

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ УПРОЧНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2019

В.А. Москвина, аспирант, младший научный сотрудник
Е.Г. Астафурова, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
*Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)*
К.Н. Рамазанов, доктор технических наук, профессор
Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)
Г.Г. Майер, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник
С.В. Астафуров, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
М.Ю. Панченко, аспирант, младший научный сотрудник
Е.В. Мельников, младший научный сотрудник
*Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)*
Е.А. Загibalова, студент
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

Ключевые слова: аустенитная нержавеющая сталь; прокатка; зеренно-субзеренная структура; дефекты кристаллического строения; дислокации; ионно-плазменная обработка; рентгеновская дифракция; электронная спектроскопия; твердорастворное упрочнение; дисперсионное твердение.

Аннотация: Аустенитные нержавеющие стали востребованы в промышленности благодаря их физико-механическим свойствам. Одновременно с этим они не лишены недостатков – прочностные свойства не удовлетворяют эксплуатационным требованиям для их использования в изготовлении деталей ответственного назначения. Одним из перспективных способов повышения прочностных свойств сталей является ионно-плазменная обработка.

В работе исследовано влияние предварительно деформированной микроструктуры с разной плотностью деформационных дефектов на фазовый и элементный состав поверхностных слоев, формируемых при ионно-плазменной обработке в стабильной аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 (типа 316L). Показано, что термомеханическая обработка по двум режимам способствует формированию зеренно-субзеренной структуры субмикронного масштаба в образцах, а основные различия образцов заключаются в плотности деформационных дефектов и доле малоугловых границ. Выявлено, что при ионно-плазменной обработке в смеси газов азота, аргона и ацетилена при температуре 540 °С (12 ч.) в аустенитной стали независимо от типа исходной микроструктуры (индуцированной деформацией с высокой плотностью дефектов зеренно-субзеренной или отожженной зеренно-субзеренной) поверхностный слой образцов имел одинаковый фазовый состав – легированный азотом и углеродом аустенит и феррит ($Fe-\gamma_{N,C}$ и $Fe-\alpha_{N,C}$), нитридные и карбонитридные частицы $Cr(N,C)$, $Fe_4(N,C)$. Высокая плотность неравновесных дефектов кристаллического строения способствует интенсивному насыщению поверхностных слоев азотом и углеродом в аустенитной нержавеющей стали. Развитая дефектная зеренно-субзеренная структура в образцах способствует аккумулярованию в процессе ионно-плазменной обработки атомов внедрения (азота и углерода) в поверхностном слое (≈ 5 мкм) и подавляет объемную диффузию углерода по сравнению с отожженной зеренно-субзеренной структурой. Экспериментальные результаты, полученные в работе, свидетельствуют о значительном вкладе развитой деформационно-индуцированной высокодефектной микроструктуры в накопление и объемную диффузию атомов внедрения (азота и углерода) при ионно-плазменной обработке стали.

ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные нержавеющие стали (АНС) на хромоникелевой основе используются в химической, нефтегазовой, ядерной и пищевой промышленности благодаря комплексу свойств: хорошей пластичности, формовости, высокой коррозионной стойкости, а также немагнитности [1; 2]. Однако низкие предел текучести и износостойкость являются существенными недостатками АНС, ограничивающими их применение в качестве основного материала для деталей ответственного назначения. Одним из перспективных методов структурно-фазовой модификации АНС без потери их пластичности и коррозионной стойкости является газовое и ионно-плазменное диффузионное насыщение поверхности азотом и углеродом [3–5]. Ионно-плазменная обработка

(ИПО) поверхности имеет ряд преимуществ перед традиционным азотированием, так как проводится при температурах ниже 600 °С, обладает высокой скоростью диффузионного насыщения и позволяет получать упрочненные слои с требуемым составом и свойствами [5–7]. Физико-механические свойства упрочненной поверхности материала зависят не только от параметров процесса ИПО: температуры обработки, длительности насыщения, давления и состава насыщающих газов, но и от исходной микроструктуры стали, ее фазового и химического составов [8–10]. С технологической точки зрения, измельчение зерна посредством термомеханической обработки, включающей пластическую деформацию и последующую термообработку, является доступным способом для формирования структурных

состояний с высокой плотностью дефектов кристаллического строения в материале [11–13]. От степени пластической деформации зависит уровень остаточных напряжений и наличие избыточной плотности дефектов кристаллического строения [12–14]. Микроструктура, фазовый состав и размер зерна материала при этом зависят от термической обработки.

Поверхностное диффузионное легирование сталей азотом и углеродом может способствовать серии фазовых превращений с образованием частиц различного состава (на основе Fe, Cr, V, Mn, Ti, Al и т. д.), пересыщенной азотом и углеродом аустенитной фазы (S-фазы или $\gamma_{N, C}$ -фазы) и феррита [7; 9; 10]. Исходная микроструктура материала также является одним из ключевых параметров при поверхностном диффузионном насыщении атомами внедрения. В работе [10] D. Manova и коллеги показали взаимосвязь между диффузионными параметрами азота и размером зерна в аустенитной стали AISI 304L, и возможность их контроля с помощью микроструктуры. Авторы работы [15] азотировали чистое железо (99,95 мас. %), предварительно подвергнутое поверхностной пластической деформации, при 500 °С в течение 2 часов. Азотированный поверхностный слой в предварительно деформированных образцах был в два раза толще, чем в его азотированном крупнозернистом аналоге. М. Jayalakshmi и соавторы [16] показали, что после предварительной пластической деформации в стали 316L образуется α' -фаза и высокая плотность деформационных дефектов, которые способствуют образованию упрочненного слоя толщиной 45 мкм при температуре азотирования 400 °С в течении 4 часов. Несмотря на эти положительные примеры, на сегодняшний день в литературе практически отсутствуют данные о влиянии наведенных деформацией дефектов кристаллического строения и границ зерен на механизмы формирования упрочненного слоя и его характеристики в АНС при поверхностном диффузионном насыщении атомами внедрения.

