

Ключові слова: фронт перекристалізації, трансформація, коміркове зростання, знеуглецювання, залізні сплави.

Chernoivanenko E. Research of morphology of the front $\gamma \rightarrow \alpha$ recrystallization of α - stabilizers alloyed iron alloys by decarburization

The regularities of formation of the transformation front in highly-alloyed iron alloys by decarburization were found. The influence of main alloying element (tungsten) on the morphology of recrystallization front at $\gamma + M_6C \rightarrow \alpha$ transformation by diffusion change in isothermal conditions has been analyzed.

Key words: recrystallization front, transformation, cellular growth, decarburization, iron alloys.

УДК 669.1:537.621.4:539.374.6

Д-р техн. наук В. Е. Ольшанецкий, канд. физ.-мат. наук Г. В. Снежной

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАЗВИТИЯ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ

Стали с различным содержанием никеля имеют разную степень устойчивости аустенита в отношении развития мартенситного превращения при деформации сжатием. Показано, что при определенных давлениях аустенит может преобразовываться как в α' - мартенсит, так и предшествующий его появлению промежуточный ε - мартенсит. Экспериментально доказано, что образующийся парамагнитный ε - мартенсит характеризуется меньшим значением магнитной восприимчивости, чем материнская фаза, т. е. аустенит. Предложена термодинамическая модель развития мартенситных превращений в зависимости от давления.

Ключевые слова: сталь, деформация, аустенит, ε - мартенсит, α' - мартенсит, магнитная восприимчивость, энергия Гиббса.

Хромо-никелевые аустенитные стали различного химического состава обладают хорошими физическими и служебными свойствами, что обуславливает их широкое применение в промышленности. При этом большинство свойств определяется состоянием аустенита и степенью его предрасположенности к фазовым превращениям. Так, например, в [1] установлено, что аустенит сталей типа 08X18N10T, деформированных сжатием до начала фазовых превращений, характеризуется повышенной скоростью коррозии. В наших исследованиях [2, 3], как и в работах [4, 5], вследствие деформационных воздействий на аустенит при определенных содержаниях никеля наблюдалось формирование ε - и α' - мартенситных фаз. Поскольку образование мартенсита при таких силовых воздействиях присуще сталям с различным содержанием никеля, представляет теоретический и практический интерес выяснить, при каких содержаниях Ni аустенит при деформации (например, сжатием) предрасположен к формированию такого рода мартенситных фаз (с учетом последовательности их формирования) и найти тот критерий, который позволил бы однозначно указать условия структурного изменения аустенита.

С точки зрения фундаментальной физики, хромо-никелевые стали еще интересны и тем, что в них на-

блюдается сложная последовательность фазовых переходов, которая включает в себя и магнитоструктурные изменения. На основании целого ряда исследований [2, 3, 6, 7], мы полагаем, что достаточно надежным критерием, позволяющим сделать первые реальные шаги в проявлении деталей структурных изменений при таких переходах, является магнитная восприимчивость χ , поведение которой сильно зависит от факторов воздействия (температура и давление) на материал.

В результате исследований по обнаружению образования первых порций ε - и α' - мартенсита при пластической деформации аустенита в различных по содержанию Ni сталях, предложена система классификации состояний аустенита по предрасположенности к мартенситному превращению: стабилизированное, умеренно нестабильное и крайне нестабильное состояния [8].

