

УДК 669.1:537.621.4:539.374.6

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

Национальный технический университет, г. Запорожье

О ВЫСОКОТОЧНОЙ ОЦЕНКЕ ИСТИННЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ТОЧЕК В СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЯХ АУСТЕНИТНОГО И АУСТЕНИТНО-МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНО-СИЛОВЫХ ФАКТОРОВ

При помощи термодинамического анализа рассмотрена физическая природа истинных температурной и деформационной мартенситных точек. Используя чувствительный магнитометрический метод, учитывающий намагниченность парамагнитного аустенита, определена нижняя граница интервала метастабильности аустенита для температурного и верхняя граница для деформационного превращения, которые соответственно и отвечают истинным значениям температурной и деформационной мартенситных точек.

Ключевые слова: свободная энергия Гиббса, аустенит, мартенсит, истинная температурная мартенситная точка, истинная деформационная мартенситная точка, магнитная восприимчивость.

Одной из основных особенностей сталей (сплавов), содержащих низкотемпературный аустенит и используемых в машиностроении, химической промышленности и атомной энергетике, является возможность реализации в них при определенных температурно-силовых условиях мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

При закалке или пластической деформации образование и накопление α -мартенсита начинается ниже (или выше) некоторых значений соответствующих критических точек температуры или деформации (напряжения).

Представляет интерес выяснить физическую природу [1] того температурного или деформационного предела, который определяет величину одного из «плеч» истинного гистерезиса теоретической мартенситной точки. Поскольку этот параметр (T_M или P_M на рис. 1, 2) характеризует фактическое начало мартенситного превращения, можно полагать, что он отвечает нижней границе интервала метастабильности аустенита для температуры и верхней границе его существования при деформационном превращении.

В случае мартенситного превращения рост любого по величине кристалла мартенсита является термодинамически выгодным. Классическая термодинамика при рассмотрении такого рода процессов свидетельствует о том, что при зарождении и росте кристалла мартенсита в анизотропной аустенитной матрице уменьшение свободной энергии будет определяться суммой разнознаковых изменений свободной энергии Гиббса с учетом ее упругой составляющей.

Мартенситная точка T_M лежит ниже температурной точки T_0 , которая отвечает метастабильному равновесию аустенитной фазы с промежуточным продук-

том ее бездиффузионного аллотропического превращения (т. е. мартенситом). В точке T_0 парциальные химические потенциалы обеих фаз равны при практическом отсутствии лапласовой составляющей, поскольку форма мартенситных кристаллов в виде отдельных тонких пластин («игл») или пластинчатых пакетов имеет кристаллографический габитус с нулевой кривизной граней, определяющих его облик. Кроме того, точка T_0 должна рассматриваться как фигуративная точка метастабильной диаграммы на базе железа, которая никак не связана с другими, кроме химических, факторами влияния (прежде всего с поверхностной и упругой энергиями, придающих иной смысл самому понятию мартенситной точки). Поэтому реальный мартенсит и является промежуточной фазой между начальной фазой (аустенитом) и конечным равновесным продуктом ее превращения. Причем переход к этому конечному состоянию должен осуществляться в соответствии с правилом ступеней Освальда и характеризоваться пониженным значением энергии термической активации. Переохлаждение или избыточное внешнее давление относительно точек T_0 , P_0 создают определенную движущую силу, которой, однако, оказывается недостаточно, чтобы преодолеть противодействие упругой компоненты свободной энергии, возникающей в решетке аустенита вместе с появлением любого по размеру кристалла мартенсита. Эта энергия обусловлена двумя факторами: сопряжением неадекватных решеток (т. е. с установлением кристаллогеометрической связи) и сильным несоответствием удельных объемов обеих фаз. При этом из-за специфики бездиффузионного характера формирования кристаллов мартенсита его граница раздела с аустенитом

