УДК 539.536:620.179

doi: 10.18323/2782-4039-2021-4-17-26

# Влияние метода и температуры ионно-плазменной обработки на физико-механические свойства поверхностных слоев в аустенитной нержавеющей стали

© 2021

Загибалова Елена Андреевна \*1.2,3, инженер, студент Москвина Валентина Александровна 1,4, младший научный сотрудник, аспирант Майер Галина Геннадьевна 1,5, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник

\*E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

<sup>3</sup>ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-2079-7198">https://orcid.org/0000-0002-2079-7198</a>
<a href="https://orcid.org/0000-0002-6128-484X">https://orcid.org/0000-0003-3043-9754</a>
<a href="https://orcid.org/0000-0003-3043-9754">https://orcid.org/0000-0003-3043-9754</a>

Аннотация: Перспективным методом повышения поверхностной прочности и износостойкости деталей и конструкций, выполненных из аустенитных нержавеющих сталей, является ионно-плазменное насыщение атомами внедрения (азотом или углеродом). В работе рассмотрено влияние метода и температуры ионно-плазменной обработки на фазовый состав, толщину и прочностные свойства (микротвердость) поверхностных слоев в образцах аустенитной нержавеющей стали 01Х17Н13М3. Стальные образцы с крупнозернистой структурой азотировали в плазме дугового и тлеющего разрядов при различных температурах (400, 550 и 700 °C). Независимо от температуры и метода обработки ионно-плазменное азотирование приводит к формированию упрочненных поверхностных слоев в стальных образцах. При этом толщина и фазовый состав упрочненного слоя зависят как от метода, так и от температуры обработки. Насыщение поверхности образцов азотом в тлеющем разряде при температуре 400 °C способствует формированию тонкого слоя S-фазы (пересыщенного азотом аустенита, толщина слоя 4 мкм). При той же температуре обработки в плазме дугового разряда происходит формирование гетерофазного  $(\text{Fe-}\gamma_N, \text{Fe-}4N, \text{CrN} \text{ и Fe-}\alpha)$  поверхностного слоя существенно большей толщины (40-45 мкм). Независимо от метода обработки насыщение поверхности стальных образцов при температурах 550 и 700 °C сопровождается формированием толстых гетерофазных упрочненных слоев (40-60 мкм). При этом режим обработки слабо влияет на фазовый состав таких слоев, но существенным образом воздействует на соотношение объемного содержания фаз. В образцах, подвергнутых ионно-плазменной обработке по разным режимам, профиль распределения микротвердости всегда имеет три характерные зоны: композиционный слой (или S-фаза при ионно-плазменной обработке в тлеющем разряде при  $T_a$ =400 °C), диффузионная зона и матрица. С повышением температуры насыщения толщина переходной диффузионной зоны возрастает независимо от метода ионно-плазменной обработки.

**Ключевые слова:** аустенитная нержавеющая сталь; 01X17H13M3; ионно-плазменное азотирование; тлеющий разряд; дуговой разряд; азотированный слой; *S*-фаза; нитриды; рентгенофазовый анализ; микротвердость.

**Елагодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 20-38-70031. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Авторы благодарны д. ф.-м. н. Е.Г. Астафуровой, к. ф.-м. н. С.В. Астафурову, М.Ю. Панченко и К.А. Реуновой за помощь в проведении экспериментальных работ и полезные дискуссии, а также д. т. н. К.Н. Рамазанову, А.А. Николаеву, Р.С. Есипову за помощь с ионно-плазменной обработкой образцов (г. Уфа).

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Загибалова Е.А., Москвина В.А., Майер Г.Г. Влияние метода и температуры ионно-плазменной обработки на физико-механические свойства поверхностных слоев в аустенитной нержавеющей стали // Frontier Materials & Technologies. 2021. № 4. С. 17–26. DOI: 10.18323/2782-4039-2021-4-17-26.

# **ВВЕДЕНИЕ**

Аустенитные нержавеющие стали (АНС) используют в химической, аэрокосмической, нефтегазовой промышленности, а также в судостроении и машиностроении из-за их высокой коррозионной стойкости в агрессивных средах, формуемости, свариваемости и пластичности при низких и высоких температурах эксплуатации. При всех вышеперечисленных достоинствах у АНС низкие износостойкость, поверхностная твер-

дость ( $HV_{200}\approx 2$  ГПа) и прочность (предел текучести 200–300 МПа, предел прочности 500–700 МПа, состояние закалки) [1–3]. Это ограничивает область применения АНС там, где в условиях воздействия агрессивных сред необходимы высокие трибологические или прочностные характеристики деталей или конструкций. Аустенитные нержавеющие стали не упрочняются стандартными термообработками, и для повышения их прочностных свойств используют легирование, пластическую деформацию в совокупности с термической обработкой,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)

 $<sup>^2</sup>$ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

физическое или химическое осаждение покрытий, плазменное напыление и т. д. [4]. Одним из эффективных способов повышения прочностных и трибологических характеристик является ионно-плазменное насыщение поверхностного слоя деталей атомами внедрения (азотом и углеродом) – азотирование, или цементация [5; 6]. Существует несколько методов ионно-плазменной обработки (ИПО), отличающихся как по способу получения плазмы, так и по интенсивности воздействия [7]. Среди них распространены ИПО в тлеющем и дуговом разрядах [8], рассматриваемые в данной работе, а также ионно-лучевая имплантация [9], плазменная иммерсионная ионная имплантация [9] и т. д. В работе были выбраны два метода ИПО: в тлеющем разряде – из-за стабильности процесса насыщения – и в дуговом разряде - в связи с высокой интенсивностью обработки [10].