Зависимости магнитной восприимчивости $\chi = \chi(1/H, D)$, где H – магнитное поле, сильно влияющее на величину χ при зарождении и накоплении α' - ферромагнитного мартенсита, D – одноосная пластическая деформация (сжатие), рассчитанная с учетом толщин до (d_0) и после (d) деформации образцов ($D = (d_0 - d)/d_0 \cdot 100\%$), были получены с использованием автоматизированной магнитометрической установки [9]. Сталь 10X23N18 (со стабилизированным

состоянием аустенита) в исходном состоянии ($D = 0\%$) была полностью аустенизирована, что подтверждается горизонтальной линией $\chi(1/H, D)|_{D=0} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ (рис. 1). Это соответствует парамагнитной восприимчивости χ_γ аустенита для данной стали в исходном состоянии. Последующая деформация до $D = 15\%$ характеризовалась интенсивным ростом магнитной восприимчивости; затем рост параметра χ замедлялся с последующим насыщением и достигал при $D = 56\%$ величины $\chi(1/H, D)|_{D=56\%} = 3,72 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. В этом интервале деформаций не было зафиксировано появление α' -мартенсита деформации, т. е.

$$\chi(1/H, D)|_{D \leq 56\%} = \text{const}.$$

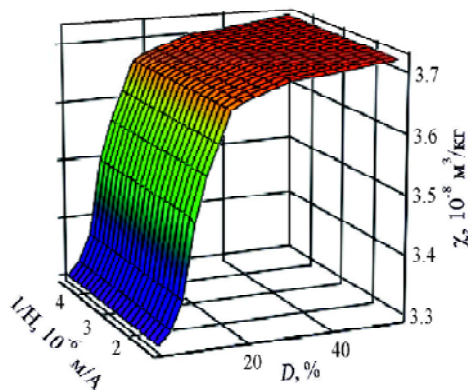


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости $\chi = \chi(1/H, D)$ для стали 10X23H18

Причиной увеличения магнитной восприимчивости может служить изменение атомно-магнитного состояния аустенита, например, появление «магнитной» составляющей энергии дефектов упаковки (изменение соотношения вкладов локализованных и коллективизированных электронов атомной структуры аустенита). При этом можно сделать вывод о высокой стабильности стали 10X23H18 в отношении мартенситного превращения при деформации сжатием до 56%.

Другая сталь (10X16H13) с умеренно нестабильным состоянием аустенита до пластической одноосной деформации на сжатие также была полностью аустенизирована, что опять-таки подтверждается горизонтальной линией на графике зависимости $\chi(1/H, D)|_{D=0} = \chi_\gamma = 3,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ (рис. 2). Деформация этой стали до 22,69% привела к некоторому росту магнитной восприимчивости $\chi(1/H, D)|_{D=22,69\%} = 4,11 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, и при этом не было зафиксировано появление α' -мартенсита деформации, т. е. как следует из приведенного графика ($\chi(1/H, D)|_{D \leq 22,69\%} = \text{const}$). При дальнейшем увеличении деформации уже наблюдался наклон прямых ($\chi(1/H, D)|_{D \geq 23,98\%} \neq \text{const}$), что свидетельствовало о

возникновении ферромагнитного α' -мартенсита. Следует особо обратить внимание на то, что в интервале деформаций от 23,98% до 40,24% имеет место уменьшение (спад) магнитной восприимчивости. Это может свидетельствовать о наличии (возникновении) новой фазы, отличной от аустенита и α' -мартенсита деформации.

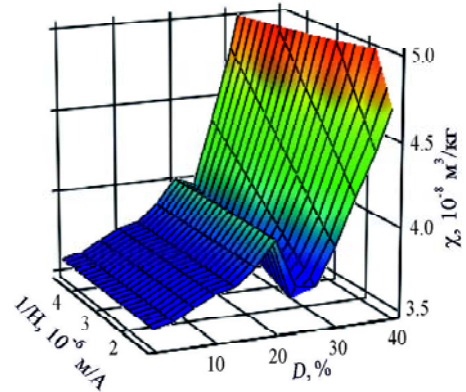


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости $\chi = \chi(1/H, D)$ для стали 10X16H13

Таким образом, в интервале деформаций от 23,98% до 40,24%, помимо ферромагнитной фазы (α' -мартенсит), присутствует новая парамагнитная фаза (ϵ) с меньшим, по сравнению с аустенитом (γ) и феррофазой (α'), значением парамагнитной восприимчивости:

$\chi_\epsilon + \chi_p < \chi_\gamma$, где χ_p – парапроцессная составляющая ферромагнитной α' -фазы. Таким образом, при деформации в метастабильной аустенитной нержавеющей стали образуются ферромагнитный α' - и парамагнитный ϵ -мартенситы, что совпадает с данными работы [10].

