

ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО И ГАЗОЦИКЛИЧЕСКОГО ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА КАЧЕСТВО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ*

*А.В. МАКАРОВ^{1,2}, доктор техн. наук, ст. науч. сотрудник,
зав. отделом и лабораторией*

*Н.В. ГАВРИЛОВ³, член-корр. РАН, доктор техн. наук,
зав. лабораторией*

Г.В. САМОЙЛОВА¹, аспирант

А.С. МАМАЕВ³, канд. техн. наук, науч. сотрудник

А.Л. ОСИНЦЕВА², канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник

Р.А. САВРАЙ², канд. техн. наук, зав. лабораторией

(¹ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург,

²ИМАШ УрО РАН, г. Екатеринбург,

³ИЭФ УрО РАН, г. Екатеринбург)

Поступила 10 марта 2017

Рецензирование 10 апреля 2017

Принята к печати 10 мая 2017

Макаров А.В. – 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18,
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
e-mail: av-mak@yandex.ru

Изучено влияние комбинированной обработки, включающей наноструктурирующую фрикционную обработку скользящим индентором и последующее непрерывное и газоциклическое азотирование в плазме низкоэнергетического электронного пучка при температурах 450 и 500 °С, на состояние поверхностного слоя аустенитной стали AISI 321 (04X17H8T). Особенностью непрерывного азотирования при высокой плотности потока ионов азота на поверхность и температуре 500 °С диффузионно-активной наноструктурированной поверхности со структурой α' мартенсита деформации является интенсивное образование пор и блистеров. Улучшение качества (уменьшение блистеринга, порообразования и шероховатости) азотированной поверхности стали, предварительно упрочненной фрикционной обработкой, достигается проведением азотирования в газоциклическом режиме и снижением температуры азотирования от 500 до 450 °С. Однако газоциклическое азотирование обеспечивает меньший уровень упрочнения наноструктурированной поверхности стали по сравнению с непрерывным азотированием.

Ключевые слова: аустенитная нержавеющая сталь, фрикционная обработка, электронный пучок, плазма, газоциклическое азотирование, мартенсит деформации, микротвердость, шероховатость, поры.

DOI: 10.17212/1994-6309-2017-2-55-66

* Работа выполнена по теме «Структура» № 01201463331 (проект № 15-9-12-45) при поддержке РФФИ (проект № 15-08-07947). Электронная сканирующая микроскопия, профилометрия и микродюрметрия выполнены в ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Введение

Азотирование позволяет эффективно повышать твердость, износостойкость, усталостную прочность и коррозионную стойкость термически неупрочняемых аустенитных хромоникелевых сталей [1], которые находят широкое применение в нефтегазовой, химической и других отраслях промышленности.

Скорость роста упрочненных слоев определяется не только плотностью потока активных частиц (молекул и атомов азота в возбужденном и ионизованном состоянии), поступающих на поверхность азотируемых изделий, но и скоростью диффузии атомарного азота в объем материала, зависящей от температуры, элементного и фазового состава материала, а также от способа предварительной обработки поверхности [2].

Высокие концентрации активных частиц азота могут быть достигнуты в результате повышения интенсивности плазмохимических процессов при генерации плазмы с высокой плотностью заряженных частиц. Одним из способов генерации плазмы с плотностью $10^9 \dots 10^{12} \text{ см}^{-3}$ является применение низкоэнергетического (до 1 кэВ) электронного пучка, который характеризуется меньшим уровнем потерь энергии на нагрев электронов и на возбуждение нейтралов по сравнению с газовым разрядом [3]. Наряду с эффективной генерацией плазмы электронный пучок может одновременно производить нагрев изделий, причем регулированием параметров пучка и отрицательного потенциала погруженных в плазму изделий можно изменять температуру изделий без использования дополнительного внешнего нагрева. Так, применение широкого (80 см^2) пучка электронов с энергией до 500 эВ обеспечило высокую (до 6 мА/см^2) плотность ионного тока на поверхности аустенитной нержавеющей стали и формирование упрочненных слоев толщиной до 33 мкм за один час при давлении газовой смеси 3 Па ($\text{Ar:N}_2 = 1:1$) и температуре обработки $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [4].

К недостаткам ионно-плазменного азотирования можно отнести рост средней величины микронеоднородностей на поверхности нержавеющей стали, который обусловлен высокой концентрацией внедренного азота и появлением фаз с увеличенным параметром решетки. Это приводит к формированию своеобразной мор-

фологии поверхности, на которой наблюдается большое количество дефектов, образованных вследствие пластической деформации сдвига [5, 6]. Величина параметра шероховатости Ra возрастает с увеличением температуры обработки и может превышать 0,7 мкм [5], что неприемлемо в случае применения азотирования на финишном этапе обработки.

Уменьшение исходного размера зерен способствует формированию поверхности с меньшей шероховатостью. Кардинальное снижение размера зерна нержавеющей стали (с 5...50 мкм до 100 нм) обеспечивается наноструктурирующей деформационной обработкой (НДО) поверхности методом SMAT (surface mechanical attrition treatment) [7]. Кроме того, нанокристаллические материалы с большой протяженностью межзеренных границ обладают повышенными коэффициентами диффузии азота [8, 9]. Это позволяет увеличить скорость роста азотированного слоя на предварительно наноструктурированной поверхности [10, 11]. В метастабильных сталях НДО приводит также к образованию мартенситной фазы с более высоким коэффициентом диффузии азота, чем у плотно упакованной γ -фазы [12]. При этом НДО снижает коэффициент трения и повышает износостойкость азотированной поверхности железа [13].

Практически значимыми способами НДО являются наноструктурирующие фрикционные обработки, обеспечивающие одновременно эффективное деформационное упрочнение, повышение трибологических свойств аустенитных хромоникелевых сталей и формирование качественных поверхностей с низкой шероховатостью [14–18]. Таким образом, сочетание НДО методом фрикционной обработки с последующим ионно-плазменным азотированием может создать условия для ускоренного формирования упрочненных слоев с большей чем при азотировании без НДО толщиной и твердостью, однако шероховатость поверхности при этом будет зависеть от режимов плазменного азотирования. В частности, известно, что снижение шероховатости азотированной поверхности аустенитной стали, не подвергавшейся НДО, достигается применением метода газоциклического азотирования в плазме электронного пучка [19].

Цель настоящей работы – исследование влияния комбинированной обработки, включающей

наноструктурирующую фрикционную обработку скользящим индентором и последующее непрерывное и газоциклическое азотирование в плазме электронного пучка при температурах 450 и 500 °С, на упрочнение и качество поверхности аустенитной стали AISI 321 (04X17H8T).