Цель работы – установление влияния предварительно деформированной микроструктуры с разной плотностью деформационных дефектов на фазовый и элементный состав поверхностных слоев, формируемых при ионно-плазменной обработке в стабильной АНС (типа 316L).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использовали стабильную АНС (аналог AISI 316L) Fe-17Cr-13Ni-2,7Mo-1,7Mn-0,6Si-0,01C, мас. %. Закаленные стальные заготовки подвергались многоходовой прокатке при комнатной температуре до степени осадки 80 % (Режим 1, P-1). Часть образцов после прокатки была подвергнута двухчасовому отжигу при температуре 600 °С в среде инертного газа (Режим 2, P-2). Температура отжига для P-2 образцов была выбрана немного выше температуры ионно-плазменной обработки (ИПО) с целью сведения к минимуму возможности структурных превращений при насыщении. Часть P-1 образцов была подвергнута отжигу при температуре 540 °С в течение 12 часов (аналогично нагреву при ИПО) для аттестации микроструктуры и установления, как влияет нагрев на микроструктурные изменения во время ИПО. Из термомеханически обработанных заготовок вырезали плоские пропорцио-

нальные образцы для механических испытаний с размерами рабочей части 18×2,7×1,7 мм, механически их шлифовали и электролитически полировали.

Ионно-плазменную обработку образцов проводили в течение 12 часов на установке ЭЛУ-5 (Уфа) в смеси газов аргона Ar (70 %), азота N₂ (25 %) и ацетилена C₂H₂ (5 %), при давлении 300 Па и температуре 540 °С и с последующим охлаждением в вакууме в течение 1 часа. Электронно-микроскопические исследования образцов после термомеханических обработок были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средний размер структурных элементов был определен с использованием темнопольного анализа ПЭМ-изображений [17]. Кроме того, исходную зеренно-субзеренную структуру P-1 и P-2 образцов изучали методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 FEG (шаг сканирования 0,04 мкм). Карты ДОЭ были построены с разным фактором достоверности (“Confidence Index” – CI), значения которого варьируются в интервале от 0 до 1 (1 соответствует наилучшему качеству идентификации фазы).

Рентгеновские структурные и фазовые (РСА и РФА) исследования образцов до и после ионно-плазменной обработки проводили на дифрактометре ДРОН-7 с Co-K α -излучением. Для анализа фазового состава в поверхностных слоях образцов после ИПО использовали симметричную и ассиметричную схемы съемок. Ассиметричные съемки рентгенограмм проводили при фиксированных углах скольжения $\alpha=5^\circ$ и $\alpha=10^\circ$. Измерение плотности дислокаций в образцах после термомеханических обработок проводили на основе анализа профилей Брегговских максимумов [18]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и расчет микроискажений решетки оценивали методом аппроксимации [19].

Оже-спектрометр Шхуна-2 был использован для построения профилей распределения азота и углерода по глубине образцов после ионно-плазменной обработки. Измерения на оже-спектрометре проводились от упрочненной поверхности к центру образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микроструктура образцов стали после термомеханических обработок (ТМО) по Режиму 1 и Режиму 2. Анализ ДОЭ изображений ориентационных карт (рис. 1а, 1б) выявил, что после ТМО в P-1 и P-2 образцах образуется зеренно-субзеренная аустенитная структура с размером зерен $\approx 1,0\text{--}1,5$ мкм. Обратные полюсные фигуры с одинаковым цветовым кодом на рис. 1а, 1б свидетельствуют о близких текстурных компонентах P-1 и P-2 образцов. Несмотря на высокую достоверность идентификации аустенитной фазы (99 %), хорошо идентифицируются только довольно крупные фрагменты, соответствующие отдельным зернам или субзернам в P-1 и P-2 образцах. Между отдельными элементами структуры присутствует большое количество не идентифицированных точек разных цветов (с CI ниже 0,1), которые, вероятно, совпадают с полосами локализованной деформации, сильнодеформированными областями и границами между зернами и субзернами. Сопоставление ориентационных

