

УДК 669.15-194:539.538

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕМ И ОКСИДИРОВАНИЕМ

© 2020 г. Л. Г. Коршунов^{а, *}, Н. Л. Черненко^{а, **}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: korshunov@imp.uran.ru,

**e-mail: chernenko@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 17.10.2019 г.

После доработки 26.12.2019 г.

Принята к публикации 28.12.2019 г.

Методами металлографического, электронно-микроскопического и рентгеновского анализа исследовано влияние предварительной пластической деформации в зоне фрикционного контакта на структурные превращения и сопротивление изнашиванию аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н9Т, подвергнутой далее оксидированию в воздушной среде при температурах 300–800°C в течение 1 ч. Интенсивная деформация, происходящая в условиях сухого трения скольжения, создает в поверхностном слое толщиной ~10 мкм нанокристаллическую двухфазную структуру $\gamma + \alpha'$, микротвердость 5.2 ГПа. Последующее оксидирование при 300–500°C вызывает дополнительный рост микротвердости деформированного поверхностного слоя стали до уровня 7.0 ГПа. Это обусловлено активным насыщением аустенита и α' -мартенсита деформации атомами кислорода, ускоренно диффундирующими вглубь металла по границам зерен. Концентрация кислорода в поверхностном слое и продуктах изнашивания стали достигает 8.5 мас. %. Атомы растворенного кислорода эффективно закрепляют дислокации в γ - и α' -фазах, увеличивая прочность и износостойкость поверхности стали 12Х18Н9Т. Оксидирование при 550–800°C приводит к образованию в стали значительного количества наночастиц оксида Fe_3O_4 (магнетита), повышающих сопротивление термическому разупрочнению и износостойкость стали.

Ключевые слова: поверхностный слой, нержавеющая аустенитная сталь, наноструктурирование трением, оксидирование, трибологические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096020060102

ВВЕДЕНИЕ

Важным результатом механического взаимодействия металлических поверхностей является формирование нанокристаллических структур. Под воздействием трения скольжения в поверхностном слое металлических материалов происходят экстремальные пластические деформации, причиной которых является напряженное состояние, возникающее в локальных участках фрикционного контакта. Металл здесь подвергается одновременному воздействию высоких сдвиговых и сжимающих напряжений, которые препятствуют образованию и развитию микротрещин в деформированном материале [1, 2]. Количественная оценка контактных напряжений, выполненная с использованием наковален Бриджмена (сдвиг под высоким давлением) показала, что уровень сжимающих напряжений (давлений) в зоне трения соответствует величине микротвердости по-

верхностей трения металлов. Это создает условия для развития в пограничном слое трущихся тел толщиной до 10 мкм ротационного механизма пластичности (развороты фрагментов на большие углы, двойникование), который позволяет без разрушения достигать в поверхностных слоях металлических материалов чрезвычайно больших величин пластической деформации. В деформированных трением слоях создается нанокристаллическая структура, которая обладает необычным комплексом физико-механических, специальных и других свойств. Такая нанокристаллическая структура трения подобна нанокристаллической структуре, возникающей в металлических материалах в условиях деформации в наковальнях Бриджмена [3]. Однако рассматриваемая структура часто характеризуется большей неоднородностью – размер ее элементов (нанозерен) меняется от нескольких до сотен наномет-

ров. Размерная неоднородность нанокристаллов, ее сохранение в процессе трения указывает на активное развитие в структуре аккомодационных процессов, препятствующих нарушению сплошности материала и формированию частиц изнашивания. Нанокристаллическая структура трения характеризуется чрезвычайно высоким уровнем дефектности — большой протяженностью границ, экстремальной плотностью дислокаций, дисклинаций, точечных дефектов — вакансий и внедренных атомов [3, 4]. Плотность дислокаций, определенная рентгеновским методом по физическому уширению дифракционных линий, составляет $1-5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Высокая дефектность является причиной диффузионной активности, которая реализуется преимущественно по границам, субграницам, дислокационным трубкам [4]. В результате ускоренной диффузии элементов вглубь деформированного металла в микрообъемах нанокристаллической структуры трения могут возникать неравновесные, пересыщенные по составу структуры, обладающие необычными свойствами и представляющие существенный материаловедческий интерес [5–12]. Важное научное и практическое значение представляет комплексное исследование оксидирования нанокристаллической структуры трения стали 12X18H9T, широко применяемой в технике и медицине, анализ структуры, микротвердости и трибологических свойств (коэффициента трения, износостойкости). Оксидирование как метод химико-термической обработки имеет важные преимущества: он не требует применения экологически вредных и опасных рабочих сред и может осуществляться на воздухе; не нуждается в дорогостоящем оборудовании; не связан с дополнительными затратами энергии, времени; уменьшает нежелательные объемные эффекты (коробление); может применяться как дополнительная часть используемых технологий термической и химико-термических обработок самых разнообразных металлических материалов. Однако, несмотря на столь важные преимущества, оксидирование нанокристаллической структуры трения не получило заметного применения в технике, что во многом объясняется отсутствием необходимой информации. В предлагаемой работе надеемся отчасти восполнить этот недостаток.

