

Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Ерболатова Г.У., Никоненко А.В. Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на фазовый состав сплава 40ХНЮ // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2019. – Т. 21, № 3. – С. 24–32. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.3.03

Popova N.A., Nikonenko E.L., Erbolatova G.U., Nikonenko A.V. The influence of plasma electrolytic carbonitriding on phase composition of cr-ni-al alloy. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 24–32. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.3.03

**ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 21, № 3, 2019**

Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2019.3.03

УДК 669.112.227.34

Н.А. Попова¹, Е.Л. Никоненко^{1,2}, Г.У. Ерболатова³, А.В. Никоненко⁴

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный политехнический университет,
Томск, Россия

³ Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

⁴ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ
НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА 40ХНЮ**

Методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии выполнено исследование сплава аустенитного класса 40ХНЮ до и после электролитно-плазменной обработки – нитроцементации. Электролитно-плазменная нитроцементация проводилась в водном растворе в течение 5 минут при температуре 700 °С. Установлен фазовый состав сплава, определены размеры, объемные доли присутствующих фаз, а также карбидных и карбонитридных фаз и мест их локализации, в каждой фазовой составляющей установлен тип дислокационной субструктуры и рассчитана скалярная плотность дислокаций. Установлено, что до электролитно-плазменной обработки матрицей сплава является ГЦК-фаза $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$. Это зерна, резко различные по размеру. Вдоль границ крупных зерен располагаются мелкие зерна. Установлено, что внутри крупных зерен фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ присутствуют частицы других фаз: 1) пластинчатые частицы NiAl (ОЦК-фаза) и 2) частицы округлой формы AlCrNi₂ (ГЦК-фаза). Кроме того, фазы NiAl и AlCrNi₂ присутствуют в виде отдельно расположенных или групп однофазных зерен, по границам которых находятся частицы карбида Cr₂₃C₆. В приповерхностной зоне обработанного электролитно-плазменной нитроцементацией образца, как и в исходном состоянии сплава, присутствуют фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, AlCrNi₂ и NiAl. Матрицей сплава по-прежнему является фаза $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$. Однако нитроцементация привела к частичному расслоению твердых растворов $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ и AlCrNi₂, о чем свидетельствует нарушение дифракционных картин, полученных с этих участков структуры (появление спутеллитов, тяжей у основных рефлексов), и характерный контраст на изображении типа «соль-перец». Произошло выделение наноразмерных частиц нитрида Cr₂N внутри зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$.

Ключевые слова: электролитно-плазменная нитроцементация, электронная микроскопия, микродифракционная картина, аустенитный сплав, фазовый состав, карбидные фазы, карбонитридные фазы, твердый раствор, зерно, скалярная плотность дислокаций.

N.A. Popova¹, E.L. Nikonenko^{1,2}, G.U. Erbolatova³, A.V. Nikonenko⁴

¹ Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

³ East Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev,
Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

⁴ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russian Federation

**THE INFLUENCE OF PLASMA ELECTROLYTIC CARBONITRIDING
ON PHASE COMPOSITION OF CR-NI-AL ALLOY**

Austenitic class alloy Cr-Ni-Al was investigated by transmission electron microscopy before and after electrolytic plasma treatment, i.e. carbonitriding. Carbonitriding was conducted in a water solution during 5 minutes under 700 °C. Phase composition of the alloy was determined, along with its sizes, volume ratios of present phases, as well as carbide and carbonitride phases and the areas of their localization; the type of dislocation substructure was defined in each of the phase components and scalar density of dislocations was estimated. It was concluded that prior to electrolytic plasma treatment $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ f.c.c. phase comprised the alloy matrix. These are grains which differ largely in their size. Fine grains are placed along the edges of coarse grains. Inside the coarse grains of $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ phase there are found to be particles of other phases:

1) NiAl plate-like particles (b.c.c. phase) and 2) AlCrNi₂ circular-shapes particles (f.c.c. phase). Apart from that, NiAl and AlCrNi₂ phases were observed as detached or grouped single-phased grains, having carbide particles Cr₂₃C₆ along their edges. In near-surface zone of the sample treated by plasma electrolytic carbonitriding as well as in the original state there are the following phases present: Al_{0.7}Cr_{0.3}Ni₃, AlCrNi₂ and NiAl. The alloy matrix is still Al_{0.7}Cr_{0.3}Ni₃. However, carbonitriding resulted in partial segregation of solid solutions Al_{0.7}Cr_{0.3}Ni₃ and AlCrNi₂, which is demonstrated by failure of diffraction patterns in these areas of structure (appearance of satellites, heavies of the basic reflexes) and a distinctive contrast on the image of “salt-pepper” kind. Emission of Cr₂N nano-sized particles took place inside the Al_{0.7}Cr_{0.3}Ni₃ grains.

Keywords: plasma electrolytic carbonitriding, electron microscopy, microdiffraction pattern, austenitic steel, phase compositions, carbide phases, carbonitride phases, solid solution, grain, scalar density of dislocations.