Для стали 10X18H9 (крайне нестабильное состояние аустенита) анализ зависимости магнитной восприимчивости $\chi = \chi(1/H, D)$ (рис. 3.) не выявил наличия ϵ -фазы. Таким образом, при деформации этой стали происходило только превращение $\gamma \rightarrow \alpha'$ [7]. Возникновение α' -фазы уже при малых деформациях ($D \approx 3\%$) подтверждает, что данная сталь после закалки имеет крайне нестабильный аустенит, склонный при повышении давления к распаду на обычный (ферромагнитный) мартенсит.

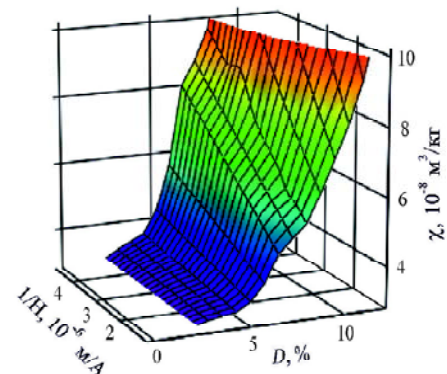


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости $\chi = \chi(1/H, D)$ для стали 10X18H

На рис. 4 приведены срезы поверхностей $\chi = \chi(1/H, D)$, т. е. зависимости $\chi = \chi(D)$ при фиксированных значениях магнитного поля $H = 2,55 \cdot 10^5, 4,22 \cdot 10^5$ и $9,09 \cdot 10^5$ А/м. Для стали 10X23Н18 на основании графических данных (рис. 4, а) можно видеть, что при

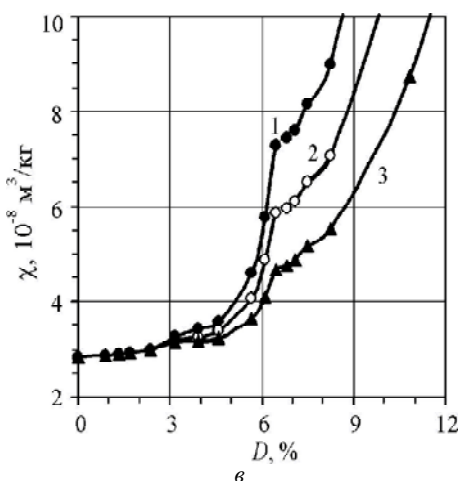
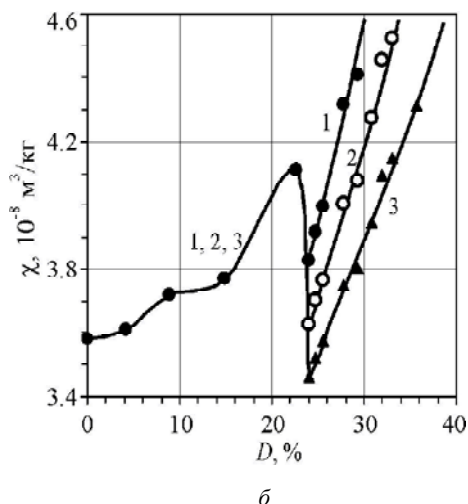
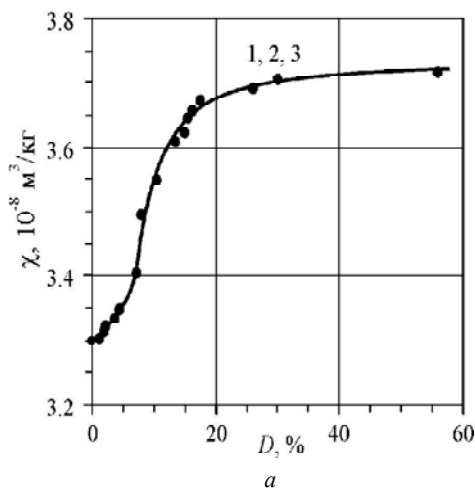


