

## ВПЛИВ ТЕРМОЦИКЛІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ІОННО-АЗОТОВАНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СТАЛІ 12Х18Н10Т

З. А. ДУРЯГІНА<sup>1</sup>, А. К. БОРИСЮК<sup>1</sup>, С. А. БЕСПАЛОВ<sup>2</sup>, В. Я. ПІДКОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Фазові перетворення в іонно-азотованих поверхневих шарах сталі 12Х18Н10Т під час термоциклічної обробки (нагрівання до 1050 К та охолодження зі швидкістю процесу 30 К/мін) досліджено методом магнетного аналізу з використанням вібраційного магнетометра, що дало можливість впливати на квазістабільне кількісне співвідношення між мартенситом та аустенітом в азотованому поверхневому шарі сталі. Виявлено, що в результаті термоциклічної обробки температура прямого мартенситного перетворення в азотованому поверхневому шарі зростає від 380 К під час першого циклу охолодження до 540 К під час п'ятого.

**Ключові слова:** аустенітна сталь, іонно-променеве азотування, магнетні властивості, магнетний фазовий аналіз, мартенситне перетворення.

Аустенітним нержавним сталям притаманні хороша пластичність, зварюваність і високий опір корозії. Тому їх широко застосовують в атомній енергетиці, хімічному машинобудуванні, біомедицині тощо. Однак через низьку твердість, яка обумовлює незадовільну зносотривкість, суттєво обмежується область можливого використання таких матеріалів. Іонно-променеве поверхнєве модифікування, зокрема азотування – ефективний шлях підвищення твердості та зносотривкості сталей типу 12Х18Н10Т без втрати їх корозійної тривкості [1, 2].

Поширеним способом впливу на фазовий склад сталей є термоциклічна обробка (ТЦО), в основі якої – фазова перекристалізація під час мартенситних перетворень (прямого і зворотного). Важливим структурним ефектом забезпечення позитивних результатів ТЦО є мікропластична деформація фаз, яку під час фазового перетворення можуть спричинити різниця питомих об'ємів вихідної та утвореної фаз, різниця коефіцієнтів термічного розширення і модулів пружності фаз, що співіснують і контактують під час нагрівання та охолодження, анізотропія коефіцієнта термічного розширення у різних кристалографічних напрямках у сусідніх зернах полікристалічного матеріалу. Під час ТЦО поверхнєво модифікованих матеріалів протікають процеси, які можуть пришвидшувати дифузію атомів у твердих розчинах. Залучення методів магнетного аналізу для дослідження слабомагнетних конструкційних матеріалів, зокрема аустенітних нержавних сталей, в першу чергу пов'язано з утворенням феромагнетного мартенситу деформації і націлене на виявлення цієї фази [3, 4]. Зокрема, в слабомагнетних реакторних аустенітних сталях експериментально виявлено зв'язок між еволюцією структури під впливом деформації, опромінення високоенергетичними електронами, корозії, зварювання та змінами їх магнетних властивостей. Зроблено висновок про високу чутливість магнетних характеристик до напружено-деформованого стану, структури та фазового складу хромонікелевих аустенітних сталей [5]. Окрім того, феромагнетизм тут обумовлений також іонно-променевим опроміненням, зокрема азотуванням, яке застосовують, щоб отримати сітку феромагнетних структур

Контактна особа: З. А. ДУРЯГІНА, e-mail: zduriagina@ukr.net

мікронного та субмікронного розмірів на поверхні сталей прямим магнетним структуруванням з використанням тінювих масок [6]. Таку методику використовують у засобах запису інформації, магнетних давачах, магнетних сепараторах.