Введение

Интенсивные пути развития материаловедения практически полностью исчерпали себя, уступив место поискам способов улучшения или модифицирования свойств материалов. При этом предпочтение отдается способам поверхностной обработки, так как в большинстве случаев именно характеристики поверхности определяют уровень свойств изделия в целом. Наряду с традиционными методами химико-термической обработки, достаточно широко используемыми в промышленности, применяются новые методы улучшения эксплуатационных свойств материалов. Одним из таких способов является использование электрических разрядов, к которым относятся такие методы, как микродуговое оксидирование [1–3], ионная имплантация [4, 5], индукционный электронагрев [6], лазерный нагрев [7, 8], анодный и катодный электролитный нагрев [9, 10], а также электролитно-плазменная обработка. Фактически электролитно-плазменная обработка – это один из методов химико-термической обработки. Сущность этого метода заключается в нагреве обрабатываемой детали (катада) в водных растворах (электролитах) [11, 12]. 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). Преимуществами электролитно-плазменной обработки перед традиционным методом химико-термической обработки являются: малые габариты установки, готовность к работе по требуемому режиму практически сразу после включения установки, возможность обработки локальных участков детали, высокие скорости нагрева и диффузионного насыщения, простота в эксплуатации и техническом обслуживании, более низкая стоимость.

В зависимости от состава электролита электролитно-плазменная обработка может представлять цементацию (насыщение поверхности обрабатываемых деталей углеродом с последующим изменением фазового состава и структуры материала) [13–15], азотирование (насыщение поверхностных слоев изделий в плазме, содержащей азот при пониженном давлении, которая возбуж-

дена электрическим разрядом) [16–18] и нитроцементацию (поверхностное насыщение стали временно углеродом и азотом) [19–21]. Изменяя состав электролита, можно проводить цементацию, азотирование и нитроцементацию с большими скоростями (10–100 мкм/мин), значительно превышающими характерные скорости соответствующих классических процессов [22].

Экспериментально установлено [23, 24], что в процессе обработки методом ЭПО происходят изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях вследствие физического воздействия ионов высокотемпературной плазмы и электрического разряда.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей изменения структуры и фазового состава сплава 40ХНЮ под действием электролитно-плазменной нитроцементации.

Материал и методы исследования

Объектом исследования являлся сплав аустенитного класса 40ХНЮ. Химический состав сплава приведен ниже.

Химический состав сплава 40ХНЮ (мас. %)

Ni	Cr	Al	Fe	Si	Mn	C	S	P
Основа	39–41	3,3–3,8	0,6	0,1	0,1	0,03	0,01	0,1

Исследование проведено методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа выбиралось равным от 8000 до 50 000 крат. Изучение образцов проводилось в двух состояниях: 1) до модификации (исходное состояние) и 2) после нитроцементации в приповерхностной зоне образца.

Электролитно-плазменная нитроцементация проводилась в водном растворе (20 % CH₄N₂O + Na₂CO₃ + 10 % глицерин + 55 % дистиллированная H₂O) в течение 5 мин при температуре 700 °С.

Изображения тонкой структуры материала, полученные при просмотре в электронном микроскопе, были использованы, во-первых, для классификации морфологических признаков структуры, во-вторых, для определения размеров, объемных долей присутствующих фаз, а также карбидных

и карбонитридных фаз и мест их локализации и, в-третьих, для определения параметров тонкой структуры материала.

Фазовый анализ (как качественный, так и количественный) проводился по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в соответствующих рефлексах. Определение всех параметров выполнялось по стандартным методикам. Все полученные данные обрабатывались статистически.

Исходное состояние сплава

Проведенные исследования показали, что в исходном состоянии сплав 40ХНЮ является многофазным. Матрицей сплава (основной фазовой составляющей) является фаза $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$. Объемная доля матрицы в сплаве – 70 %. Фаза $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ – это твердый раствор атомов Al, Cr и Ni, основу которого представляют атомы Ni. Эта фаза обладает гранцентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой. В элементарной ячейке атомы Ni, Al и Cr занимают узлы кристаллической решетки (вершины куба и центры граней) случайным образом, т.е. фаза $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ является неупорядоченной фазой. Подтверждением этому может служить тот факт, что как до, так и после нитроцементации на микроэлектронogramмах, полученных с участков матрицы сплава, сверхструктурные рефлексы всегда отсутствовали. Пространственная группа фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ – Fm3m, параметр кристаллической решетки – 0,3569 нм. Присутствует эта фаза в виде зерен, резко различных по размеру: вдоль границ крупных зерен, составляющих основу материала, располагаются мелкие зерна, объемная доля которых не более 5 % от общей доли зерен в сплаве. Установлено, что внутри крупных зерен фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ часто присутствуют частицы других фаз: 1) фазы NiAl; 2) фазы AlCrNi₂; 3) двух фаз NiAl и AlCrNi₂.

Фаза NiAl является второй по объемной доле фазой в сплаве (~20 %). Это твердый раствор атомов Ni и Al. Фаза NiAl обладает ОЦК кристаллической решеткой с пространственной группой Im3m и параметром кристаллической решетки, равным 0,288 нм. Присутствует эта фаза только внутри зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ в виде параллельных пластинок правильной формы и практически одинаковой ширины в пределах одного зерна (рис. 1). Доля зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, внутри которых присутствуют пластинчатые выделения фазы NiAl (иначе говоря, двухфазных зерен), составляет ~50 % от общей доли зерен в сплаве. Их размер колеблется от 4 до 12 мкм.