С другой стороны, помимо выбора метода ИПО, технологические параметры обработки, такие как температура, состав газа, давление, продолжительность насыщения, тоже оказывают влияние на механические свойства обрабатываемых сталей. Изменение параметров обработки может привести к интенсификации процесса, изменению фазового состава, твердости и толщины модифицированных слоев. Например, в [11; 12] описано изменение свойств азотированных слоев в зависимости от давления в рабочей камере в процессе обработки, а в [13] установлена зависимость фазового состава и толщины модифицированного слоя от температуры ИПО. Так, при повышении температуры обработки стали AISI 202 от 380 до 500 °C толщина модифицированного слоя значительно увеличивается – от 3,4 до 59,5 мкм, а также происходит изменение его фазового состава [13].

Азотирование в плазме в зависимости от температуры обработки подразделяют на низкотемпературное  $(T_a < 600 \,^{\circ}\text{C})$  и высокотемпературное  $(T_a > 600 \,^{\circ}\text{C})$  [14]. Однако обработка при температурах, обычно используемых при азотировании низколегированных сталей  $(T_a \ge 500 \, ^{\circ}\text{C})$ , приводит к существенному снижению их коррозионной стойкости, вызванному выделением нитрида хрома и феррита в поверхностном слое обрабатываемого материала [5; 15]. При понижении температуры обработки ( $T_a$ <450 °C) наблюдается образование метастабильной фазы пересыщенного азотом аустенита, которая в литературных источниках называется S-фаза, или expanded austenite. Она сочетает высокую твердость и коррозионную стойкость, так как образование нитридов в стали при этой температуре обработки не происходит [5; 6; 16]. Даже небольшое повышение температуры азотирования ( $T_a$ =450–500 °C) приводит к образованию CrN и Fe-α в поверхностном слое АНС [6; 13].

Если опираться на исследования [17; 18], то наличие водорода в составе рабочего газа положительно влияет на процесс азотирования. Добавление водорода способствует дополнительному повышению твердости и увеличению толщины азотированного слоя за счет уменьшения образования оксидов на поверхности и увеличения плотности активных частиц в азотирующей плазме [17–19]. В работе [20] провели серию экспериментов по азотированию с изменением концентрации водорода в составе насыщающей газовой среды от 5 до 75 %.

Полученные данные сравнивали с обработкой в среде чистого азота, в результате чего был сделан вывод о том, что максимальная толщина азотированного слоя достигается при содержании водорода ~15 %. В [20] было показано, что при концентрации водорода 5-50 % в составе насыщающего газа наблюдается повышение эффективности азотирования - увеличение толщины азотированного слоя с увеличением концентрации водорода в плазме. Результаты оптической спектроскопии позволили авторам предположить, что эффективность азотирования повышается не за счет увеличения образования активных частиц в плазме при добавлении водорода > 10 % к азоту ( $N_2$ ), а вследствие взаимодействия атомов и молекул водорода с азотом на поверхности обрабатываемой стали при добавлении 15-50 % водорода в состав газовой смеси. При этом толщина обработанного слоя при содержании водорода 75 % меньше, чем толщина слоя, полученная в процессе обработки в среде чистого азота. Важно, что при более высокой концентрации водорода не происходит улучшения коррозионной стойкости модифицированного слоя [20]. В работе [19] авторы также показали, что изменение концентраций азота и водорода в составе рабочего газа приводит к изменению толщины азотированных слоев. При этом наибольшая толщина упрочненного слоя была получена при 80 об. % N<sub>2</sub> и составляла 31,6 мкм, тогда как при 20 об.% N<sub>2</sub> толщина азотированного слоя достигала всего лишь 3,6 мкм [19]. В исследовании [21] авторы одновременно использовали твердотельный источник углерода для генерации высокореакционных технологических газов непосредственно в плазме активного экрана и ступенчатое добавление водорода к азоту в диапазоне от 0 до 100 % N2. В 100 % водородной плазме (0 % N2) наиболее высокой была концентрация СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> и в поверхностном слое образовывался легированный углеродом аустенит. Примесь N2 к водороду значительно увеличивает концентрацию HCN и NH<sub>3</sub>. В результате образовалась дуплексная структура из легированного азотом и легированного углеродом аустенита. Эффективность ионно-плазменной обработки образцов стали AISI 316L была показана в работе [22] (75%N<sub>2</sub>-25%H<sub>2</sub>, T=400-520 °C). Так, после их насыщения наблюдалось значительное повышение коррозионной стойкости и твердости (1196 HV) АНС. В [23] показано, что при одинаковых условиях ионно-плазменного азотирования состав рабочего газа  $N_2+H_2$  является более эффективным, нежели  $Ar+N_2$ , хотя при добавлении аргона к азоту наблюдается активное удаление оксидной пленки с поверхности исходной аустенитной нержавеющей стали.

Несмотря на то, что вышеупомянутые исследования указывают на положительный эффект влияния водорода при азотировании, исследования, где сравнивается влияние методов ионно-плазменного азотирования при одинаковой концентрации водорода в рабочем газе и при изменении температуры обработки на фазовый состав и свойства азотированного слоя, отсутствуют.

Цель работы — установление влияния температуры (400÷700 °C) ионно-плазменного азотирования в тлеющем и дуговом разрядах на фазовый состав, структуру и микротвердость упрочненных поверхностных слоев, сформированных в образцах аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом исследования была выбрана стабильная аустенитная нержавеющая сталь (АНС) марки 01X17H13M3 (Fe-17Cr-13Ni-1,7Mn-2,7Mo-0,5Si-0,01С, масс. %). Гомогенизированные литые заготовки подвергались следующей термомеханической обработке: многоходовая плоская прокатка при комнатной температуре до степени осадки 40 % с последующей выдержкой в среде инертного газа при температуре 1050 °С в течение 5 ч и охлаждением в воду. Далее из заготовок были вырезаны образцы в виде лопаток с размерами рабочей части 1,25×2,7×18 мм. Для формирования упрочненных поверхностных слоев были проведены обработки с использованием двух методов ионноплазменной обработки — в тлеющем и дуговом разрядах. Параметры режимов ИПО указаны в таблице 1.