Методика экспериментального исследования

Исследовали коррозионностойкую аустенитную сталь 04X17H8T (аналог AISI 321) состава в масс. %: 0,04С; 16,77Cr; 8,44Ni; 1,15Mn; 0,67Si; 0,32Ti; 0,31Cu; 0,26Mo; 0,12Co; 0,12V; 0,04P; 0,03Nb; 0,005S. Образцы размером 40×20×10 мм вырезали из листовой стали методом электроискровой резки и подвергали закалке от 1100 °С с охлаждением в воде, механическому шлифованию, электролитическому полированию и фрикционной обработке. Фрикционную обработку проводили скользящим индентором из синтетического алмаза с радиусом полусферы $R = 3$ мм в безокислительной среде аргона (рис. 1) при технологических условиях, исключающих значительный фрикционный нагрев обрабатываемой поверхности: нагрузка на индентор $P = 294$ Н, одиночное сканирование индентором при смещении на 0,02 мм на каждый двойной ход возвратно-поступательного движения. Далее образцы подвергали химической очистке в ультразвуковой ванне в ацетоне в течение 10 мин и помещали в вакуумную камеру для последующей ионно-плазменной обработки.

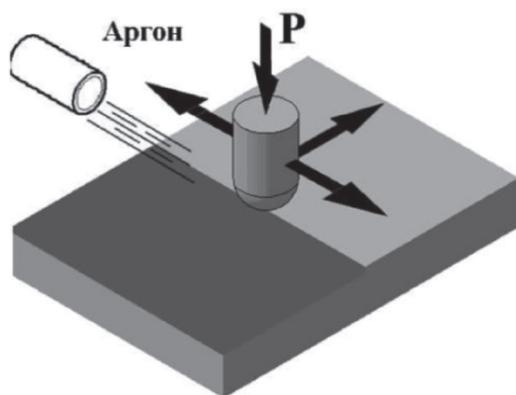


Рис. 1. Схема фрикционной обработки образца полусферическим индентором в среде аргона

Схема лабораторной установки для азотирования представлена на рис. 2. Источник электронов с плазменным катодом на основе тлеющего разряда низкого давления, аналогичный описанному в [20], электродная система которого состоит из полого катода 1 и полого анода 2, применяли для генерации плазмы в объеме вакуумной камеры. Ускоряющее напряжение $U_a = 120$ В прикладывали между сеткой 3 и заземленными стенками рабочей камеры 4. Пучок электронов 5 круглого сечения площадью 80 см² формировался в двойном слое пространственного заряда, образуемом вблизи сетки. Держатель образцов 6, к которому прикладывали отрицательное напряжение смещения $U_b = 120...200$ В, был установлен на расстоянии 150 мм от сетки. Температуру образцов 7 измеряли термопарой. Камера откачивалась турбомолекулярным насосом nEXT240 (Edwards) до давления 2×10^{-2} Па. Двухканальная система напуска газа (Bronkhorst) обеспечивала регулируемую подачу газов в камеру через электродную систему электронного источника. Давление смеси аргона с азотом ($Ar/N_2 = 1/1$) составляло 3 Па. Использовали азот особой чистоты (99,999 %) и аргон высокой чистоты (99,998 %).

На начальном этапе образцы подвергали ионному распылению в течение 30 мин в аргонной плазме потоком ионов с плотностью тока 1...2 мА/см² и энергией 200...500 эВ, для того чтобы удалить с поверхности нержавеющей стали оксидные пленки, которые препятству-

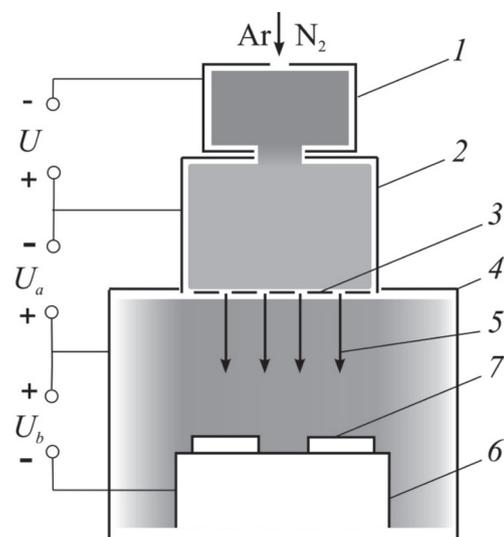


Рис. 2. Схема установки для азотирования

ют диффузии азота в объем материала, а также обеспечить нагрев образцов до температуры 450...500 °С.

Азотирование проводили в двух режимах: непрерывном и газоциклическом. В непрерывном режиме азотирования в течение всей длительности процесса (4 ч) в камеру подавалась смесь аргона и азота. При газоциклическом азотировании процесс состоял из восьми чередующихся полуциклов азотирования и деазотирования длительностью по 30 мин каждый. В первом полуцикле в камеру подавали смесь аргона и азота (аналогично непрерывному режиму азотирования), а во втором полуцикле подача азота прекращалась. Деазотирование проводили в среде аргона при давлении 1,5 Па. Поддержание постоянной температуры образцов на уровне 450 или 500 °С и удаление постоянно образующихся на поверхности стали оксидных слоев обеспечивалось бомбардировкой поверхности ионами, ускоренными до энергии 120 эВ (во время азотирования) или 200 эВ (во время деазотирования), при токе электронного пучка 3...4 А и плотности ионного тока на поверхности образцов 2...4 мА/см² соответственно.

Исследование поверхностей осуществляли на электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA II XMU. Расчет площадей, занимаемых порами и блистерами, видимыми на SEM-изображениях, производили с помощью программного комплекса ImageJ 1.50i. Шероховатость поверхности образцов изучали на опти-

ческом профилометре Wyko NT-1100. Микротвердость поверхности образцов измеряли на приборе SHIMADZU HNV-G21DT при нагрузке 0,245 Н. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в $\text{CrK}\alpha$ -излучении.

Результаты и обсуждение

Исследования на электронном сканирующем микроскопе показывают, что в результате непрерывного азотирования при $T_A = 500$ °С на поверхности закаленной стали происходит деформация («вспучивание», развороты) крупных зерен и субзерен (рис. 3, а) вследствие образования преимущественно по их границам большого количества нитридных фаз. Согласно данным оптической профилометрии азотирование повышает шероховатость поверхности крупнокристаллических образцов. Если после электролитического полирования среднеарифметическое отклонение профиля Ra составляло 0,08 мкм, то после азотирования при $T_A = 500$ °С параметр Ra возрастает на порядок – до 0,80 мкм (рис. 3, б). Однако на азотированной поверхности не появляются дефекты сплошности в виде надрывов металла, трещин или пор (см. рис. 3).