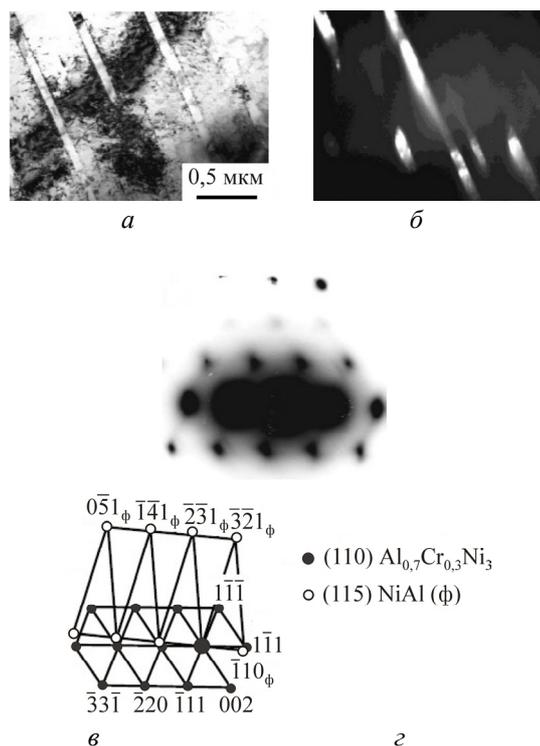


Рис. 1. Параллельные пластинчатые выделения фазы NiAl внутри зерна $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[3\bar{2}1]$ фазы NiAl (φ); в – микроэлектронограмма участка а; г – ее индцированная схема. Исходное состояние сплава

Фаза AlCrNi₂ – третья фаза, присутствующая в сплаве. Эта фаза также является твердым раствором атомов Al, Cr и Ni, обладает ГЦК кристаллической решеткой с пространственной группой Fm3m и параметром кристаллической решетки, равным 0,5737 нм. В сплаве она присутствует в различных вариантах. Во-первых, эта фаза присутствует внутри зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ вместе с пластинчатыми выделениями фазы NiAl (рис. 2, а). Как видно, эта фаза представляет зерна округлой формы, средний размер которых составляет величину 0,3 × 0,6 мкм.

Объемная доля фазы AlCrNi₂, находящейся внутри зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, относительно всего материала составляет 10 %. Доля таких зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ относительно всех зерен в материале составляет 20 %.

Во-вторых, в виде зерен, находящихся также внутри матричных зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ (рис. 2, б). Это более крупные зерна, обладающие также округлой формой, средний размер которых составляет 0,7 × 1,0 мкм. Объемная доля их в целом по материалу невелика (~5 %). Средний размер зерен фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, внутри которых располагаются эти

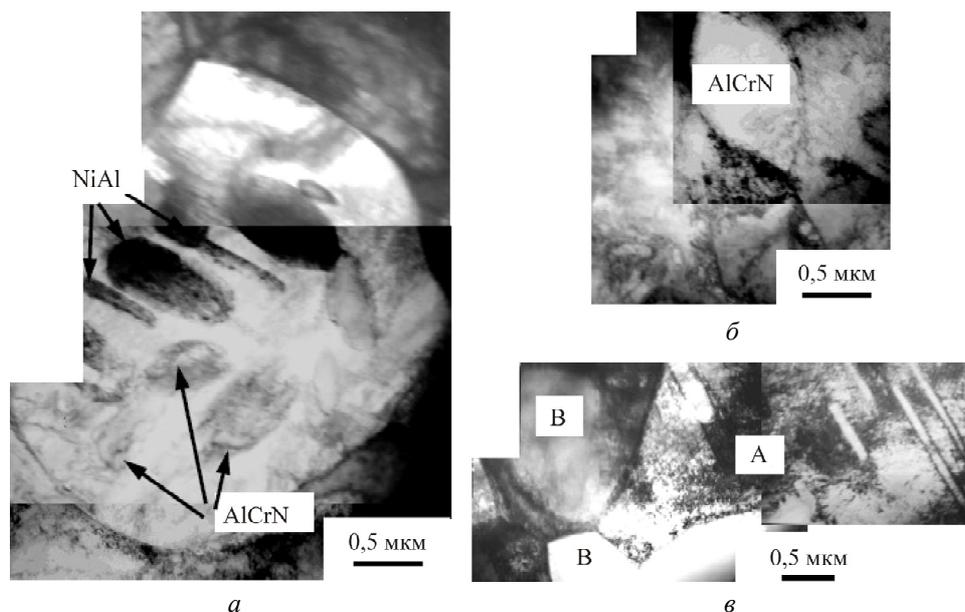


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры сплава в исходном состоянии: *a* – зерно $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, содержащее пластинчатые выделения фазы NiAl и зерна фазы AlCrNi₂; *б* – зерно $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, содержащее только зерна фазы AlCrNi₂; *в* – смесь различных зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ и AlCrNi₂

зерна, составляет 3–8 мкм, при этом объемная доля таких двухфазных зерен фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ относительно всех зерен в материале – 5 %

В-третьих, эта фаза присутствует в сплаве в виде отдельно расположенных однофазных зерен (рис. 2, *в*). Нередко на границах таких зерен находятся наноразмерные частицы карбида $Cr_{23}C_6$. Иногда зерна фазы AlCrNi₂ располагаются группами. Их средний размер составляет ~2 мкм, объемная доля ~10 %.

