

Структура и свойства аустенитной стали AISI 316L после безводородного азотирования

А. С. Гренадёр, В. О. Оскирко, А. Н. Захаров, И. М. Гончаренко,
С. В. Работкин, А. А. Соловьёв, В. А. Семёнов

Работа посвящена плазменному безводородному азотированию аустенитной стали марки AISI 316L (отечественный аналог 03X17H14M3). Продемонстрировано, что плазменное азотирование с активным экраном позволяет сформировать твердые диффузионные слои при температуре 570 °С. Без активного экрана формирование упрочненных слоев в безводородной среде происходило при температуре 600 °С и они обладали меньшей толщиной. Увеличение длительности процесса азотирования с активным экраном с 30 до 360 мин привело к увеличению толщины упрочненных слоев с 20 до 100 мкм и повышению содержания фазы расширенного аустенита (S-фаза). Увеличение длительности азотирования сопровождается снижением коррозионной стойкости обработанных образцов AISI 316L. При относительно небольшом времени азотирования удалось сформировать твердые слои толщиной до 20 мкм при сохранении высокой коррозионной стойкости образцов.

Ключевые слова: AISI 316L, безводородное азотирование, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-5-469-479

Введение

Аустенитная нержавеющая сталь широко используется во многих областях промышленности из-за своей превосходной стойкости к коррозии [1–3], достигаемой благодаря образованию пассивирующего оксидного слоя на поверхности. К сожалению, данный тип

стали обладает невысокой твердостью и износостойкостью, что серьезно ограничивает её применение в условиях, где необходимо выдерживать высокие механические нагрузки [4–6]. Улучшить прочностные свойства аустенитной стали удастся с помощью плазменного азотирования [7–12]. В результате насыщения поверхности азотом происходит образование фазы, называемой расширенным аустенитом или S-фазой, которая обладает высокой твердостью, повышенной износостойкостью и отличной коррозионной стойкостью [13, 14].

Плазменное азотирование производят с помощью тлеющего, высокочастотного или несамостоятельного дугового разрядов, а также пучками ионов и электронов [4, 15, 16]. В последнее время благодаря ряду преимуществ становится популярной технология плазменного азотирования с активным экраном [17, 18]. Напряжение, за счет которого поддерживается тлеющий разряд, прикладывается к специальному металлическому экрану,

Гренадёр Александр Сергеевич, н.с., к.т.н.
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

Оскирко Владимир Олегович, н.с., к.т.н.

Захаров Александр Николаевич, н.с., к.т.н.

Гончаренко Игорь Михайлович, с.н.с., к.т.н.

Работкин Сергей Викторович, н.с., к.т.н.

Соловьёв Андрей Александрович, зав. лаб., к.т.н.

Семенов Вячеслав Аркадьевич, инженер.

Институт сильноточной электроники СО РАН.

Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический 2/3.

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2022 г.

© Гренадёр А. С., Оскирко В. О., Захаров А. Н.,
Гончаренко И. М., Работкин С. В., Соловьёв А. А.,
Семенов В. А., 2022

который окружает рабочую нагрузку. Он выступает одновременно в качестве нагревателя и источника плазмы, интенсифицирующего процесс. Такая конфигурация позволяет решить ряд важных проблем, возникающих в процессе плазменного азотирования в тлеющем разряде. Обеспечивается более равномерный нагрев деталей, предотвращаются краевые эффекты и эффекты полых катодов, удается избежать образования дуг на поверхности детали и её распыление. Проведенные исследования показывают, что активный экран позволяет повысить качество и скорость обработки, относительно традиционного плазменного азотирования в тлеющем разряде [19, 20]. Несмотря на перечисленные достоинства активного экрана, не прекращается поиск новых решений, направленных на совершенствование технологии. Важным шагом в развитии азотирования с активным экраном является переход к двойному экрану. За счет эффекта полого катода между экранами удается сформировать плазму более высокой концентрации при более низком давлении газа в камере, по сравнению с обычным плазменным азотированием и азотированием с одиночным экраном. Это позволяет увеличить количество и энергию активных частиц, воздействующих на поверхность, что приводит к дополнительной интенсификации процесса [21, 22].

В подавляющем большинстве работ, посвященных плазменному азотированию аустенитной стали, в том числе с помощью активных экранов, применяется водород. Он добавляется к азоту в разных пропорциях, для удаления с поверхности оксидных соединений. Это приводит к увеличению скорости роста нитридных фаз и диффузии азота [23, 24]. Взрывоопасность водорода обуславливает необходимость использования специализированных систем защиты, обнаруживающих утечки и препятствующие скоплению горючего газа. Если в качестве водородосодержащего газа используется аммиак, возникает необходимость утилизации отходов, которые могут привести к отравлению и нанесению вреда экологии. Кроме того, водород оказывает влияние на качество обрабатываемой поверхности. В результате диффузии водорода в обрабатываемую поверхность может происходить

её охрупчивание и другие нежелательные изменения механических свойств. Решение перечисленных проблем, путем избавления в технологии азотирования водорода, позволит упростить технологическое оборудование и управление процессом. Контролировать подачу одного газа, при работе в атмосфере чистого азота, проще, чем поддерживать заданное соотношение нескольких газов. Однако, отказ от водорода чреват снижением производительности. В случае высоколегированных сталей, например, аустенитная сталь, сложно гарантировать обеспечение диффузии и упрочнение поверхности [25]. Существуют примеры, когда аустенитную нержавеющую сталь удалось упрочнить без применения водорода с помощью азотирования с активным экраном, хотя составной слой обладал меньшей толщиной, по сравнению с водородным азотированием [26]. В наших предыдущих работах было показано, что азотирование конструкционной легированной стали AISI 5040 может осуществляться с высокой скоростью без применения водорода, как с помощью обычной системы плазменного азотирования [27], так и с помощью системы с одиночным активным экраном [28]. Возможность избавиться от водорода, на наш взгляд, достигалась в результате увеличения энергии ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность и обеспечивающих её очистку от оксидов.