Фрикционная обработка скользящими инденторами формирует в поверхностном слое аустенитных хромоникелевых сталей нанокристаллические и субмикрокристаллические структуры [14–18]. По данным рентгенострук-

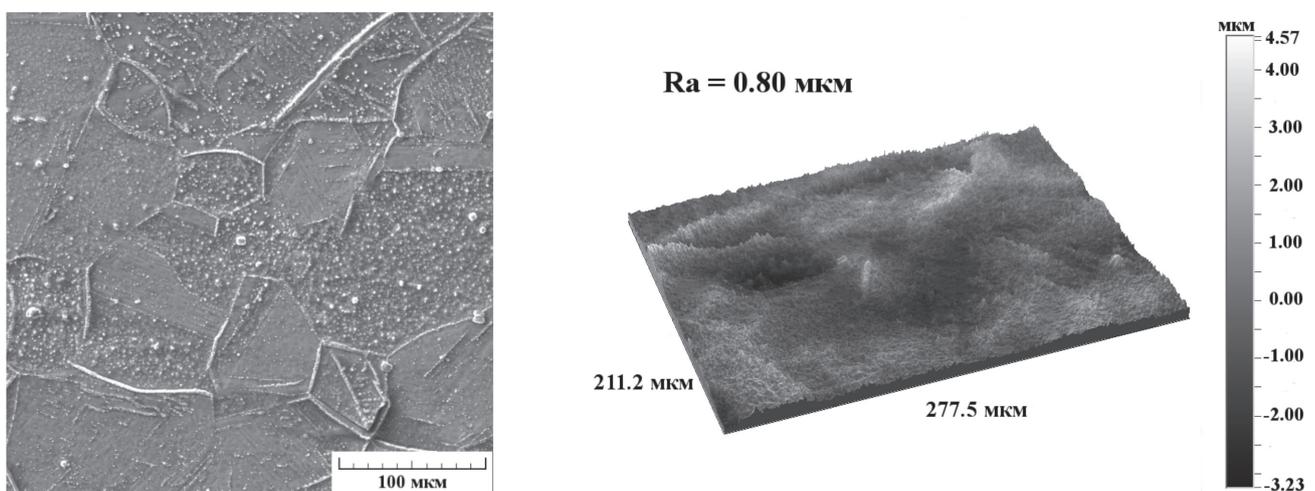


Рис. 3. Изображение на электронном сканирующем микроскопе (а) и трехмерная профилограмма (б) поверхности закаленной крупнокристаллической стали 04X17H8T после электрополировки и непрерывного азотирования в плазме электронного пучка при $T_A = 500$ °С

турного анализа (рис. 4, *a*) фрикционная обработка аустенитной стали 04X17H8T приводит к возникновению на поверхности 95 об. % α' мартенсита деформации и росту микротвердости до 780 $HV_{0,025}$ (при исходной твердости закаленной электрополированной стали 190 $HV_{0,025}$). После фрикционной обработки и непрерывного азотирования при $T_A = 500$ и 450 °С основными фазами поверхностных слоев стали являются ϵ -фаза $Fe_{2,3}N$, γ' – фаза, соответствующая твердому раствору на базе нитрида Fe_4N , а также включения нитрида хрома CrN (рис. 4, *b*, *в*).

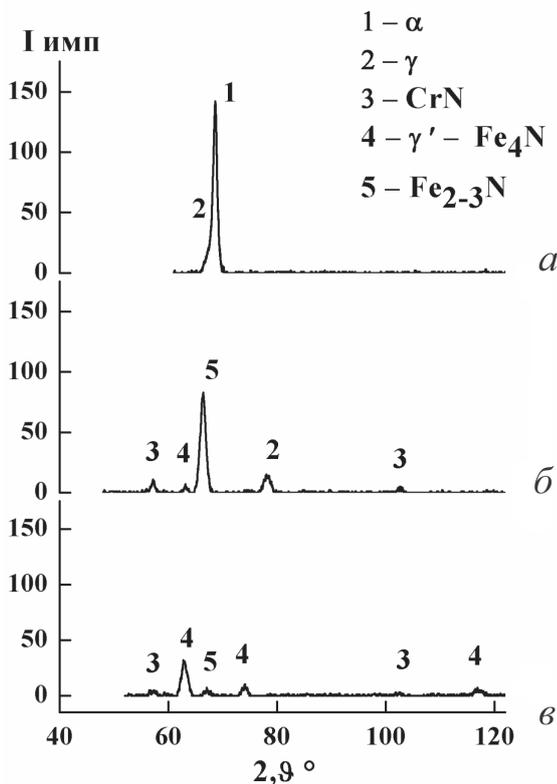


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы поверхности стали 04X17H8T после закалки, фрикционной обработки (*a*) и последующего непрерывного азотирования в плазме электронного пучка при $T_A = 500$ °С (*б*) и 450 °С (*в*)

На рис. 5 и 6, *a*, *б* показано, что после непрерывного азотирования при температуре 500 °С на поверхности деформированной фрикционной обработкой стали возникают многочисленные поры и блистеры. Выраженный блистеринг проявляется в образовании на поверхности вспучиваний металла. Возникновение наблюдаемых дефектов поверхности можно объяснить ускоренной диффузией азота в наноструктури-

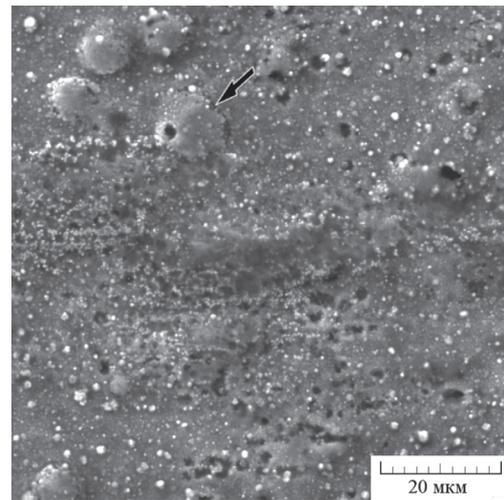
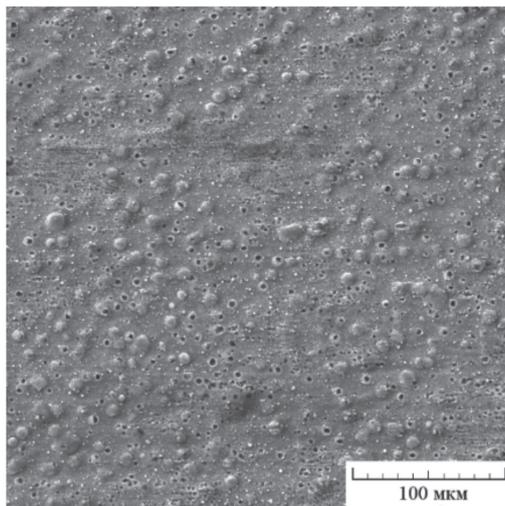