Таким образом, структура сплава 40XНЮ в исходном состоянии представляет собой многофазную смесь, состоящую из крупных и мелких зерен. Мелкие зерна – это однофазные зерна фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, расположенные по границам крупных многофазных зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ в виде прослоек. Средний размер зерен в прослойке – $0,3 \times 1,0$ мкм, ширина прослойки – 2–3 зерна. Крупные зерна – это зерна фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ и фазы AlCrNi₂. При этом зерна фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ могут быть как однофазными (не содержащими выделений других фаз), так и многофазными (содержащими выделения других фаз), AlCrNi₂ – только однофазные.

Необходимо отметить, что границы многофазных зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ нередко окаймлены прослойками из мелких анизотропных зерен этой же фазы. Границы однофазных зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, как правило, чистые.

В исходном состоянии в разных зернах $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ была сформирована дислокационная субструктура разных типов: в двухфазных зернах с пластинчатыми выделениями фазы NiAl – хаотиче-

ская и сетчатая субструктура; в однофазных и двухфазных с зернами фазы AlCrNi₂ – ячеисто-сетчатая; в трехфазных зернах – фрагментированная. В зернах фазы AlCrNi₂ дислокации образуют дислокационные сетки. Величина скалярной плотности дислокаций в зернах всех фаз имеет практически равное значение ($\sim 3,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$).

Фазовый состав и структура сплава после электролитно-плазменной нитроцементации в приповерхностной зоне образца

Электролитно-плазменная нитроцементация не привела к кардинальным изменениям в структуре – по-прежнему сплав остается многофазной смесью, состоящей из крупных и мелких зерен, по-прежнему в сплаве присутствуют фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, AlCrNi₂ и NiAl. Тем не менее изменения в структуре все же произошли и довольно существенные: изменились фазовый состав и список присутствующих фаз, а также их морфология. Тонкая структура сплава и фазовый состав в приповерхностной зоне образца модифицированного слоя оказались различными.

В приповерхностной зоне обработанного образца, как и в исходном состоянии сплава, матрицей является фаза $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$. Поскольку эта фаза является основной фазой сплава, она должна быть ответственной за формирование механических свойств сплава. По крайней мере, стабильность структуры решающим образом зависит от ее состояния. Напомним, что основными элементами, ее

образующими, являются Al, Cr и Ni. Это относится и к фазам AlCrNi₂ и NiAl. Введение в сплав атомов углерода и азота под действием электролитно-плазменной нитроцементации должно привести к изменениям в структуре сплава. Из двойных диаграмм Al–N, Ni–N, Cr–N, Al–C, Ni–C и Cr–C известно, что азот в алюминии практически нерастворим ни в жидком, ни в твердом состоянии [25]. То же касается и растворимости азота в никеле. Ввиду этого ни алюминий, ни никель не могут образовать нитридов. Что касается углерода, то его растворимость в алюминии также чрезвычайно мала. С никелем углерод может образовывать лишь один карбид – Ni₃C, но он очень нестабильный и может образовываться лишь при повышенном давлении. Исходя из этого ни алюминий, ни никель не образуют ни карбидов, ни нитридов, ни карбонитридов. Таким образом, не следует ожидать какого-либо изменения в структуре фазы NiAl.

Иначе с атомами хрома. Известно, что хром является сильным карбидообразующим элементом [25]. С азотом он также хорошо образует целый набор нитридов [25]. Ввиду этого электролитно-плазменная нитроцементация сплава должна привести к частичному уходу атомов хрома из твердого раствора, а значит, и к изменениям в структуре присутствующих фаз Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃, AlCrNi₂, а также к дополнительному образованию карбидов, нитридов и карбонитридов.

Проведенные исследования показали, что высказанные предположения верны. Было установлено, что твердые растворы Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃ и AlCrNi₂ отличаются неоднородностью по концентрации. Об этом свидетельствуют нарушения дифракционных картин, полученных с соответствующих участков структуры. Во-первых, вблизи основных рефлексов фаз Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃ и AlCrNi₂ на микродифракционных картинах появляются сателлиты, что свидетельствует о микрорасслоении твердого раствора на данном участке материала. Помимо микрорасслоения твердого раствора присутствует мезорасслоение, где волны неоднородности структуры простираются на расстояния порядка нескольких микрометров, поэтому в одних участках образца сателлиты присутствуют, в других – нет. Во-вторых, у основных рефлексов фаз Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃ и AlCrNi₂ на микродифракционных картинах обнаруживаются тяжи, что также свидетельствует о неоднородности твердых растворов. В-третьих, характерный контраст на изображении в электронном микроскопе типа «соль-перец», который при увеличении разрешения или увеличении размера выделившихся частиц переходит в контраст наноразмерной фазы (нитридов, карбонитридов), что подтверждается уже наличием микродифракцион-

ных картин, полученных с этих выделившихся частиц. Проанализируем их более детально.