У цьому дослідженні ТЦО застосовували як фінішну обробку після іонно-променевого азотування, щоб регулювати фазовий склад поверхневого шару, зокрема збільшити частку мартенситної  $\alpha$ -фази у його структурі. Це мало би додатково підвищити твердість та зносотривкість азотованих шарів. Окрім того [1, 7, 8], збільшується тривкість до пітингової корозії та корозійно-механічна міцність нержавіючих сталей, що спричинено мартенситом деформації, який пасивує поверхню металу. Виходячи з того, що після азотування слабомагнетних аустенітних сталей поверхневі шари набувають феромагнетних властивостей, виконали магнетометричний аналіз фазових перетворень у них після іонно-променевого азотування, під час нагрівання та охолодження, а також термоциклічної обробки азотованого матеріалу.

**Матеріал та методика випробувань.** Зразки для магнетометричних досліджень у вигляді дисків діаметром 5 mm, товщиною 1 mm вирізали з листового прокату сталі 12X18H10T промислового виплавляння в електропечі. Технологія виготовлення зразків забезпечувала відсутність в їх структурі мартенситу деформації, що контролювали магнетометричним аналізом. Вихідний стан – гартування від температури 1050 K. Для іонно-променевого азотування використовували установку ЙОН-20И фірми “ЭФТТОМ-ИОН” (Болгарія) при 750 K. Магнетні характеристики та їх температурні залежності вимірювали вібраційним магнетометром. ТЦО полягала у нагріванні до 1050 K, охолодженні до кімнатних температур; швидкість нагрівання та охолодження 30 K/min. Фазові перетворення під час обробки досліджували методом магнетного фазового аналізу за напруженості магнетного поля 960 kA/m. Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі “ДРОН-3М” у монохроматизованому  $K_{\alpha}$ -випромінюванні кобальту.

**Результати та їх обговорення.** За даними рентгеноструктурного аналізу, модифіковані шари, окрім аустеніту, містять дисперсні частинки CrN з кристалічною структурою типу B1 NaCl та  $\alpha$ -фазу з ОЦК ґраткою [9]. За кімнатної температури сполука CrN є парамагнетиком [6]. Феромагнетизм поверхневого шару забезпечують магнетні властивості частинок  $\alpha$ -фази, що отримують під час охолодження зразків від температури азотування в результаті  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення насиченого азотом аустеніту у збіднених хромом ділянках модифікованого шару. Концентраційні профілі азоту квазілінійно зменшуються від приповерхневої концентрації 22,14 mass.% на глибині 0,059 mm до 2,66 mass.% на глибині 0,062 mm [10]. Оскільки поріг концентрації азоту для забезпечення феромагнетизму [6] становить 10 %, то не весь азотований шар є феромагнетиком. Залежно від вмісту азоту утворюються дві магнетно відмінні частини поверхневого шару – феромагнетна і парамагнетна, причому товщина останньої на порядок менша. Питома намагненість насичення, обчислена як магнетний момент одиниці маси досліджуваних зразків, становила  $2,8 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Вона несе інформацію про ступінь азотування та фазовий склад поверхневих шарів зразків, але дещо умовна, оскільки на магнетний момент зразка впливають лише магнетні моменти двох торцевих поверхонь дископодібних зразків. Товщина поверхневого модифікованого шару, за результатами мікроструктурного аналізу, 60  $\mu\text{m}$ . Питома намагненість поверхневого шару, обчислена за припущення незмінності густини матеріалу після азотування, рівна  $24 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Для обчислення питомої намагненості  $\alpha$ -фази вводили поправку за методикою, запропонованою раніше [11], що враховує вплив легувальних елементів. Частка  $\alpha$ -фази у поверхневому шарі завтовшки 60  $\mu\text{m}$  за результатами магнетного фазового аналізу становить 13%.

За зміною питомої намагненості зразків за кімнатної температури після нагрівання до різних температур оцінювали характер фазових перетворень у модифікованих азотом поверхневих шарах (рис. 1). Нагрівання до температур, що не перевищують 700 К, не викликає незворотних фазових змін у поверхневих шарах, оскільки питома намагненість насичення за кімнатної температури залишається незмінною. Після охолодження від 780 К вона дещо знизилась внаслідок часткової аустенізації з утворенням стабільного аустеніту. Аналогічні процеси, але з формуванням більшої кількості стабільного аустеніту, протікають після нагрівання до 820 К. Під час охолодження від 920 К лише незначна кількість аустеніту перетворюється у мартенсит, а решта переохолоджується до кімнатних температур. Дещо більше аустеніту перетворюється в мартенсит під час охолодження від 950 К. Очевидно, при 1025 та 1050 К  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення завершується, а сформований за цих температур аустеніт максимально схильний до мартенситного перетворення, проте частка мартенситу в структурі після охолодження на 20% нижча, ніж у вихідному стані (після азотування).