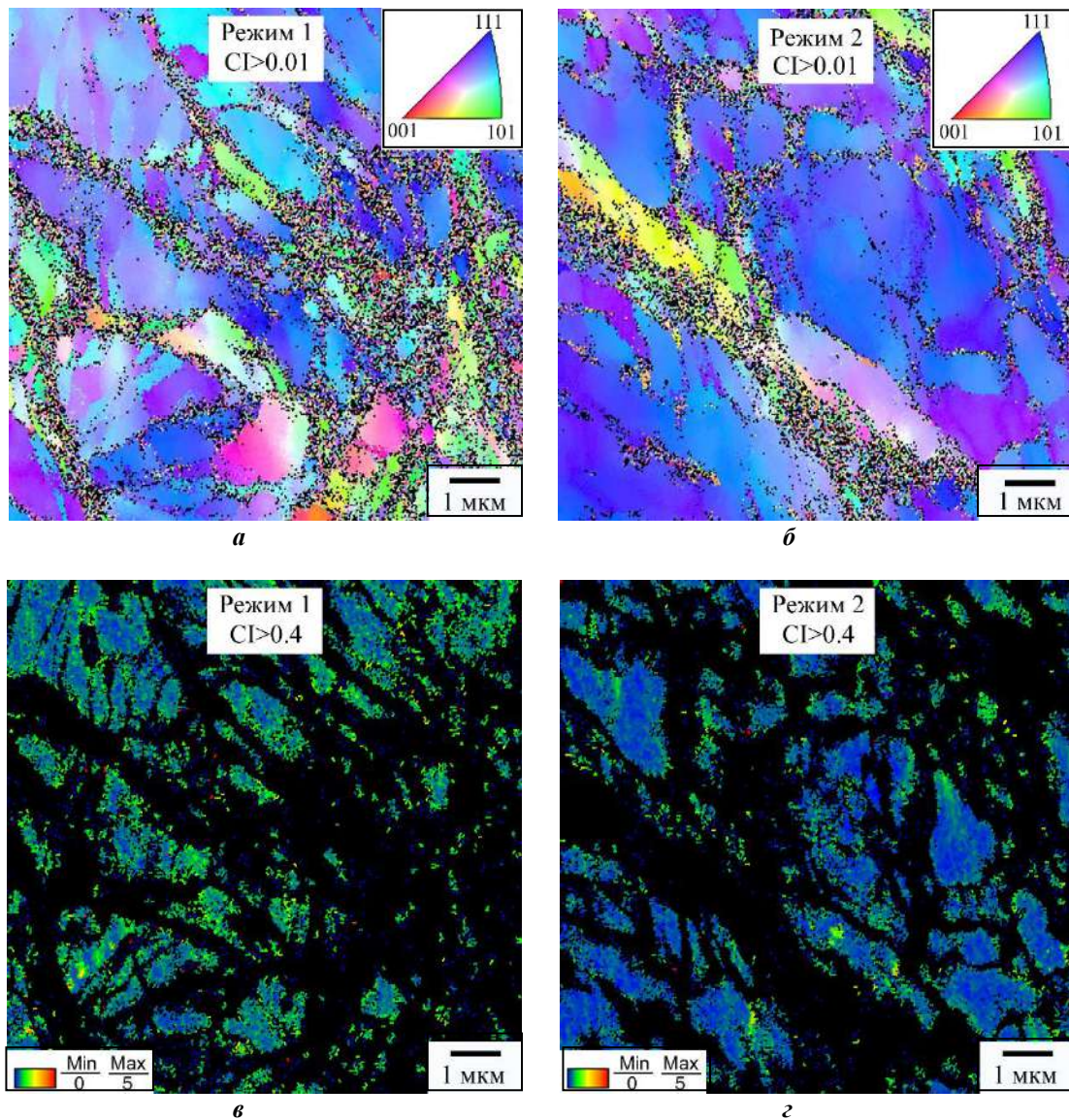


Рис. 1. Микроструктура образцов стали типа 316L после термомеханических обработок по Режиму 1 (а, в) и Режиму 2 (б, г).

Ориентационные карты ДОЭ (а, б) и карты локальных разориентаций (в, г);
Карты ДОЭ приведены с разным фактором достоверности (CI): CI>0,1 (а, б) и CI>0,4 (в, г)

карт на рис. 1а, 1б показывает, что объем точек с удовлетворительной идентификацией различен для Р-1 и Р-2 образцов. Для Р-2 образцов области с непрерывными разориентациями в зернах и субзернах имеют более равноосную форму и обладают большими размерами по сравнению с более разориентированной и измельченной структурой в Р-1 образцах. Анализ карт локальных разориентаций кристаллической решетки с высоким фактором достоверности (CI>0,4) выявил, что внутри этих областей разориентации не превышают 3°, но для отожженных Р-2 образцов микродеформация и разориентация кристаллической решетки внутри структурных элементов меньше (рис. 1в, 1г).

Согласно анализу ПЭМ изображений, в результате обработки по Режиму 1 происходит формирование разориентированной зерно-субзеренной структуры с высокой плотностью деформационных дефектов кристаллического строения (рис. 2а). Средний размер элемен-

тов субзеренной структуры лежит в субмикрометровом масштабе и составляет $D=330\pm 190$ нм. ПЭМ анализ свидетельствует о формировании субзеренной микро-структуры внутри зерен, приведенных на ДОЭ ориентационных картах (рис. 1а). ПЭМ анализ изображений также свидетельствует о присутствии в структуре тонких деформационных двойников шириной 30 ± 10 нм (рис. 2в). На МД картинах (вставки на рис. 2а, 2в) видно большое количество размытых в азимутальном направлении аустенитных рефлексов. Это позволяет говорить о присутствии высокоугловых и малоугловых разориентаций между структурными элементами. По данным РСА в результате пластической деформации стальных образцов по Режиму 1 плотность дислокаций достигает значения $\rho=2,3\times 10^{14}$ м⁻², микродеформация кристаллической решетки – $\Delta d/d=4\times 10^{-3}$.

Постдеформационный отжиг при температуре 600 °С по Режиму 2 способствует небольшому увеличению