является обычно когерентной и сохраняется таковой при очень быстром росте отдельного кристалла вплоть до остановки этого процесса вследствие разрыва сопряженности обеих решеток. Кристаллогеометрия такого сопряжения отвечает параллельной установке «главных» (наиболее плотноупакованных) плоскостей и направлений с индексами из 24-х наборов типа $\{111\}_A \parallel \{011\}_M$ и $\langle 011 \rangle_A \parallel \langle 111 \rangle_M$ (соотношения Курдюмова-Закса) в кристаллах аустенита и мартенсита. Другие соотношения (например Нишиямы и Гренингера-Трояна) были обнаружены в железных сплавах с более высоким содержанием никеля (свыше 20 %), чем в исследованных нами аустенитных материалах. В случае формирования пакетного мартенсита необходимо дополнительно учитывать еще и поверхностную энергию границ раздела плоских кристаллов мартенсита в каждом отдельном пакете. Как считают, в аустенитных сталях с повышенным содержанием Ni и Mn возможно образование и промежуточного ε -мартенсита с ГПУ-решеткой на базе тонких (4-х слойных) дефектов упаковки с аналогичной решеткой, возникающих в результате расщеплений элементарных (полных) дислокаций в аустените. Из-за неблагоприятного изменения плотности электронных состояний, определяющей появление поверхностной энергии дефекта упаковки, ε -мартенсит обладает некоторым дополнительным запасом избыточной свободной энергии, что и превращает его в нестабильную промежуточную фазу.

Кроме всего вышесказанного, формированию пластинчатых форм мартенситных кристаллов способствует (по Набарро) и исключение из кристаллизационного процесса (из-за значительного объемного фактора для участвующих в превращении фаз) иных (кроме пластинчатых) форм кристаллов новой фазы (т. е. кристаллов сфероидального или иглоподобного типов).

Таким образом, образование первых кристаллов

мартенсита требует значительного переохлаждения или заметной деформации аустенита, чтобы скомпенсировать всю совокупность указанных выше противодействующих энергетических факторов и в результате выйти за пределы фигуративных точек равновесия типа «выигрыш-проигрыш» для свободной энергии сплава, зависящей только от воздействующих на систему температурно-силовых факторов.

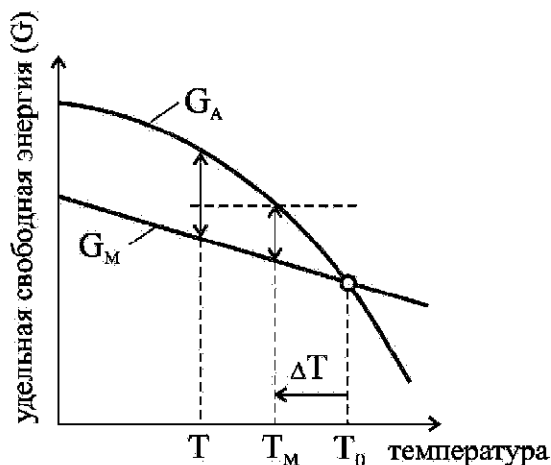
Для того, чтобы приблизиться к установлению указанной термической (или деформационной) границы метастабильности аустенита, нужно для начала разобраться, какими параметрами она определяется в термодинамическом плане, а на втором этапе аналитической оценки рассматриваемой ситуации выбрать наиболее подходящий физический метод, который был бы способен в области указанных границ (однако несколько за их пределами) фиксировать исключительно малые количества возникающей мартенситной фазы.

На рисунках 1, 2 приведены термодинамические схемы изменения свободной энергии аустенитной и мартенситной фаз в зависимости от выбранных значений температуры (рис. 1) и давления (рис. 2). Обоснование всех интервалов на этих графиках можно получить на основе общего термодинамического анализа рассматриваемых ситуаций.

Приведенные графики отвечают известному термодинамическому тождеству, непосредственно вытекающему из основного уравнения термодинамики для обратимых процессов и являющимся полным дифференциалом свободной энергии Гиббса G при интенсивных переменных T и P

$$dG = -SdT + VdP. \quad (1)$$

Здесь S – энтропия, V – объем термодинамической системы, а T и P – варьируемые параметры (температура и избыточное давление), постоянные значе-



$$P = \text{const}; T \neq \text{const}$$

при $T = T_M$ имеем

$$|\Delta G_{A \rightarrow M}^-| = \Delta G_E^+, \text{ а}$$

при $T < T_M$

$$0 > \Delta G_{\Sigma}^{A \rightarrow M}(T) = -\Delta G_{A \rightarrow M}(T) + \Delta G_E$$

Рис. 1. Зависимость удельных свободных энергий Гиббса аустенита G_A и мартенсита G_M от температуры (символ Δ в соотношениях, приведенных к рисунку, характеризует степень изменения химической и упругой (E) свободных энергий)

них которых определяют равновесие системы (dG при этом равно нулю, а $G \equiv \min$).