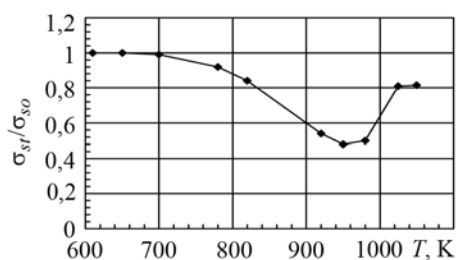


Рис. 1. Залежність відносної питомої намагненості насичення іонно-азотованої сталі 12X18H10T від температури попереднього нагрівання.  
Fig. 1. Dependence of the relative specific saturation magnetization of 12X18H10T ion-nitrided steel on the preheating temperature .

Отже, температури нагрівання і охолодження, за яких відбувається  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення та формується структурно-фазовий стан поверхневого шару, можна розділити на дві області. Перша – низькотемпературна область  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення від 720 до 920 К, в якій утворюється стабільний аустеніт, що не зазнає зворотного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. Друга – високотемпературна від 920 до 1050 К, коли формується метастабільний аустеніт з подальшим мартенситним перетворенням під час охолодження.

Зробили спробу за зміною магнетних властивостей оцінити ефективність ТЦО, щоб сформувати фазовий склад поверхневих азотованих шарів. Для цього безпосередньо у мікропечі вібраційного магнетометра моделювали цикли термічної обробки з реєстрацією температурної залежності питомої намагненості насичення (рис. 2), що дало можливість простежувати зміну фазового складу поверхневих шарів після кожного циклу обробки.

У результаті ТЦО при 1050 К після першого циклу кількість мартенситної  $\alpha$ -фази за кімнатної температури зменшується на 20%, що викликано стабілізацією аустеніту внаслідок фазового наклепу, через що знижується його здатність до мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення (рис. 3а). Стабілізація аустеніту пов'язана зі збільшенням густини дефектів структури, подрібненням зерна фазонаклепаного аустеніту та пластичною деформацією [12]. За подальшого термоциклування ефект стабілізації гальмується, відбуваються процеси, які активізують пряме  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. При цьому кількість мартенситу з кожним наступним циклом зростає і, зокрема, після четвертого вона у 1,6 рази перевищує вихідну. Процеси активізації прямого мартенситного перетворення пов'язані з нестабільністю  $\gamma$ -твердого розчину в областях, збіднених хромом. Подальші цикли ТЦО на питому намагненість насичення суттєво не впливають. Це можна пояснити тим, що після шести циклів вплив стабілізуювальних і активуювальних факторів на пряме мартенситне перетворення зрівноважився і кількість мартенситу у структурі поверхневого шару практично не змінюється. Температура мартенситного перетво-

рення зростає від 380 К під час охолодження після першого циклу до 540 К – після п'ятого (рис. 3b). Під час подальших циклів положення критичної точки мартенситного перетворення стабілізується.