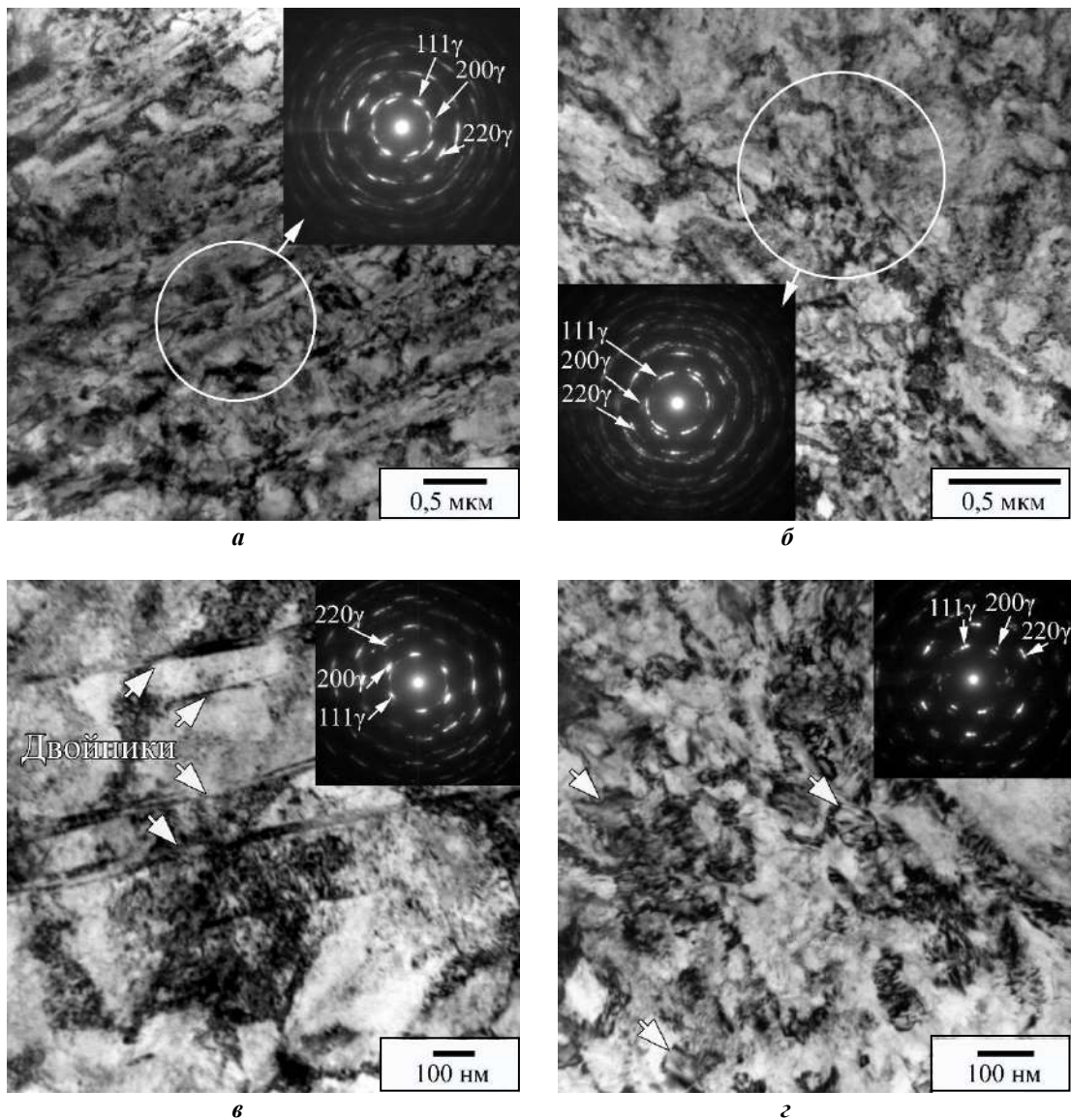


Рис. 2. Микроструктура образцов стали типа 316L после термомеханических обработок по Режиму 1 (а, в) и Режиму 2 (б, г). Светлопольные ПЭМ изображения (а-г) и соответствующие им микродифракционные картины (МД) (вставки на а-г). Стрелки на (г) указывают на рекристаллизованные зерна. МД получены с участков фольг площадью 1,5 мкм² (а, б), 1,2 мкм² (в) и 0,3 мкм² (г)

среднего размера элементов зеренно-субзеренной структуры до значения $D=390\pm 260$ нм (рис. 2б). По данным анализа ПЭМ изображений, отжиг в течение двух часов способствовал началу рекристаллизационных процессов в отдельных зернах или субзернах (отмечены стрелками на рис. 2г). Рекристаллизованные зерна без дислокаций со средним размером 60 ± 12 нм достаточно часто наблюдались в аустенитной структуре после отжига. МД картины (вклейки на рис. 2б, 2г) имеют в основном точечный квази-кольцевой вид. На МД картине, представленной на рис. 2г, на квази-кольцах хорошо видны отдельные рефлексы, и их распределение свидетельствует о наличии высокоугловых разориентировок между элементами структуры. Азимутальные размывания аустенитных рефлексов менее выражены по сравнению с таковыми для Р-1 образцов, что также свидетельствует о наличии преимущественно

высокоугловых разориентаций между элементами микроструктуры в Р-2 образцах. В результате постдеформационного отжига происходит релаксация дефектной структуры в Р-2 образцах, плотность дислокаций и микронапряжения уменьшаются по сравнению с Р-1 образцами до значений $\rho=1,5\times 10^{14}$ м⁻² и $\Delta d/d=3\times 10^{-3}$, соответственно.

Таким образом, ПЭМ и РСА подтверждают результаты, полученные ДОЭ методом. В совокупности эти данные показывают, что основные различия в структуре Р-1 и Р-2 образцов заключаются в плотности дислокаций, микронапряжениях кристаллической решетки и доле малоугловых границ. Отжиг Р-2 образцов способствует релаксации высокодефектной структуры: увеличению среднего размера субзеренных элементов, уменьшению микронапряжений, плотности дислокаций и доли малоугловых границ.

На рис. 3 показано ПЭМ изображение микроструктуры Р-1 образцов после 12 часов отжига при температуре 540 °С. ПЭМ анализ микроструктуры позволяет говорить о том, что в процессе данной выдержки существенных микроструктурных изменений в прокатанных образцах не происходит (рис. 3).

На рис. 4 изображены рентгенограммы, полученные при использовании разных схем рентгеновских съемок на Р-1 и Р-2 образцах АНС до и после ИПО. РФА анализ термомеханически обработанных по двум режимам образцов (до ИПО) выявил наличие пиков только от аустенитной фазы ($Fe-\gamma$) и выявил, что при прокатке и отжиге при 600 °С фазовых превращений в образцах не происходило (диаграммы (1) на рисунке 4а, 4б). Независимо от проведенных термомеханических обработок параметр решетки $Fe-\gamma$ фазы имел значение $a=0,3596$ нм.

