной зоне этого слоя наибольшую роль играет не объемная доля перлитной составляющей в стали перед нитроцементацией, а ее совершенство; то есть чем больше в стали перед нитроцементацией разрушенного и фрагментированного перлита (что соответствует меньшему содержанию совершенного перлита), тем меньше образуется пакетного и больше пластинчатого мартенсита.

Проведенные исследования показали, что по границам мартенситных кристаллов (пластин и реек) располагаются длинные тонкие прослойки остаточного аустенита – γ -фазы (ГЦК твердый раствор), внутри мартенситных пластин находятся частицы цементита (карбид железа Me_3C) пластинчатой формы. Отметим, что внутри мартенситных реек частицы Me_3C не обнаружены.

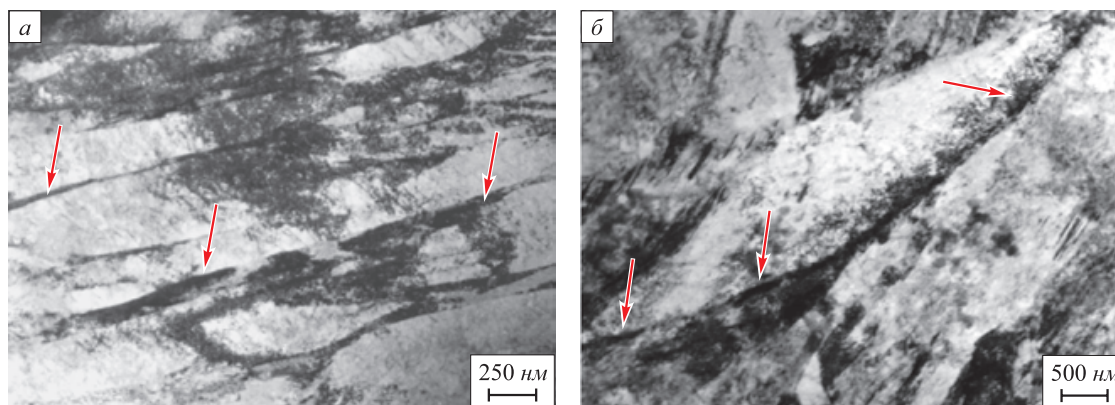


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения морфологических составляющих после нитроцементации: отпускаемый пакетный (а) и пластинчатый (б) мартенсит (стрелками отмечены прослойки γ -фазы)

Fig. 3. Electron microscopic images of morphologic components after carbonitriding: tempered lath martensite (a) and lamellar martensite (b) (the arrows show γ -phase bands)

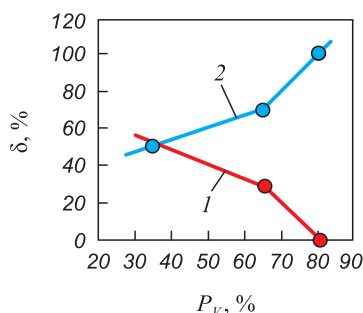


Рис. 4. Влияние объемной доли перлита (P_v) на образование пакетного (1) и пластинчатого (2) мартенсита (δ) в поверхностной зоне модифицированных слоев после электролитно-плазменной нитроцементации

Fig. 4. Influence of volume fractions of pearlite (P_v) on formation of lath martensite (1) and lamellar martensite (δ) (2) in surface zone of modified layers after electrolytic plasma carbonitriding

Исследование структуры и фазового состава сталей после электролитно-плазменной нитроцементации в центральной зоне модифицированного слоя показало, что нитроцементация привела к еще более значительным изменениям в структуре матрицы сталей. Структура матрицы во всех сталях представляет собой смесь α - и γ -фаз. Основной составляющей в матрице остается, по-прежнему, α -фаза: во всех сталях она представляет собой отпускаемый реечный и пластинчатый мартенсит, внутри всех мартенситных кристаллов (как пластин, так и реек) присутствуют частицы цементита пластинчатой формы. Соотношение морфологических составляющих (пакетного и пластинчатого мартенсита) во всех сталях изменилось: в стали 18ХНЗМА объемная доля реечного отпускаемого мартенсита составила 40 % объема матрицы, отпускаемого пластинчатого – 60 %; в стали 30ХГСА доля отпускаемого реечного мартенсита составила 55 % объема матрицы, отпускаемого пластинчатого – 45 %. В стали 34ХН1М присутствует отпускаемый реечный мартенсит, доля которого составляет 50 %, и отпускаемый пластинчатый мартенсит, доля которого также 50 %. Как видно, наблюдается некоторое различие в соотношении содержания рейки – пластины. Это связано с тем, что в каждой стали детальное исследование проводили в центральной зоне модифицированного слоя. Размеры модифицированного слоя во всех сталях различны (рис. 2).