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости χ от степени пластической деформации D для сталей: а – 10X23Н18, б – 10X16Н13, в – 10X18Н9. Магнитное поле H : 1 – $2,55 \cdot 10^5$ А/м; 2 – $4,22 \cdot 10^5$ А/м; 3 – $9,09 \cdot 10^5$ А/м

фиксированной деформации магнитная восприимчивость χ не зависит от величины магнитного поля, т. е. все три кривые полностью совпали, а сама восприимчивость зависит только от силового фактора (D). Вторая сталь 10X16Н13, также характеризуется наличием аналогичного участка при $\chi \neq f(H)|_{D \leq 22,69\%}$, однако при $22,69\% \leq D \leq 23,98\%$ наблюдается экстремум (min), который мы связываем с зарождением сразу двух фаз (ϵ и α'). Как видно из рис. 4, б, при $D > 23,98\%$ каждому значению магнитного поля соответствует своя индивидуальная кривая. Третья сталь 10X18Н9 также имеет участок, на котором $\chi \neq f(H)|_{D \leq 3,19\%}$ (т. е. экспериментальные кривые № 1–3 слились в одну), но при $D > 3,19\%$ наблюдается рост χ с наличием изгиба, который мы связываем с зарождением α' - фазы.

Представляет интерес рассмотреть тенденцию поведения зависимости $\chi_n(D)$, где $\chi_n = \frac{\chi}{D}$ – нормированная относительно деформации D магнитная восприимчивость χ (рис. 5). Для стали 10X23Н18 (рис. 5а) зависимость $\chi_n(D)$ представляет собой правую ветвь гиперболы с ярко выраженными асимптотами. Следует отметить, что для указанной стали магнитное поле не влияет на величину χ_n во всем интервале деформаций. Функция $\chi_n(D)$ для стали 10X16Н13 (рис. 5, б) также похожа на гиперболу, но асимптота сохраняется только для оси ординат, а по оси абсцисс имеет место тенденция к формированию участков с положительной кривизной (выпуклость кривой к низу). Зависимость $\chi_n(D)$ стали 10X18Н9 близка к ассиметричной параболе с ярко выраженной ступенькой при малых полях (рис. 5, в).

Также представляет интерес рассмотреть зависимость $\ln \chi(D)$, которая для стали 10X16Н13 (рис. 6, а) характеризуется тремя прямолинейными участками со значениями критического коэффициента линейной корреляции (r^2), равными 0,92, 0,99 и 0,98 соответственно. Каждый линейный участок можно сопоставить с фазами структуры: 1 – аустенит, 2 – α' - мартенсит, 3 – ϵ - мартенсит. Для стали 10X18Н9 (рис. 6б) зависимость $\ln \chi(D)$ представляет собой два прямолинейных участка со значениями критического коэффициента линейной корреляции, близкими к единице (0,99 и 0,98). Каждый линейный участок также отвечает определенной фазе: 1 – аустенит, 2 – α' - мартенсит.

Используя основное уравнение термодинамики [11], можно записать изменение внутренней энергии системы dU при внешнем воздействии магнитного поля H в виде

$$dU = TdS - PdV + HdM, \quad (1)$$

где T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объем, M – намагниченность.