МЕТОДИКА

Материалом исследования служила промышленная сталь 12X18H9T (0.10 мас. % C; 0.93 Mn; 18.66 Cr; 9.10 Ni; 0.52 Si; 0.62 Ti; 0.17 Mo; 0.05 P; 0.02 S) в виде листа толщиной 3 мм, закаленной в воде от 1120°C. Размеры образцов составляли $7 \times 7 \times 3$ мм, микротвердость поверхности 1.8 ГПа. Рабочие поверхности образцов (7×7 мм) шлифовали механически на абразивных корундовых

шкурках до получения шероховатости восьмого класса ($R_a = 0.5$ мкм). Образцы подвергали фрикционному деформированию в режиме однократного сканирования их рабочей поверхности скользящим цилиндрическим индентором из кубического нитрида бора с микротвердостью 90 ГПа, диаметром 7 мм и длиной 5 мм. Фрикционное деформирование образцов выполняли без смазки на воздухе при комнатной температуре. Длина рабочего хода индентора составляла 8 мм, нормальная нагрузка 98 Н, средняя скорость скольжения 0.014 м/с, поперечное смещение образца за один двойной ход индентора (цикл нагружения) 0.12 мм, общее число циклов нагружения 100. Вследствие малой скорости скольжения фрикционный нагрев образцов практически отсутствовал. Фрикционную обработку, как и их последующие трибологические испытания, выполняли на лабораторной установке по схеме “плоский образец (индентор)—пластина” при комнатной температуре на воздухе без смазки. Подробно методика испытаний приведена в [7]. Оксидирование образцов осуществляли в воздушной среде в условиях нагрева до температур 300–800°C в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Структуру сплава исследовали методами металлографического и электронно-микроскопического (просвечивающая и растровая микроскопия) анализа. Рентгеновское исследование проводили на дифрактометре ДРОН-0.5 с использованием FeK_α -излучения по методике [13]. Микротвердость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.2 Н и определяли как среднее арифметическое десяти параллельных измерений. Электронно-микроскопическое исследование выполняли с помощью микроскопов JEM-200СХ и Quanta 200. Фольги готовили посредством одностороннего и двухстороннего электролитического полирования заготовок толщиной 7 мкм, полученных путем электроискровой резки и тонкого механического шлифования, в струе хлорно-уксусного (1 : 10) электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что хромоникелевые аустенитные стали проявляют фазовую нестабильность при деформации и нагреве [14, 15]. В зависимости от условий деформирования в данных материалах возможно образование α' - и ϵ -мартенсита. При температурах 500–850°C в рассматриваемых сталях происходят процессы старения α -мартенсита и аустенита, связанные с выделением дисперсных частиц карбидной фазы типа Me_{23}C_6 (Me — металл) [15]. За счет высокого уровня легированности и фазовой метастабильности может быть существенно улучшен комплекс физико-механических и трибологических свойств стали 12X18H9T, в частности, при использовании комбинирован-

ной обработки, включающей наноструктурирующую деформацию поверхностного слоя материала и последующее низкотемпературное оксидирование.

Из рис. 1а видно, что в полностью аустенитной структуре закаленной стали 12Х18Н9Т присутствуют двойники отжига после закалки от 1120°С и дислокации. Отсутствие расщепленных дислокаций и дефектов упаковки указывает на то, что энергия дефекта упаковки исследуемой стали заметно превышает 10 мДж/м² [16]. Фрикционное воздействие приводит к формированию в поверхностном слое образца толщиной около 10 мкм двухфазной нанокристаллической структуры из кристаллов аустенита и α' -мартенсита (рис. 1б, в). Размер кристаллов аустенитной матрицы и мартенсита 10–60 нм. Согласно рентгеновским данным (рис. 2а) трение инициирует образование в поверхностном слое стали толщиной до 5 мкм α' -мартенсита деформации, количество которого превышает 40 об. %. Рассматриваемому высокопрочному структурному состоянию стали соответствует микротвердость 5.2 ГПа и плотность дислокаций в аустените $\rho = 8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2).

