

## 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  $\alpha'$ -мартенсит, так и предшествующий его появлению промежуточный  $\varepsilon$ -мартенсит. Экспериментально доказано, что образующийся парамагнитный  $\varepsilon$ -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,  $\varepsilon$ -мартенсит,  $\alpha'$ -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 08X18H10T, 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  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -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  $\chi$ , поведение которой сильно зависит от факторов воздействия (температура и давление) на материал.

В результате исследований по обнаружению образования первых порций  $\varepsilon$ - и  $\alpha'$ -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  $\chi$  при зарождении и накоплении  $\alpha'$ -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 10X23H18 (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  $\chi_\gamma$  аустенита для данной стали в исходном состоянии. Последующая деформация до  $D = 15\%$  характеризовалась интенсивным ростом магнитной восприимчивости; затем рост параметра  $\chi$  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  $\alpha'$ -мартенсита деформации, т. е.

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

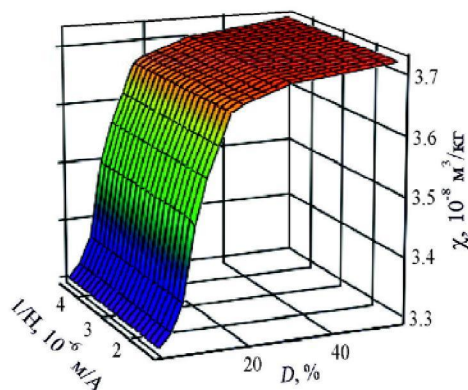


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = \chi(1/H, D)$  для стали 10X23H18

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  $\alpha'$ -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  $\alpha'$ -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  $\alpha'$ -мартенсита деформации.

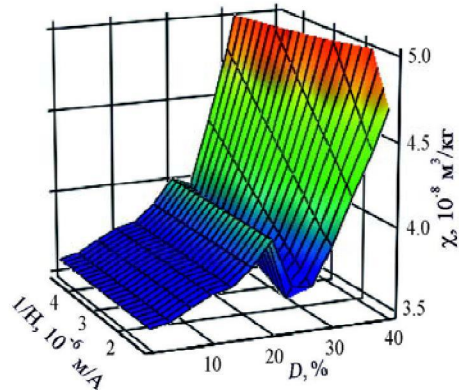


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = \chi(1/H, D)$  для стали 10X16H13

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

$\chi_\epsilon + \chi_p < \chi_\gamma$ , где  $\chi_p$  – парапроцессная составляющая ферромагнитной  $\alpha'$ -фазы. Таким образом, при деформации в метастабильной аустенитной нержавеющей стали образуются ферромагнитный  $\alpha'$ - и парамагнитный  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -фазы. Таким образом, при деформации этой стали происходило только превращение  $\gamma \rightarrow \alpha'$  [7]. Возникновение  $\alpha'$ -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.

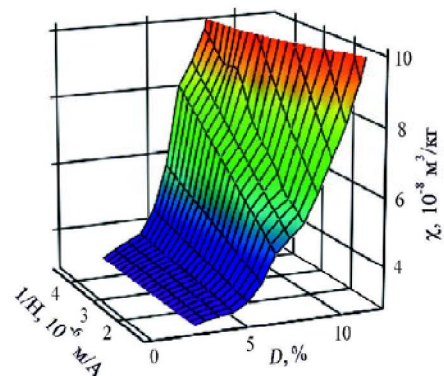


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = \chi(1/H, D)$  для стали 10X18H

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 10X23H18 на основании графических данных (рис. 4, а) можно видеть, что при

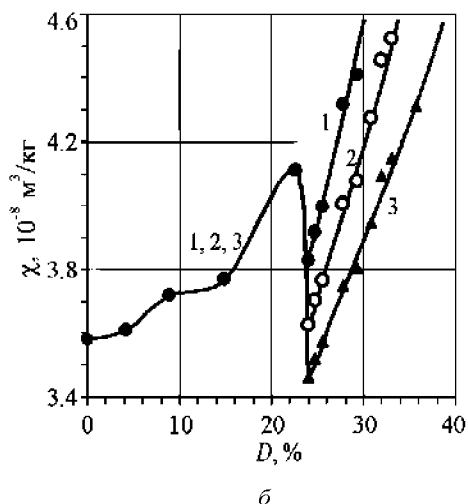
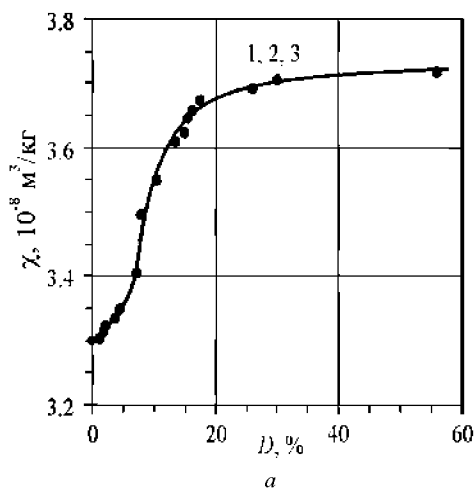