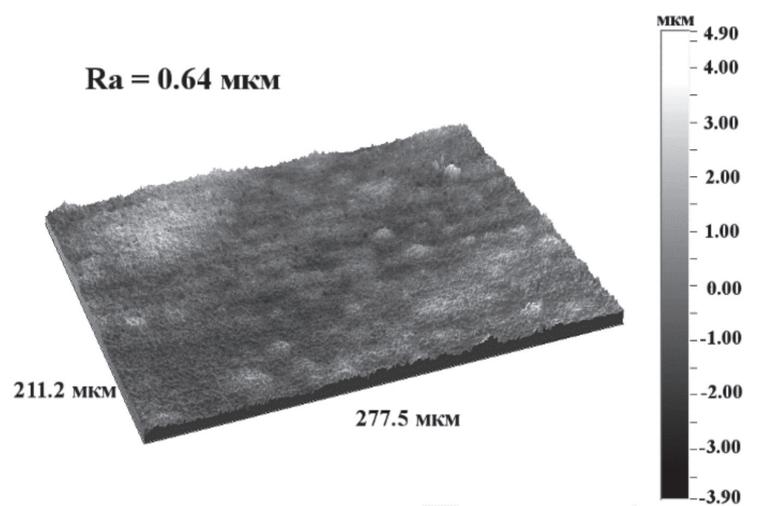
Рис. 5. Блистеры и поры на поверхности стали 04X17H8T после фрикционной обработки с последующим непрерывным азотированием в плазме электронного пучка при температуре $T_A = 500$ °С (электронная сканирующая микроскопия)

рованную поверхность. Различия в коэффициенте диффузии азота в наноструктурированном слое и в объеме металла приводят к накоплению азота в приповерхностном слое небольшой толщины. Этому способствует также наличие в слое структуры α' мартенсита деформации с менее плотно упакованной ОЦК-кристаллической решеткой по сравнению в ГЦК-решеткой аустенита [12]. Высокие концентрации азота, превышающие предел растворимости азота в металле, приводят к формированию в поверхностном слое стали повышенного количества ϵ -фазы и большой концентрации газообразного азота, скопления которого приводят к образованию пор, крупных блистеров и разрывам металла приповерхностного слоя (на рис. 5 стрелкой указана обусловленная блистерингом микротрещина).

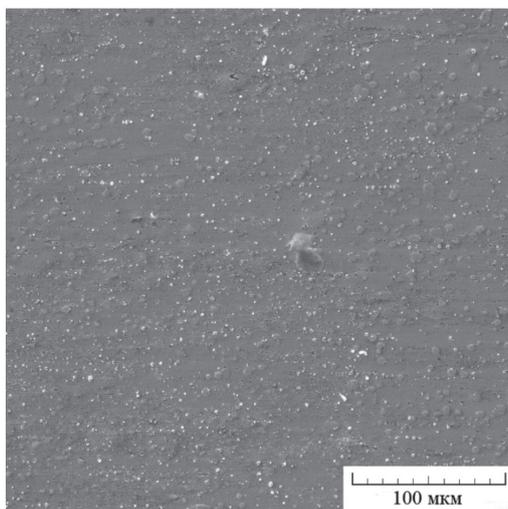
Подобный эффект образования в приповерхностном слое газовых полостей отмечается и при имплантации больших доз ионов инертного газа (гелия или аргона), обладающих высокой энергией (десятки-сотни килоэлектронвольт) в металлические поверхности. В частности, блистеринг наблюдался в нержавеющей аустенитной стали 12X18H10T, предварительно облученной низкоэнергетическими альфа-частицами ($E = 40$ кэВ) до высоких ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) флюенсов [21].



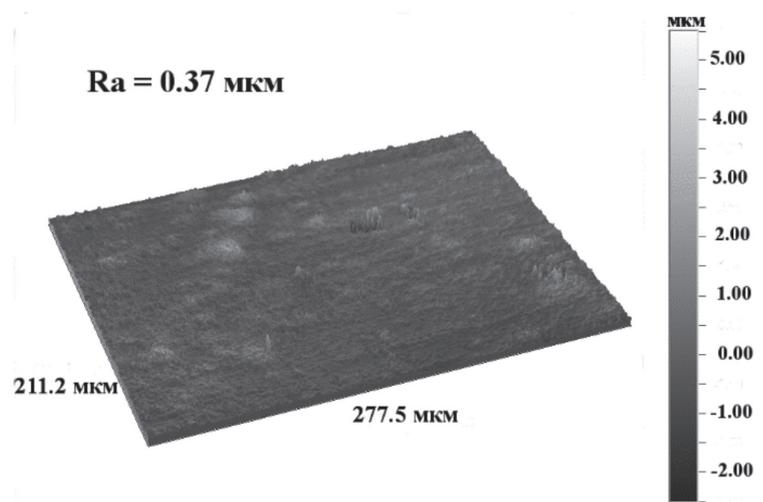
а



б



в



г

Рис. 6. Изображения на электронном сканирующем микроскопе (а, в) и трехмерные профилограммы (б, г) поверхности стали 04X17Н8Т после фрикционной обработки с последующим непрерывным азотированием в плазме электронного пучка при температурах $T_A = 500$ °С (а, б) и $T_A = 450$ °С (в, г)

Схожий механизм образования блистеров был обнаружен в работе [22], где в результате высокотемпературного окисления на поверхности азотированного слоя формировалась оксидная пленка, которая препятствовала выходу азота из объема металла в атмосферу. Таким образом, под поверхностью растущей оксидной пленки формировались пузыри из газообразного азота. Согласно [23] вспучивание слоя, вызванное большой концентрацией азота и образованием повышенного количества ϵ -фазы, обуславливает его выкрашивание при последующей механической обработке, что должно негативно сказаться на износостойкости упрочненного слоя. Блистеринг

не только повышает шероховатость наноструктурированной поверхности до $Ra = 0,64$ мкм после азотирования при $T_A = 500$ °С (см. рис. 6, б), но и ослабляет металл поверхностного слоя, вносит в него значительную поврежденность. Поэтому поиск путей устранения блистеринга и порообразования при азотировании в плазме электронного пучка диффузионно активных наноструктурированных поверхностей является первоочередной задачей.