Цель настоящей работы заключалась в демонстрации возможности безводородного азотирования аустенитной стали марки AISI 316L с помощью двойного активного экрана. Представлены результаты исследования влияния длительности процесса обработки на глубину упрочнения, фазовый состав, износ- и коррозионную стойкость полученных образцов. Для сравнения безводородное азотирование также было проведено в традиционной конфигурации плазменного азотирования без активного экрана.

Экспериментальное оборудование и методы

Образцы размером $30 \times 30 \text{ мм}^2$ изготавливались из листа аустенитной нержавеющей стали марки AISI 316L толщиной 2 мм. Полировка поверхности осуществлялась механиче-

ски с помощью наждачной бумаги зернистостью P2000 (ISO-6344) до 10 класса шероховатости (R_a примерно $0,18 \pm 0,04$ мкм).

Перед загрузкой образцов в вакуумную камеру производилась очистка поверхности от загрязнений в ультразвуковой ванне с помощью изопропилового спирта и ацетона в течение 10 минут в каждой среде.

Процесс безводородного азотирования проводился на вакуумной установке с вертикальной загрузкой, оснащенной двойным экраном цилиндрической формы диаметром 460 и 500 мм и высотой 500 мм, изготовленным из перфорированного стального листа с диаметром отверстий 10 мм. Оборудование состояло из вакуумной камеры объемом 2 м^3 с водоохлаждаемыми стенками и форвакуумного насоса с быстротой действия 63 л/с , обеспечивающего остаточное давление в газоразрядной установке $2,5 \text{ Па}$. На рис. 1 представлена схема вакуумной установки и ее основных узлов. Процесс безводородного азотирования с двойным экраном проводился при давлении 20 Па , расход азота N_2 составлял $19 \pm 1 \text{ л/ч}$. Для обеспечения разряда использовался источник электропитания APEL-N-20PDC1000 мощностью 20 кВт (ООО «Прикладная электроника», Россия). Процесс азотирования осуществлялся в режиме постоянного тока при напряжении разряда $630\text{--}660 \text{ В}$ и токе разряда $18\text{--}19 \text{ А}$. Температура изделий контролировалась термопарой К-типа, расположенной внутри металлического свидетеля, находящегося рядом с азотируемыми образцами. Температура азотирования составляла $570 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Сравнительный процесс азотирования без активного экрана проводился при температуре $600 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. В этом случае активный экран извлекался из вакуумной камеры. В конфигурации без активного экрана давление составляло 170 Па при расходе азота N_2 $27 \pm 1 \text{ л/ч}$. Ток разряда составлял $24\text{--}25 \text{ А}$ при напряжении горения разряда $810\text{--}825 \text{ В}$.

4 группы образцов, отличающиеся длительностью процесса азотирования (№ 1 – 30 мин, № 2 – 90 мин, № 3 – 180 мин, № 4 – 360 мин) подвергались механическим, трибологическим и коррозионным испытаниям. В каждой группе участвовало по 4 образца для статистической сводки.

Твердость полученных образцов измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием алмазной пирамиды Виккерса с углом при вершине 136° при нормальной нагрузке 100 г .

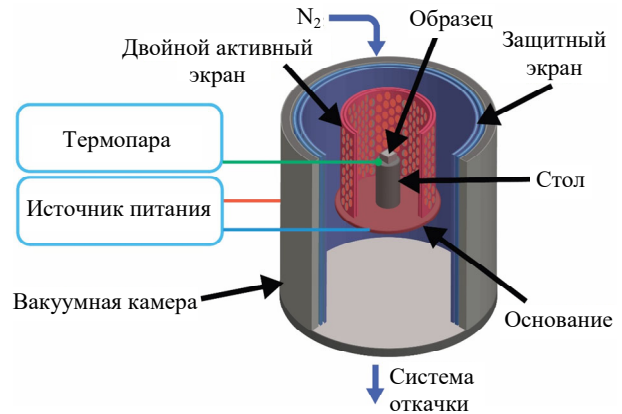


Рис. 1. Схема вакуумной установки и ее основных узлов

Структура полученных образцов исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Дифрактограммы снимались по углу 2θ в диапазоне $30\text{--}80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Площадь поперечного сечения лунки износа измерялась с помощью контактного профилометра модели 130 (АО «Завод ПРОТОН», Россия). На каждом образце производилось не менее 10 измерений поперечного сечения лунок износа, после чего значения усреднялись.

Трибологические свойства, в частности скорость износа, определялась на триботестере в геометрии шар-диск. В качестве контртела использовался керамический шарик Al_2O_3 диаметром 6 мм . Скорость скольжения составляла 100 мм/с , полная дистанция 500 м , радиус трека 4 мм для нагрузки 5 Н , 6 мм для нагрузки 10 Н и 8 мм для нагрузки 20 Н .

Коррозионные испытания проводились с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Электрохимические инструменты, Россия) при комнатной температуре $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворе фосфатного буфера PBS (8 г NaCl , $0,2 \text{ г KCl}$, $1,44 \text{ г Na}_2\text{HPO}_4$, $0,24 \text{ г KH}_2\text{PO}_4$). Трехэлектродная электрохимическая ячейка состояла из образца аустенитной стали AISI 316L, хлорсеребряного электрода срав-

нения (Ag/AgCl) и графитового противозлектрода. Сопротивление поляризации R_p рассчитывалось, исходя из выражения Штерна-Гири:

$$R_p = \frac{|B|}{i_{cor}}, \quad (1)$$

$$\text{где } B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)}. \quad (2)$$

Здесь B – коэффициент Штерна-Гири; i_{cor} – ток коррозии по пересечению Тафелевских прямых, β_a – Тафелевский наклон анодной кривой; β_c – Тафелевский наклон катодной кривой.

Скорость коррозии определялась по формуле [29]:

$$CR = K_1 \times \frac{j_{cor}}{\rho} \times EW$$

здесь CR – скорость коррозии (мм/год), коэффициент $K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$ (мм·г·мкА⁻¹·см⁻¹·год⁻¹); j_{cor} – плотность тока коррозии (мкА·см⁻²); ρ – плотность материала (г·см⁻³), и EW – эквивалентный вес, для стали 316L составляет 24,54 (рассчитанный для элементов свыше 1 масс. %).