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от степени пластической деформации  $D$  для сталей: а – 10X23H18, б – 10X16H13, в – 10X18H9. Магнитное поле  $H$ : 1 –  $2,55 \cdot 10^5$  А/м; 2 –  $4,22 \cdot 10^5$  А/м; 3 –  $9,09 \cdot 10^5$  А/м

фиксированной деформации магнитная восприимчивость  $\chi$  не зависит от величины магнитного поля, т. е. все три кривые полностью совпали, а сама восприимчивость зависит только от силового фактора ( $D$ ). Вторая сталь 10X16H13, также характеризуется наличием аналогичного участка при  $\chi \neq f(H) \Big|_{D \leq 22,69\%}$ , однако при  $22,69\% \leq D \leq 23,98\%$  наблюдается экстремум (min), который мы связываем с зарождением сразу двух фаз ( $\epsilon$  и  $\alpha'$ ). Как видно из рис. 4, б, при  $D > 23,98\%$  каждому значению магнитного поля соответствует своя индивидуальная кривая. Третья сталь 10X18H9 также имеет участок, на котором  $\chi \neq f(H) \Big|_{D \leq 3,19\%}$  (т. е. экспериментальные кривые № 1–3 слились в одну), но при  $D > 3,19\%$  наблюдается рост  $\chi$  с наличием изгиба, который мы связываем с зарождением  $\alpha'$ -фазы.

Представляет интерес рассмотреть тенденцию поведения зависимости  $\chi_n(D)$ , где  $\chi_n = \frac{\chi}{D}$  – нормированная относительно деформации  $D$  магнитная восприимчивость  $\chi$  (рис. 5). Для стали 10X23H18 (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  $\chi_n$  во всем интервале деформаций. Функция  $\chi_n(D)$  для стали 10X16H13 (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 10X18H9 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 10X16H13 (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 –  $\alpha'$ - мартенсит, 3 –  $\epsilon$ - мартенсит. Для стали 10X18H9 (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 –  $\alpha'$ - 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.

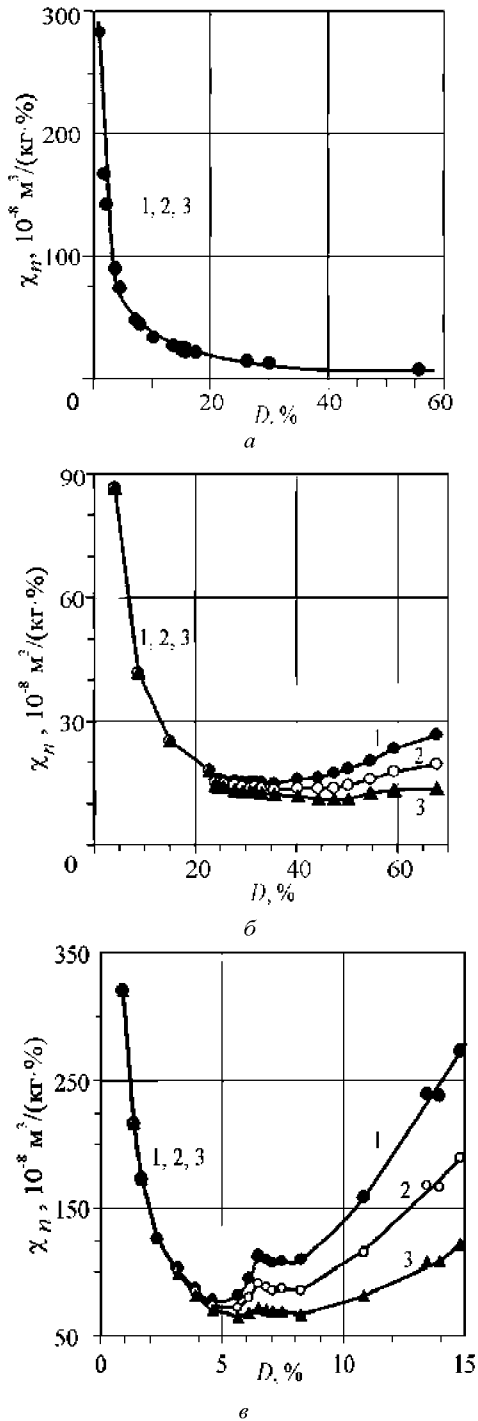


Рис. 5. Зависимость относительной магнитной восприимчивости  $\chi_r$  от степени пластической деформации  $D$  для сталей:  $a$  – 10X23H18,  $б$  – 10X16H13,  $в$  – 10X18H9. Магнитное поле  $H$ : 1 –  $2,55 \cdot 10^5$  А/м; 2 –  $4,22 \cdot 10^5$  А/м; 3 –  $9,09 \cdot 10^5$  А/м