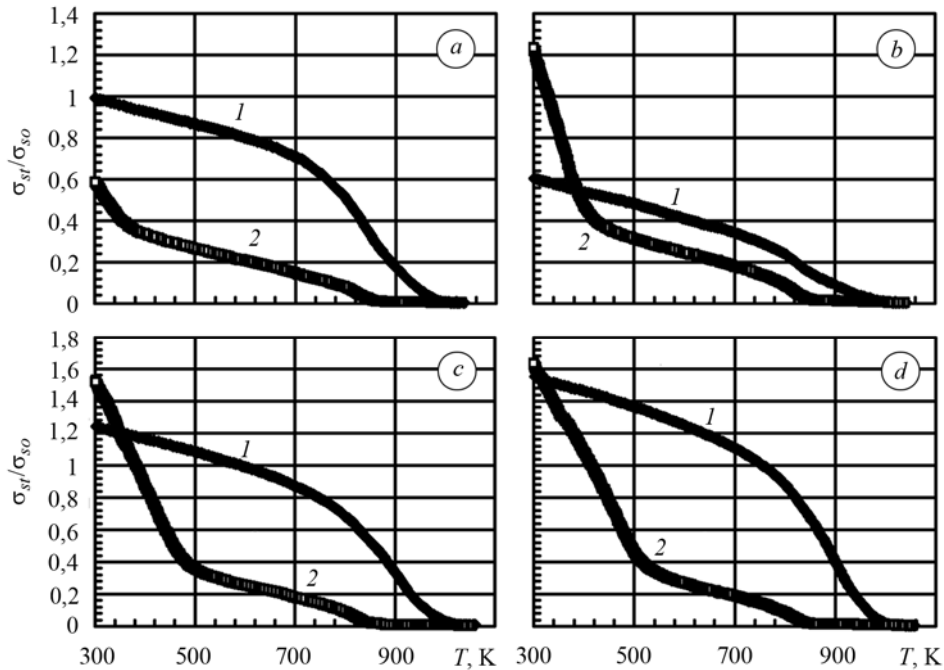


Рис. 2. Температурні залежності питомої намагненості насичення сталі 12X18H10T під час нагрівання до 1050 К та охолодження: *a-d* – цикли 1–4 ТЦО (*1* – нагрівання, *2* – охолодження).

Fig. 2. Temperature dependence of the specific saturation magnetization of 12X18H10T steel under heating to 1050 K and subsequent cooling: *a-d* – cycles 1–4 of thermo-cyclic processing (*1* – heating, *2* – cooling).

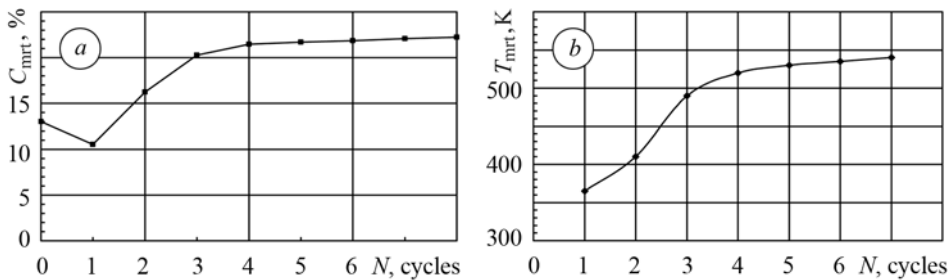


Рис. 3. Зміна частки мартенситу (*a*) та температури початку його перетворення (*b*) в азотованому поверхневому шарі сталі 12X18H10T під час термоциклічної обробки.

Fig. 3. Change of the proportion of martensite (*a*) and temperature of the beginning of its transformation (*b*) in the ion-nitrided surface layer of 12X18H10T steel under thermal cyclic processing.

Таким чином, ТЦО може стати додатковим способом регулювання фазового складу поверхневих шарів сталі 12X18H10T після іонної імплантації азотом, що визначає їх кінцеві властивості.

### ВИСНОВКИ

Після азотування парамагнетної аустенітної сталі 12X18H10T при 750 К утворюються поверхневі шари з феромагнетними фазами, що дає можливість застосувати магнетні методи аналізу фазових перетворень у них під час подальшої

термічної обробки. Термоциклічною обробкою можна впливати на квазістабільне кількісне співвідношення між мартенситом та аустенітом в іонно-азотованому поверхневому шарі сталі, що використано для регулювання механічних, фізичних та корозійних властивостей поверхні виробів. Така обробка за температури нагрівання 1050 К та охолодження до кімнатної температури за швидкостей нагрівання та охолодження 30 К/мін призводить до збільшення кількості  $\alpha$ -фази у модифікованому азотом поверхневому шарі сталі на 60%. У результаті температура прямого мартенситного перетворення в азотованому поверхневому шарі зростає від 380 К під час першого циклу охолодження до 540 К під час п'ятого.