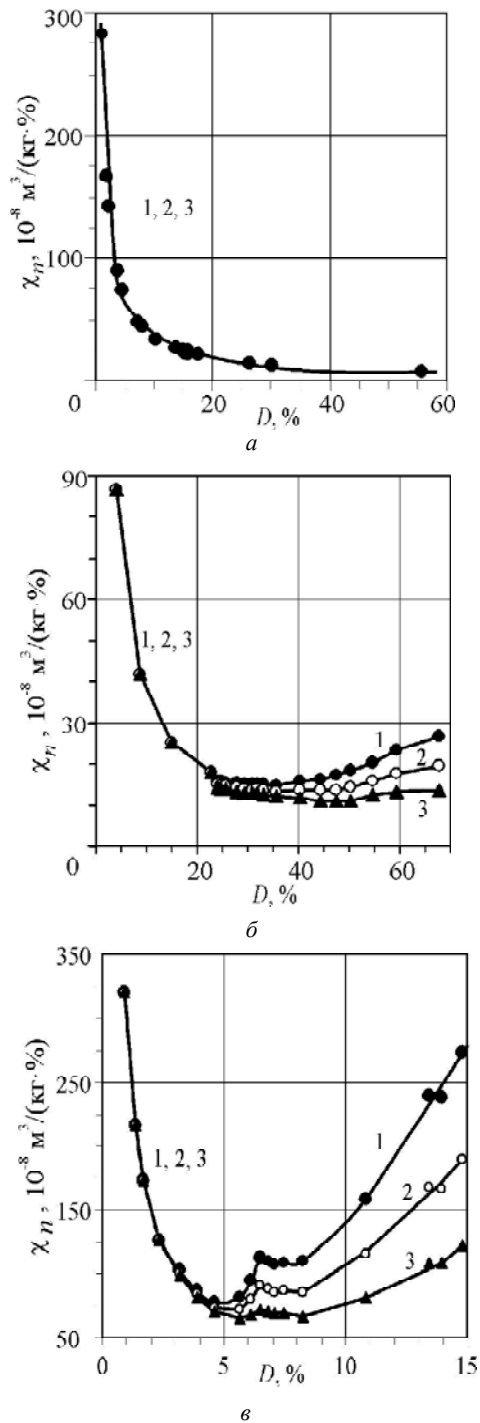


Рис. 5. Зависимость относительной магнитной восприимчивости χ_r от степени пластической деформации D для сталей: a – 10X23H18, $б$ – 10X16H13, $в$ – 10X18H9. Магнитное поле H : 1 – $2,55 \cdot 10^5$ А/м; 2 – $4,22 \cdot 10^5$ А/м; 3 – $9,09 \cdot 10^5$ А/м

Выполнив для (1) преобразование Лежандра, т. е. прибавив к левой и правой части этого выражения дифференциал $d(-TS + PV - HM)$, получим следующее соотношение:

$$d(U - TS + PV - HM) = TdS - PdV + HdM + d(-TS + PV - HM). \quad (2)$$

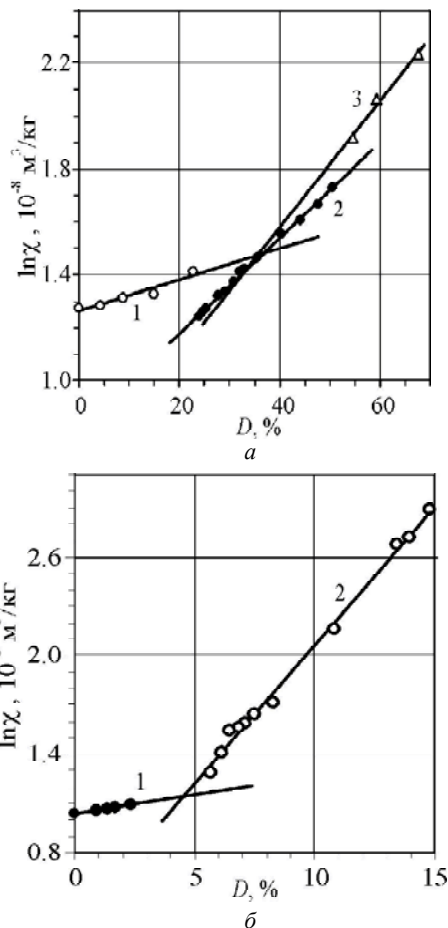


Рис. 6. Зависимость $\ln \chi(D)$ при $H = 9,09 \cdot 10^5$ А/м для сталей: a – 10X16H13, $б$ – 10X18H9