Окисидирование при температурах 300–800°С в течение 1 ч существенно изменяет микротвердость деформированной трением стали 12Х18Н9Т. С повышением температуры оксидирования от 300 до 500°С происходит рост микротвердости стали от ~6.0 до 6.5–7.0 ГПа (рис. 2б). В интервале температур 600–800°С имеет место двукратное снижение микротвердости. Это указывает на активизацию термического разупрочнения стали по мере повышения температуры оксидирования. Максимальная микротвердость (6.0–6.5 ГПа) поверхности стали сохраняется до температур 600–650°С, что указывает на повышенную теплостойкость структуры, сформированной в поверхностном слое. Рост температуры оксидирования от 550 до 700°С существенно снижает количество α' -мартенсита и плотность дислокаций в аустените (рис. 2а, в). Это объясняется термической стабилизацией стали перед превращением $\gamma \rightarrow \alpha'$, протеканием превращения $\alpha' \rightarrow \gamma$ в процессе фрикционного деформирования и активизацией процессов термического разупрочнения (возврата) в аустените. Микротвердость стали в интервале температур 450–700°С сохраняется на уровне выше 5 ГПа (рис. 2).

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что при температурах 300–500°С поверхностный слой стали 12Х18Н9Т сохраняет нанокристаллическое двухфазное строение. Нагрев до 550–700°С существенно изменяет фазовый состав поверхностного слоя. Кроме аустенита и α' -мартенсита в структуре стали фиксируется дисперсная оксидная фаза – Fe₃O₄ (рис. 3). Размеры частиц оксидов, кристаллов аустенита и мартен-

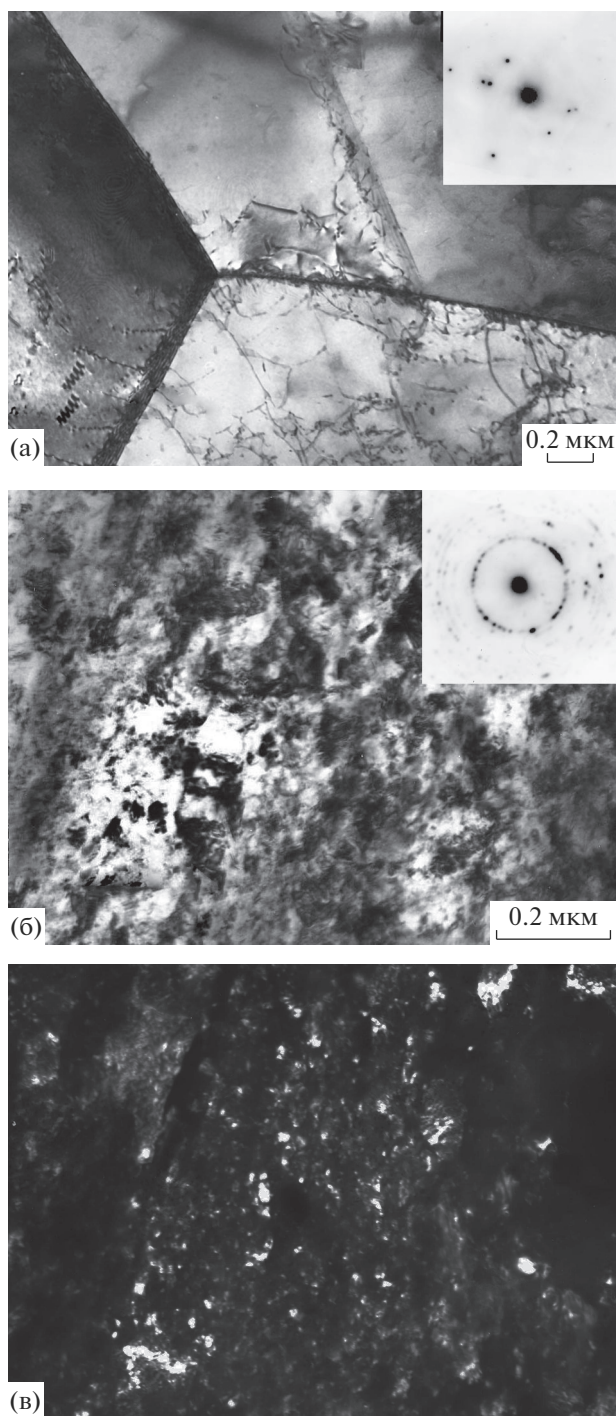


Рис. 1. Светлопольные (а, б) и темнопольное (рефлексы $111_{\gamma} + 110_{\alpha}$) (в) изображения микроструктуры стали 12Х18Н9Т: а – после закалки от 1120°С; б, в – после закалки и фрикционной обработки. На вставках – картины, полученные в режиме электронной микродифракции.