Установлено, что по мере удаления от поверхности нитроцементованного образца вследствие уменьшения концентрации углерода и азота изменяется и соотношение содержания рейки – пластины и к концу нитроцементованного слоя во всех исследованных в работе сталях объемные доли пакетного и пластинчатого отпускаемого мартенсита оказываются одинаковыми.

Проведенные исследования показали, что в центральной зоне нитроцементованного слоя в пластинчатом и пакетном мартенсите присутствует γ -фаза. Установлено, что, во-первых, прослойки γ -фазы распо-

лагаются по границам пластин и реек; во-вторых, γ -фаза присутствует внутри мартенситных пластин и имеет вид скоплений из параллельно расположенных пластин (по типу двойников); в-третьих, выделения γ -фазы присутствуют внутри мартенситных пластин в виде «островков» (отдельных зерен). Независимо от вида и формы выделений γ -фазы в пластинчатом мартенсите внутри этих выделений присутствуют наноразмерные частицы карбонитрида $Me_{23}(C, N)_6$ округлой формы.

По мере удаления от поверхности нитроцементованных образцов число и объемная доля карбидных, нитридных и карбонитридных фаз сокращается. В центральной зоне модифицированного слоя присутствуют частицы только фаз Me_3C и $Me_{23}(C, N)_6$, в конце модифицированного слоя – только частицы фазы Me_3C .

Выводы

Проведенные методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии исследования показали, что электролитно-плазменная нитроцементация сталей феррито-перлитного класса 18ХНЗМА, 30ХГСА и 34ХН1М привела к существенным качественным и количественным изменениям в их структуре, а именно, во-первых, к формированию многофазной структуры материала, а во-вторых, к структурно-фазовым изменениям матрицы сталей (перлит + феррит) → (отпущенный мартенсит + остаточный аустенит). Установлено, что толщина нитроцементованного слоя зависит от объемной доли перлитной составляющей стали: чем больше в исходном состоянии стали объемная доля перлита, тем больше толщина нитроцементованного слоя.

В поверхностной зоне нитроцементованного слоя объемные доли пакетного и пластинчатого мартенсита зависят от исходного состояния стали: чем меньше в исходном состоянии стали было совершенного перлита, тем меньше образуется реечного мартенсита и больше пластинчатого. В центральной зоне такая зависимость отсутствует, а в конце нитроцементованного слоя объемные доли мартенситных пакетов и пластин соизмеримы.

Установлено, что в модифицированном слое прослойки γ -фазы располагаются по границам пластин и реек; γ -фаза присутствует внутри мартенситных пластин и имеет вид скоплений из параллельно расположенных пластин (по типу двойников); выделения γ -фазы присутствуют внутри мартенситных пластин в виде «островков» (отдельных зерен). Независимо от вида и формы выделений γ -фазы в пластинчатом мартенсите внутри этих выделений присутствуют наноразмерные частицы карбонитрида $Me_{23}(C, N)_6$. Объемная доля выделений γ -фазы и места их концентрации зависят от химического состава стали и по мере удаления от поверхности образца во всех сталях изменяются.

Нитроцементация привела к образованию целого набора карбидных, нитридных и карбонитридных фаз,