ИПО стальных образцов в тлеющем разряде осуществлялась на модернизированной установке ЭЛУ-5. Обработка в дуговом разряде проводилась на установке ПИНК. Установка с плазменным источником по сравнению с ЭЛУ-5 имеет низкое напряжение горения и позволяет сократить время обработки в 4-6 раз при достижении тех же значений твердости упрочненного слоя [10]. Для очищения и активации поверхности образцов АНС на протяжении 20 мин было проведено катодное распыление в среде аргона при напряжении 1 кВ. После ионного распыления производился напуск рабочего газа – смеси азота и водорода  $N_2(70 \%) + H_2(30 \%)$ . Концентрация водорода 30 % в составе газовой смеси была выбрана на основе экспериментальных результатов, полученных в работе [24]. После ИПО образцы в течение 1 ч охлаждались в вакуумной камере. Образцы после насыщения были механически отшлифованы, отполированы и электрохимически протравлены в 10%-м водном растворе щавелевой кислоты.

Металлографический анализ поверхностей образцов в поперечном сечении проводили на световом микроскопе Altami MET 1C. Аттестация ориентации зерен и границ зерен осуществлялась с помощью дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ, сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D, СЭМ). Рентгенофазовый анализ образцов до и после ИПО проводил-

ся на дифрактометре ДРОН-7 с Со-Ка излучением. Профили распределения микротвердости по глубине в поперечном сечении ИПО-образцов измеряли методом Виккерса (Duramin 5) с нагрузкой на индентор 50 г.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предварительная термомеханическая обработка стальных образцов привела к формированию равноосной крупнокристаллической аустенитной структуры со средним размером зерна 54,7 мкм. По результатам ДОЭ анализа аустенитная структура в стали не текстурирована. Микротвердость образцов после термомеханической обработки составляет 2,2 ГПа.

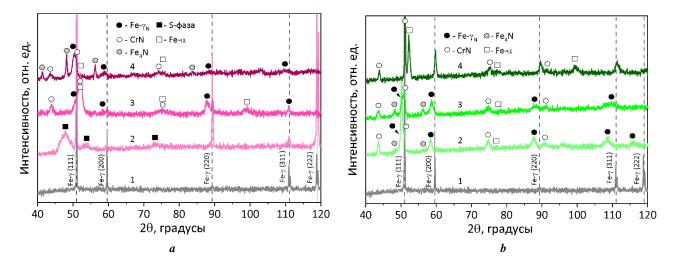
На рис. 1 представлены рентгенограммы, полученные для образцов стали 01Х17Н13М3, в зависимости от температуры ионно-плазменной обработки в тлеющем (рис. 1 а) и дуговом (рис. 1 b) разрядах. Рентгенофазовый анализ исходных образцов показал наличие линий только от аустенита Fe-у с параметром кристаллической решетки  $a=3,600\pm0,001$  Å, т. е. в процессе предварительной термомеханической обработки в АНС не происходило фазовых превращений. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что ионно-плазменная обработка при температуре 400 °C приводит к образованию в поверхностном слое пересыщенного однофазного твердого раствора азота в аустените – S-фазы с ГЦК кристаллической решеткой. S-фаза имеет характерные взаимные смещения рентгеновских линий, что происходит за счет микронапряжений и дефектов упаковки, вызванных растворением большого количества азота в аустенитной структуре. Из-за изменения параметра решетки аустенита при ИПО происходит снижение интенсивности, уширение и смещение пиков легированного атомами азота аустенита по отношению к исходным положениям аустенитных пиков. Параметр кристаллической решетки для S-фазы увеличивается по сравнению с данными для исходной аустенитной фазы и составляет  $a_{\rm S}$ =3,822–4,235 Å ( $a_{\nu}$ =3,603±0,001 Å). При повышении температуры ионно-плазменного азотирования в тлеющем разряде на 150 °C наблюдается изменение вида рентгенограммы. В поверхностном

**Таблица 1.** Параметры режимов обработки образцов стали 01X17H13M3 **Table 1.** Treatment modes parameters of FeCrNiMoC steel specimens

Установка и тип разряда (метод ИПО)	*ЭЛУ-5, тлеющий разряд			**ПИНК, дуговой разряд		
Температура, °С	400±10	550±10	700±10	400±10	550±10	700±10
Давление газа, Па	300			0,63	0,61	0,58
Напряжение, В	470			510	600	650
Ток разряда, А	2			55	70	50
Время обработки, ч	12			3		
Состав рабочего газа	$N_2(70\%) + H_2(30\%)$					

<sup>\*</sup> Модернизированная электронно-лучевая установка.

<sup>\*\*</sup> Плазменный источник с накаленным катодом.



**Рис. 1.** Влияние температуры ионно-плазменной обработки в тлеющем (**a**) и дуговом (**b**) разрядах на вид рентгенограмм, полученных для образцов стали 01X17H13M3. 1 – исходное состояние до ИПО, 2 – после ИПО при 400 °C, 3 – после ИПО при 550 °C, 4 – после ИПО при 700 °C

Fig. 1. The influence of temperature of ion-plasma treatment in glow (a) and arc (b) discharges on the appearance of X-ray patterns produced for FeCrNiMoC steel specimens. 1 – the initial state before IPT, 2 – after IPT at 400 °C, 3 – after IPT at 550 °C, 4 – after IPT at 700 °C

слое образцов происходит распад S-фазы с образованием легированного азотом аустенита Fe- $\gamma_N$  ( $a_{Fe-\gamma N}$ =3,642±±0,067 Å), нитрида хрома CrN ( $a_{CrN}$ =4,136±0,084 Å) и ОЦК-железа Fe- $\alpha$  ( $a_{Fe-\alpha}$ =2,903±0,052 Å) (рис. 1 а). После ионно-плазменной обработки в тлеющем разряде при температуре 700 °C на рентгенограмме наблюдаются линии от легированного азотом аустенита Fe- $\gamma_N$ , фазы нитрида железа Fe<sub>4</sub>N ( $a_{Fe4N}$ =3,790±0,001 Å), нитрида хрома CrN и Fe- $\alpha$ .