Результаты и обсуждение

В литературе отмечается, что азотирование аустенитных сталей стараются проводить при относительно невысоких температурах (не более 500 °С) с целью избежать снижения коррозионной стойкости. Хотя повышение температуры приводит к увеличению твердости и толщины диффузионных слоев, на поверхность выходит нитрид хрома CrN, снижающий коррозионную стойкость [13, 20, 29–31]. Относительно недавно Li and Wang [16] продемонстрировали возможность высокотемпературного (520–560 °С) плазменного азотирования аустенитной стали марки AISI 316L, сопровождаемую повышением твердости поверхности и улучшением коррозионной стойкости. Кроме этого, повышение температуры позволило существенно сократить длительность процесса.

В связи с этим, нами была выбрана температура азотирования 570 °С, обеспечивающая

упрочнение поверхности стали марки AISI 316L при использовании двойного активного экрана. Для сравнения было проведено азотирование без использования активного экрана при той же температуре (570 °С). Даже при длительности азотирования в течение 360 минут поверхность образцов не была упрочнена, и имела налёт черного цвета. Только при повышении температуры до 600 °С удалось добиться упрочнения поверхности, но в этом случае пришлось прибегнуть к повышению давления и напряжения горения разряда. Причиной отсутствия упрочнения поверхности в случае азотирования при температуре 570 °С в конфигурации без использования активного экрана может быть более низкая энергия бомбардирующих частиц (вследствие увеличения давления с 20 до 170 Па), не способных произвести распыление оксидных слоев, препятствующих диффузии. Из-за высокого давления (обычно сотни Па) большинство распыленных атомов возвращаются обратно на деталь, в результате чего на поверхности формируются отложения из оксинитридов, препятствующих диффузии азота [32, 33]. Это проявляется в виде формирования темных слоев на поверхности, которые наблюдались и в наших экспериментах. При использовании конфигурации с активным экраном большая часть разрядного тока протекает через активный экран, благодаря чему обрабатываемые детали подвергаются меньшему распылению. Кроме того, благодаря низкому давлению распыленные атомы могут транспортироваться далеко от поверхности, и оседать на экране и стенках камеры, а не возвращаться обратно на поверхность. Использование активного экрана также обеспечивает более равномерный нагрев деталей.

На рис. 2 представлены профили распределения микротвердости по глубине на образцах стали марки AISI 316L, азотированных без использования активного экрана и при использовании двойного активного экрана при различной длительности обработки. Изначально данная марка стали обладает твердостью около 240 кгс/мм². Образцы, азотированные без активного экрана, обладали твердостью около 1000 кгс/мм². При длительности обработки 30 минут упрочненный слой составлял около 15–20 мкм. При длительности обработки в течение 90 минут удается сфор-

мировать упрочненный диффузионный слой глубиной около 20–25 мкм. Повышение длительности обработки сопровождается увеличением глубины упрочненного слоя. Так, при длительности процесса 360 минут, упрочненный слой составляет около 45–50 мкм. Повышение длительности азотирования в 12 раз в конфигурации без активного экрана сопровождается увеличением глубины упрочненного слоя в 2,5 раза. Азотирование в конфигурации с двойным активным экраном обеспечивает увеличение микротвердости на поверхности образцов около 1200 кгс/мм², при любой из длительностей. При длительности азотирования 30 минут снижение микротвердости начинается на глубине около 10 мкм, твердость менее 500 кгс/мм² достигается на глубине около 20 мкм, а на глубине 30 мкм твердость соответствует твердости исходной неазотированной аустенитной стали марки

AISI 316L. Увеличение длительности азотирования способствует увеличению глубины на которой сохраняется высокая твердость на уровне 1100–1200 кгс/мм², а также увеличению глубины диффузного азотированного слоя. Так, при длительности азотирования 360 минут толщина упрочненного слоя с высокой твердостью составляет около 60 мкм, глубина на которой твердость менее 500 кгс/мм² составляет около 90 мкм, а на глубине свыше 100 мкм значения твердости приближаются к твердости исходного неазотированного образца. Таким образом, использование активного экрана позволяет сформировать более глубокие и более твердые азотированные слои на стали AISI 316L. Повышение длительности азотирования в 12 раз в случае с активным экраном обеспечивает увеличение глубины с высокой твердостью на уровне 1100–1200 кгс/мм² примерно в 6 раз.