форма, размеры, плотность распределения и объемная доля которых в каждой зоне модифицированного слоя различны и зависят от химического состава стали. По мере удаления от поверхности нитроцементованного образца набор и объемная доля фаз уменьшаются, и в конце модифицированного слоя в стали присутствует только одна карбидная фаза – цементит.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Boonruang Ch., Kumpangkeaw W., Sopunna K., Chomsaeng N., Narksitpan S. Effect of Carburizing via Current Heating Technique on the Near Surface Microstructure of AISI 1020 Steel // *Chiang Mai J. Sci.* 2012. Vol. 39. No. 2. P. 254 – 262.
- Бондарев А.А., Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д., Колисниченко О.В., Дуда И.М. Влияние обработки импульсной плазмой и электронным пучком поверхности износостойких покрытий на основе Ni на их функциональные свойства // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 4. С. 16 – 20.
- Дударева Н.Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2013. Т. 17. № 3. С. 217 – 222.
- Гринь Р.Р., Галлямова Р.Ф., Дударева Н.Ю., Сиренко А.А., Мусин Ф.Ф. Особенности строения модифицированного слоя, полученного микродуговым оксидированием на сплаве АК12Д // *Письма о материалах*. 2014. Т. 4. № 3. С. 175 – 178.
- Григорянц А.Г., Третьяков Р.С., Фунтиков В.А. Повышение качества поверхностных слоев деталей, полученных лазерной аддитивной технологией // *Технология машиностроения*. 2015. № 10. С. 68 – 73.
- Kovaleva M., Tyurin Yu., Vasilik N., Kolisnichenko O., Prozorova M., Arseenko M., Yapryntsev M., Sirota V., Pavlenko I. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of WC-10Co-4Cr coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. No. 10. P. 15067 – 15074.
- Kiseleva S.K., Zaynullina L.I., Dudareva N.Y. Influence of the microstructure Al-12 % Si alloy on the properties of the oxide layer formed with MAO // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 870. P. 481 – 486.
- Мубояджан С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 39 – 54.
- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. No. 2-3. P. 73 – 93.
- Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – an overview // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. No. 21. P. 8746 – 8760.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A. Plasma electrolytic hardening of steels: Review // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. Vol. 52. No. 6. P. 531 – 546.
- Рахимьянов Х.М., Еремина А.С. Установка для химико-термической обработки в электролитной плазме // *Сборник научных трудов НГТУ*. 2006. № 3 (45). С. 141 – 144.
- Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. Электролитно-плазменная обработка материалов. – Минск: Беларуская навука, 2010. – 232 с.
- Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburising // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 258. P. 727 – 733.
- Alfereva T.I., Belkin P.N., Zhirov A.V. Rapid cementation of steel from a coating under anodic electrolytic heating conditions // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015. Vol. 9. No. 2. P. 313 – 316.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Komissarova M.R., Parfenyuk V.I. Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1303 – 1309.
- Skakov M., Rakhadilov B., Bатыrbekov E., Scheffner M. Change of Structure and Mechanical Properties of R6M5 Steel Surface Layer at Electrolytic-Plasma Nitriding // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 753 – 758.
- Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Silkin S.A., Belkin P.N. Modification of Low-Alloy Steel Surface by Plasma Electrolytic Nitriding // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016. Vol. 25. No. 7. P. 2576 – 2582.
- Белкин П.Н., Кусманов С.А. Электролитно-плазменное азотирование сталей // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017. № 7. С. 95 – 118.
- Kusmanov S.A., Kusmanova Yu.V., Naumov A.R., Belkin P.N. Features of Anode Plasma Electrolytic Nitrocarburising of Low Carbon Steel // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 272. P. 149 – 157.
- Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N. Surface Modification of Low-Carbon Steels by Plasma Electrolytic Nitrocarburising // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2016. Vol. 36. No. 5. P. 1271 – 1286.
- Kusmanov S.A., Grishina E.P., Belkin P.N., Kusmanova Y.V., Kudryakova N.O. Raising the corrosion resistance of low-carbon steels by electrolytic-plasma saturation with nitrogen and carbon // *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59. No 1-2. P. 117 – 123.
- Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 т. Т. 1. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
- Попова Н.А., Журерова Л.Г., Никоненко Е.Л., Скаков М.К. Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на фазовый состав стали 30ХГС // *Материаловедение*. 2016. № 8. С. 26 – 31.
- Попова Н.А., Ерыгина Л.А., Никоненко Е.Л., Скаков М.К., Конева Н.А., Козлов Э.В. Фазовые превращения в стали 34ХН1М под действием электролитно-плазменной нитроцементации // *Известия РАН. Серия физическая*. 2017. Т. 81. № 3. С. 383 – 385.
- Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Ерболатова Г.У., Калашников М.П., Скаков М.К. Фазовые превращения в сплаве 40ХНЮ под действием плазменной химико-термической обработки // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15. № 3. С. 339 – 347.
- Эволюция фазового состава, дефектной структуры, внутренних напряжений и перераспределение углерода при отпуске литой конструкционной стали / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, О.В. Кабанина, С.И. Климашин, В.Е. Громов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2007. – 177 с.
- Иванов Ю.Ф., Козлов Э.В. Объемная и поверхностная закалка конструкционной стали – морфологический анализ структуры // *Изв. вуз. Физика*. 2002. Т. 45. № 3. С. 5 – 23.

Поступила в редакцию 20 мая 2019 г.