Продифференцировав правую часть выражения (2) и сократив общие члены с противоположным знаком, окончательно получим

$$dG = -SdT + VdP - MdH. \quad (3)$$

Поскольку левая часть (2) есть не что иное, как дифференциал свободной энергии Гиббса (dG), имеем в качестве термодинамических переменных температуру T , давление P и магнитное поле H , т. е. $G = G(T, P, H)$.

Согласно схеме изменения свободных энергий аустенита γ (G_γ) и ϵ -мартенсита (G_ϵ) в зависимости от давления P , для γ и ϵ фаз (рис. 7) в точке равновесия P_0 при $T = \text{const}$:

$$G_\gamma = G_\epsilon.$$

Т. е. в точке P_0 имеем

$$U_\gamma - TS_\gamma + PV_\gamma - M_\gamma H \cong U_\epsilon - TS_\epsilon + PV_\epsilon - M_\epsilon H. \quad (4)$$

С учетом того, что для внутренних энергий рассматриваемых фаз $U_\gamma \cong U_\epsilon$ и $TS_\gamma \cong TS_\epsilon$, а $V_\epsilon \cong V_\gamma$, получим

$$-T(S_\gamma - S_\epsilon) \cong -H(M_\epsilon - M_\gamma) \text{ и } M_\epsilon - M_\gamma \cong \frac{S_\gamma - S_\epsilon}{H}. \quad (5)$$

Список літератури

1. Сніжної Г. В. Залежність корозійної поведінки аустенітних хромонікелевих сталей від парамагнітного стану аустеніту / Г. В. Сніжної // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 58–62.
2. Ольшанецкий В. Е. О закономерностях формирования мартенситных фаз в марганцовистом аустените при деформации сжатием / В. Е. Ольшанецкий, Г. В. Снежной, В. Н. Сажнев // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2012. – № 2. – С. 8–14.
3. Снежной Г. В. О связи механических свойств высокомарганцевых сталей с парамагнитной удельной восприимчивостью аустенита / Г. В. Снежной, В. Е. Ольшанецкий // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2012. – № 2. – С. 25–29.
4. Hans-Jocnen V. Mechanische Eigenschaften austenitischer, kohlenstoffarmer Cr-Ni-Stahl / V. Hans-Jocnen // Neue Hutte. – 1970. – Vol. 15. – N 4. – P. 234–237.
5. Лободюк В. И. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов / В. И. Лободюк, Ю. Н. Коваль, В. Г. Пушин // ФММ. – 2011. – Т. 111. – № 2. – С. 169–194.
6. Снежной Г. В. Магнитное состояние аустенита вблизи истинной деформационной мартенситной точки хромоникелевых сталей аустенитного класса / Г. В. Снежной // ФММ. – 2011. – Т. 111. – № 6. – С. 599–604.
7. Сніжної Г. В. Магнетна поведінка аустеніту на початку утворення мартенситу деформації в криці 10X18H9-Y / Г. В. Сніжної // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 3. – С. 748–752.
8. Ольшанецкий В. Е. О формировании двух типов мартенситных фаз при пластической деформации аустенитной хромоникелевой стали / В. Е. Ольшанецкий, Г. В. Снежной // Фізика і техніка високих давлень. – 2013. – Т. 23. – № 2. – С. 78–87.
9. Сніжної Г. В. Автоматизована установка для визначення магнетної сприйнятливості криць та стопів / Г. В. Сніжної, Є. Л. Жавжаров // зб. наук. праць «Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія – Радіотехніка. Радіоапаратобудування». – 2012. – № 49. – С. 136–141.
10. Fourlaris G. Microscopical characterisation of martensite formation in a metastable austenitic stainless steel / Fourlaris G., Gladman T. // Journal de physique IV. – 1997. – Vol. 7. – NC5. – P. 423–428.
11. Базаров И. П. Термодинамика / И. П. Базаров. – М. : Высшая школа, 1991. – 376 с.
12. Snizhnoi H. V. Formation of strain-induced martensite in chromium-nickel steels of the austenitic class / H. V. Snizhnoi // Materials Science. – 2011. – Vol. 47. – N3. – P. 363–369.