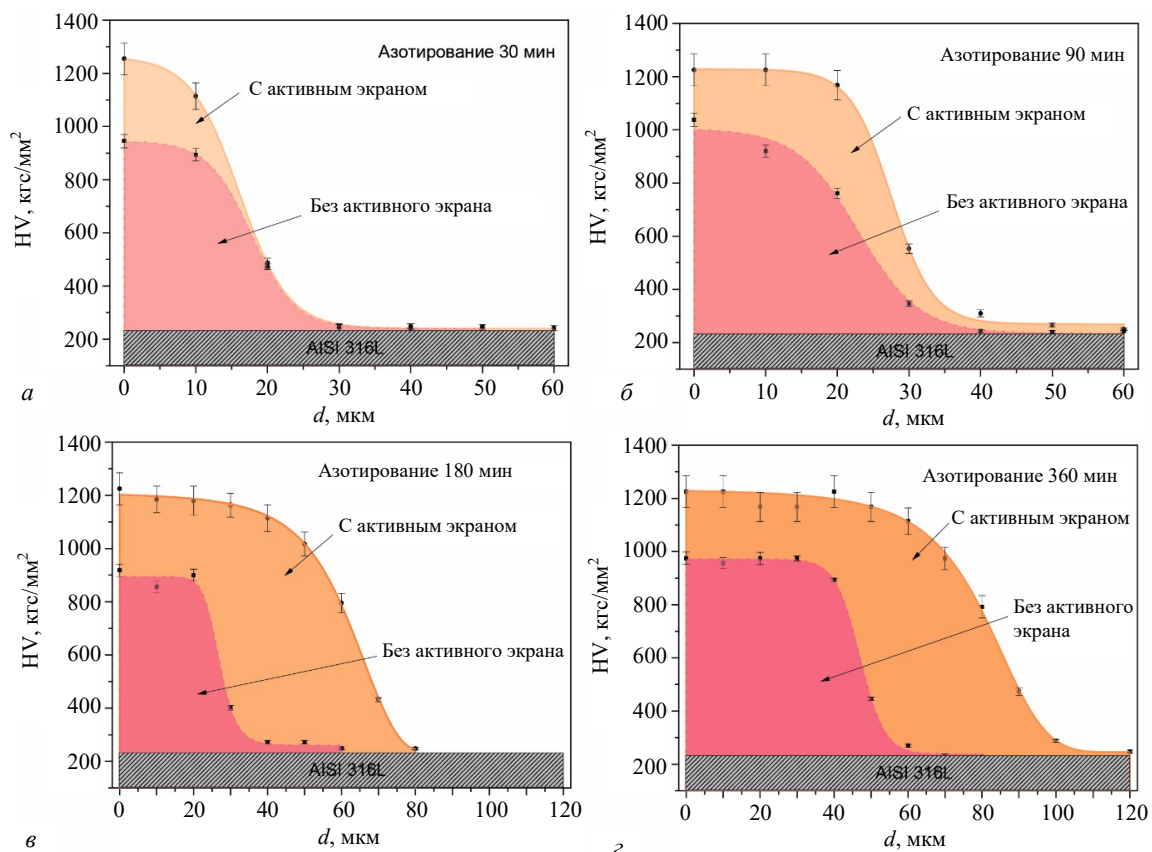


Рис. 2. Профили микротвердости по Виккерсу образцов аустенитной стали AISI 316L, азотированных при различной длительности: а – 30 мин; б – 90 мин; в – 180 мин; г – 360 мин

Ранее в работах отмечалось, что на AISI 316L создаются относительно тонкие диффузионные слои в сравнении с мартенситными или ферритными сталями, например,

AISI 410 и AISI 430L. Так в работе [34] было показано, что азотирование AISI 316L образцов тлеющим разрядом в течение 8 часов при температуре 500 °С обеспечивает создание

диффузионного слоя глубиной около 40 мкм с поверхностной твердостью 1140 кгс/мм². На образцах AISI 410 глубина диффузионного слоя составляла около 110 мкм с поверхностной твердостью 1360 кгс/мм², а на AISI 430L образцах около 85 мкм с поверхностной твердостью 1370 кгс/мм². В работе [35] с помощью плазменного азотирования в течение 5 часов при температуре 450 °С удавалось сформировать диффузионный слой глубиной около 15 мкм с поверхностной твердостью 1350 кгс/мм². Методом плазменно-дугового азотирования низкого давления [36] при температуре 400 °С, длительности азотирования 1 час и подаче смещения к образцам – 700 В достигалась глубина диффузионного слоя около 15 мкм с максимальной твердостью на поверхности около 950 кгс/мм². В работе [17] представлены обзорные данные о создании твердых диффузионных слоев при использовании различных методов азотирования. Было показано, что максимально достижимые показатели твердости для данного типа стали составляют около 1600 кгс/мм². Однако, во всех методах азотирования используют смесь азота и водорода, либо в чистом виде, либо в соединениях типа CH₄.

На рис. 3 представлены рентгеновские спектры образцов аустенитной стали марки AISI 316L после проведения процессов безводородного азотирования с использованием двойного активного экрана в течение 30–360 минут. Можно обратить внимание, что от длительности процесса азотирования изменяется поведение спектров, в частности появляются новые пики или изменяется интенсивность уже имеющихся пиков. Как известно, основной фазой данного типа стали является γ -Fe [37]. Согласно литературным данным в процессе азотирования могут образовываться фазы нитрида хрома CrN, γ' -Fe₄N, ϵ' -Fe₂₋₃N [20, 34, 38] и S-фаза, называемая иначе как метастабильная, пересыщенная или «расширенная» аустенитная S-фаза [37, 39]. Согласно полученным рентгенограммам мы также наблюдаем образование аналогичных фаз, причем увеличение длительности азотирования способствует увеличению интенсивности пика γ' -Fe₄N, расположенного в районе $2\Theta = 48^\circ$ и S-фазы, проявляющейся в районе $2\Theta = 41; 48; \text{ и } 70^\circ$, а также снижению интен-

сивности пика нитрида хрома CrN и фазы ϵ' -Fe₂₋₃N в районе $2\Theta = 44^\circ$. Согласно работе [38] нитрид хрома имеет тенденцию концентрироваться во внешней части модифицированного слоя, а во внутренних частях слоя только при повышении температуры обработки. Поскольку в наших спектрах интенсивность CrN и фазы ϵ' -Fe₂₋₃N снижается, а интенсивность S-фаз увеличивается при повышении длительности азотирования, то можно предположить, что происходит замещение атомов железа и нитрида хрома элементами S-фаз и смешанными нитридами [34].

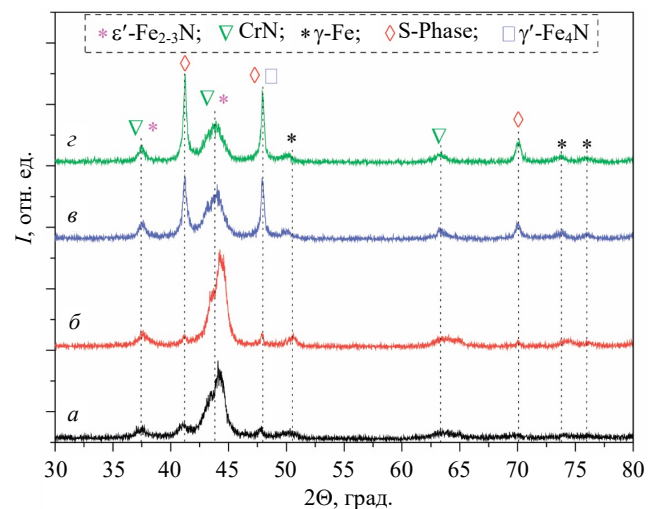


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные спектры образцов аустенитной стали AISI 316L, азотированных с использованием двойного активного экрана при температуре 570 °С в течение 30 мин (а), 90 мин (б), 180 мин (в), 360 мин (г)