После доработки 19 июня 2019 г.

Принята к публикации 22 августа 2019 г.

INFLUENCE OF ELECTROLYTIC PLASMA CARBONITRIDING ON STRUCTURAL PHASE STATE OF FERRITIC-PEARLITIC STEELS

N.A. Popova¹, E.L. Nikonenko¹, A.V. Nikonenko², V.E. Gromov³, O.A. Peregudov⁴

¹Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

²Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia

³Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

⁴Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Abstract. The change in phase composition and fine texture occurring in the ferritic-pearlitic 0.18C–1Cr–3Ni–1Mo–Fe, 0.3C–1Cr–1Mn–1Si–Fe and 0.34C–1Cr–1Ni–1Mo–Fe steels under electrolytic plasma carbonitriding was investigated by transmission electron microscopy (TEM) method conducted on thin foils. Carbonitriding was implemented by surface saturation with nitrogen and carbon in aqueous solution under the temperature of 800–860 °C during 5 minutes. All steels were investigated before and after carbonitriding. It was ascertained that in the original state steel is given as a mixture of grains of pearlite and ferrite. Carbonitriding has led to creation of modified layers: the bigger was the amount of pearlite before the beginning of carbonitriding, the thicker was modified layer. Carbonitriding resulted in significant qualitative changes in phase state and structure of steel. It was revealed that in the surface area of modified layer along the matrix, there were also particles of other phases: carbides, nitrides and carbonitrides. In the course of removing from the surface of carbonitrided sample, their complete set and volume fractions decrease and at the end of modified layer only one carbide phase is present in all steels, i.e. cementite. It was found that matrix of all steels after carbonitriding is tempered packet (lath) and lamellar martensite. In the surface area of carbonitrided layer the volume fractions of lath and lamellar martensite depend on the original state of steel – the bigger was the amount of pearlite in steel the less lath martensite and the more lamellar martensite was formed. Such a dependency cannot be observed in the central area, and at the end of carbonitrided layer volume fractions of martensite packets and plates are commensurate.

Keywords: carbonitriding, modified layer, steel, ferrite, pearlite, lath and lamellar martensite, phase composition, carbides, nitrides, carbonitrides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-10-782-789

REFERENCES

- Boonruang Ch., Kumpangkeaw W., Sopunna K., Chomsaeng N., Narksitipan S. Effect of carburizing via current heating technique on the near surface microstructure of AISI 1020 Steel. *Chiang Mai J. Sci.* 2012, vol. 39, no. 2, pp. 254–262.
- Bondarev A.A., Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D., Kolisnichenko O.V., Duda I.M. Effect of pulsed plasma and electron beam processing of surface of wear-resistant coatings based on Ni on their functional properties. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2012, no. 4, pp. 16–20. (In Russ.).
- Dudareva N.Yu. Effect of microarc oxidation modes on properties of formed surface. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013, vol. 17, no. 3, pp. 217–222. (In Russ.).
- Grin' R.R., Gallyamova R.F., Dudareva N.Yu., Sirenko A.A., Musin F.F. Structural features of modified layer obtained by microarc oxidation on AK12D alloy. *Pis'ma o materialakh*. 2014, vol. 4, no. 3, pp. 175–178. (In Russ.).
- Grigor'yants A.G., Tret'yakov R.S., Funtikov V.A. Improving quality of surface layers of parts obtained by laser additive technology. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2015, no. 10, pp. 68–73. (In Russ.).
- Kovaleva M., Tyurin Yu., Vasilik N., Kolisnichenko O., Prozorova M., Arsenko M., Yapyntsev M., Sirota V., Pavlenko I. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of WC-10Co-4Cr coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator. *Ceramics International*. 2015, vol. 41, no. 10, pp. 15067–15074.
- Kiseleva S.K., Zaynullina L.I., Dudareva N.Y. Influence of the microstructure Al-12 % Si alloy on the properties of the oxide layer formed with MAO. *Materials Science Forum*. 2016, vol. 870, pp. 481–486.
- Muboyadzhyan S.A., Budinovskii S.A. Ion-plasma technology: promising processes, coatings, equipment. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2017, no. 5, pp. 39–54. (In Russ.).
- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999, vol. 122, no. 2-3, pp. 73–93.
- Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – an overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, no. 21, pp. 8746–8760.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A. Plasma electrolytic hardening of steels. Review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016, vol. 52, no. 6, pp. 531–546.
- Rakhimyanov Kh.M., Eremina A.S. Installation for chemical-thermal treatment in electrolyte plasma. *Sbornik nauchnykh trudov NGTU*. 2006, no. 3 (45), pp. 141–144. (In Russ.).
- Kulikov I.S., Vashchenko S.V., Kamenev A.Ya. *Elektrolitno-plazmennaya obrabotka materialov* [Electrolytic-plasma processing of materials]. Minsk: Belaruskaya navuka, 2010. 232 p. (In Russ.).
- Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing. *Surface and Coatings Technology*. 2014, vol. 258, pp. 727–733.
- Alfereva T.I., Belkin P.N., Zhironov A.V. Rapid cementation of steel from a coating under anodic electrolytic heating conditions. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015, vol. 9, no. 2, pp. 313–316.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Komissarova M.R., Parfenyuk V.I. Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium. *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 307, pp. 1303–1309.
- Skakov M., Rakhadilov B., Batyrbekov E., Scheffner M. Change of structure and mechanical properties of R6M5 steel surface layer at electrolytic-plasma nitriding. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1040, pp. 753–758.
- Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Silkin S.A., Belkin P.N. Modification of low-alloy steel surface by plasma electrolytic nitriding. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016, vol. 25, no. 7, pp. 2576–2582.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A. Plasma electrolytic nitriding of steels. *Journal of Surface Investigation*. 2017, vol. 11, no. 4, pp. 767–789.
- Kusmanov S.A., Kusmanova Yu.V., Naumov A.R., Belkin P.N. Features of anode plasma electrolytic nitrocarburising of low carbon steel. *Surface and Coatings Technology*. 2015, vol. 272, pp. 149–157.
- Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N. Surface modification of low-carbon steels by plasma electrolytic nitrocarburising. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2016, vol. 36, no. 5, pp. 1271–1286.
- Kusmanov S.A., Grishina E.P., Belkin P.N., Kusmanova Y.V., Kudryakova N.O. Raising the corrosion resistance of low-carbon steels