Крупные зерна фазы Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃, содержащие пластинчатые выделения фазы NiAl. В исходном состоянии их изображение представлено на рис. 1. При сравнении этого рисунка с рис. 3, на котором представлено изображение, полученное с приповерхностной зоны образца после электролитно-плазменной нитроцементации, видно, что светлополюсные изображения похожи. Как и в исходном материале, выделения фазы NiAl представляют собой параллельные пластины правильной формы и практически одинаковой ширины. Похожи и темнопольные изображения, полученные в рефлексах фазы NiAl. Темнопольные же изображения, полученные в основных рефлексах фазы Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃, отличаются – на рис. 3, б четко виден контраст «соль-перец», который полностью отсутствует в исходном образце. Кроме того, на микродифракционной картине (см. рис. 3, д) практически у всех основных рефлексов фазы Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃ присутствуют тяжи.

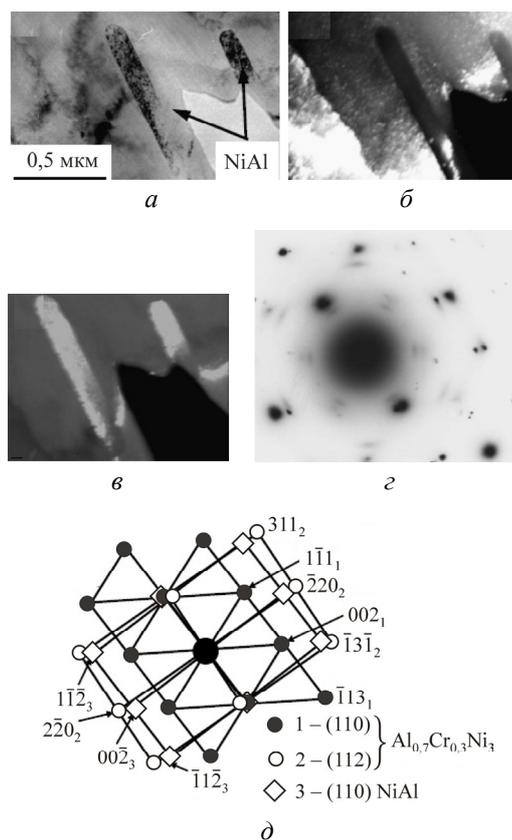


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение сплава после электролитно-плазменной нитроцементации. Приповерхностная область образца: а – светлополюсное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[2\bar{2}0]$ фазы Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[00\bar{2}]$ фазы NiAl; г – микродифракционная картина и д – ее индцированная схема

Изображение крупного зерна фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ с выделениями двух фаз $NiAl$ и $AlCrNi_2$ (трехфазные зерна) в исходном образце представлено на рис. 2, а. При сравнении этого рисунка с рис. 4, а, на котором представлено изображение, полученное с приповерхностной зоны обработанного образца, видно, что изображения во многом похожи. Как и в исходном материале, присутствуют выделения фазы $NiAl$, представляющие собой параллельные пластины правильной формы, и $AlCrNi_2$. Однако на рис. 4, а хорошо видны мелкие округлые выделения и выделения игольчатой формы внутри зерна $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$. Как показало индицирование микроэлектронограммы, полученной с такого участка фольги, округлые выделения являются частицами нитрида Cr_2N , а выделения игольчатой формы – частицами фазы Ni_2Al_3 .

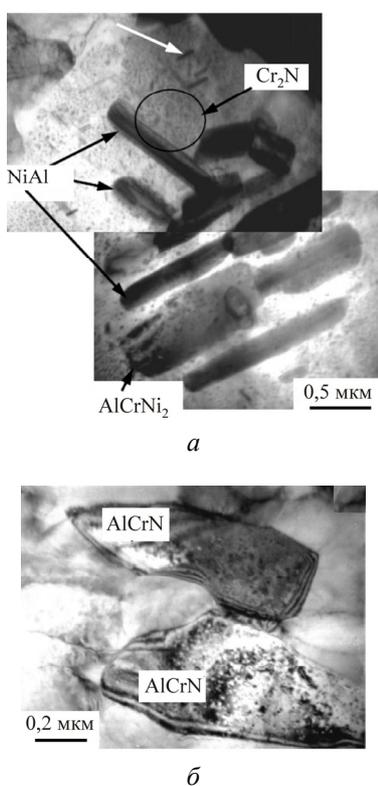


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение сплава после нитроцементации. Приповерхностная зона образца. Белой стрелкой на рис. 4, а отмечен пример выделений Ni_2Al_3 , черной окружностью – Cr_2N

Фаза Cr_2N имеет ГПУ-кристаллическую решетку (пространственная группа $R\bar{3}1m$) с параметрами: $a = 0,48\ 113\ \text{нм}$, $c = 0,44\ 841\ \text{нм}$. Частицы нитрида Cr_2N обладают округлой формой, их средний размер составляет $30\ \text{нм}$, объемная доля в объеме зерен $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ $\sim 3\ \%$. Фаза Al_2Ni_3 имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0,2668\ \text{нм}$, $c = 0,3244\ \text{нм}$. Частицы фазы

Al_2Ni_3 обладают игольчатой формой, их средний размер составляет $20 \times 120\ \text{нм}$, объемная доля $\sim 1\ \%$.

Это свидетельствует о том, что обработка сплава привела к выделению новых нанометрических фаз, т.е. образованию многофазных зерен.