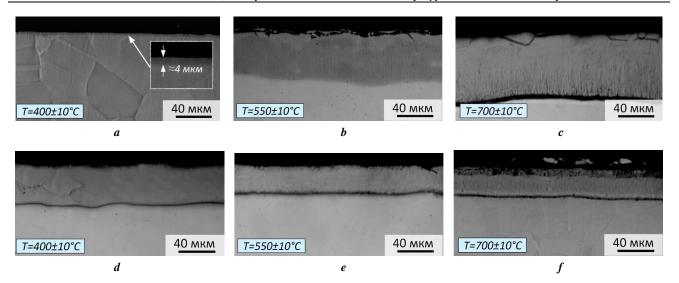
В результате ИПО в плазме дугового разряда при  $400\,^{\circ}\text{C}$  *S*-фаза в поверхностном слое образцов АНС не образуется, как в случае ИПО в тлеющем разряде. Поверхностный слой после такой обработки гетерофазный, он состоит из фаз Fe- $\gamma_N$ , Fe<sub>4</sub>N, CrN и Fe- $\alpha$ . С повышением температуры ИПО до  $550\,^{\circ}\text{C}$  фазовый состав поверхностного слоя образцов не изменяется, но происходит изменение интенсивности рентгеновских линий, что указывает на изменение соотношения объемного содержания фаз. После ИПО при  $700\,^{\circ}\text{C}$  на рентгенограммах наблюдаются сильные линии от фаз CrN и Fe- $\alpha$  и безазотного аустенита, что свидетельствует о полном распаде легированной азотом *S*-фазы.

На рис. 2 показаны оптические изображения микроструктуры упрочненных слоев, сформированных в аустенитной нержавеющей стали при ионно-плазменной обработке в тлеющем и дуговом разрядах при различных температурах. Установлено, что ИПО при 400 °C в тлеющем разряде способствует формированию слоя толщиной 4 мкм. Несмотря на то, что в состав рабочего газа входил водород, который способствует более интенсивному проникновению азота в сталь при ионноплазменной обработке, азотированный при 400 °C упрочненный слой тонкий. Граница между слоем S-фазы и матрицей резкая, без видимой диффузионной зоны. При повышении температуры обработки на 150 °C наблюдалось значительное увеличение толщины поверхностного слоя до 50–60 мкм и усиление его травимости, что вызвано распадом S-фазы. Между гетерофазным поверхностным слоем и матрицей образца есть диффузионная зона (слабой травимости), указывающая на равномерное понижение концентрации атомов внедрения по направлению от поверхностного слоя вглубь образца. При дальнейшем повышении температуры (700 °C) толщина слоя увеличилась до 60–70 мкм. В результате обработки по этому режиму между упрочненным слоем и матрицей образовалась резкая граница. Стоит отметить, что полученный гетерофазный слой имеет неоднородную микроструктуру и большое количество трещин.

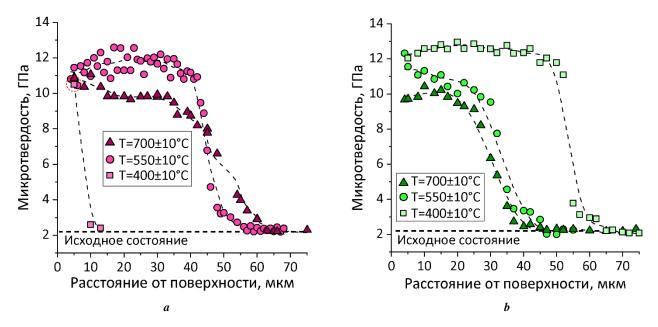
В случае ИПО в плазме дугового разряда образуются достаточно глубокие слои с резкой границей раздела между матрицей и упрочненным слоем для всех температур. Формирование резкого перехода от поверхностного слоя к матрице нежелательно с точки зрения практического применения упрочненных материалов, так как при эксплуатации деталей это может привести к скалыванию поверхностного слоя. При обработке при 400 °С формируется гетерофазный слой толщиной 50—55 мкм с неоднородной структурой. ИПО при температурах 550 и 700 °С способствует образованию композиционных слоев толщиной 35—45 мкм, также содержащих микродефекты.

Профили микротвердости, представленные на рис. 3, свидетельствуют о различном влиянии методов и температуры ИПО на прочностные свойства образцов АНС. Независимо от метода ИПО и температуры обработки все профили распределения микротвердости по глубине образцов можно разделить на три характерных участка: поверхностный упроченный слой, диффузионная зона и матрица (исходный аустенит). Результаты измерения микротвердости по толщине упрочненных слоев хорошо согласуются с результатами микроструктурных исследований (рис. 2).

Поверхностный слой в образцах, подвергнутых ИПО в тлеющем разряде при  $400\,^{\circ}$ С, имеет высокую микротвердость –  $10.5\,^{\circ}$ ГПа (рис. 4). Микротвердость



**Рис. 2.** Микроструктура упрочненных слоев в образцах стали 01X17H13M3, подвергнутых ионно-плазменной обработке в тлеющем (**a**, **b**, **c**) и дуговом (**d**, **e**, **f**) разрядах при температурах 400 (**a**, **d**), 550 (**b**, **e**) и 700 °C (**c**, **f**) **Fig. 2.** The microstructure of hardened layers in the FeCrNiMoC steel specimens under the IPT in the glow (**a**, **b**, **c**) and arc (**d**, **e**, **f**) discharges at temperatures of 400 (**a**, **d**), 550 (**b**, **e**), and 700 °C (**c**, **f**)