Если в системе аустенит-мартенсит (А-М) рабочим параметром воздействия на нее является температура, а давление при этом фиксировано, то в соответствии с выражением (1) имеем

$$G_{A(M)} = - \int_0^T S_{A(M)} dT, \text{ и поскольку при этом}$$

$$\frac{d^2 G_{A(M)}}{dT^2} < 0 \text{ (т. к. } dS_{A(M)} > 0 \text{ при } dT > 0 \text{) кривые из-}$$

менения термодинамического потенциала (энергии Гиббса) как для аустенита, так и мартенсита (в этом случае кривая G_M мало отличается от прямой) будут иметь выпуклость кверху с точкой пересечения T_0 , соответствующей температуре метастабильного равновесия обеих фаз. Точка T_M здесь отвечает равенству объемной и накопленной упругой энергии, связанной с появлением мартенситного кристалла (с размером, соответствующим определенному, весьма малому размеру аустенитного зерна).

Если же в системе меняется давление (P) при $T = \text{const}$, изменение свободной энергии Гиббса, согласно выражению (1), будет отвечать соотношению

$$G_{A(M)} = \int_0^P V_{A(M)}(P) dP \cong V_{A(M)} \int_0^P dP. \text{ И поскольку в этом}$$

$$\text{случае } \frac{d^2 G_{A(M)}}{dP^2} > 0 \text{ (} dV_{A(M)} > 0 \text{ при } dP > 0 \text{), кривые}$$

свободной энергии Гиббса для обеих фаз будут иметь положительную кривизну (хотя для мартенсита она будет снова весьма близкой к нулевой).

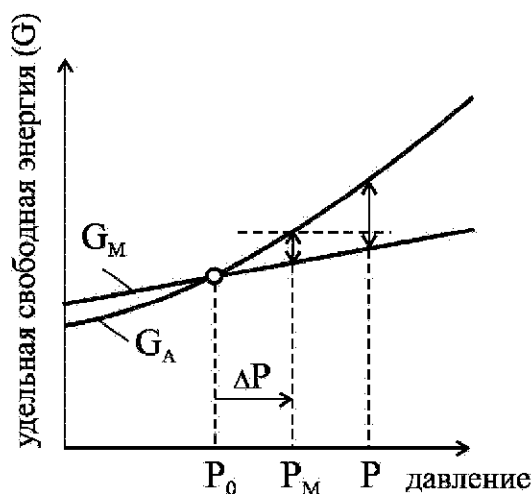


Рис. 2. Зависимость свободных энергий аустенита G_A и мартенсита G_M от давления

(Δ и E имеют тот же смысл, что и на рис. 1)

Пусть T является температурой (а P соответственно некоторым избыточным давлением) на приведенных схемах (рис. 1 и 2), которые отражают возможность появления настолько малого мартенситного кристалла (отдельного или в пакете), что стандартные методы его фиксации являются неэффективными. Тогда для выбора подходящего метода оценки самого факта реализации превращения $A \rightarrow M$ установим величину «плеч» гистерезисов истинных мартенситных точек, а именно $\Delta T = T - T_M$ и $\Delta P = P - P_M$.

В соответствии со сказанным выше, разложим сначала в ряд по степеням ΔT разницу ΔG для свободных энергий аустенита и мартенсита в ближайшей окрестности точки T_M , а именно при $\Delta T = (T - T_M) \ll 0$. В результате получим:

$$\Delta G(\Delta T) = \Delta G(0) + \frac{d\Delta G(0)}{dT} \Delta T + \dots \quad (2)$$

Далее, с учетом того, что в точке $T = T_M$ $\Delta G(0) = 0$ (так как наше разложение отвечает ряду Маклорена), имеем в линейном приближении соотношение

$$\Delta G(\Delta T) = \frac{d(G_M - G_A)}{d(T - T_M)} \Delta T = \frac{dG_M - dG_A}{dT} \Big|_{T=T_M} \Delta T, \quad (3)$$

и окончательное выражение для узкого интервала температур в нашем случае приобретает вид:

$$\Delta T = \frac{\Delta G}{S_A - S_M} \Big|_{T \lesssim T_M}. \quad (4)$$

$T = \text{const}; P \neq \text{const}$

при $P = P_M$ имеем

$$|\Delta G_{A \rightarrow M}^-(P)| = \Delta G_E^+, \text{ а}$$

при $P > P_M$

$$0 > \Delta G_{\Sigma}^{A \rightarrow M} = -\Delta G_{A \rightarrow M}(P) + \Delta G_E$$