Для решения проблемы блистеринга при азотировании поверхности аустенитной стали 04X17Н8Т, подвергнутой фрикционной обработке, применялись два способа. Первый – это

снижение температуры обработки. Результаты, представленные на рис. 6 и в табл. 1, показывают, что при уменьшении температуры азотирования от 500 до 450 °С размер и количество блистеров и открытых пор заметно снижается. Уменьшается также параметр шероховатости азотированной поверхности до $Ra = 0,36$ мкм для $T_A = 450$ °С (табл. 2). Однако, как известно, снижение температуры обработки существенно уменьшает скорость роста упрочненных слоев [5].

Другой способ устранения блистеринга и порообразования состоял в применении газоциклического азотирования (ГЦА), обеспечивающего снижение концентрации азота в азо-

тированном слое в результате диффузии азота в объем металла и выхода азота на поверхность на этапе деазотирования [24]. В работе [19] было исследовано влияние газоциклического азотирования на изменение рельефа поверхности недеформированной крупнокристаллической аустенитной стали и показано, что периодическое снижение насыщающей способности среды, которое достигается за счет прекращения подачи азота в рабочую камеру, позволяет существенно снизить величину Ra . Однако в сравнении с непрерывным режимом азотирования (НА) при одинаковых значениях температуры и времени обработки режим ГЦА обеспечивает формирование упрочненных слоев с меньшей толщиной и микротвердостью [19].

Характеристики блистеров и пор на поверхности стали 04X17H8T после фрикционной обработки (ФО) с последующим непрерывным азотированием (НА) и газоциклическим азотированием (ГЦА)

Обработка	T_A , °С	S_b , мкм ²	S_{ba} , %	S_p , мкм ²	S_{pa} , %
ФО + НА	500	80	7,2	3	3,7
ФО + НА	450	15	5,3	1	0,3
ФО + ГЦА	500	0	0	2	1,3
ФО + ГЦА	450	0	0	1	0,03

Обозначения:

T_A – температура азотирования;

S_b – средняя площадь поверхности, занимаемая одним блистером;

S_{ba} – площадь поверхности, занимаемая блистерами;

S_p – средняя площадь поверхности, занимаемая одной порой;

S_{pa} – площадь поверхности, занимаемая порами.

Таблица 2

Влияние фрикционной обработки (ФО) и последующего непрерывного азотирования (НА) и газоциклического азотирования (ГЦА) при температурах T_A на параметр шероховатости Ra и микротвердость $HV0,025$ поверхности стали 04X17H8T

Обработка	T_A , °С	Ra , мкм	$HV0,025$
ФО	–	0,10	780
ФО + НА	500	0,64	1370
ФО + НА	450	0,36	1450
ФО + ГЦА	500	0,46	1160
ФО + ГЦА	450	0,32	1200

Таблица 1 Результаты, представленные на рис. 7 и в табл. 1 и 2, свидетельствуют, что режим газоциклического азотирования наноструктурированной фрикционной обработкой поверхности обеспечивает по сравнению с режимом непрерывного азотирования снижение параметра шероховатости Ra (в 1,35 раза для температуры азотирования $T_A = 500$ °С), при этом блистеры исчезают полностью, а количество пор снижается в 3...10 раз. Анализ полученных электронной сканирующей микроскопией изображений поверхности с помощью программного комплекса ImageJ 1.50i показал, что площадь поверхности, занимаемая порами, снизилась с 3,7 до 1,3 % для $T_A = 500$ °С и с 0,3 до 0,03 % для $T_A = 450$ °С (см. табл. 1).

Согласно данным табл. 2 после газоциклического азотирования на наноструктурированной фрикционной обработкой поверхности стали достигается меньший уровень микротвердости (1160...1200 HV0,025), чем после непрерывного азотирования (1370...1450 HV0,025). Это указывает на более низкую концентрацию азота в приповерхностном слое после газоциклического азотирования. Тем не менее полученный в режиме ГЦА «пониженный» уровень микротвердости превосходит твердость исходной закаленной стали в 6 раз, а стали, подвергнутой только фрикционной обработке, в 1,5 раза.