На рис. 4 представлена гистограмма, иллюстрирующая изменение скорости износа от длительности азотирования для нескольких нагрузок. Исходные образцы стали AISI 316L обладают скоростью износа $(3,9 \div 4,4) \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При минимальном времени азотирования 30 минут при небольшой нагрузке 5 Н образец демонстрирует достаточно низкую скорость износа $2,1 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Увеличение нагрузки до 20 Н приводит к увеличению скорости износа до $1,4 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. С одной стороны, это обусловлено увеличением контактных напряжений Герца и области контакта, возрастающих с повышением нагрузки и способствующих возрастанию скорости износа. С другой стороны, это обусловлено небольшой глубиной диффузионного

слоя, которая не обеспечивает требуемую износостойкость при относительно большой нагрузке вследствие протирания твердого слоя. Увеличение длительности азотирования, наряду с повышением глубины диффузионного слоя, способствует снижению скорости износа, в том числе при больших нагрузках. Минимальная скорость износа $9,1 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при нагрузке 5 Н и $6,2 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при нагрузке 20 Н была получена для образца, азотированного в течение 180 минут. Дальнейшее увеличение длительности азотирования приводит к повышению скорости износа, скорее всего, вследствие образования твердой фазы на поверхности образцов, участвующей в процессе трения и играющей роль абразива. Тем не менее, азотирование в течение 90–360 минут обеспечивает высокую износостойкость в исследуемом диапазоне нагрузок от 5 до 20 Н.

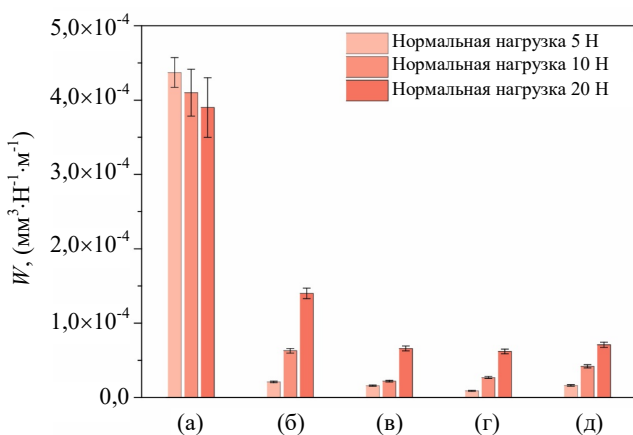


Рис. 4. Скорость износа образцов аустенитной стали AISI 316L, азотированных с использованием двойного активного экрана при температуре 570 °С при различной длительности процесса: а – исходная AISI 316L; б – 30 мин; в – 90 мин; г – 180 мин; д – 360 мин

Например, в работе [37] демонстрируют снижение скорости износа образцов аустенитной стали марки AISI 316L после упрочнения поверхности путем азотирования до $(2 \div 7) \times 10^{-4} \text{ (мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})$. В работе [36] благодаря азотированию удавалось снизить скорость износа с $5,4 \times 10^{-5}$ до $(0,8 \div 3) \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. В целом, азотирование позволяет существенно повысить твердость и износостойкость материала. Тем не менее, на сегодняшний день для достижения наибольшего эффекта используют дуплексные подходы [40, 41]. Это когда осу-

ществляют упрочнение поверхности на глубину десятков микрометров для выдерживания больших нагрузок, после чего наносят износостойкое/антифрикционное покрытие толщиной несколько микрометров. Так, например, в работе [40] за счет азотирования удалось снизить скорость износа стали марки AISI 316L с 1×10^{-5} до $1 \times 10^{-7} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а за счет последующего нанесения керамического покрытия (CrWAlTiSi)N снизить скорость износа до $3 \times 10^{-8} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Интерес к использованию аустенитной стали AISI 316L возникает благодаря высокой коррозионной стойкости. Недостаток в виде низкой твердости и износостойкости устраняется за счет упрочнения поверхности, например, с помощью азотирования, как было показано выше. Отмечается, что азотирование AISI 316L при температуре более 500 °С кардинально снижает коррозионную стойкость за счет мобилизации Cr и образования осадков CrN [17]. В работе [17] было показано, что при короткой длительности процесса азотирования (до 60 минут) при температуре азотирования 540–560 °С удается упрочнить поверхность и сохранить высокую коррозионную стойкость. На рис. 5 представлены поляризационные кривые для образцов аустенитной стали марки AISI 316L до и после проведения процесса безводородного азотирования с активным экраном в растворе фосфатного буфера (PBS). Можно обратить внимание, что на поляризационной кривой исходного образца стали марки AISI 316L имеется пассивная область (от -140 до 570 мВ) с низкой плотностью тока, но она быстро увеличивается, когда потенциал превышает 600 мВ. Известно, что резкое увеличение плотности тока связано с прорывом пассивной оксидной плёнки, образованной на поверхности стали. Разрушение этой плёнки становится началом точечной коррозии. Поляризационная кривая образца, азотированного в течение 30 минут, не показывает явной области пассивации, а потенциал коррозии составляет около -228 мВ. Увеличение потенциала более 700 мВ сопровождается возрастанием величины анодного тока. Это может свидетельствовать о небольшой толщине азотированного слоя, деградируемого в процессе коррозионных испытаний. Увеличение длительности азотирования (для 90 и 360 минут) приводит к существенному сме-

щению потенциала коррозии, но при этом на поляризационных кривых также не наблюдается явной области пассивации. Рассчитанные значения скорости коррозии для образцов, азотированных более длительное время, выше по сравнению с образцом исходной аустенитной стали AISI 316L и азотированной в течение 30 минут.