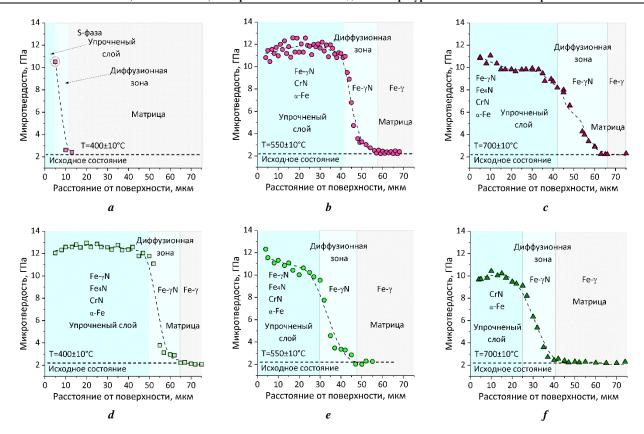


**Рис. 3.** Профили распределения микротвердости по глубине упрочненных слоев в образцах стали 01X17H13M, подвергнутых ионно-плазменной обработке в тлеющем (**a**) и дуговом (**b**) разрядах при разных температурах **Fig. 3.** Profiles of microhardness distribution in depth of hardened layers in the FeCrNiMoC steel specimens IPT-treated in the glow (**a**) and arc (**b**) discharges at different temperatures

резко снижается при переходе от упрочненного слоя к матрице из-за отсутствия протяженной диффузионной зоны (рис. 4 а). При повышении температуры ИПО на  $150\,^{\circ}\mathrm{C}$  наблюдается упрочненный слой глубиной 40-43 мкм с однородным распределением значений микротвердости ( $\approx 11-12\,$  ГПа), который переходит в диффузионную зону с постепенным уменьшением значений микротвердости до  $2,2\,$  ГПа на глубине  $50-55\,$  мкм (рис.  $4\,$  b), соответствующих исходному состоянию образца (аустенитной матрице). Обработка в тлеющем разряде при  $700\,^{\circ}\mathrm{C}$  приводит к плавному уменьшению значений

микротвердости от поверхности образца (11,1  $\Gamma\Pi a$ ) к матрице (рис. 4 с).

На профиле ИПО-образца, обработанного при 400 °C в плазме дугового разряда (рис. 4 d), распределение микротвердости в поверхностном композиционном слое однородное ( $\approx$ 12 ГПа), а при достижении  $\approx$ 50 мкм от поверхности образца наблюдается резкое снижение микротвердости. Повышение температуры обработки в плазме дугового разряда на 150 °C приводит к уменьшению как толщины слоя, так и его микротвердости до 10–11 ГПа. Ширина диффузионной зоны



**Рис. 4.** Профили распределения микротвердости по глубине упрочненных слоев в образцах стали 01X17H13M, подвергнутых ионно-плазменной обработке в тлеющем (a, b, c) и дуговом (d, e, f) разрядах при температурах 400 (a, d), 550 (b, e) и 700 °C (c, f)

Fig. 4. Profiles of microhardness distribution in depth of hardened layers in the FeCrNiMoC steel specimens IPT-treated in the glow (a, b, c) and arc (d, e, f) discharges at the temperatures of 400 (a, d), 550 (b, e), and 700 °C (c, f)

незначительно увеличивается по сравнению с протяженностью диффузионной зоны для образца, модифицированного в плазме дугового разряда при 400 °C (рис. 4 е). При повышении температуры обработки в дуговом разряде до 700 °C наблюдается плавный переход от упрочненной поверхности (10,1 ГПа) к матрице (рис. 4 f), но значения микротвердости в поверхностном слое самые низкие из полученных при выбранных режимах обработки. Профили распределения значений микротвердости по глубине адекватно отражают наблюдаемые изменения микроструктуры образцов, при этом области с высокими значениями микротвердости совпадают с измеренными толщинами гетерофазных слоев в образцах после ИПО в дуговом разряде (рис. 2, рис. 4).

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор метода ИПО оказывает существенное влияние на фазовый состав и толщину азотированного слоя в образцах АНС. Так, ИПО при 400 °С с использованием двух разных методов приводит к формированию поверхностных слоев с разными характеристиками. Обработка в тлеющем разряде позволяет сформировать в упроченном слое *S*-фазу, что не удается осуществить при применении дугового разряда даже при меньшей продолжительности обработки. По-видимому, это свя-

зано с тем, что интенсивность ИПО в плазме дугового разряда больше, чем при обработке в тлеющем разряде [10]. При этом микротвердость слоя S-фазы с твердорастворным упрочнением ниже, чем микротвердость слоя, сформированного в дуговом разряде при той же температуре. Это обусловлено эффектом твердорастворного упрочнения и дисперсионного твердения в поверхностном гетерофазном слое. В отличие от обработки в дуговом разряде, добавление водорода при обработке в тлеющем разряде при 400 °C не оказало значительного влияния на глубину проникновения азота, толщина слоя S-фазы составила ~4 мкм (против композиционного слоя толщиной 55 мкм после обработки в плазме дугового разряда). По-видимому, присутствие водорода в составе газовой смеси обеспечивает более глубокое проникновение азота в поверхностный слой при условии одновременного распада S-фазы в процессе обработки. При повышении температуры обработки, несмотря на формирование гетерофазной структуры в модифицированных слоях, видимого эффекта влияния способа обработки на толщины формируемого слоя не выявлено.

Повышение температуры обработки в плазме дугового разряда способствует уменьшению толщины упрочненного слоя, то есть транспорт атомов азота и водорода замедляется при повышении температуры, несмотря на увеличение их диффузионной подвижности.

Это может быть вызвано боле активным развитием фазовых превращений при более высокой температуре обработки, так что формируемые при этом фазы и многочисленные межфазные границы выступают уже как «ловушки» для атомов внедрения. Результаты исследования показывают, что необходимо оптимально подбирать режим ионно-плазменной обработки, в том числе и метод ИПО, для получения необходимых результатов.

# ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследованы фазовый состав, структура и микротвердость азотированных слоев в образцах АНС 01X17H13M3, сформированных при ионно-плазменной обработке в дуговом и тлеющем разрядах при различных температурах. Независимо от метода и температуры обработки ионно-плазменное насыщение в смеси газов  $N_2(70\ \%)+H_2(30\ \%)$  способствует формированию упрочненных поверхностных слоев в образцах. Метод ионно-плазменной обработки (тлеющий или дуговой разряд), температура и наличие водорода в рабочем газе значительно влияют на свойства и фазовый состав поверхностных азотированных слоев.

Ионно-плазменная обработка в тлеющем разряде при 400 °C приводит к формированию поверхностного однофазного слоя из S-фазы толщиной ≈4 мкм. При такой поверхностной обработке добавление водорода к азоту не влияет на увеличение толщины слоя, а между упрочненным слоем и матрицей образуется резкая граница. Высокая интенсивность процесса ионно-плазменного азотирования в плазме дугового разряда не позволяет сформировать S-фазу даже при 400 °C, легированный азотом аустенит распадается с образованием нитридов хрома и железа и остаточного аустенита. Независимо от метода ионно-плазменной обработки увеличение температуры азотирования до 550 и 700 °C способствует увеличению толщины азотированного слоя в десятки раз, но сопровождается распадом S-фазы и образованием гетерофазного слоя, состоящего из смеси фаз Fe-γ<sub>N</sub>, Fe<sub>4</sub>N, CrN и Fe-α. Между поверхностным слоем и аустенитной матрицей формируется диффузионная зона, которая обеспечивает плавное снижение значений микротвердости. При азотировании в тлеющем разряде толщина диффузионной зоны увеличивается с повышением температуры обработки. При ионно-плазменной обработке в плазме дугового разряда толщина поверхностного гетерофазного слоя уменьшается с повышением температуры с 400 до 700 °C, в то время как толщина диффузионного подслоя не изменяется.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. Vol. 65. № 4-6. P. 39–104. DOI: 10.1016/j.mser.2009.03.001.
- 2. Астафурова Е.Г., Мельников Е.В., Астафуров С.В., Раточка И.В., Мишин И.П., Майер Г.Г., Москвина В.А., Захаров Г.Н., Смирнов А.И., Батаев В.А. Закономерности водородного охрупчивания аустенитных нержавеющих сталей с ультрамелкозернистой структурой разной морфологии // Физическая

- мезомеханика. 2018. Т. 21. № 2. С. 103–117. DOI: 10.24411/1683-805X-2018-12011.
- Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A., Panchenko M.Yu., Astafurova E.G. The strainrate dependence of the Hall-Petch effect in two austenitic stainless steels with different stacking fault energies // Materials Science and Engineering A. 2019. Vol. 756. P. 365–372. DOI: 10.1016/j.msea.2019.04.076.
- Gardner L. Stability and design of stainless steel structures Review and outlook // Thin-Walled Structures. 2019. Vol. 141. P. 208–216. DOI: <u>10.1016/j.tws.2019.</u> 04.019.
- Borgioli F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase // Metals. 2020. Vol. 10. № 2. Article number 187. DOI: 10.3390/met 10020187.
- Che H.L., Tong S., Wang K.S., Lei M.K., Somers M.A.J. Co-existence of γ'N phase and γN phases on nitrided austenitic Fe-Cr-Ni alloys-I. Experiment // Acta Materialia. 2019. Vol. 177. P. 35–45. DOI: 10.1016/ j.actamat.2019.07.019.
- 7. Li Y., Wang Z., Wang L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time // Applied Surface Science. 2014. Vol. 298. P. 243–250. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.177.
- Randall N.X., Renevier N., Michel H., Collignon P. Correlation between processing parameters and mechanical properties as a function of substrate polarisation and depth in a nitrided 316 L stainless steel using nanoindentation and scanning force microscopy // Vacuum. 1997. Vol. 48. № 10. P. 849–855. DOI: 10.1016/S0042-207X(97)00084-5.
- 9. Wei R., Vajo J.J., Matossian J.N., Wilbur P.J., Davis J.A., Williamson D.L., Collins G.A. A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel // Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 83. № 1-3. P. 235–242. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02825-0.
- 10. Хусаинов Ю.Г., Рамазанов К.Н., Есипов Р.С., Исяндавлетова Г.Б. Влияние водорода на процесс ионного азотирования аустенитной стали 12X18H10T // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2017. Т. 21. № 2. С. 24–29.
- 11. De Sousa R.R.M., De Araújo F.O., Gontijo L.C., Da Costa J.A.P., Nascimento I.O., Alves Jr.C. Cathodic cage plasma nitriding of austenitic stainless steel (AISI 316): influence of the working pressure on the nitrided layers properties // Materials Research. 2014. Vol. 17. № 2. P. 427–433. DOI: 10.1590/S1516-14392013005 000197.
- 12. Singh V., Marchev K., Cooper C.V., Meletis E.I. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel // Surface and Coatings Technology. 2002. Vol. 160. № 2-3. P. 249–258. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00403-6.
- 13. Borgioli F., Fossati A., Matassini G., Galvanetto E., Bacci T. Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204. № 21-22. P. 3410–3417. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.04.004.