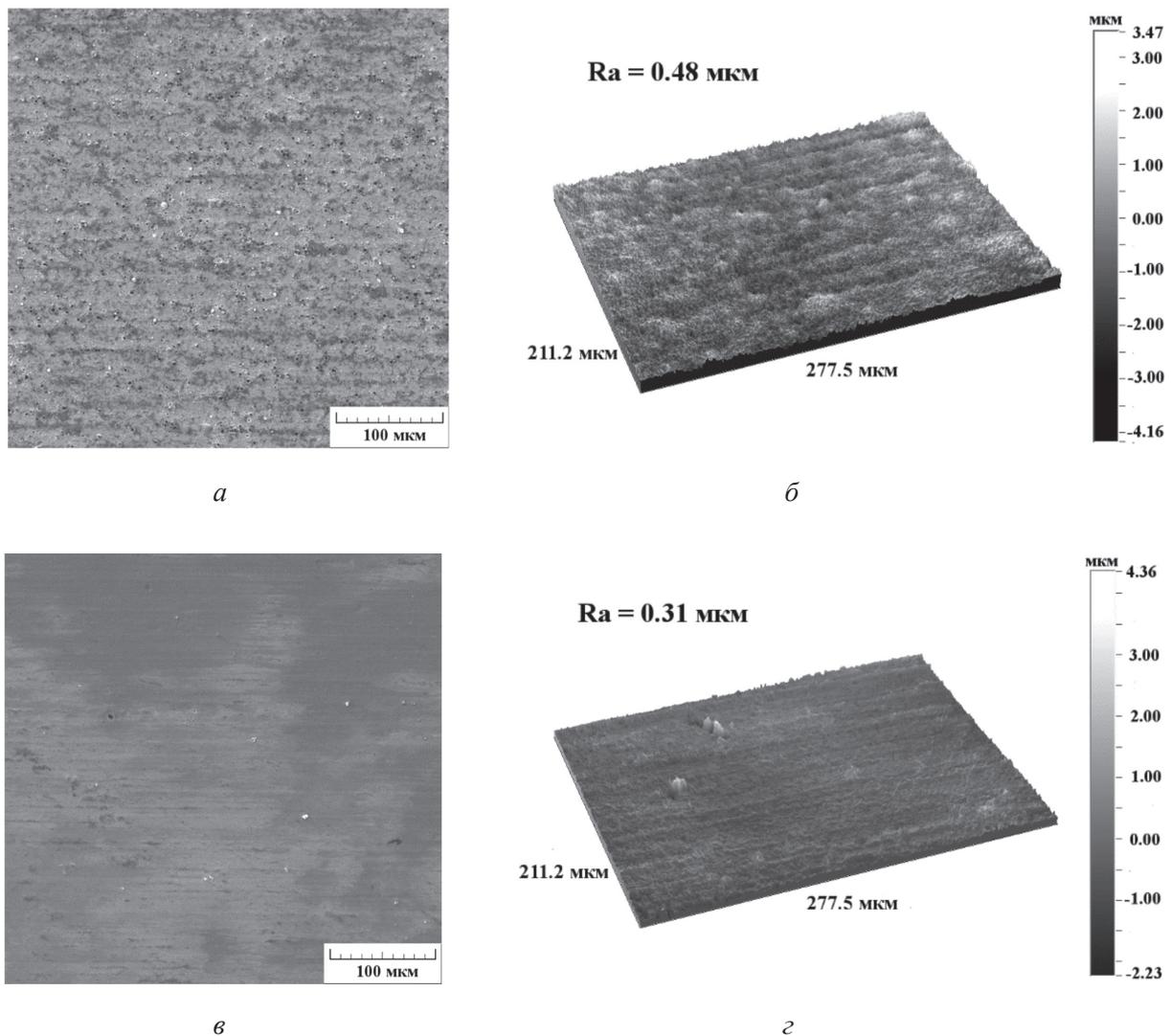


Рис. 7. Изображения на электронном сканирующем микроскопе (а, в) и трехмерные профилограммы (б, г) поверхности стали 04X17H8T после фрикционной обработки с последующим газоциклическим азотированием в плазме электронного пучка при температурах $T_A = 500\text{ °C}$ (а, б) и $T_A = 450\text{ °C}$ (в, г)

Выводы

1. После непрерывного азотирования в плазме низкоэнергетического электронного пучка при температуре 500 °C на поверхности метастабильной аустенитной стали 04X17H8T, подвергнутой наноструктурирующей фрикционной обработке, наблюдается порообразование и выраженный блистеринг, который проявляется в возникновении многочисленных вспучиваний на поверхности металла. Это является, по-видимому, следствием ускоренной диффузии азота в наноструктурированную поверхность со структурой α' мартенсита деформации. При азотировании крупнокристаллической стали такой эффект отсутствует.

2. Улучшение качества поверхности азотированной стали, упрочненной фрикционной обработкой (уменьшение блистеринга, порообразования и шероховатости), достигается проведением газоциклического азотирования, включающего чередующиеся полуциклы азотирования в смеси аргона и азота и деазотирования (без подачи азота), а также снижением температуры азотирования от 500 до 450 °C .

3. Микротвердость стали с наноструктурированной поверхностью после газоциклического азотирования составляет ($1160 \dots 1200\text{ HV}_{0,025}$), что ниже, чем после непрерывного азотирования ($1370 \dots 1450\text{ HV}_{0,025}$).

Список литературы

1. *Rolinski E.* Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys // *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance.* – 2015. – P. 413–457.
2. Role of surface mechanical attrition treatment and chemical etching on plasma nitriding behavior of AISI 304L steel / *A.M. Gatey, S.S. Hosmani, C.A. Figueroa, S.B. Arya, R.P. Singh* // *Surface and Coatings Technology.* – 2016. – Vol. 304. – P. 413–424.
3. *Leonhardt D., Walton S.G., Fernsler R.F.* Fundamentals and applications of a plasma-processing system based on electron-beam ionization // *Physics of Plasmas.* – 2007. – Vol. 14. – P. 057103. – doi: 10.1063/1.2712424.
4. *Gavrilov N.V., Menshakov A.I.* Effect of the electron beam and ion flux parameters on the rate of plasma nitriding of an austenitic stainless steel // *Technical Physics.* – 2012. – Vol. 57, iss. 3. – P. 399–404. – doi: 10.1134/S1063784212030073.
5. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature / *F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci* // *Surface and Coatings Technology.* – 2005. – Vol. 200, iss. 7. – P. 2474–2480. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.110.
6. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution / *J.C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J.P. Riviere, M. Drouet* // *Surface and Coatings Technology.* – 2010. – Vol. 204, iss. 12–13. – P. 1947–1951. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.052.
7. Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel / *Y. Lin, J. Lu, L. Wang, T. Xu, Q. Xue* // *Acta Materialia.* – 2006. – Vol. 54, iss. 20. – P. 5599–5605. – doi: 10.1016/j.actamat.2006.08.014.
8. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science.* – 1989. – Vol. 33, iss. 4. – P. 223–315. – doi: 10.1016/0079-6425(89)90001-7.
9. *Lu K.* Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties // *Materials Science and Engineering R-Reports.* – 1996. – Vol. 16, iss. 4. – P. 161–221. – doi: 10.1016/0927-796X(95)00187-5.
10. Nitriding iron at lower temperatures / *W.P. Tong, N.R. Tao, Z.B. Wang, J. Lu, K. Lu* // *Science.* – 2003. – Vol. 299, iss. 5607. – P. 686–688. – doi: 10.1126/science.1080216.
11. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer / *W.P. Tong, C.Z. Liu, W. Wang, N.R. Tao, Z.B. Wang, L. Zuo, J.C. He* // *Scripta Materialia.* – 2007. – Vol. 57, iss. 6. – P. 533–536. – doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.05.017.
12. Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: role of surface mechanical attrition treatment / *T. Balusamy, T.S.N.S. Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M.H. Lee* // *Materials Characterization.* – 2013. – Vol. 85. – P. 38–47. – doi: 10.1016/j.matchar.2013.08.009.
13. Study on wear and friction resistance of nanocrystalline Fe nitrided at low temperature / *W.P. Tong, J. Sun, L. Zuo, J.C. He, J. Lu* // *Wear.* – 2011. – Vol. 271, iss. 5–6. – P. 653–657. – doi: 10.1016/j.wear.2010.11.024.
14. *Baraz V.R., Kartak B.R., Mineeva O.N.* Special features of friction hardening of austenitic steel with unstable γ -phase // *Metal science and Heat Treatment.* – 2011. – Vol. 52, iss. 9. – P. 473–475. – doi: 10.1007/s11041-010-9302-x.
15. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой / *А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.Л. Осинцева, А.С. Юровских, Р.А. Саврай* // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты).* – 2015. – № 4 (69). – С. 80–92. doi: 10.17212/1994-6309-2015-4-80-92.
16. *Baraz V.R., Fedorenko O.N.* Special features of friction treatment of steels of the spring class // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2016. – Vol. 57, iss. 11. – P. 652–655. – doi: 10.1007/s11041-016-9937-3.
17. Eddy-current control of the phase composition and hardness of metastable austenitic steel after different regimes of nanostructuring frictional treatment / *A.V. Makarov, E.S. Gorkunov, P.A. Skorynina, L.Kh. Kogan, A.S. Yurovskikh, A.L. Osintseva* // *Russian Journal of Nondestructive Testing.* – 2016. – Vol. 52, iss. 11. – P. 627–637. – doi: 10.1134/S1061830916110048.
18. Наноструктурирующие комбинированные фрикционно-термические обработки аустенитной стали 12X18H10T / *А.В. Макаров, П.А. Скорынина, Е.Г. Волкова, А.Л. Осинцева* // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета.* – 2016. – № 4 (38). – С. 30–37. – doi: 10.18323/2073-5073-2016-4-30-37.
19. *Мамаев А.С., Чукин А.В.* Газоциклическое плазменное азотирование нержавеющей стали // *Известия вузов. Физика.* – 2016. – Т. 59, № 9-2. – С. 244–249.
20. *Gavrilov N.V., Mamaev A.S.* Low-temperature nitriding of titanium in low-energy electron beam excited plasma // *Technical Physics Letters.* – 2009. – Vol. 35, iss. 8. – P. 713–716. – doi: 10.1134/S1063785009080082.
21. Блистеринг и $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения при отжиге стали 12X18H10T, облученной низкоэнергетическими альфа-частицами / *С.Б. Кислицин, М.Ф. Верещак, И.А. Манакова, А.Н. Озерной, Д.А. Сатпаев, Ю.Ж. Тулеушев* // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2013. – № 2 (84). – С. 17–22.
22. Effect of nitrogen on blister growth process during high temperature oxidation of steel / *Y. Kondo,*