- by electrolytic-plasma saturation with nitrogen and carbon. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017, vol. 59, no 1-2, pp. 117–123.
23. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov. V 2 t. T. 1* [Plasma-electrolytic surface modification of metals and alloys. In 2 vol. Vol. 1]. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 464 p. (In Russ.).
 24. Popova N.A., Zhurero L.G., Nikonenko E.L., Skakov M.K. Effect of electrolyte-plasma carbonitriding on phase composition of 30KhGS steel. *Materialovedenie*. 2016, no. 8, pp. 26–31. (In Russ.).
 25. Popova N.A., Erygina L.A., Nikonenko E.L., Skakov M.K., Koneva N.A., Kozlov E.V. Phase transformations in 0.34C–1Cr–1Ni–1Mo–Fe steel under the action of electrolytic plasma nitrocarburizing. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2017, vol. 81, no. 3, pp. 354–356.
 26. Popova N.A., Nikonenko E.L., Erbolatova G.U., Kalashnikov M.P., Skakov M.K. Phase transformations in 40KhNYu alloy at plasma chemical-thermal treatment. *Fundamental'nye problemy sovremenogo materialovedeniya*. 2018, vol. 15, no. 3, pp. 339–347. (In Russ.).
 27. Kozlov E.V., Popova N.A., Kabanina O.V., Klimashin S.I., Gromov V.E. *Evolutsiya fazovogo sostava, defektnoi struktury, vnutrennikh napryazhenii i pereraspredelenie ugleroda pri otpuske litoi konstruktsionnoi stali* [Evolution of phase composition, defective structure, internal stresses and redistribution of carbon during tempering of cast structural steel]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 2007, 177 p. 177 c. (In Russ.).
 28. Ivanov Yu.F., Kozlov E.V. Bulk and surface quenching of structural steel: Morphological analysis of the structure. *Russian Physics Journal*. 2002, vol. 45, no. 3, pp. 209–231.

Information about the authors:

N.A. Popova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(natalya-popova-44@mail.ru)

E.L. Nikonenko, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Professor of the Chair of Physics (vilatoms@mail.ru)

A.V. Nikonenko, Postgraduate of the Chair of Physics
(aliska-nik@mail.ru)

V.E. Gromov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Chair of Science named after V.M. Finkel (gromov@physics.sibsiu.ru)

O.A. Peregudov, Cand. Sci. (Eng.), Assistant to the Rector for Youth Policy (Olegomgtu@mail.ru)

Received May 20, 2019

Revised June 19, 2019

Accepted August 22, 2019