Затем, поступая аналогично предыдущему случаю, после разложения ΔG в ряд по степеням ΔP в ближайшей окрестности точки P_M , получим:

$$\begin{aligned} \Delta G(\Delta P) &= \frac{d(G_M - G_A)}{d(P - P_M)} = \\ &= \frac{dG_M - dG_A}{dP} \Big|_{P=P_M} \Delta P = (V_M - V_A) \Delta P, \end{aligned} \quad (5)$$

а искомый интервал ΔP в виде следующего соотношения:

$$\Delta P = \frac{\Delta G}{V_M - V_A} \Big|_{P \approx P_M}. \quad (6)$$

Следует сразу отметить, что рассчитать переохлаждение (ΔT) или избыточное давление (ΔP) при любых значениях T или P не представляется возможным, так как для этого требуются специальные трудоемкие исследования, необходимые для установления точек T_0 , P_0 , T_M и P_M испытываемых сталей. Однако края указанных интервалов T_M и P_M (см. рисунки 1, 2) можно определить экспериментальным путем с использованием метода линейной экстраполяции полученных результатов, если промежуточные оценки количеств возникающего мартенсита отвечают высоким значениям коэффициента корреляции и эмпирического корреляционного момента (ковариации), который устанавливает глубину корреляционной связи для специально выбранных параметров, с помощью которых оценивается эффективность проведенных экспериментов [2].

Кроме того, располагая данными по определению точек T_M и P_M , можно решить и обратную задачу – установить удельные значения изменений энергии Гиббса аустенитных материалов в указанных выше интервалах (см. соотн. (4) и (6)). Для этого достаточно взять несколько значений T и P , принадлежащих интервалам ΔT и ΔP , для которых экспериментально определялись количества температурного или деформационного мартенсита, соответственно. Причем, величины этих интервалов должны быть достаточно малыми, чтобы линейные разложения изменений свободных энергий по соответствующим степеням температурно-силовых факторов сохраняли силу линейных законов.

Для практического достижения указанных пределов использовали чувствительный магнитометрический метод [3] определения весьма низких содержаний мартенсита в объемных процентах (примерно 0,002 %), т. е. на 2–3 порядка меньше, чем при фиксации другими методами. Для высокоточного определения температурной мартенситной точки, максимально близкой к T_M , в качестве объекта исследования был выбран

сплав H24Г2.5 (0,08 % C, 24 % Ni, 2,5 % Mn, 0,03 % Ti). Образцы сплава нагревали до 800 °C и выдерживали в течении 3 мин. Затем их охлаждали со скоростью 200 град/мин (с целью устранения диффузионных процессов) до 300 °C. Дальнейшее охлаждение образцов от 300 °C до комнатной температуры проводили со скоростью ~1 ÷ 2 град/мин. и при этом режиме измеряли удельную магнитную восприимчивость χ (м³/кг).

На рис. 3 представлена температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости χ (в магнитном поле $H = 3,48 \cdot 10^5$ А/м) исследованного сплава при приближении к мартенситной точке.

Для высокоточной оценки количества образующегося мартенсита использовали методику [3, 4], согласно которой сначала определяется результирующая удельная магнитная восприимчивость χ_∞ , равная сумме удельной магнитной восприимчивости χ_0 парамагнитного аустенита и удельной магнитной восприимчивости χ_p возникающей в образце α -фазы: $\chi_\infty = \chi_0 + \chi_p$. Методом экстраполяции прямой $\chi_\infty(P_\alpha)$ (рис. 4) на ось ординат (поскольку в этом случае α -мартенсит отсутствует, так как в этой точке $\chi_p = 0$, $P_\alpha = 0$) нашли удельную магнитную восприимчивость парамагнитного аустенита, которая оказалась равной $\chi_0 = 7,6 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Коэффициент корреляции при проведении аппроксимации составил 0,98, что свидетельствует о достаточной достоверности полученных результатов. Очевидно, что найденное значение χ_0 и есть тот граничный результат, ниже которого сплаву отвечает однофазное состояние (аустенит), а выше (при $\chi > \chi_0$) – двухфазное состояние (аустенит + мартенсит).