- 14. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.-И., Бемер 3. Теория и технология азотирования. М.: Металлургия, 1991. 318 с.
- 15. Borgioli F., Fossati A., Galvanetto E., Bacci T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 200. № 7. P. 2474—2480. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.110.
- 16. Tao X., Liu X., Matthews A., Leyland A. The influence of stacking fault energy on plasticity mechanisms in triode-plasma nitrided austenitic stainless steels: implications for the structure and stability of nitrogen-expanded austenite // Acta Materialia. 2018. Vol. 164. P. 60–75. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.10.019.
- 17. Camps E., Becerril F., Muhl S., Alvarez-Fregoso O., Village M. Microwave plasma characteristics in steel nitriding process // Thin Solid Films. 2000. Vol. 373. № 1-2. P. 293–298. DOI: 10.1016/S0040-6090(00) 01110-X.
- 18. Figueroa C.A., Wisnivesky D., Alvarez F. Effect of hydrogen and oxygen on stainless steel nitriding // Journal of Applied Physics. 2002. Vol. 92. № 2. P. 764–770. DOI: 10.1063/1.1483893.
- 19. De Sousa R.R.M., De Araújo F.O., Gontijo L.C., Da Costa J.A.P., Alves C. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrided layers properties // Vacuum. 2012. Vol. 86. № 12. P. 2048–2053. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.05.008.
- 20. Kumar S., Baldwin M.J., Fewell M.P., Haydon S.C., Short K.T., Collins G.A., Tendys J. The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in rf-plasmanitrided austenitic stainless steel AISI 316 // Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 123. № 1. P. 29–35. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00393-X.
- 21. Dalke A., Burlacov I., Hamann S., Puth A., Böcker J., Spies H.-J., Röpcke J., Biermann H. Solid carbon active screen plasma nitrocarburizing of AISI 316L stainless steel: Influence of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas composition on structure and properties of expanded austenite // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 357. P. 1060–1068. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.095.
- 22. Araujo E.D., Bandeira R.M., Manfrinato M.D., Moreto J.A., Borges R., Vales S.D.S., Suzuki P.A., Rossino L.S. Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8. № 2. P. 2180–2191. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.02.006.
- Ohtsu N., Miura K., Hirano M., Kodama K. Investigation of admixed gas effect on plasma nitriding of AISI316L austenitic stainless steel // Vacuum. 2021. Vol. 193. Article number 110545. DOI: 10.1016/j. vacuum.2021.110545.
- 24. Khusainov Y.G., Esipov R.S., Ramazanov K.N., Vardanyan E.L., Tarasov P.V., Shekhtman S.R. Influence of hydrogen content in working gas on growth kinetics of hardened layer at ion nitriding of 16MnCr5 and A290C1M steels // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 387. № 1. Article number 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/387/1/012034.

#### REFERENCES

- 1. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, vol. 65, no. 4-6, pp. 39–104. DOI: 10.1016/j.mser.2009.03.001.
- Astafurova E.G., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Mayer G.G., Moskvina V.A., Zakharov G.N., Smirnov A.I., Bataev V.A. Hydrogen embrittlement effects on austenitic stainless steels with ultrafine-grained structure of different morphology. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2018, vol. 21, no. 2, pp. 103–117. DOI: 10.24411/1683-805X-2018-12011.
- 3. Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A., Panchenko M.Yu., Astafurova E.G. The strainrate dependence of the Hall-Petch effect in two austenitic stainless steels with different stacking fault energies. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 756, pp. 365–372. DOI: 10.1016/j.msea.2019.04.076.
- Gardner L. Stability and design of stainless steel structures Review and outlook. *Thin-Walled Structures*, 2019, vol. 141, pp. 208–216. DOI: <u>10.1016/j.tws.2019.04.019</u>.
- Borgioli F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 2, article number 187. DOI: <u>10.3390/met</u> 10020187.
- Che H.L., Tong S., Wang K.S., Lei M.K., Somers M.A.J. Co-existence of γ'N phase and γN phases on nitrided austenitic Fe-Cr-Ni alloys-I. Experiment. *Acta Materialia*, 2019, vol. 177, pp. 35–45. DOI: <u>10.1016/j.actamat.2019.07.019</u>.
- Li Y., Wang Z., Wang L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 298, pp. 243–250. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.177.
- Randall N.X., Renevier N., Michel H., Collignon P. Correlation between processing parameters and mechanical properties as a function of substrate polarisation and depth in a nitrided 316 L stainless steel using nanoindentation and scanning force microscopy. *Vacuum*, 1997, vol. 48, no. 10, pp. 849–855. DOI: 10.1016/S0042-207X(97)00084-5.
- Wei R., Vajo J.J., Matossian J.N., Wilbur P.J., Davis J.A., Williamson D.L., Collins G.A. A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 83, no. 1-3, pp. 235–242. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02825-0.
- 10. Khusainov Yu.G., Ramazanov K.N., Esipov R.S., Isyandavletova G.B. Effect of hydrogen on the process of ion nitriding of austenitic steel 12KH18N10T. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2017, vol. 21, no. 2, pp. 24–29.
- 11. De Sousa R.R.M., De Araújo F.O., Gontijo L.C., Da Costa J.A.P., Nascimento I.O., Alves Jr.C. Cathodic cage plasma nitriding of austenitic stainless steel (AISI 316): influence of the working pressure on the nitrided layers properties. *Materials Research*, 2014, vol. 17,

- no. 2, pp. 427–433. DOI: <u>10.1590/S1516-14392013</u> 005000197.
- 12. Singh V., Marchev K., Cooper C.V., Meletis E.I. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2002, vol. 160, no. 2-3, pp. 249–258. DOI: <u>10.1016/S0257-8972(02)00403-6</u>.
- 13. Borgioli F., Fossati A., Matassini G., Galvanetto E., Bacci T. Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, no. 21-22, pp. 3410–3417. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.04.004.
- 14. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D., Shpis G.-I., Bemer Z. *Teoriya i tekhnologiya azotirovaniya* [Theory and technology of nitriding]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 318 p.
- 15. Borgioli F., Fossati A., Galvanetto E., Bacci T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, no. 7, pp. 2474–2480. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.110.
- 16. Tao X., Liu X., Matthews A., Leyland A. The influence of stacking fault energy on plasticity mechanisms in triode-plasma nitrided austenitic stainless steels: implications for the structure and stability of nitrogen-expanded austenite. *Acta Materialia*, 2018, vol. 164, pp. 60–75. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.10.019.
- 17. Camps E., Becerril F., Muhl S., Alvarez-Fregoso O., Village M. Microwave plasma characteristics in steel nitriding process. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 373, no. 1-2, pp. 293–298. DOI: <a href="https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01110-X">10.1016/S0040-6090(00)01110-X</a>.
- Figueroa C.A., Wisnivesky D., Alvarez F. Effect of hydrogen and oxygen on stainless steel nitriding. *Jour*nal of Applied Physics, 2002, vol. 92, no. 2, pp. 764– 770. DOI: <u>10.1063/1.1483893</u>.
- 19. De Sousa R.R.M., De Araújo F.O., Gontijo L.C., Da Costa J.A.P., Alves C. Cathodic cage plasma nitrid-