H. Tanei, K. Ushioda, M. Maeda, Y. Abe // ISIJ International. – 2012. – Vol. 52, N 9. – P. 1644–1648. – doi: 10.2355/isijinternational.52.1644.

23. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.-И. Шпис, З. Бемер. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.

24. *Belashova I.S., Shashkov A.O.* Kinetics of growth of the diffusion layer in nitriding by the thermogase-cyclic method // Metal Science and Heat Treatment. – 2012. – Vol. 54, iss. 5. – P. 315–319. – doi: 10.1007/s11041-012-9504-5.

OBRABOTKA METALLOV

(METAL WORKING AND MATERIAL SCIENCE)

N 2 (75), April – June 2017, Pages 55–66

Effect of a continuous and gas-cyclic plasma nitriding on the quality of nanostructured austenitic stainless steel

Makarov A. V.^{1,2}, D.Sc. (Engineering), Senior Researcher, Head of department, Head of laboratory, e-mail: av-mak@yandex.ru

Gavrilov N. V.³, Corresponding member of RAS, D.Sc. (Engineering), Head of laboratory, e-mail: gavrilov@iep.uran.ru

Samoylova G.V.¹, Ph.D. student, e-mail: alisova@mail.ru

Mamaev A. S.³, Ph.D. (Engineering), Researcher, e-mail: asm@iep.uran.ru

Osintseva A.L.², Ph.D. (Engineering), Senior Researcher, e-mail: lkm@imach.uran.ru

Savrai R.A.², Ph.D. (Engineering), Head of laboratory, e-mail: ras@imach.uran.ru

¹ M.N. Miheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, 620990, Russian Federation

² Institute of Engineering Science Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya str., Ekaterinburg, 630049, Russian Federation

³ Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 106 Amundsen St., Ekaterinburg, 620016, Russian Federation

Abstract

Plasma nitriding is an effective method of the austenitic stainless chromium-nickel steels hardening. Usage of the low-energy electron beams (to 1 keV), that is typical for plasma generator, provides smaller loss of energy then usage of gas discharges. Low-energy electron beams allow change current density and ion energy independently of one another without using additional external heating devices. The lack of ion-plasma nitriding is deterioration of nitrided surface quality. Nanostructured deformation processing could be applied before nitriding with the aim of increasing growth rate of nitrided layer and reduction of nitrided surface roughness. In the paper, the influence of combined processing including nanostructuring frictional treatment by sliding indenter and following continuous and gas-cyclic plasma nitriding in electron-beam plasma at a temperature of 450 °C and 500 °C on hardening and surface quality of austenitic steel AISI 321 (0.04 wt.% C; 16,77 wt.% Cr; 8,44 wt.% Ni; 1,15 wt.% Mn; 0,67 wt.% Si; 0,32 wt.% Ti; 0,31 wt.% Cu; 0,26 wt.% Mo; 0,12 wt.% Co; 0,12 wt.% V; 0,04 wt.% P; 0,03 wt.% Nb; 0,005 wt.% S; and Fe for balance) is studied.

It is established that friction treatment leads to occurrence of 95 vol. % α' strain-induced martensite and increasing of microhardness to 780 HV^{0.025} on nitrided surface. On the nanostructured by frictional treatment surface of metastable austenitic steel AISI 321 (in contrast to nitrided coarse-grained steel) after continuous plasma nitriding in electron-beam plasma pore formation and intensive blistering is observed. Blistering is characterized by forming of steam blows and surface blowout. Obvious blistering appears due to advanced nitrogen diffusion into nanostructured surface with α' strain-induced martensitic structure.

Improvement in quality of the nitrided steel surface, hardened by frictional treatment (decreasing of blistering, pore formation and roughness), is achieved by means of: 1) gas-cyclic plasma nitriding is carried out at the conditions of periodic alternation nitriding semicycles in mixture of argon and nitrogen and denitriding (without nitrogen supply); 2) nitriding temperature decreasing from 500 °C to 450 °C. However after gas-cyclic plasma nitriding of nano-

structured surface lower micro-hardness level (1 160...1 200 HV^{0.025}) then after continuous nitriding (1 370...1 450 HV^{0.025}) is observed.

Keywords

austenitic stainless steel, frictional treatment, electron beam, plasma, gas-cyclic nitriding, strain-induced martensite, microhardness, roughness, pores.