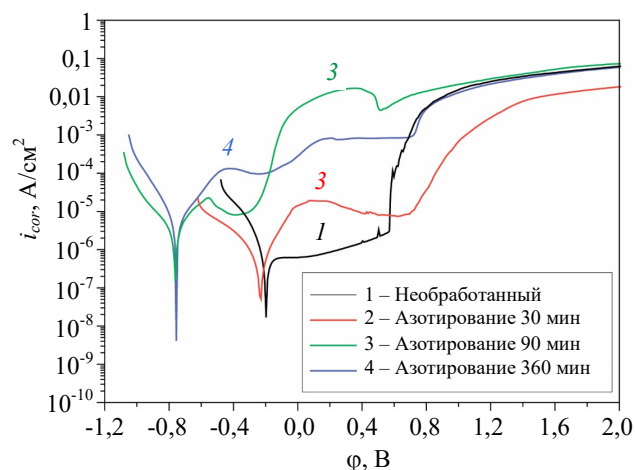


Рис. 5. Поляризационные кривые образцов аустенитной стали AISI 316L, азотированных с использованием двойного активного экрана при температуре 570 °C при различной длительности процесса

На рис. 6 представлена зависимость скорости коррозии CR от длительности процесса азотирования. Можно обратить внимание, что увеличение длительности процесса азотирования приводит к увеличению скорости коррозии, что указывает на снижение антикоррозионных свойств.

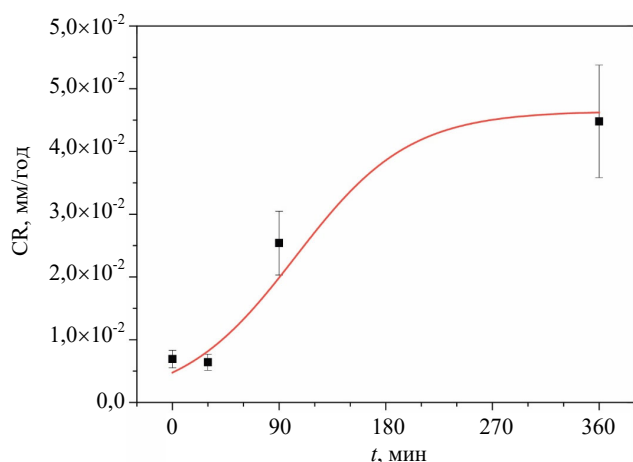


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии образцов аустенитной стали AISI 316L от длительности безводородного азотирования с использованием двойного активного экрана.

Таким образом, длительные процессы безводородного азотирования при температуре 570 °C хоть и обеспечивают формирование диффузионных слоев вплоть до 100 мкм, но приводят к ухудшению антикоррозионных свойств стали AISI 316L. С другой стороны, использование высокотемпературного азотирования AISI 316L позволяет сократить технологический процесс по сравнению с низкотемпературным азотированием, при создании сопоставимых толщин диффузионных слоев. Неоднократно было продемонстрировано, в том числе нами, что использование дуплексных подходов, а именно, упрочнение поверхности (азотирование, карбонирование и оксидирование) и нанесение износостойкого покрытия (TiN, TiCN, CrWAlTiSiN, DLC и др.) способствуют многократному улучшению механических, трибологических, антикоррозионных и иных свойств поверхности, применительно к конкретной прикладной задаче [40, 42–44].

Заключение

Эксперименты по безводородному азотированию аустенитной стали AISI 316L в плазме тлеющего разряда в конфигурации с использованием двойного активного экрана и конфигурацией плазменного азотирования в тлеющем разряде без активного экрана позволили сделать следующие выводы:

- формирование упрочненных диффузионных слоев в конфигурации с активным экраном происходит при более низких температурах, по сравнению с традиционной конфигурацией без активного экрана. Слои, сформированные в конфигурации с активным экраном обладают большей толщиной и твердостью.

- увеличение длительности процесса азотирования в конфигурации с активным экраном способствует увеличению интенсивности γ' -Fe₄N пика и S-фазы, а также снижению интенсивности пика нитрида хрома CrN и фазы ϵ' -Fe₂₋₃N. При длительности процесса 360 мин и температуре 570 °C без использования водорода удается сформировать твердый слой толщиной до 100 мкм.

- в процессе безводородного азотирования в конфигурации с двойным активным

экраном удается повысить микротвердость поверхности AISI 316L с 240 до 1200 кгс/мм² и снизить скорость износа с $(3,9 \div 4,4) \times 10^{-4}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ до $(0,9 \div 6,2) \times 10^{-5}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹.

– кратковременное высокотемпературное азотирование в конфигурации с двойным активным экраном в безводородной среде позволяет повысить износостойкость и твердость аустенитной стали AISI 316L без ухудшения её антикоррозионных свойств.

Исследования по данной работе были проведены в рамках Государственного задания Института сильноточной электроники СО РАН FWRM-2021-0006. Благодарим Материаловедческий центр коллективного пользования Томского государственного университета за проведение исследований с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-6000.