Пример крупного зерна фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ в приповерхностной зоне обработанного образца, внутри которого присутствуют зерна фазы $AlCrNi_2$, приведен на рис. 4, б (сравним этот рисунок с рис. 2, б – двухфазных зерен). Хорошо видно, что внутри зерен $AlCrNi_2$ присутствует крапчатый контраст. Проведенное индицирование микроэлектронограммы, полученных с зерен $AlCrNi_2$, показывает, что это частицы нитрида Cr_2N . Таким образом, обработка сплава привела к выделению наночастиц Cr_2N не только в зернах $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$, но и в зернах $AlCrNi_2$.

Изображение отдельно расположенных зерен фазы $AlCrNi_2$ приведено на рис. 5. На светлопольном изображении (см. рис. 5, а) хорошо видны внутри зерна $AlCrNi_2$ выделившиеся частицы нитрида Cr_2N , что подтверждается при индицировании микроэлектронограммы (см. рис. 5, б). Средний размер частиц $25\ \text{нм}$, их объемная доля в зернах $AlCrNi_2$ $\sim 1\ \%$. Кроме того, на микродифракционной картине у основных рефлексов фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$ присутствуют сателлиты, что свидетельствует о довольно сильном расслоении твердого раствора фазы $Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni_3$.

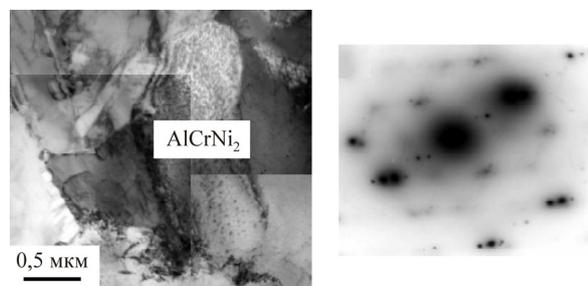


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение сплава после нитроцементации. Приповерхностная зона образца: а – светлопольное изображение; б – его микродифракционная картина

Следует отметить, что после электролитно-плазменной обработки в приповерхностной зоне образца, как и в исходном состоянии, границы зерен окаймлены прослойками из мелких зерен этой же фазы. Однако ширина прослоек много шире, а зерна – более изотропные.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что электролитно-плазменная нитроце-

ментация сплава 40ХНЮ привела к следующим изменениям. Во-первых, изменился фазовый состав сплава и список присутствующих фаз – произошло выделение нитрида хрома Cr₂N. Во-вторых, изменилась морфология фаз – во всех зернах фаз Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃ и AlCrNi₂ произошло расслоение твердого раствора, в результате чего выделились частицы нитрида Cr₂N. В-третьих, нитроцементация привела к формированию однотипной дислокационной субструктуры в зернах фазы Al_{0,7}Cr_{0,3}Ni₃ и к уменьшению в них скалярной плотности дислокаций практически в 3 раза, при этом в зернах фазы AlCrNi₂ не изменился ни тип дислокационной субструктуры, ни величина скалярной плотности дислокаций.