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

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

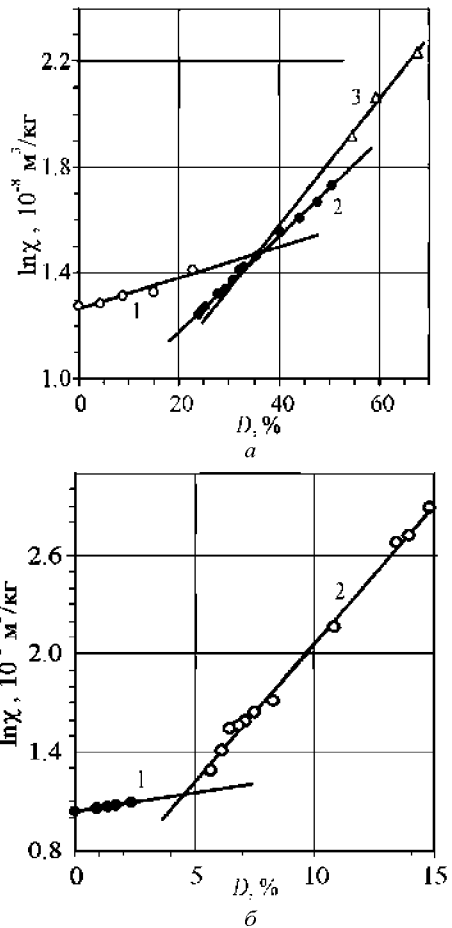


Рис. 6. Зависимость  $\ln \chi(D)$  при  $H = 9,09 \cdot 10^5$  А/м для сталей:  $a$  – 10X16H13,  $б$  – 10X18H9

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  $\gamma$  ( $G_\gamma$ ) и  $\epsilon$ -мартенсита ( $G_\epsilon$ ) в зависимости от давления  $P$ , для  $\gamma$  и  $\epsilon$  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-Joenen V. Mechanische Eigenschaften austenitischer, kohlenstoffarmer Cr-Ni-Stahl / V. Hans-Joenen // 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-У / 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  $\alpha'$ -мартенсит, так і в передуючий його появи проміжний  $\varepsilon$ -мартенсит. Експериментально доведено, що утворений парамагнітний  $\varepsilon$ -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,  $\varepsilon$ -мартенсит,  $\alpha'$ -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  $\alpha'$ -martensite, and prior to its emergence intermediate  $\varepsilon$ -martensite. It has been shown experimentally that the resulting paramagnetic  $\varepsilon$ -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,  $\varepsilon$ -martensite,  $\alpha'$ -martensite, magnetic susceptibility, Gibbs energy.

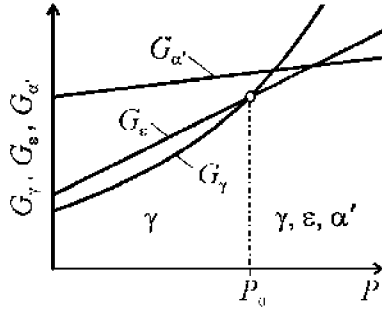


Рис. 7. Схемы изменения свободных энергий аустенита ( $G_\gamma$ ),  $\epsilon$ - мартенсита ( $G_\epsilon$ ) и  $\alpha'$ - мартенсита ( $G_{\alpha'}$ ) в зависимости от давления

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

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

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

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

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

Поскольку  $V_\epsilon < V_\gamma$ , т. к. в точке  $P_0 + \Delta P$  только начинается фазовое превращение  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , то  $V_\epsilon < V_\gamma$ . Тогда из (7) получим  $\chi_\epsilon + \chi_p - \chi_\gamma < 0$  или  $\chi_\epsilon + \chi_p < \chi_\gamma$ . Следовательно, и неравенство  $\chi_\epsilon < \chi_\gamma$  в этом случае является справедливым, что и подтверждается экспериментальными исследованиями. Так, в [8] методом экстраполяции [12] для стали 10X16H13 определили значение удельной парамагнитной восприимчивости  $\epsilon$ - мартенсита  $\chi_\epsilon = 2,98 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . 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  $\chi$  наличием участка с точкой минимума (см. рис. 2). При этом пластическая деформация сопровождалась возникновением  $\epsilon$ - и  $\alpha'$ - мартенситов. Для стали 10X18H9 (крайне нестабильное состояние аустенита) зависимость магнитной восприимчивости от степени пластической деформации характеризуется ростом  $\chi$  с участками, различными по интенсивности такого типа поведения. При достижении деформации  $D = 3,19\%$  наблюдались только возникновение  $\alpha'$ - 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  $\epsilon$ - мартенсит характеризуется меньшим, чем материнская фаза (аустенит), значением магнитной восприимчивости.