сита находятся на уровне 50 нм. Присутствие в стали нанокристаллических частиц упрочняющей фазы – оксида Fe₃O₄ (магнетита) – обеспечивает

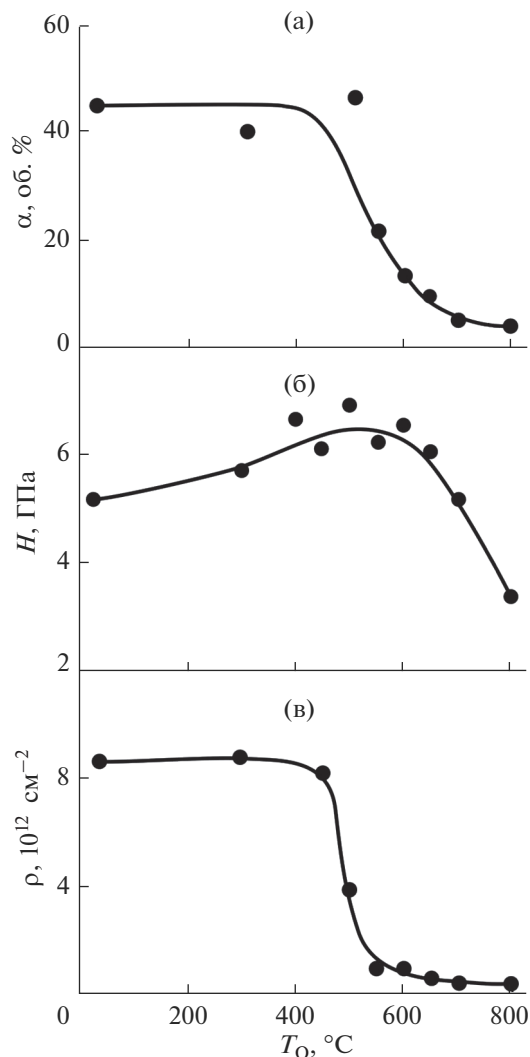


Рис. 2. Зависимость количества α' -мартенсита деформации (а), микротвердости H (б) и плотности дислокаций ρ (в) в аустените поверхностного слоя стали 12X18H9T от температуры оксидирования T_0 .

повышенную микротвердость стали 12X18H9T после оксидирования при 550–700°C, несмотря на то, что в стали активно протекают процессы термического разупрочнения аустенита, и велика его стабильность по отношению к мартенситному превращению $\gamma \rightarrow \alpha'$ (рис. 2а, в).

С повышением температуры до 800°C в поверхностном слое стали образуются структуры, содержащие нанокристаллы оксида Fe_3O_4 размером ~30 нм и относительно крупные (до 200 нм) рекристаллизованные аустенитные зерна, практически свободные от дислокаций (рис. 4а, б). Оксид Fe_3O_4 характеризуется повышенной твердостью 5.5–6.5 по шкале Мооса [17], твердостью $HV = 700\text{--}900$ кг/мм² по Виккерсу [18]. Магнетит обладает повышенной термической устойчиво-

стью и сохраняет нанокристаллическое строение до температур оксидирования 700–800°C (рис. 4).

Результаты исследования влияния структурного состояния стали 12X18H9T, подвергнутой деформированию цилиндрическим индентором и оксидированию, на интенсивность изнашивания рассматриваемого материала в условиях сухого трения скольжения в паре со сталью 40X13 приведены на рис. 5. Видно, что трение мало изменяет интенсивность изнашивания закаленной стали, хотя микротвердость поверхности стали в результате наноструктурирования возрастает от 1.8 до 5.2 ГПа. Последующее оксидирование при 400–800°C приводит к значительному снижению (в 2.3–13.0 раз) интенсивности изнашивания стали, минимальные значения которой достигаются после оксидирования при 600 и 800°C, когда структура стали нанокристаллическая, трехфазная ($\gamma + \alpha' + \text{оксид Fe}_3\text{O}_4$).