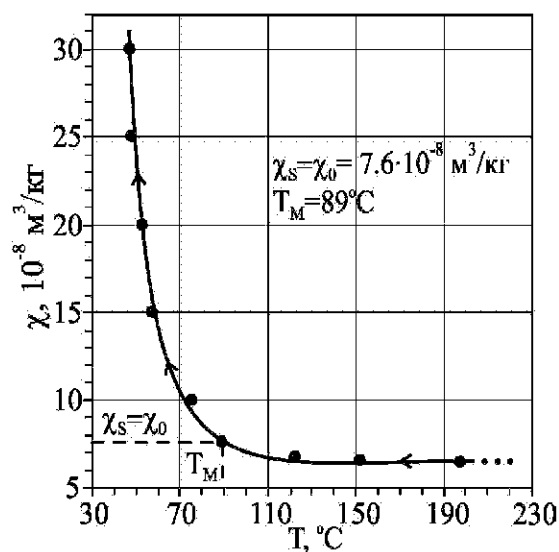


Рис. 3. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости χ ($H = 3,48 \cdot 10^5$ А/м) сплава H24Г2.5 при приближении к мартенситной точке

Следовательно, найденное значение χ_0 можно считать стартовой точкой зарождения мартенсита χ_s , т. е. $\chi_s = \chi_0 = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Из графика на рис. 3 по значению $\chi_s = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ находим практически истинную температурную мартенситную точку $T_M = 89^\circ \text{C}$ для выбранного материала (сплав H24Г2.5).

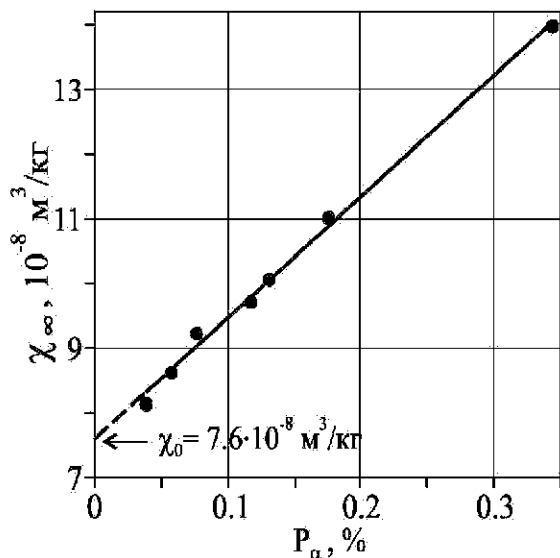


Рис. 4. Зависимость результирующей удельной магнитной восприимчивости χ_∞ сплава H24Г2.5 от количества возникающего температурного мартенсита P_α

Поэтому можно полагать, что найденное значение мартенситной точки (89°C) для нашего сплава фактически характеризует начало мартенситной реакции и отвечает нижней границе интервала метастабильности аустенита, который охлаждается с критической или более высокой скоростью.

Для определения деформационной мартенситной точки (P_M) использовали промышленную сталь X18H10 (масс. %: 0,06 % C, 17,48 % Cr, 9,80 % Ni, 1,30 % Mn, 0,34 % Si, 0,006 % S, 0,035 % P, 0,03 % Ti). Сталь после закалки от 1050°C в воду была полностью аустенизирована. В исходном состоянии (при отсутствии избыточного давления) удельная магнитная восприимчивость аустенизированного образца составила $\chi = 2,96 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. При $T = 20^\circ \text{C}$ с повышением степени пластической деформации (сжатия) аустенита в интервале избыточных давлений $P = 0 \dots 438 \text{ МПа}$ магнитная восприимчивость χ возросла от 2,96 до $3,22 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. В этом интервале давлений не было зафиксировано зарождающегося деформационного мартенсита (отсутствует наклон $\chi(1/H)$, где H – напряженность магнитного поля).

При достижении давления $P = 450 \text{ МПа}$ нам удалось зафиксировать весьма малую порцию возникшего мартенсита $P_\alpha = 0,035 \%$ и при дальнейшем увеличении

давления (до 487 МПа) наблюдали накопление мартенсита деформации до значения $P_\alpha = 0,312 \%$ (рис. 5).