РФА анализ выявил, что в процессе ИПО в поверхностных слоях Р-1 и Р-2 образцов АНС происходили аналогичные фазовые превращения. На рентгенограммах, полученных при симметричной съемке, после ИПО наблюдали пики от легированного азотом и углеродом аустенита ($Fe-\gamma_{N,C}$), феррита ($Fe-\alpha_{N,C}$), нитридных и карбонитридных фаз $Fe_4(N,C)$ и $Cr(N,C)$ (диаграммы (2) на рисунке 4а, 4б). При сравнении рентгенограмм (1) и (2) на рисунке 4а, 4б наблюдалось уменьшение интенсивности, уширение и смещение в сторону меньших углов рентгеновской линии (111) от легированной азотом и углеродом аустенитной фазы ($Fe-\gamma_{N,C}$). Увеличенные фрагменты рентгенограмм Р-1 и Р-2 образцов после ИПО на рисунке 4в, 4г также отражают сильное уширение линии $Fe-\gamma_{N,C}$ ($2\theta \approx 49-51^\circ$) и ее смещение в сторону меньших углов дифракции. Это связано с изменением параметра решетки по глубине упрочненного слоя для $Fe-\gamma_{N,C}$ фазы. Уширенная рентгеновская линия, соответствующая легированной азотом и углеродом аустенитной фазы $Fe-\gamma_{N,C}$ ($2\theta \approx 49-51^\circ$), ограничена с одной стороны (справа от линии) положением, которое соответствует исходной фазе без атомов внедрения $Fe-\gamma$ ($a=0,3596$ нм), и, с другой стороны (сле-

ва), – упорядоченной фазе $Fe_4(N,C)$ с параметром ($a=0,3780$ нм) (область выделена голубым цветом на рис. 4в, 4г). Фаза $Fe_4(N,C)$ обычно образуется в сильно пересыщенной азотом и углеродом аустенитной фазе [21].

После ионно-плазменного поверхностного насыщения стальных образцов атомами внедрения параметр решетки аустенита, определенный по линии (111), увеличивается: для Р-1 образцов значение находится в диапазоне $a=0,3617-0,3625$ нм, для Р-2 образцов параметр решетки имеет более высокое значение $a=0,3635-0,3649$ нм. Увеличение параметра решетки свидетельствует о твердорастворном упрочнении АНС азотом и углеродом и формировании неоднородной концентрации атомов внедрения в аустените по толщине композиционного слоя. Более широкий интервал значений параметра кристаллической решетки фазы $Fe-\gamma_{N,C}$ и высокие значения параметра решетки свидетельствуют о том, что аустенитная структура после отжига в Р-2 образцах растворяет больше атомов внедрения в процессе ИПО по сравнению с Р-1 образцами после прокатки.

Рентгенограммы, полученные при использовании асимметричной схемы съемки при фиксированных углах падения $\alpha=5^\circ, 10^\circ$, позволили оценить фазовый состав композиционных слоев вблизи поверхности (на глубине 5–10 мкм). Для Р-1 и Р-2 образцов фазовый состав после ИПО был одинаков (рентгенограммы 3, 4 на рис. 4 а–г). Уменьшение угла падения рентгеновской дифракции ($\alpha=5^\circ$) сопровождалось уменьшением интегральной интенсивности пиков на рентгенограммах (рис. 4а, 4б). Однако, линии от фаз $Cr(N,C)$, $Fe_4(N,C)$ и $Fe-\alpha_{N,C}$ хорошо идентифицируются, что позволяет говорить о преобладании нитридных и карбонитридных фаз в композиционных слоях вблизи поверхности Р-1 и Р-2 образцов (4 на рис. 4а, 4б). Сравнение интегральной интенсивности пиков на рентгенограммах при асимметричных съемках ($\alpha=5^\circ, \alpha=10^\circ$) для Р-1 и Р-2 образцов после ИПО выявило, что в поверхностных слоях доля $Cr(N,C)$ и $Fe_4(N,C)$ фаз выше для Р-1 образцов (4 на рис. 4а, 4б).

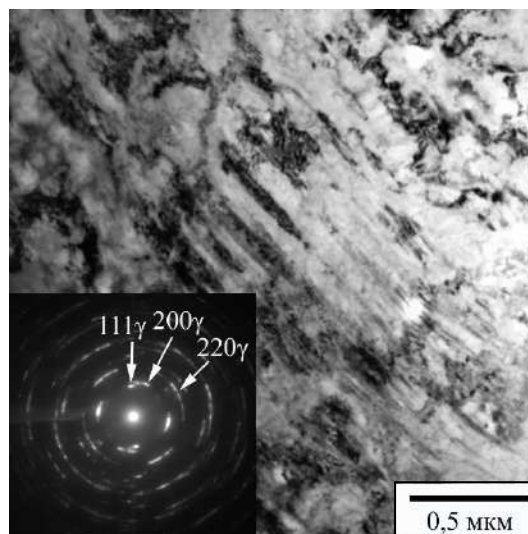


Рис. 3. Светлопольное ПЭМ изображение микроструктуры и соответствующая ему МД картина (вставка) для Р-1 образцов аустенитной нержавеющей стали типа 316L после отжига в течение 12 ч при температуре 540 °С. МД получена с участка фольги площадью 1,4 мкм²