Список литературы

1. Дударева Н.Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2013. – Т. 17, № 3. – С. 217–222.
2. Особенности строения модифицированного слоя, полученного микродуговым оксидированием на сплаве АК12Д / Р.Р. Гринь, Р.Ф. Галлямова, Н.Ю. Дударева, А.А. Сиренко, Ф.Ф. Мусин // Письма о материалах. – 2014. – Т. 4, № 3(15). – С. 175–178.
3. 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 Sci. Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 481–486.
4. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. – М.: Металлургия, 1990. – 216 с.
5. Модификация структурно-фазового состояния мелкозернистого титана в условиях ионного облучения / И.А. Курзина, Э.В. Козлов, Н.А. Попова, М.П. Калашников, Е.Л. Никоненко, К.П. Савкин, Е.М. Окс, Ю.П. Шаркеев // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 4. – С. 1384–1392.
6. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of WC–10Co–4Cr coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, M. Prozorova, M. Arsenko, M. Yaprntsev, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko, N. Vasilik, V. Sirota, I. Pavlenko // Ceramics Int. – 2015. – Vol. 41, no. 10. – P. 15067–15074.
7. Technology of low-frequency vibrational treatment of welded structures in engineering / A.G. Grigoryants, I.N. Shiganov, A.I. Misyurov, V.S. Mikhailov, N.P. Kolomeyets // Weld. Int. – 2015. – Vol. 29, no 6. – P. 475–479.
8. Григорьянц А.Г., Третьяков Р.С., Фунтиков В.А. Повышение качества поверхностных слоев деталей, полученных лазерной аддитивной технологией // Технологии машиностроения. – 2015. – № 10. – С. 68–73.
9. Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel / S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin // Surf. and Coat. Techn. – 2015. – Vol. 269. – P. 308–313.
10. Shadrin S.Yu., Zhironov A.V., Belkin P.N. Formation regularities of gaseous vapour plasma envelope in electrolyzer // Eng. and Appl. Electrochem. – 2016. – Vol. 52, no. 1. – P. 110–116.
11. Установка электролитно-плазменной обработки: пат. на полезную модель, Республика Казахстан: МПК8 C25F 7/00 / Скаков М.К., Веригин А.А., Фурсов А.В., Парунин С.В., Сапатаев Е.Е., Курбанбеков Ш.Р. – № 878; опубл. 15.11.12, Бюл. № 11.
12. Способ электролитно-плазменного упрочнения деталей и устройство для его осуществления: а.с. 79812 / Скаков М.К., Жилкашинова А.М., Журерова Л.Г., Сапатаев Е.Е., Рахадиллов Б.К., Курбанбеков Ш.Р., Баятанова Л.Б., Уазырханова Г.К. – Опубл. 09.07.2012, Бюл. № 10.
13. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburising // Surf. and Coatings Technol. – 2014. – Vol. 258. – P. 727–733.
14. Alfereva T.I., Belkin P.N., Zhironov A.V. Rapid cementation of steel from a coating under anodic electrolytic heating conditions // J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Vol. 9, no. 2. – P. 313–316.
15. Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium / P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, I.G. Dyakov, M.R. Komissarova, V.I. Parfenyuk // Surf. and Coat. Techn. – 2016. – Vol. 307. – P. 1303–1309.
16. Change of structure and mechanical properties of r6m5 steel surface layer at electrolytic-plasma nitriding / M. Skakov, B. Rakhadilov, E. Batyrbekov, M. Scheffner // Adv. Materials Res. – 2014. – Vol. 1040. – P. 753–758.
17. Modification of low-alloy steel surface by plasma electrolytic nitriding / S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, S.A. Silkin, P.N. Belkin // J. of Materials Eng. and Perform. – 2016. – Vol. 25, no 7. – P. 2576–2582.
18. Белкин П.Н., Кусманов С.А. Электролитно-плазменное азотирование сталей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 7. – С. 95–118.
19. Features of anode plasma electrolytic nitrocarburising of low carbon steel / S.A. Kusmanov, Yu.V. Kusmanova, A.R. Naumov, P.N. Belkin // Surf. and Coat. Techn. – 2015. – Vol. 272. – P. 149–157.
20. Surface Modification of low-carbon steels by plasma electrolytic nitrocarburising / S.A. Kusmanov, I.G. Dyakov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2016. – Vol. 36. – P. 1271–1286.
21. Raising the corrosion resistance of low-carbon steels by electrolytic-plasma saturation with nitrogen and carbon / S.A. Kusmanov, P.N. Belkin, Y.V. Kusmanova, E.P. Grishina, N.O. Kudryakova // Metal Sci. and Heat Treatment. – 2017. – Vol. 59, no 1, 2. – P. 117–123.
22. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
23. Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на фазовый состав стали 30ХГС / Н.А. Попова, Л.Г. Журерова, Е.Л. Никоненко, М.К. Скаков // Материаловедение. – 2016. – Т. 1, № 8. – С. 26–31.
24. Фазовые превращения в стали 34ХН1М под действием электролитно-плазменной нитроцементации /

Н.А. Попова, Л.А. Ерыгина, Е.Л. Никоненко, М.К. Скаков, Н.А. Конева, Э.В. Козлов // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81, № 3. – С. 383–385.

25. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.

Т. 1. – 1996. – 992 с.

Т. 2. – 1997. – 1024 с.

Т. 3. – 2000. – 448 с.

References

1. Dudareva N.Iu. Vliianie rezhimov mikrodogovogo oksidirovaniia na svoistva formiruemoi poverkhnosti [Influence of microarc oxidation modes on the properties of the formed surface]. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, vol. 17, no. 3, pp. 217–222.

2. Grin' R.R., Galliamova R.F., Dudareva N.Iu., Sirenko A.A., Musin F.F. Osobennosti stroeniia modifitsirovannogo sloia, poluchennogo mikrodogovym oksidirovaniem na splave AK12D [Features of the modified layer structure obtained by microarc oxidation on AK12D alloy]. *Pis'ma o materialakh*, 2014, vol. 4, no. 3(15), pp. 175–178.

3. 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 Sci. Forum.*, 2016, vol. 870, pp. 481–486.

4. Komarov F.F. Ionnaia implantatsiia v metally [Ion implantation in metals]. Moscow: Metallurgiiia, 1990, 216 p.

5. Kurzina I.A., Kozlov E.V., Popova N.A., Kalashnikov M.P., Nikonenko E.L., Savkin K.P., Oks E.M., Sharkeev Iu.P. Modifikatsiia strukturno-fazovogo sostoiianiia melkozernistogo titana v usloviakh ionnogo oblucheniia [Modification of the structural-phase state of fine-grained titanium under conditions of ionic irradiation]. *Izvestiia RAN. Seriiia fizicheskaiia*, 2012, vol. 76, no. 4, pp. 1384–1392.

6. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of WC–10Co–4Cr coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, M. Prozorova, M. Arsenko, M. Yaprntsev, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko, N. Vasilik, V. Sirota, I. Pavlenko. *Ceramics Int.*, 2015, vol. 41, no. 10, pp. 15067–15074.

7. Grigoryants A.G., Shiganov I.N., Misyurov A.I., Mikhailov V.S., Kolomeyets N.P. Technology of low-frequency vibrational treatment of welded structures in engineering. *Weld. Int.*, 2015, vol. 29, no 6, pp. 475–479.

8. Grigor'iants A.G., Tret'iakov R.S., Funtikov V.A. Povyshenie kachestva poverkhnostnykh sloev detalei, poluchennykh lazernoi additivnoi tekhnologii [Improving the quality of surface layers of parts with laser additive technology]. *Tekhnologiiia mashinostroeniia*, 2015, no. 10, pp. 68–73.