*РЕЗЮМЕ.* Фазовые превращения в ионно-азотированных поверхностных слоях стали 12X18H10T при термоциклической обработке (нагрев до 1050 К и охлаждение со скоростью процесса 30 К/мин) исследованы методом магнитного анализа с использованием вибрационного магнитометра, что позволило повлиять на квазистабильное количественное соотношение между мартенситом и аустенитом. Установлено, что в результате термоциклической обработки температура прямого мартенситного превращения в азотированном поверхностном слое возрастает от 380 К во время первого цикла охлаждения до 540 К в течение пятого.

*SUMMARY.* The phase transformations in ion-nitrided surface layers of 12X18H10T steel under thermal cyclic processing (heating to 1050 K and cooling with a treatment rate of 30 K/min) was studied using the method of magnetic phase analysis and vibrating magnetometer. It was shown that such processing makes it possible to influence the quantitative relationship between martensite and austenite in the nitrided surface layers of steel. After thermal cyclic processing the temperature of direct martensitic transformation in ion-nitrided surface layer increases from 380 K in the first cycle cooling to 540 K in the fifth one.

1. Дурягіна З. А., Лизун О. Я., Пілюшенко В. Л. Сплави з особливими властивостями. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2007. – 236 с.
2. Дурягіна З. А. Фізика та хімія поверхні. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2009. – 207 с.
3. Изменение магнитных свойств метастабильной аустенитной стали при упругопластическом деформировании / Э. С. Горкунов, С. М. Задворкин, С. Ю. Митропольская и др. // Новые материалы, неразрушающий контроль и наукоемкие технологии в машиностроении: в 2-х т. Т. 1: Материалы IV международной научно-технической конференции. – Тюмень: Вектор Бук, 2008. – С. 110–114.
4. Влияние старения на мартенситное превращение при деформации стали 12X18H10T, облученной альфа-частицами / О. П. Максимкин, К. В. Цай, О. В. Тиванова, Н. С. Сильнягина // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 2. – С. 114–123.
5. Применение магнитных методов для исследования эволюции структуры в аустенитных нержавеющих сталях после длительной эксплуатации в энергоблоках на АЭС / В. М. Ажажа, В. А. Десненко, Л. С. Ожигов и др. // Там же. – 2009. – № 4-2. – С. 241–246.
6. Patterning of magnetic structures on austenitic stainless steel by local ion beam nitriding / E. Menendez, A. Martinavicius, M.O. Liedke et al. // Acta Mat. – 2008. – 56. – P. 4570–4576.
7. Яровчук А. В., Доронина Т. А., Тиванова О. В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12X18H10T // Ползуновский альманах. – 2007. – № 1-2. – С. 190–196.
8. Duriagina Z. A. The enhancement of the corrosional and mechanical resistance of stainless steel using a surface treatment // Solidification of Alloys. – 2000. – 2, № 42. – P. 155–162.
9. Магнітометричний аналіз поверхневих шарів сталі 12X18H10T після іонно-променєвого азотування / З. А. Дурягіна, С. А. Беспалов, А. К. Борисюк, В. Я. Підкова // Металлофізика і новітні технології. – 2011. – 33, № 5. – С. 615–622.
10. Дурягіна З. А., Щербовських Н. В., Підкова В. Я. Вплив режимів іонної імплантації азотом на структуру поверхневих шарів корозійнотривких сталей // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні та приладобудуванні. – 2011. – № 702. – С. 92–96.
11. Анаев Б. А. Фазовый магнитный анализ. – М.: Металлургия, 1976. – 280 с.
12. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе / К. А. Малышев, В. В. Сагарадзе, И. П. Сорокин и др. – М.: Наука, 1982. – 260 с.

Одержано 10.11.2011