- ing (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the ( $N_2/H_2$ ) on the nitrided layers properties. *Vacuum*, 2012, vol. 86, no. 12, pp. 2048–2053. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.05.008.
- 20. Kumar S., Baldwin M.J., Fewell M.P., Haydon S.C., Short K.T., Collins G.A., Tendys J. The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in rf-plasmanitrided austenitic stainless steel AISI 316. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 123, no. 1, pp. 29–35. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00393-X.
- 21. Dalke A., Burlacov I., Hamann S., Puth A., Böcker J., Spies H.-J., Röpcke J., Biermann H. Solid carbon active screen plasma nitrocarburizing of AISI 316L stainless steel: Influence of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas composition on structure and properties of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 357, pp. 1060–1068. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.095.
- 22. Araujo E.D., Bandeira R.M., Manfrinato M.D., Moreto J.A., Borges R., Vales S.D.S., Suzuki P.A., Rossino L.S. Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, no. 2, pp. 2180–2191. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.02.006.
- 23. Ohtsu N., Miura K., Hirano M., Kodama K. Investigation of admixed gas effect on plasma nitriding of AISI316L austenitic stainless steel. *Vacuum*, 2021, vol. 193, article number 110545. DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110545.
- 24. Khusainov Y.G., Esipov R.S., Ramazanov K.N., Vardanyan E.L., Tarasov P.V., Shekhtman S.R. Influence of hydrogen content in working gas on growth kinetics of hardened layer at ion nitriding of 16MnCr5 and A290C1M steels. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 387, no. 1, article number 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/387/1/012034.

# The influence of method and temperature of ion-plasma treatment on physical and mechanical properties of surface layers in austenitic stainless steel

© 2021

Elena A. Zagibalova\*<sup>1,2,3</sup>, engineer, student Valentina A. Moskvina<sup>1,4</sup>, junior researcher, postgraduate student Galina G. Mayer<sup>1,5</sup>, PhD (Physics and Mathematics), researcher

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)
<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)

\*E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

<sup>3</sup>ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-2079-7198">https://orcid.org/0000-0002-2079-7198</a>
<sup>4</sup>ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-6128-484X">https://orcid.org/0000-0002-6128-484X</a>
<sup>5</sup>ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-2042-2754">https://orcid.org/0000-0002-6128-484X</a>

<sup>5</sup>ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3043-9754

Abstract: Ion-plasma saturation with interstitial atoms (nitrogen or carbon) is a promising method for enhancing the surface strength and wear resistance of austenitic stainless steel parts and products. The paper considers the influence of method and temperature of ion-plasma treatment (IPT) on phase composition, thickness, and strength properties (microhardness) of the surface layers in FeCrNiMoC austenitic stainless steel specimens. Steel specimens with a coarse-grained structure were nitrided in the arc and glow discharge plasma at different temperatures (400 °C, 550 °C, and 700 °C). Regardless of temperature and IPT-method, ion-plasma nitriding leads to the formation of hardened surface layers in steel specimens. In this case, the thickness and phase composition of IPT-hardened layers depend on both the method and temperature of nitriding. Nitrogen saturation of specimen surfaces in the glow discharge at a temperature of 400 °C promotes the formation of a thin *S*-phase layer (nitrogen-expanded austenite, 4 μm in thickness). At the same IPT temperature in the arc discharge plasma, the authors observed the formation of a heterophase (Fe-γ<sub>N</sub>, Fe<sub>4</sub>N, CrN, and Fe-α) surface layer

with a significantly greater thickness (40–45  $\mu$ m). Regardless of the IPT-method, a saturation of specimens at temperatures of 550 °C and 700 °C is accompanied by the formation of thick heterophase hardened layers (40–60  $\mu$ m). In this case, the IPT method has a negligible effect on the phase composition of layers but significantly affects the ratio of the volume content of the hardened phases. After being IPT-processed in different modes, the microhardness distribution profile for all specimens has three typical zones: a composite layer (or *S*-phase at the IPT in a glow discharge at  $T_a$ =400 °C), a diffusion zone, and a matrix. With an increase in the saturation temperature, the thickness of the transition diffusion zone increases regardless of the IPT method.

**Keywords:** austenitic stainless steel; FeCrNiMoC; ion-plasma nitriding; glow discharge; arc discharge; nitrided layer; S-phase; nitrides; X-ray phase analysis; microhardness.

*Acknowledgments:* The research was conducted under the financial support of Russian Foundation for Basic Research within the project 20-38-70031.

The work was carried out on the equipment of the "Nanotech" Core Facility Center of ISPMS SB RAS.

The authors thank E.G. Astafurova, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), S.V. Astafurov, PhD (Physics and Mathematics), M.Yu. Panchenko, and K.A. Reunova for their help in conducting the experiments and useful discussions, as well as K.N. Ramazanov, Doctor of Sciences (Engineering), A.A. Nikolaev, and R.S. Esipov for their help in ion-plasma treatment of samples (Ufa).

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

*For citation:* Zagibalova E.A., Moskvina V.A., Mayer G.G. The influence of method and temperature of ion-plasma treatment on physical and mechanical properties of surface layers in austenitic stainless steel. *Frontier Materials & Technologies*, 2021, no. 4, pp. 17–26. DOI: 10.18323/2782-4039-2021-4-17-26.