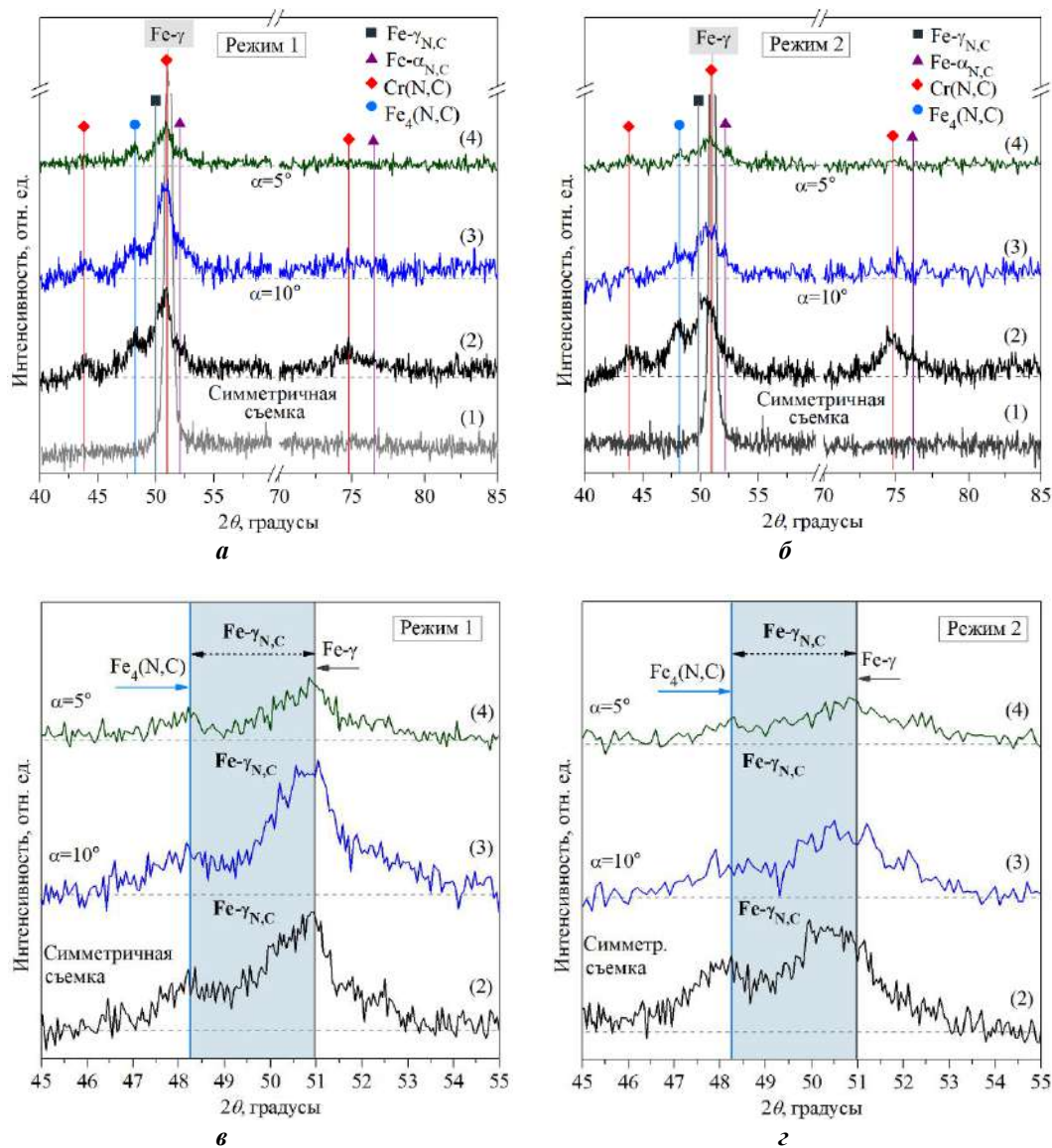


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм, полученных на образцах аустенитной нержавеющей стали типа 316L: после термомеханических обработок (рентгенограммы (1) на (а, б)), после термомеханических обработок и ИПО (2–4) на (а–г). Симметричная (рентгенограммы (1, 2) на (а, б)) и асимметричные (рентгенограммы (3,4), $\alpha=5, 10^\circ$) схемы съемок

На рис. 5 изображены профили распределения атомов внедрения (азота и углерода) по глубине Р-1 (а) и Р-2 (б) для образцов АНС после ИПО, полученные методом электронной оже-спектроскопии. Профили имеют сложную стадийность, концентрации азота и углерода изменяются нелинейно и зависят от исходной микроструктуры Р-1 и Р-2 образцов. На профилях распределения атомов внедрения по глубине можно выделить две характерные области: композиционный слой глубиной ≈ 20 мкм (I) и диффузионную зону (II).

Максимальные концентрации азота и углерода соответствуют композиционным слоям (I) у края Р-1 и Р-2 образцов (рис. 5). Для Р-1 образцов с высокодефектной структурой в композиционном слое характерна высокая концентрация атомов внедрения (рис. 5а). Она уменьшается скачком на глубине ≈ 5 мкм (отмечена на рис. 5а),

в то время как в композиционном слое (I) в Р-2 образцах она изменяется более равномерно.

На основе анализа данных на рис. 5 можно сделать вывод, что структура с высокой плотностью дефектов (Режим 1) способствует накоплению атомов внедрения (преимущественно углерода) в ≈ 5 мкм поверхностном слое образцов. В то же время сильнодеформированная структура Р-1 образцов препятствует диффузии углерода в объем материала. Содержание азота выше для Р-1 образцов как в композиционном слое (I), так и в диффузионной зоне (II).

Структурные особенности Р-1 и Р-2 образцов связаны с различной плотностью деформационных дефектов (количеством малоугловых границ и плотностью дислокаций). Неравновесные дефекты в структуре способны адсорбировать атомы внедрения и выступать в качестве наиболее благоприятных мест для зарождения

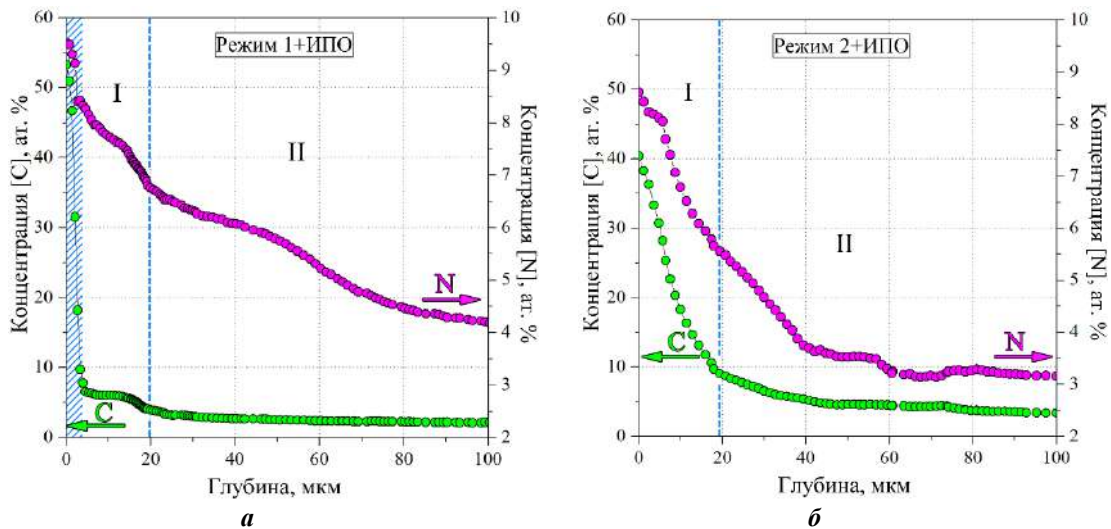


Рис. 5. Профили распределения атомов внедрения (C, N) по глубине P-1 (а) и P-2 (б) образцов аустенитной нержавеющей стали типа 316L после ионно-плазменной обработки