Выражаем благодарность доценту НОЦ Б. П. Вейнберга инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета Сиделёву Д. В. за проведение коррозионных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Dong F. Y., Zhang P., Pang J. C., Chen D. M., Yang K., Zhang Z. F. // *Materials Science and Engineering. A*. 2013. Vol. 587. P. 185.
- Lin L.-H., Chen S.-C., Wu C.-Z., Hung J.-M., Ou K.-L. // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 7375.
- Lo K. H., Shek C. H., Lai J. K. L. // *Materials Science and Engineering. R*. 2009. Vol. 6. P. 39.
- Bell T. // *Surface Engineering*. 2002. Vol. 18. P. 415.
- Corujeira Gallo S., Li X., Dong H. // *Tribology letters*. 2012. Vol. 45. P. 153.
- Corujeira Gallo S., Dong H. // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 258. P. 608.
- Devaraju A., Elaya Perumal A., Alphonsa J., Kailas S. V., Venugopal S. // *J. Wear*. 2012. Vol. 288. P. 17.
- Martinavicius A., Abrasonis G., Scheinost A. C., Danoix R., Danoix F., Stinville J. C., Talut G., Templier C., Liedke O., Gemming S., Moeller W. // *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60. P. 4065.
- Dong H. // *International Materials Reviews*. 2010. Vol. 55. P. 65.
- Menthe E., Rie K. T., Schultze J. W., Simson S. // *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 74. № 1. P. 412.
- Lepienski C. M., Nascimento F. C., Foerster C. E., da Silva S. L. R., Siqueira M., Alves Jr. C. // *Materials Science and Engineering. A*. 2008. Vol. 489. P. 201.
- Sun Y. // *Materials Science and Engineering. A*. 2005. Vol. 404. P. 124.
- Gontijo L. C., Machado R., Miola E. J., Casteletti L. C., Alcantara N. G., Nascence P. A. P. // *Materials Science and Engineering*. 2006. Vol. 431. № 1–2. P. 315.
- De Sousa R. R. M., de Araujo F. O., da Costa J. A. P., Dumelow T., de Oliveira R. S., Alves C. // *Vacuum*. 2009. Vol. 83. P. 1402.
- Czerwiec T., Renevier N., Michel H. // *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 131. P. 267.
- Li Y., Wang Z., Wang L. // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 298. P. 243.
- Li C. X. // *Surface Engineering*. 2010. Vol. 26. № 1–2. P. 135.
- Hubbard P., Dowe S. J., Doyle E. D., McCulloch D. G. // *Surface Engineering*. 2013. Vol. 22. № 4. P. 243.
- Dominguez-Meister S., Ibáñez I., Dianova A., Brizuela M., Braceras I. // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 411. P. 126998.
- Li C. X., Bell T. // *Wear*. 2004. Vol. 256. № 11–12. P. 1144.
- Fraczek T., Ogorek M., Skuza Z., Prusak R. // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 109. P. 1357.
- Kim S. G., Lee J. H., Saito N., Takai O. // *Journal of Physics Conference Series*. 2013. Vol. 417. P. 12.
- Figueroa C. A., Alvarez F. // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253. № 4. P. 1806.
- Sokolowska A., Rudnicki J., Beerc P., Maldzinskie L., Tacikowski J., Baszkiewicz J. // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 142–144. P. 1040.
- Sharma M. K., Saikia B. K., Phukan A., Ganguli B. // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. № 6. P. 2407.
- De Sousa R. R. M., de Araujo F. O., Gontijo L. C., da Costa J. A. P., Alves C. // *Vacuum*. 2012. Vol. 86. P. 2048.
- Oskirko V., Goncharenko I., Pavlov A., Zakharov A., Semenov V. // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1393. P. 012111.
- Oskirko V., Goncharenko I., Pavlov A., Zakharov A., Rabotkin S., Grenadyorov A. // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*. 2020. P. 745–749.
- Sun Y., Li X. Y., Bel T. // *Journal of Materials Science* volume. 1999. Vol. 34. P. 4793.
- Li C. X., Bell T. // *Corrosion Science* Volume. 2004. Vol. 46. № 6. P. 1527.
- Gil L., Brühl S., Jiménez L., Leon O., Guevara R., Staia M. H. // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 20. P. 4424.
- Wells A., Strydom I., Le R. // *Surface Engineering*. 1986. Vol. 2. № 4. P. 263.
- Wells A., Strydom I. Le R. // *Surface Engineering*. 1988. Vol. 4. № 1. P. 55.
- Bacci T., Borgioli F., Galvanetto E., Pradelli G. // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 139. № 2–3. P. 251.
- Abedi H. R., Salehi M., Yazdkhasti M., Hemmasian E. A. // *Vacuum*. 2010. Vol. 85. № 3. P. 443.
- Yang W. J., Zhang M., Zhao Y. H., Shen M. L., Lei H., Xu L., Xiao J. Q., Gong J., Yu B. H., Sun C. // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 298. P. 64.

37. Wang X., Liu Z., Chen Y., Sun J., He Q., Liu Q., Liu G., Xie K. // Surface & Coatings Technology. 2019. Vol. 361. P. 349.

38. Borgioli F., Fossati A., Galvanetto E., Bacci T. // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 200. № 7. P. 2474.

39. Menthe E., Bulak A., Olfe J., Zimmermann A., Rie K.-T. // Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 133–134. P. 259.

40. Wang Z. W., Li Y., Zhang Z. H., Zhang S. Z., Ren P., Qiu J. X., Wang W. W., Bi Y. J., He Y. Y. // Results in Physics. 2021. Vol. 24. P. 104132.

41. Dalibón E. L., Moreira R. D., Heim D., Forsich C., Brühl S. P. // Diamond and Related Materials. 2020. Vol. 106. P. 107881.

42. Boromei I., Ceschini L., Marconi A., Martini C. // Wear. 2013. Vol. 302. № 1–2. P. 899.

43. Grenadyorov A. S., Solovyev A. A., Oskomov K. V. // Technical Physics Letters/ 2020. Vol. 46. P. 1060.

44. Damerchi E., Abdollah-zadeh A., Poursalehi R., Salari Mehr M. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 772. P. 612.

PACS: 81.20.-n; 46.55.+d; 62.20.Qp; 82.45.Bb

Structure and properties of AISI 316L austenitic steel after active screen plasma hydrogen free plasma nitriding

A. S. Grenadyorov, V. O. Oskirko, A. N. Zakharov, I. M. Goncharenko,
S. V. Rabotkin, A. A. Solovyev, and V. A. Semenov

Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
2/3 Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

Received September 21, 2022

The work is devoted to hydrogen-free plasma nitriding of AISI 316L austenitic steel (domestic analogue 03X17H14M3). It has been demonstrated that plasma nitriding with an active screen makes it possible to form solid diffusion layers at a temperature of 570 °C. Whereas, without an active screen, the formation of hardened layers in a hydrogen-free medium occurred at a temperature of 600 °C and they had a shorter length. An increase in the duration of the nitriding process with an active screen from 30 to 360 min led to an increase in the thickness of the hardened layers from 20 to 100 μm and an increase in the content of the expanded austenite phase (S phase). An increase in the duration of nitriding is accompanied by a decrease in the corrosion resistance of the treated AISI 316L samples. With a relatively short nitriding time, it was possible to form hard layers up to 20 μm in length while maintaining the high corrosion resistance of the samples.

Keywords: AISI 316L, hydrogen-free nitriding, hardness, wear resistance, corrosion resistance.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-5-469-478

REFERENCES

1. F. Y. Dong., P. Zhang., J. C. Pang, D. M. Chen, K. Yang, and Z. F. Zhang, Materials Science and Engineering A. **587**, 185 (2013).