Одержано 04.10.2013

Ольшанецкий В.Ю., Сніжної Г.В. Про особливості розвитку мартенситного перетворення аустенітної сталі з вмістом нікелю при деформації стисканням

Сталі з різним вмістом нікелю мають різний ступінь стійкості аустеніту до розвитку мартенситного перетворення при деформації стисканням. Показано, що при певних тисках аустеніт може перетворюватися як у α' -мартенсит, так і в передуючий його появи проміжний ε -мартенсит. Експериментально доведено, що утворений парамагнітний ε -мартенсит характеризується меншим значенням магнітної сприйнятливості, ніж материнська фаза, тобто аустеніт. Запропоновано термодинамічну модель розвитку мартенситних перетворень залежно від тиску.

Ключові слова: сталь, деформація, аустеніт, ε -мартенсит, α' -мартенсит, магнітна сприйнятливість, енергія Гіббса.

Olshanetskiy V., Snezhnoi G. Especially the development of martensitic transformations at the compressive deformation in the nickel-containing austenitic steels

Steels with different nickel content have different degrees of stability of the austenite to martensite transformation during compressive deformation. It was shown that for certain pressures austenite can transform both α' -martensite, and prior to its emergence intermediate ε -martensite. It has been shown experimentally that the resulting paramagnetic ε -martensite is characterized by a lower value of the magnetic susceptibility than the parent phase (austenite). Thermodynamic model of martensitic transformations, depending on the pressure is offered.

Key words: steel, deformation, austenite, ε -martensite, α' -martensite, magnetic susceptibility, Gibbs energy.

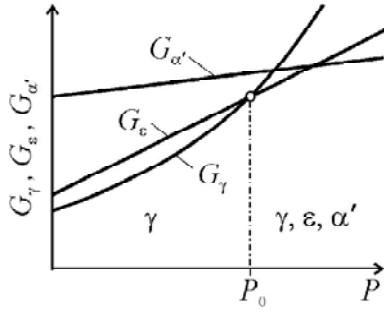


Рис. 7. Схемы изменения свободных энергий аустенита (G_γ), ε -мартенсита (G_ε) и α' -мартенсита ($G_{\alpha'}$) в зависимости от давления

Поскольку $S_\gamma \lessdot S_\varepsilon$ (S_ε – энтропия дефектной структуры), имеем $M_\varepsilon - M_\gamma < 0$ или $M_\varepsilon < M_\gamma$. Следовательно, $\chi_\varepsilon < \chi_\gamma$.

Для давлений в пределах $P = P_0 + \Delta P$ справедливо равенство $\chi_{\varepsilon+\alpha'} = \chi_\varepsilon + \chi_p$ (где χ_p – парапроцессная составляющая ферромагнитной α' -фазы). Исходя из (3) и учитывая, что $M = \chi H$, легко получить следующую цепочку соотношений:

$$\begin{aligned} V_\gamma dP - \chi_\gamma H dH &\gtrsim V_\varepsilon dP - (\chi_\varepsilon + \chi_p) H dH; \\ (\chi_\varepsilon + \chi_p) H dH - \chi_\gamma H dH &\cong V_\varepsilon dP - V_\gamma dP; \\ (\chi_\varepsilon + \chi_p - \chi_\gamma) H dH &\cong (V_\varepsilon - V_\gamma) dP; \\ \chi_\varepsilon + \chi_p - \chi_\gamma &\cong (V_\varepsilon - V_\gamma) \frac{dP}{H dH}. \end{aligned} \quad (6)$$