Коэффициент трения (f) пары сталей 12X18H9T–40X13 имеет повышенное значение ($f = 0.50\text{--}0.75$) и слабо зависит от структурного состояния стали 12X18H9T. Рис. 6, 7 иллюстрируют результаты исследования поверхности и продуктов изнашивания стали 12X18H9T методом растровой электронной микроскопии. Микрорельеф поверхности изнашивания стали, предварительно деформированной индентором, довольно грубый, свидетельствующий об активном развитии адгезионного взаимодействия и деформационных процессов в зоне фрикционного контакта сталей 12X18H9T–40X13. Толщина образующихся частиц деформированных пластинок (чешуек) несколько микрометров, их диаметр 10–30 мкм (рис. 6б). Микрорентгеноспектральный анализ (рис. 6в) выявил в продуктах изнашивания стали 12X18H9T повышенное (4.07 мас. %) содержание кислорода, что свидетельствует о диффузионном насыщении поверхностного слоя стали кислородом из воздуха в процессе деформирования индентором (явление фрикционного окисления металлической поверхности). Приведенные на рис. 6 результаты указывают на смешанный адгезионно-окислительный характер (механизм) изнашивания стали 12X18H9T, подвергнутой предварительной фрикционной обработке. Последующее оксидирование при 400°C не приводит к изменению механизма изнашивания стали, но наблюдается существенное уменьшение размера частиц изнашивания (рис. 7б), что свидетельствует о снижении интенсивности адгезионного взаимодействия пары трения сталей 12X18H9T–40X13. В условиях оксидирования при 400°C процесс насыщения деформированной стали кислородом происходит весьма интенсивно. Содержание кислорода в продуктах изнашивания оксидированной стали в два раза превышает значения, полученные в продуктах изнашивания стали, деформированной трением (8.49 против 4.07 мас. %) (рис. 6в и 7в). Аналогичный результат