DOI: 10.17212/1994-6309-2017-2-55-66

References

1. Rolinski E. Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys. *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*, 2015, pp. 413–457. doi: 10.1533/9780857096524.3.413.
2. Gatey A.M., Hosmani S.S., Figueroa C.A., Arya S.B., Singh R.P. Role of surface mechanical attrition treatment and chemical etching on plasma nitriding behavior of AISI 304L steel. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 304, pp. 413–424. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.020.
3. Leonhardt D., Walton S.G., Fernsler R.F. Fundamentals and applications of a plasma-processing system based on electron-beam ionization. *Physics of Plasmas*, 2007, vol. 14, p. 057103. doi: 10.1063/1.2712424.
4. Gavrilov N.V., Menshakov A.I. Effect of the electron beam and ion flux parameters on the rate of plasma nitriding of an austenitic stainless steel. *Technical Physics*, 2012, vol. 57, iss. 3, pp. 399–404. doi: 10.1134/S1063784212030073.
5. 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, iss. 7, pp. 2474–2480. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.110.
6. Stinville J.C., Villechaise P., Templier C., Riviere J.P., Drouet M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: experimental investigation of fatigue life and surface evolution. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, iss. 12–13, pp. 1947–1951. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.052.
7. Lin Y., Lu J., Wang L., Xu T., Xue Q. Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel. *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, iss. 20, pp. 5599–5605. doi: 10.1016/j.actamat.2006.08.014.
8. Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 1989, vol. 33, iss. 4, pp. 223–315. doi: 10.1016/0079-6425(89)90001-7.
9. Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 1996, vol. 16, iss. 4, pp. 161–221. doi: 10.1016/0927-796X(95)00187-5.
10. Tong W.P., Tao N.R., Wang Z.B., Lu J., Lu K. Nitriding iron at lower temperatures. *Science*, 2003, vol. 299, iss. 5607, pp. 686–688. doi: 10.1126/science.1080216.
11. Tong W.P., Liu C.Z., Wang W., Tao N.R., Wang Z.B., Zuo L., He J.C. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, iss. 6, pp. 533–536. doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.05.017.
12. Balusamy T., Narayanan T.S.N.S., Ravichandran K., Park I.S., Lee M.H. Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: role of surface mechanical attrition treatment. *Materials Characterization*, 2013, vol. 85, pp. 38–47. doi: 10.1016/j.matchar.2013.08.009.
13. Tong W.P., Sun J., Zuo L., He J.C., Lu J. Study on wear and friction resistance of nanocrystalline Fe nitrided at low temperature. *Wear*, 2011, vol. 271, iss. 5–6, pp. 653–657. doi: 10.1016/j.wear.2010.11.024.
14. Baraz V.R., Kartak B.R., Mineeva O.N. Special features of friction hardening of austenitic steel with unstable γ -phase. *Metal science and Heat Treatment*, 2011, vol. 52, iss. 9, pp. 473–475. doi: 10.1007/s11041-010-9302-x.
15. Makarov A.V., Osintseva A.L., Yurovskikh A.S., Savrai R.A. Povyshenie tribologicheskikh svoistv austenitnoi stali 12Kh18N10T nanostrukturiruyushchei friktsionnoi obrabotkoi [Improving the tribological properties of austenitic 12Kh18N10T steel by nanostructuring frictional treatment]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2015, no. 4 (69), pp. 80–92. doi: 10.17212/1994-6309-2015-4-80-92.
16. Baraz V.R., Fedorenko O.N. Special features of friction treatment of steels of the spring class. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 57, iss. 11, pp. 652–655. doi: 10.1007/s11041-016-9937-3.
17. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Skorynina P.A., Kogan L.Kh., Yurovskikh A.S., Osintseva A.L. Eddy-current control of the phase composition and hardness of metastable austenitic steel after different regimes of nanostructur-

ing frictional treatment. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2016, vol. 52, iss. 11, pp. 627–637. doi: 10.1134/S1061830916110048.

18. Makarov A.V., Skorynina P.A., Volkova E.G., Osintseva A.L. Nanostrukturiruyushchie kombinirovannye friktsionno-termicheskie obrabotki austenitnoi stali 12Kh18N10T [Nanostructuring combined frictional-thermal treatment of 12Kh18N10N austenitic steel]. *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta = Vector of sciences. Togliatti State University*, 2016, no. 4 (38), pp. 30–37. doi: 10.18323/2073-5073-2016-4-30-37.

19. Mamaev A.S., Chukin A.V. Gazotsiklichesкое plazmennoe azotirovanie nerzhaveyushchei stali [Gas-cyclic plasma nitriding of stainless steel]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika = Russian Physics Journal*, 2016, vol. 59, no. 9-2, pp. 244–249. (In Russian).

20. Gavrilov N.V., Mamaev A.S. Low-temperature nitriding of titanium in low-energy electron beam excited plasma. *Technical Physics Letters*, 2009, vol. 35, iss. 8, pp. 713–716. doi: 10.1134/S1063785009080082.

21. Kislitsin S.B., Vereshchak M.F., Manakova I.A., Ozernoi A.N., Satpaev D.A., Tuleushev Yu.Zh. Blistering i $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -prevrashcheniya pri otzhige stali 12Kh18N10T, obluchennoi nizkoenergeticheskimi α' -chastitsami [Blistering and $\alpha' \leftrightarrow \gamma$ phase transitions at annealing of stainless steel C12Cr18Ni10Ti irradiated by low energy alpha-particles]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki = Problems of atomic science and technology*, 2013, no. 2 (84), pp. 17–22.

22. Kondo Y., Tanei H., Ushioda K., Maeda M., Abe Y. Effect of nitrogen on blister growth process during high temperature oxidation of steel. *ISIJ International*, 2012, vol. 52, no. 9, pp. 1644–1648. doi: 10.2355/isijinternational.52.1644.

23. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D., Shpis G.-I., Bemer Z. *Teoriya i tekhnologiya azotirovaniya* [Theory and technology of nitriding]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 320 p.

24. Belashova I.S., Shashkov A.O. Kinetics of growth of the diffusion layer in nitriding by the thermogasocyclic method. *Metal Science and Heat Treatment*, 2012, vol. 54, iss. 5, pp. 315–319. doi: 10.1007/s11041-012-9504-5.

Funding

The work is done on the topic "Structure" No. 01201463331 (project No. 15-9-12-45) with the support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 15-08-07947). Electronic scanning microscopy, profilometry and microhardness testing were carried out in the Center of Plastometry, IMAS, UrB RAS.

Article history

Received 10 March 2017

Revised 10 April 2017

Accepted 10 May 2017