нитридных и карбонитридных фаз при поверхностной насыщающей обработке [1; 4; 10]. Кроме того, они способствуют более глубокому проникновению атомов внедрения в металл [15; 20]. Подавление объемной диффузии углерода и преимущественное накопление азота в P-1 образцах при ИПО обусловлено их структурными особенностями: формирование при пластической деформации высокой плотности дислокаций и развитой субструктуры в АНС создают благоприятные условия для ускоренного диффузионного массопереноса атомов внедрения в объем материала, а также обеспечивают высокую адсорбционную способность материала. При ионно-плазменном насыщении искаженные области кристаллической решетки вблизи ядер дислокаций и малоугловые границы в стали действуют как места скопления («ловушки») для атомов внедрения в дополнение к большеугловым границам, которые свойственны крупнозернистым материалам [20]. В этом случае возможна диффузия как по границам зерен, доля которых возрастает из-за предварительной пластической деформации, так и объемная – по телу зерна благодаря усиленной диффузии в искаженных областях кристаллической решетки. Деформационно-индуцированные «ловушки» для атомов внедрения (дислокации и малоугловые границы) сильнее аккумулируют азот и углерод и вызывают их сверхвысокие концентрации в поверхностном ≈ 5 мкм слое P-1 образцов по сравнению с P-2 образцами. Образование композиционного поверхностного слоя, состоящего из фаз $\text{Cr}(\text{N}, \text{C})$ и $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$, $\text{Fe}-\gamma_{\text{N}, \text{C}}$ и $\text{Fe}-\alpha_{\text{N}, \text{C}}$ связано с изменением элементного состава в поверхностном слое P-1 и P-2 образцов при проведении ИПО. Полученные в работе результаты согласуются с результатами предыдущих исследований фазового состава поверхностных слоев 316L стали при аналогичных температурах азотирования [7–9].

Экспериментальные результаты, полученные в работе, свидетельствуют о значительном влиянии развитой деформационно-индуцированной высокодефектной микроструктуры на накопление и объемную диф-

фузию атомов внедрения (азота и углерода) при ионно-плазменной обработке стали.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

При ионно-плазменной обработке в смеси газов азота, аргона и ацетилена стабильной аустенитной нержавеющей стали типа 316L, независимо от типа исходной микроструктуры, (индуцированной деформацией с высокой плотностью дефектов зеренно-субзеренной или отожженной зеренно-субзеренной) в поверхностных слоях образцов происходили аналогичные фазовые превращения – образование перенасыщенного азотом и углеродом аустенита и феррита, нитридных и карбонитридных фаз. Независимо от исходной микроструктуры образование легированного азотом и углеродом аустенита и феррита ($\text{Fe}-\gamma_{\text{N}, \text{C}}$ и $\text{Fe}-\alpha_{\text{N}, \text{C}}$) способствует твердорастворному упрочнению, а образование $\text{Cr}(\text{N}, \text{C})$, $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ фаз приводит к дисперсионному твердению в поверхностных слоях P-1 и P-2 образцов.

Высокая плотность дислокаций, границ и субграниц различного типа способствует интенсивному насыщению поверхностных слоев азотом и углеродом стабильной аустенитной нержавеющей стали типа 316L. Развитая дефектная зеренно-субзеренная структура в P-1 образцах способствует аккумуляции в процессе ИПО атомов внедрения (азота и углерода) в поверхностном слое (≈ 5 мкм) и подавляет объемную диффузию углерода по сравнению с отожженной структурой P-2 образцов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.2.7. Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent development in stainless steels // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009. Vol. 65. № 4-6. P. 39–104.
- Charles J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Risks or opportunities? // *Revue de Metallurgie*. 2007. Vol. 104. № 6. P. 308–317.
- Menthe E., Rie K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 116-199. P. 199–204.
- Christiansen T., Somers M.A.J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel // *Surface Engineering*. 2005. Vol. 21. № 5-6. P. 445–455.
- Cavaliere E.P., Perrone A., Silvello A. Multi-objective optimization of steel nitriding // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2016. Vol. 19. № 1. P. 292–312.
- Williamson D.L., Ozturk O., Wei R., Wilbur P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies // *Surface and Coatings Technology*. 1994. Vol. 65. № 1-3. P. 15–23.
- Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential // *Surface and Coating Technology*. 2012. Vol. 206. № 8-9. P. 2430–2437.
- Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels // *Vacuum*. 2016. Vol. 127. P. 51–60.
- 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.
- Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel // *Surface and Coating Technology*. 2007. Vol. 201. № 15. P. 6686–6689.
- Shakhova I., Dudko V., Belyakov A., Tsuzaki K., Kaibyshev R. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 545. P. 176–186.
- Astafurova E.G., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Lykova O.N., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A. The influence of warm abc-pressing on the structure and mechanical properties of stable chromium-nickel-molybdenum steel // *Russian Physics Journal*. 2018. Vol. 61. № 6. P. 1062–1069.
- Dobatkin S.V., Rybalchenko O.V., Raab G.I. Structure formation, phase transformations and properties in Cr–Ni austenitic steel after equal-channel angular pressing and heating // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 463. P. 41–45.
- Wang H., Shuro I., Umamoto M., Ho-Hung K., Todaka Y. Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 556. P. 906–910.
- 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. № 6. P. 533–536.
- Jayalakshmi M., Huilgol Pr., Bhat B.R., Bhat K.U. Microstructural characterization of low temperature plasma-nitrided 316L stainless steel surface with prior severe shot peening // *Materials and Design*. 2016. Vol. 108. P. 448–454.
- Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy*. USA: Springer, 2009. 775 p.
- Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum // *Philosophical Magazine*. 1956. Vol. 1. № 1. P. 34–46.
- Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 431 с.
- Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E. Effect of grain refinement on the elemental composition and nanohardness of the surface layers in AISI 316L austenitic steel subjected to ion-plasma hardening // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 385. P. 267–272.
- Jiao D., Luo C.P., Liu J. Isothermal transformation of high-nitrogen austenite // *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 56. № 7. P. 613–616.