В силу линейности $P = P(H)$ (для достаточно малых интервалов изменений H) справедливо соотношение $\frac{dP}{dH} = \frac{P}{H}$. Теперь выражение (6) можно окончательно записать в виде

$$\chi_\varepsilon + \chi_p - \chi_\gamma \cong \frac{(V_\varepsilon - V_\gamma)}{H^2} P. \quad (7)$$

Поскольку $V_\varepsilon < V_\gamma$, т. к. в точке $P_0 + \Delta P$ только начинается фазовое превращение $\gamma \rightarrow \varepsilon$, то $V_\varepsilon < V_\gamma$. Тогда из (7) получим $\chi_\varepsilon + \chi_p - \chi_\gamma < 0$ или $\chi_\varepsilon + \chi_p < \chi_\gamma$. Следовательно, и неравенство $\chi_\varepsilon < \chi_\gamma$ в этом случае является справедливым, что и подтверждается экспериментальными исследованиями. Так, в [8] методом экстраполяции [12] для стали 10X16H13 определили значение удельной парамагнитной восприимчивости ε -мартенсита $\chi_\varepsilon = 2,98 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Это значение (как и следует из вышеприведенных теоретических оценок) действитель-

но меньше на 17 % значения парамагнитной восприимчивости недеформированного аустенита, для которого $\chi_\gamma = 3,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Выводы

1. Предложена физическая модель, на основе которой развита теория, хорошо объясняющая особенности фазовых трансформаций рассмотренных сталей. Предложенная термодинамическая модель позволила оценить (в качественном плане) взаимосвязь фазовых превращений с фундаментальными проблемами магнетизма аустенитных сталей.

2. Протекание физических процессов в аустените вблизи точки фазового перехода тесно связано с определенными изменениями в кристаллической структуре, в частности, с наличием характерных неоднородностей в виде точечных и линейных дефектов, а также с появлением новых фаз. Изменения такого рода оказывают существенное влияние на многие физические характеристики, в том числе магнитную восприимчивость новых фаз. Соотношение этих элементов структуры и определяет многие физические и механические [3] свойства.

3. Показано, что характер структурных изменений при пластической деформации в целом отличается для исследованных сталей с аустенитной матрицей. Для стали 10X23H18 (стабилизированное состояние аустенита) с ростом степени пластической деформации происходит увеличение магнитной восприимчивости с последующим выходом на насыщение (прямолинейный горизонтальный участок на рис. 1); причем деформация до 60 % не привела к появлению мартенситных фаз. Зависимость магнитной восприимчивости от степени деформации для стали 10X16H13 (умеренно нестабильное состояние аустенита) характеризуется при общей тенденции изменения χ наличием участка с точкой минимума (см. рис. 2). При этом пластическая деформация сопровождалась возникновением ε - и α' -мартенситов. Для стали 10X18H9 (крайне нестабильное состояние аустенита) зависимость магнитной восприимчивости от степени пластической деформации характеризуется ростом χ с участками, различными по интенсивности такого типа поведения. При достижении деформации $D = 3,19\%$ наблюдались только возникновение α' -мартенсита.

Эти обстоятельства со всей очевидностью указывают на то, что не только проявление магнитодеформационных эффектов, но сама природа фазовых переходов обоих родов тесно связана со структурой и степенью дефектности стали.

4. Экспериментально доказано, что в соответствии с теоретическими оценками образующийся парамагнитный ε -мартенсит характеризуется меньшим, чем материнская фаза (аустенит), значением магнитной восприимчивости.