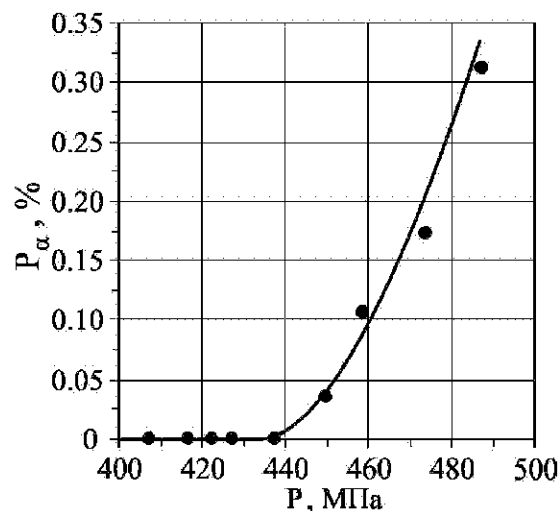


Рис. 5. Зависимость количества возникающего мартенсита деформации P_α от давления P (одноосное сжатие) предварительно полностью аустенизированной стали X18H10

Далее методом экстраполяции [4] найдены значения результирующей удельной магнитной восприимчивости χ_∞ . Из линейной зависимости $\chi_\infty(P_\alpha)$ (рис. 6), путем экстраполяции χ_∞ на ось ординат (в этом случае отсутствует мартенсит деформации, т. е. $P_\alpha = 0$), определяем значение удельной магнитной восприимчивости $\chi_0 = 3,40 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Отметим, что коэффициент корреляции для указанной выше зависимости составил 0,98, что позволяет и в этом случае считать полученные результаты достаточно достоверными.

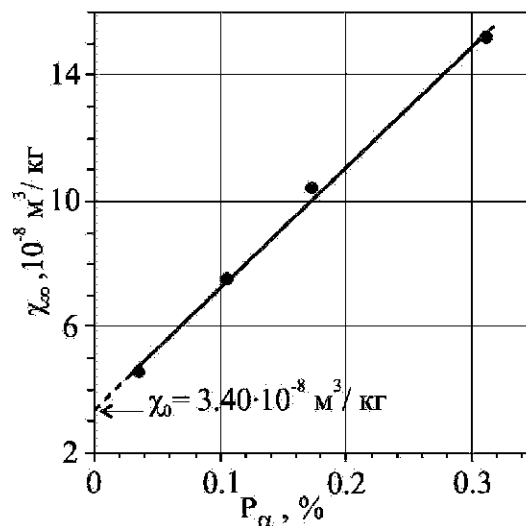


Рис. 6. Зависимость результирующей удельной магнитной восприимчивости χ_∞ (аустенита и парапроцесса) предварительно полностью аустенизированной стали X18H10 от количества возникающего мартенсита деформации

Если теперь построить графическую зависимость $\chi = f(P_\alpha)$ (рис. 7), то снова методом экстраполяции ($P_\alpha \rightarrow 0$) можно найти стартовое численное значение магнитной восприимчивости $\chi_s = 3,40 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, которое совпадает с ранее найденным значением χ_0 . Отсюда следует, что $\chi_s = \chi_0 = 3,40 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ действительно представляет собой однозначное граничное значение парамагнитной восприимчивости для метастабильного состояния аустенитной матрицы, ниже которого существует только аустенит, а выше – фазовая смесь аустенита с мартенситом деформации.

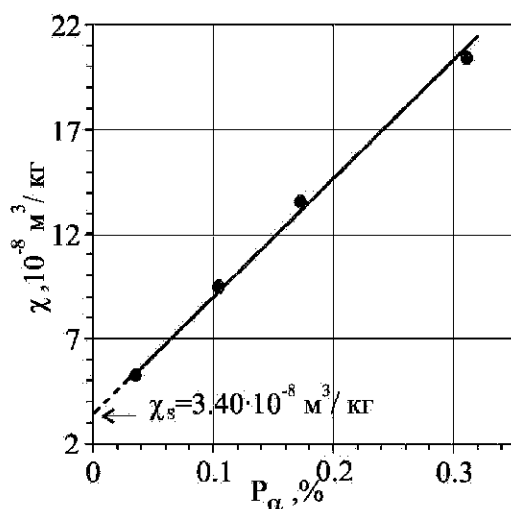


Рис. 7. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ ($H = 2,55 \cdot 10^5 \text{ А/м}$) от количества возникающего мартенсита деформации P_α предварительно полностью аустенизированной стали X18H10

Для нахождения однозначной истинной деформационной граничной точки P_M отложим по оси абсцисс χ значение $\chi_s = 3,40 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ (рис. 8) и проведем параллельную оси P прямую до пересечения с кривой $P(\chi)$. Далее опустим с полученной точки пересечения перпендикуляр на ось P и найдем точку $P_M = 442 \text{ МПа}$. Точка P_M представляет собой числовую оценку верхней границы метастабильности аустенита. Ниже этого значения существует только однофазное состояние (аустенит), а выше – двухфазное (аустенит плюс мартенсит деформации) состояние исследуемой стали.