2. L.-H. Lin, S.-C. Chen, C.-Z. Wu, J.-M. Hung, and K.-L. Ou, Applied Surface Science **257**, 7375 (2011).

3. K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, Materials Science and Engineering R. **6**, 39 (2009).

4. T. Bell, Surface Engineering **18**, 415 (2002).

5. Gallo S. Corujeira, X. Li., and H. Dong, Tribology letters **45**, 153 (2012).

6. Gallo S. Corujeira and H. Dong, Applied Surface Science **258**, 608 (2011).

7. A. Devaraju, A. Elaya Perumal, J. Alphonsa, S. V. Kailas, and S. Venugopal, J. Wear **288**, 17 (2012).

8. A. Martinavicius, G. Abrasonis, A. C. Scheinost, R. Danoix, F. Danoix, J. C. Stinville, G. Talut, C. Templier,

- O. Liedke, S. Gemming, and W. Moeller, *Acta Materialia* **60**, 4065 (2012).
9. H. Dong, *International Materials Reviews* **55**, 65 (2010).
10. E. Menthe, K. T. Rie, J. W. Schultze, and S. Simson, *Surface and Coatings Technology* **74** (1), 412 (1995).
11. C. M. Lepienski, F. C. Nascimento, C. E. Foerster, S. L. R. da Silva, M. Siqueira, and Jr. C. Alves, *Materials Science and Engineering A* **489**, 201 (2008).
12. Y. Sun, *Materials Science and Engineering A* **404**, 124 (2005).
13. L. C. Gontijo, R. Machado, E. J. Miola, L. C. Cas-teletti, N. G. Alcantara, and P. A. P. Nascente, *Materials Science and Engineering* **431** (1-2), 315 (2006).
14. R. R. M. De Sousa, F. O. de Araujo, J. A. P. da Costa, T. Dumelow, R. S. de Oliveira, and C. Alves, *Vacuum* **83**, 1402 (2009).
15. T. Czerwiec, N. Renevier, and H. Michel, *Surface and Coatings Technology* **131**, 267 (2000).
16. Y. Li, Z. Wang, and L. Wang, *Applied Surface Science* **298**, 243 (2014).
17. C. X. Li, *Surface Engineering* **26** (1-2), 135 (2010).
18. P. Hubbard, S. J. Dowey, E. D. Doyle, and D. G. McCulloch, *Surface Engineering* **22** (4), 243 (2013).
19. S. Domínguez-Meister, I. Ibáñez, A. Dianova, M. Brizuela, and I. Braceras, *Surface and Coatings Technology* **411**, 126998 (2021).
20. C. X. Li and T. Bell, *Wear* **256** (11-12), 1144 (2004).
21. T. Fraczek, M. Ogorek, Z. Skuza, and R. Prusak, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **109**, 1357 (2020).
22. S. G. Kim, J. H. Lee, N. Saito, and O. Takai, *Journal of Physics Conference Series* **417**, 12 (2013).
23. C. A. Figueroa and F. Alvarez, *Applied Surface Science* **253** (4), 1806 (2006).
24. A. Sokolowska, J. Rudnickib, P. Beerc, L. Maldzinski, J. Tacikowskid, and J. Baszkiewicz, *Surface and Coatings Technology* **142–144**, 1040 (2001).
25. M. K. Sharma, B. K. Saikia, A. Phukan, and B. Ganguli, *Surface and Coatings Technology* **201** (6), 2413 (2006).
26. R. R. M. de Sousa, F. O. de Araujo, L. C. Gontijo, J. A. P. da Costa, and C. Alves, *Vacuum* **86**, 2048 (2012).
27. V. Oskirko, I. Goncharenko, A. Pavlov, A. Zakharov, and V. Semenov, *Journal of Physics. Conference Series* **1393**, 012111 (2019).
28. V. Oskirko, I. Goncharenko, A. Pavlov, A. Zakharov, S. Rabotkin, and A. Grenadyorov, 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), 745 (2020).
29. Y. Sun, X. Y. Li, and T. Bel, *Journal of Materials Science volume* **34**, 4802 (1999).
30. C. X. Li and T. Bell, *Corrosion Science Volume* **46** (6), 1527 (2004).
31. L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. Leon, R. Guevara, and M. H. Staia, *Surface and Coatings Technology* **20**, 4424 (2006).
32. A. Wells, I. Strydom, and R. Le, *Surface Engineering* **2** (4), 263 (1986).
33. A. Wells, I. Strydom, and R. Le, *Surface Engineering* **4** (1), 55 (1988).
34. T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, and G. Pradelli, *Surface and Coatings Technology* **139** (2–3), 251 (2001).
35. H. R. Abedi, M. Salehi, M. Yazdkhasti, and E. A. Hemmasian, *Vacuum* **85** (3), 443 (2010).
36. W. J. Yang, M. Zhang, Y. H. Zhao, M. L. Shen, H. Lei, L. Xu, J. Q. Xiao, J. Gong, B. H. Yu, and C. Sun, *Surface and Coatings Technology* **298**, 64 (2016).
37. X. Wang, Z. Liu, Y. Chen, J. Sun, Q. He, Q. Liu, G. Liu, and K. Xie, *Surface & Coatings Technology* **361**, 349 (2019).
38. F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, and T. Bacci, *Surface and Coatings Technology* **200** (7), 2474 (2005).
39. E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, and K.-T. Rie, *Surface and Coatings Technology* **133–134**, 259 (2000).
40. Z. W. Wang, Y. Li, Z. H. Zhang, S. Z. Zhang, P. Ren, J. X. Qiu, W. W. Wang, Y. J. Bi, and Y. Y. He, *Results in Physics* **24**, 104132 (2021).
41. E. L. Dalibón, R. D. Moreira, D. Heim, C. Forsich, and S. P. Brühl, *Diamond and Related Materials* **106**, 107881 (2020).
42. I. Boromei, L. Ceschini, A. Marconi, and C. Martini, *Wear* **302** (1–2), 899 (2013).
43. A. S. Grenadyorov, A. A. Solovyev, and K. V. Oskomov, *Technical Physics Letters* **46**, 1060 (2020).
44. E. Damerchi, A. Abdollah-zadeh, R. Poursalehi, and M. Salari Mehr, *Journal of Alloys and Compounds* **772**, 612 (2019).