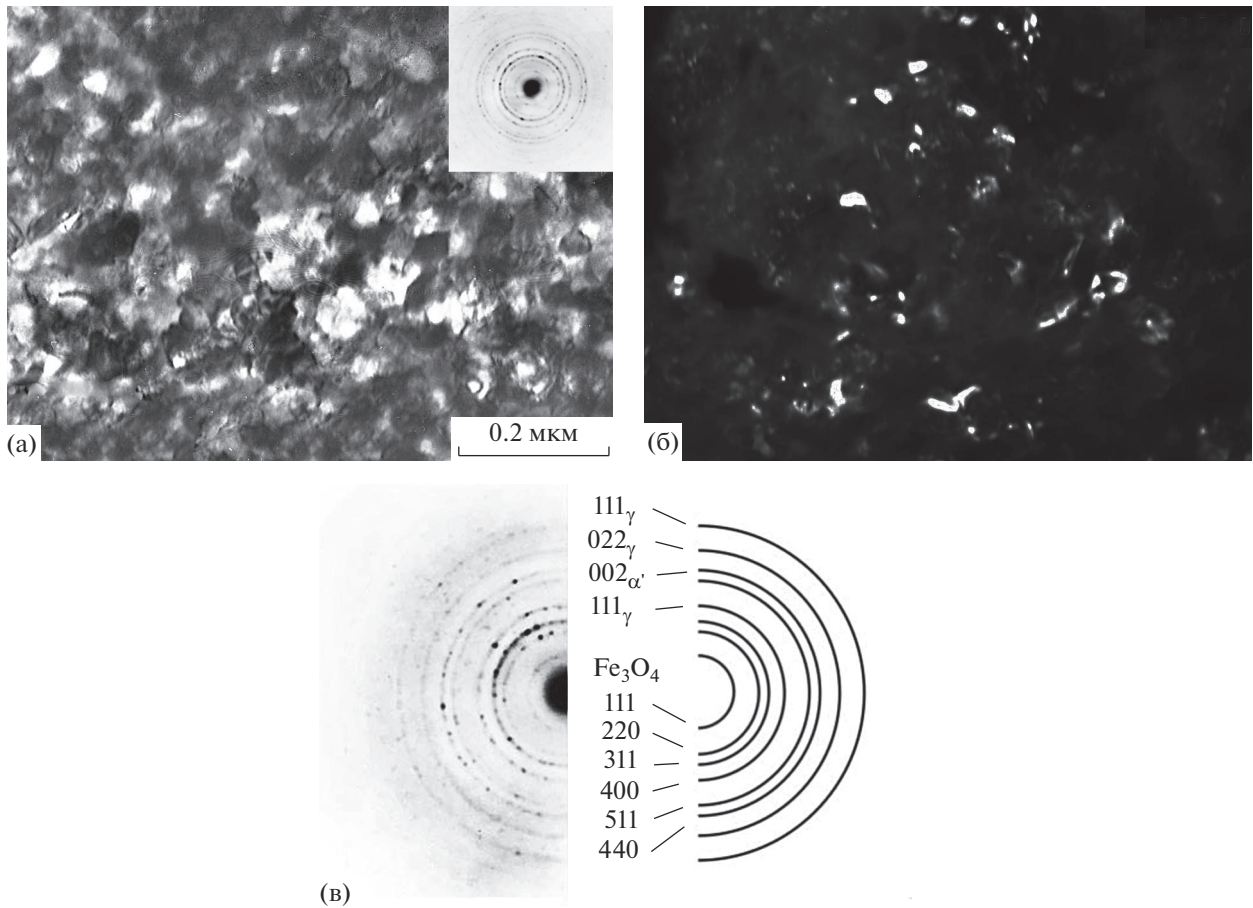


Рис. 3. Микроструктура стали 12X18H9Т после деформации трением и оксидирования при 550°C: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение (рефлексы 111_{γ} + 110_{α} и $111_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ соответственно); в – схема расшифровки дифракционной картины на вставке рис. 3а.

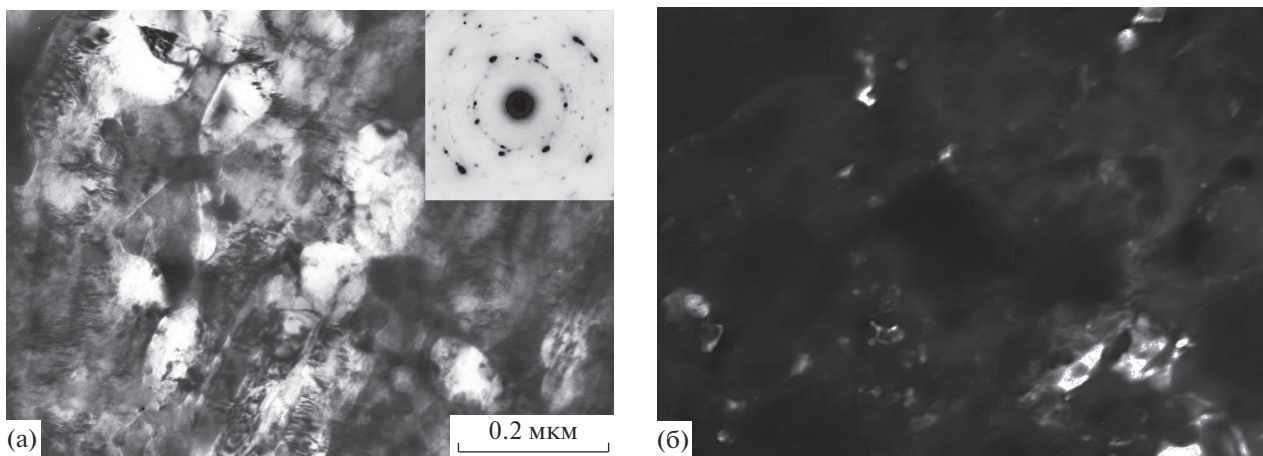


Рис. 4. Микроструктура стали 12X18H9Т после деформации трением и оксидирования при 800°C; а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, рефлекс $111_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