9. S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel. *Surf. and Coat. Techn.*, 2015, vol. 269, pp. 308–313.

10. Shadrin S.Yu., Zhironov A.V., Belkin P.N. Formation regularities of gaseous vapour plasma envelope in electrolyzer. *Eng. and Appl. Electrochem*, 2016, vol. 52, no. 1, pp. 110–116.

11. Skakov M.K., Verigin A.A., Fursov A.V., Parunin S.V., Sapataev E.E., Kurbanbekov Sh.R. Ustanovka

elektrolitno-plazmennoi obrabotki [Installation of electrolyte-plasma treatment]. Patent Respublika Kazakhstan no. 878 (2012).

12. Skakov M.K., Zhilkashinova A.M., Zhurerova L.G., Sapataev E.E., Rakhadilov B.K., Kurbanbekov Sh.R., Baiatanova L.B., Uazyrkhanova G.K. Sposob elektrolitno-plazmennogo uprochneniia detalei i ustroistvo dlia ego osushchestvleniia. Patent no. 10 (2012).

13. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing. *Surf. and Coatings Technol.*, 2014, vol. 258, pp. 727–733.

14. 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.

15. Belkin P.N., Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Komissarova M.R., Parfenyuk V.I. Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium. *Surf. and Coat. Techn.*, 2016, vol. 307, pp. 1303–1309.

16. Skakov M., Rakhadilov B., Batyrbekov E., Scheffner M. Change of structure and mechanical properties of r6m5 steel surface layer at electrolytic-plasma nitriding. *Adv. Materials Res.*, 2014, vol. 1040, pp. 753–758.

17. 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 Eng. and Perform.*, 2016, vol. 25, no 7, pp. 2576–2582.

18. Belkin P.N., Kusmanov S.A. Elektrolitno-plazmennoe azotirovanie stali [Electrolyte-plasma nitriding of steels]. *Poverkhnost' Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neutronnye issledovaniia*, 2017, no. 7, pp. 95–118.

19. Kusmanov S.A., Kusmanova Yu.V., Naumov A.R., Belkin P.N. Features of anode plasma electrolytic nitrocarburising of low carbon steel. *Surf. and Coat. Techn.*, 2015, vol. 272, pp. 149–157.

20. 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, pp. 1271–1286.

21. Kusmanov S.A., Belkin P.N., Kusmanova Y.V., Grishina E.P., Kudryakova N.O. Raising the corrosion resistance of low-carbon steels by electrolytic-plasma saturation with nitrogen and carbon. *Metal Sci. and Heat Treatment.*, 2017, vol. 59, no 1, 2, pp. 117–123.

22. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V., Liudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov [Plasma-electrolytic modification of metal and alloy surfaces]. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 464 p.

23. Popova N.A., Zhurerova L.G., Nikonenko E.L., Skakov M.K. Vliianie elektrolitno-plazmennoi nitrotsementatsii na fazovyi sostav stali 30KhGS [Influence of electrolyte-plasma nitrocellution on the phase composition of 30CGS steel]. *Materialovedenie*, 2016, vol. 1, no. 8, pp. 26–31.

24. Popova N.A., Erygina L.A., Nikonenko E.L., Skakov M.K., Koneva N.A., Kozlov E.V. Fazovye prevrashcheniia v stali 34KhN1M pod deistviem elektrolitno-plazmennoi nitrotsementatsii [Phase transformations in

34XHN1M steel under the influence of electrolyte-plasma nitroce[m]ent]. *Izvestiia RAN. Serii fizicheskaia*, 2017, vol. 81, no. 3, pp. 383–385.

25. Diagrammy sostoianiia dvoinykh metallicheskikh system [Status diagrams of double metal systems]. Ed. N.P. Liakisheva. Moscow: Mashinostroenie, 1996, vol. 1, 1996, 992 p.

Получено 21.06.19

Опубликовано 26.09.19

Сведения об авторах

Попова Наталья Анатольевна (Томск, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры физики Томского государственного архитектурно-строительного университета; e-mail: natalya-popova-44@mail.ru.

Никоненко Елена Леонидовна (Томск, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики Томского государственного архитектурно-строительного университета; доцент Национального исследовательского Томского государственного политехнического университета; e-mail: vilatomsk@mail.ru.

Ерболатова Гульнара Уалхановна (Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) – доктор философии, старший преподаватель кафедры энергетики и техниче-

ской физики Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева; e-mail: e.gulnara_77@mail.ru.

Никоненко Алиса Владимировна (Томск, Россия) – аспирант Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники; e-mail: aliska-nik@mail.ru.

About the authors

Nataliya A. Popova (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Senior Researcher, Department of Physics, Tomsk State University of Architecture and Building; e-mail: natalya-popova-44@mail.ru.

Elena L. Nikonenko (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Physics, Tomsk State University of Architecture and Building; Associate Professor of National Research Tomsk Polytechnic University; e-mail: vilatomsk@mail.ru.

Gulnara U. Erbolatova (Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan) – Ph.D. in Philosophy, Senior Lecturer, Department of Energy and Technical Physics, East Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev; e-mail: e.gulnara_77@mail.ru.

Alisa V. Nikonenko (Tomsk, Russian Federation) – Postgraduate Student, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics; e-mail: aliska-nik@mail.ru.