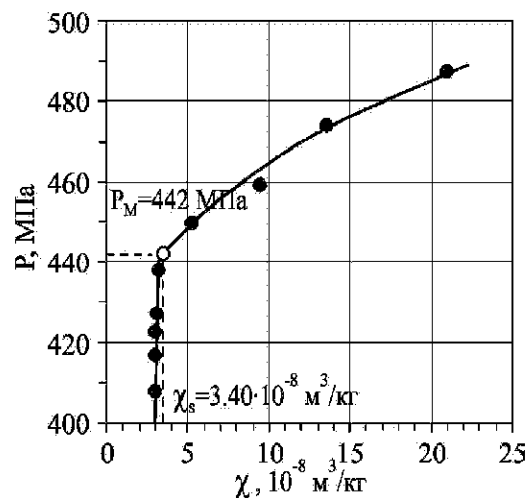


Рис. 8. Взаимосвязь между избыточным давлением P (одноосное сжатие) и удельной магнитной восприимчивостью χ ($H = 2,55 \cdot 10^5 \text{ А/м}$) предварительно полностью аустенизированной стали X18H10

Выводы

1. Предложен теоретический подход к оценке истинных температурной и деформационной мартенситных точек T_M и P_M в специальных сталях аустенитного и аустенитно-мартенситного классов при изменении температурно-силовых факторов.

2. Используя чувствительный магнитометрический метод, учитывающий намагниченность парамагнитного аустенита, удалось с высокой точностью определить температурную и деформационную границы метастабильности аустенита ($T_M = 89^\circ \text{С}$ и $P_M = 442 \text{ МПа}$) в специальном сплаве H24Г2.5 и стали X18H10.

Список литературы

1. Ольшанецкий В. Е. О физической трактовке мартенситной точки / В. Е. Ольшанецкий, В. Л. Снежной // ФММ. – 1973. – Т. 36. – № 4. – С. 894–896.
2. Ольшанецкий В. Е. О физических подходах к математическому моделированию функциональных связей / В. Е. Ольшанецкий // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2003. – № 1. – С. 80–86.
3. Влияние магнитного момента парамагнитной матрицы на определение низких содержаний α -фазы в аустенитных сталях / [В. Л. Снежной, Ф. Д. Мирошниченко, В. Г. Каниболоцкий, Г. А. Охромий] // ФММ. – 1970. – Т. 30. – № 2. – С. 363–366.
4. 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.

Одержано 09.12.2011

Ольшанецкий В.Ю., Сніжної Г.В. Про високоточну оцінку істинних мартенситних точок у спеціальних сталях аустенітного та аустенітно-мартенситного класів при зміні температурно-силових факторів

За допомогою термодинамічного аналізу розглянуто фізичну природу істинних температурної й деформаційної мартенситних точок. Використовуючи чутливий магнітометричний метод, який враховує намагніченість парамагнітного аустеніту, визначено нижню границю інтервалу метастабільності аустеніту для температурного і верхню границю для деформаційного перетворення, які і відповідають істинним значенням температурної та деформаційної мартенситних точок.

Ключові слова: вільна енергія Гіббса, аустеніт, мартенсит, істинна температурна мартенситна точка, істинна деформаційна мартенситна точка, магнітна сприйнятливість.

Ol'shanetskiy V., Snizhnoy G. The exact definition of true martensitic points in austenitic and austenitic-martensitic special steels during temperature or pressure changing

The physical nature of the true temperature and deformation martensite points by thermodynamic analysis is discussed. Sensitive magnetometric method, which takes into account the magnetization of paramagnetic austenite was used. The lower boundary of austenite range metastability for temperature and an upper bound for the transformation strain, respectively, is determined. These boundaries of the intervals correspond to the true values of temperature and deformation martensite points.

Key words: Gibbs free energy, austenite, martensite, the true temperature of martensite point, the true deformation martensite point, magnetic susceptibility.