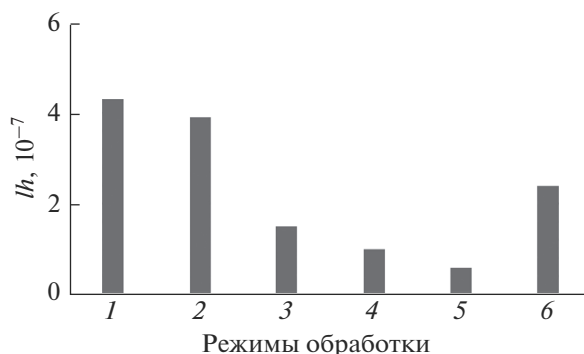


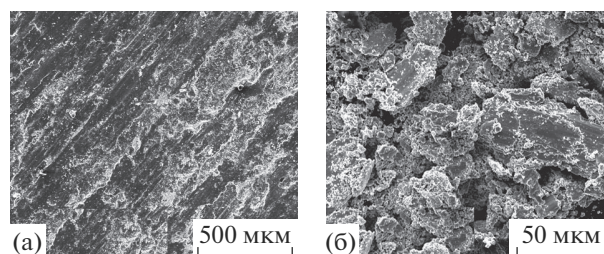
Рис. 5. Диаграмма, отображающая значение интенсивности изнашивания стали 12X18H9Т при выбранных режимах обработки: закалка от 1120°С в воде (1); фрикционное деформирование (2); фрикционное деформирование + оксидирование при 400 (3), 500 (4), 600 (5), 800°С (6).

был получен при химическом анализе поверхностей изнашивания рассматриваемых материалов.

Анализ результатов (рис. 2–7) показывает, что повышенная износостойкость стали 12X18H9, подвергнутой деформации и оксидированию при 400°С и имеющей двухфазную нанокристаллическую аустенитно-мартенситную структуру, обусловлена присутствием в ней большого количества растворенного кислорода. Это усиливает прочность и износостойкость деформированной трением и оксидированной при 400°С стали. Оксидирование при температурах 550–800°С, приводящее к появлению в структуре стали большого количества твердых наночастиц оксида Fe_3O_4 , позволяет раздвинуть интервал повышенных значений микротвердости в область более высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстремальная пластическая деформация, возникающая в условиях трения скольжения, создает в поверхностном слое толщиной до 10 мкм аустенитной стали 12X18H9Т двухфазную ($\gamma + \alpha'$, ~50 об. %) нанокристаллическую структуру. Размер кристаллов 10–60 нм, твердость 5.2 ГПа. Последующее оксидирование при 300–500°С в течение 1 ч приводит к росту микротвердости деформированного трением поверхностного слоя исследуемой стали до уровня 7.0 ГПа. Это объясняется ускоренным насыщением аустенита и мартенсита атомами кислорода, активно диффундирующими по границам γ - и α' -нанокристаллов. Экспериментально обнаружено, что концентрация кислорода в поверхностном слое и в продуктах изнашивания стали достигает 8.5 мас. %. Атомы кислорода усиливают примесное закрепление многочисленных дефектов в стали, повышая ее прочность и износостойкость. Оксидирование при



(в)

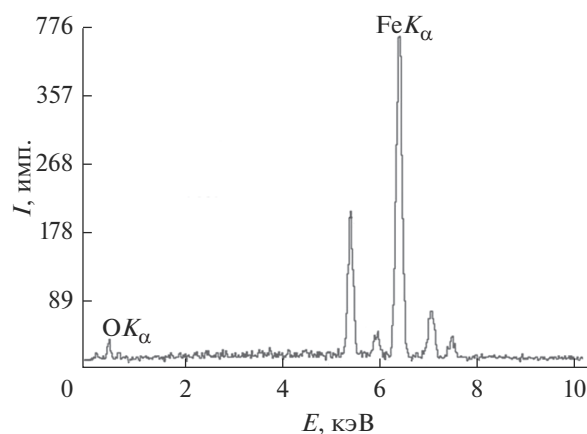
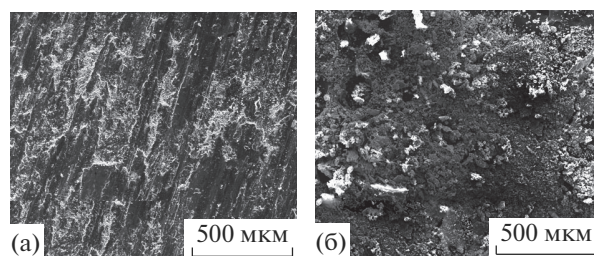


Рис. 6. Сталь 12X18H9Т, подвергнутая деформации трением: вид поверхности (а) и продуктов изнашивания (б), рентгеновский спектр продуктов изнашивания (в).