REFERENCES

- Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent development in stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2009, vol. 65, no. 4-6, pp. 39–104.
- Charles J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Risks or opportunities?. *Revue de Metallurgie*, vol. 104, no. 6, pp. 308–317.
- Menthe E., Rie K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 116-199, pp. 199–204.
- Christiansen T., Somers M.A.J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. *Surface Engineering*, 2005, vol. 21, no. 5-6, pp. 445–455.
- Cavaliere E.P., Perrone A., Silvello A. Multi-objective optimization of steel nitriding. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2016, vol. 19, no. 1, pp. 292–312.
- Williamson D.L., Ozturk O., Wei R., Wilbur P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 65, no. 1-3, pp. 15–23.
- Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential. *Surface and Coating Technology*, 2012, vol. 206, no. 8-9, pp. 2430–2437.
- Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. *Vacuum*, 2016, vol. 127, pp. 51–60.
- 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.

10. Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel. *Surface and Coating Technology*, 2007, vol. 201, no. 15, pp. 6686–6689.
11. Shakhova I., Dudko V., Belyakov A., Tsuzaki K., Kaibyshev R. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 545, pp. 176–186.
12. Astafurova E.G., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Lykova O.N., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A. The influence of warm abc-pressing on the structure and mechanical properties of stable chromium-nickel-molybdenum steel. *Russian Physics Journal*, 2018, vol. 61, no. 6, pp. 1062–1069.
13. Dobatkin S.V., Rybalchenko O.V., Raab G.I. Structure formation, phase transformations and properties in Cr–Ni austenitic steel after equal-channel angular pressing and heating. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 463, pp. 41–45.
14. Wang H., Shuro I., Umemoto M., Ho-Hung K., Todaka Y. Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 556, pp. 906–910.
15. 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, no. 6, pp. 533–536.
16. Jayalakshmi M., Huilgol Pr., Bhat B.R., Bhat K.U. Microstructural characterization of low temperature plasma-nitrided 316L stainless steel surface with prior severe shot peening. *Materials and Design*, 2016, vol. 108, pp. 448–454.
17. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2009. 775 p.
18. Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. *Philosophical Magazine*, 1956, vol. 1, no. 1, pp. 34–46.
19. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz [X-Ray and Electron-Optical Analysis]*. Moscow, MISIS Publ., 2002. 431 p.
20. Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E. Effect of grain refinement on the elemental composition and nanohardness of the surface layers in AISI 316L austenitic steel subjected to ion-plasma hardening. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 385, pp. 267–272.
21. Jiao D., Luo C.P., Liu J. Isothermal transformation of high-nitrogen austenite. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 56, no. 7, pp. 613–616.

**THE EFFECT OF STRAIN-INDUCED DEFECTS ON PHASE
AND ELEMENTAL COMPOSITION SURFACE LAYERS
OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN ION PLASMA SATURATION**

© 2019

V.A. Moskvina, postgraduate student, junior researcher

E.G. Astafurova, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, leading researcher
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)

K.N. Ramazanov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor

Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

G.G. Maier, PhD (Physics and Mathematics), researcher

S.V. Astafurov, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher

M.Yu. Panchenko, postgraduate student, junior researcher

E.V. Melnikov, junior researcher

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)

E.A. Zagibalova, student

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)

Keywords: austenitic stainless steel; cold rolling; grain-subgrain structure; crystal structure defects; dislocations; ion-plasma treatment; X-ray diffraction; Auger-electron spectroscopy; solid-solution strengthening; precipitation hardening.

Abstract: Austenitic stainless steels are demanded alloys in modern industry due to their physical and mechanical characteristics. Concurrently, they are not devoid of weaknesses - strength properties do not meet the performance requirements for their use in the manufacture of essential components.

One of progressing way to solve this problem is ion-plasma saturation with interstitials (nitrogen and carbon) of materials surface. In this paper, authors investigated the influence of pre-deformation microstructure with different density of deformation-associated defects on phase and elemental composition of surface layers formed during ion-plasma treatment in stable austenitic stainless steel (316L-type). It was shown that thermal-mechanical treatment in two regimes facilitates to the formation of grain-subgrain structure submicrometer scale in specimens, in which main differences lie in the density of deformation defects and fraction of low-angle boundaries. It has been shown that during ion-plasma treatment in the mixture of gases ($\text{Ar} + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$) at 540 °C (12 hours) of stable austenitic stainless 316L-type steel independently of initial microstructure (deformation-induced grain-subgrain with high density of defects or annealed grain-subgrain) in specimens surface layers with the same phase compositions were formed - supersaturated with nitrogen and carbon austenite and ferrite ($\text{Fe}-\gamma_{\text{N, C}}$ and $\text{Fe}-\alpha_{\text{N, C}}$), nitrides and carbonitrides $\text{Cr}(\text{N, C})$, $\text{Fe}_4(\text{N, C})$. The high density of non-equilibrium crystal defects promoted to the intensive saturation of the surface layers with nitrogen and carbon in austenitic stainless steel. The developed defective grain-subgrain structure in specimens contributes accumulation of interstitials (nitrogen and carbon) during ion-plasma treatment in the surface layer ($\approx 5 \mu\text{m}$) and suppression of bulk diffusion of carbon compared to the annealed grain-subgrain structure. The experimental results provide support for significant role of deformation-assisted well-developed microstructure in accumulation and bulk diffusion of interstitials under ion-plasma treatment of austenitic stainless steel.