(в)

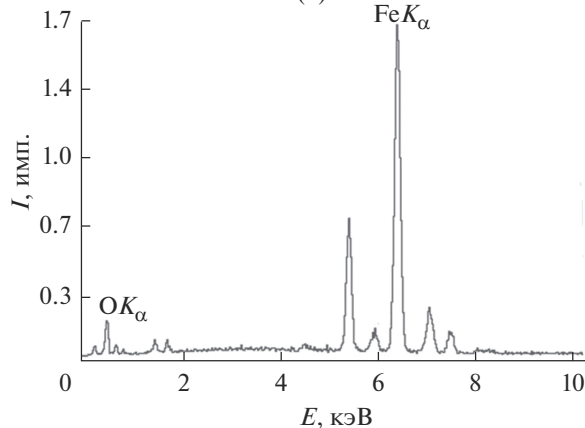


Рис. 7. Сталь 12X18H9Т, подвергнутая деформации трением и оксидированию при 400°С: вид поверхности (а) и продуктов изнашивания (б), рентгеновский спектр продуктов изнашивания (в).

температурах 550–700°C создает в структуре стали высокую концентрацию твердых наночастиц оксида Fe_3O_4 (магнетита). Эта дисперсная фаза увеличивает сопротивление термическому разрушению деформированной стали, а также значительно (до 13 раз) увеличивает сопротивление стали адгезионно-окислительному изнашиванию при сухом трении скольжения. Структурное состояние, создаваемое в стали 12X18H9T сильной пластической деформацией и окислением, не оказывает заметного влияния на коэффициент трения стали 12X18H9T, который относительно велик: 0.50–0.75.

БЛАГОДАРНОСТИ

Электронно-микроскопическое исследование проведено в отделе электронной микроскопии ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 и Комплексной программы УрО РАН № 18-10-2-39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршунов Л.Г., Макаров А.В., Черненко Н.Л. // Развитие идей академика В.Д. Садовского. Сб. трудов. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2008. С. 218.
2. Коршунов Л.Г., Шабашов В.А., Черненко Н.Л., Пиллюгин В.П. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 12. С. 24.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
4. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
5. Shafiei M., Alpas A.T. // Metal. Mater. Trans. A. 2007. V. 38. Iss. 7. P. 1621.
6. Metin E., Inal O.T. // Metal. Mater. Trans. A. 1989. V. 20. № 9. P. 1819.
7. Коршунов Л.Г., Пушин В.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 6. С. 664.
8. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 9. С. 859. <https://doi.org/10.7868/S0015323013070061>
9. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 10. С. 1090. <https://doi.org/10.7868/S001532301410009X>
10. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 5. С. 541. <https://doi.org/10.7868/S0015323015050095>
11. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л., Бродова И.Г., Ширинкина И.Г. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 11. С. 1175. <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2017.3.006-014>
12. Белкин П.Н., Борисов А.М., Кусманов С.А. // Поверхность, рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2016. № 5. С. 54. <https://doi.org/10.7868/S020735281605005X>
13. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд. физ.-мат. лит., 1961. 863 с.
14. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 798 с.
15. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
16. Херицберг Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1989. 576 с.
17. Справочник химика. Т. 5. М.: Химия, 1968. 974 с.
18. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М.: Машиностроение, 1968. 543 с.

The Structural Transformations and Tribological Effects in a Surface Layer of Austenitic Chrome-Nickel Steel Initiated by Nanostructuring and Oxidation

L. G. Korshunov^{1, *}, N. L. Chernenko^{1, **}

¹Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620990 Russia

*e-mail: korshunov@imp.uran.ru,

**e-mail: chernenko@imp.uran.ru

Metallography, electron microscopy, and X-ray diffraction have been used to study the effect of preliminary plastic deformation in the friction contact zone on the structural transformations and wear resistance of 12Kh19N9T austenitic stainless steel subjected to subsequent oxidation in air at temperatures of 300–800°C for 1 h. The severe deformation under dry sliding friction produces the two-phase ($\gamma + \alpha$) nanocrystalline structure in the ~10 μm thick surface layer of the steel. The microhardness is 5.2 GPa. Subsequent oxidation at 300–500°C causes an additional increase in the microhardness of the deformed surface layer of steel to the value of 7.0 GPa. This is due to the active saturation of the austenite and deformation-induced α' -martensite with the oxygen atoms, which rapidly diffuse deep into the metal along the grain boundaries. The oxygen concentration in the surface layer and steel wear products reaches 8.5 wt %. The atoms of the dissolved oxygen efficiently pin dislocations in the γ and α' phases, increasing the strength and wear resistance of the surface of the 12Kh19N9T steel. The oxidation at 550–800°C results in the formation of a large number of Fe_3O_4 (magnetite) nanoparticles, which increase the resistance of the steel to thermal softening and its wear resistance.

Keywords: surface layer, austenitic stainless steel, friction-induced nanostructuring, oxidation, tribological characteristics.