

УДК 691.714

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18H10T, ПОДВЕРГНУТОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОМУ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

^{1,2}Пушин В.Г., ³Мурышев Е.Ю., ¹Белослудцева Е.С., ¹Куранова Н.Н., ¹Пушин А.В.,
¹Свирид А.Э., ¹Уксусников А.Н., ⁴Ананьев А.И., ⁵Шевченко В.Г.

¹Институт физики металлов им. М.Н. Микеева УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург;

³ИП Мурышев Е.Ю., Москва;

⁴ФГУП «НПО им. С.М. Лавочкина», Химки;

⁵Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Впервые исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены в образцах нержавеющей стали, подвергнутых длительному высокочастотному (50 МГц) гидродинамическому внешнему воздействию (ВГДВ) под высоким давлением (2–3 ГПа) в устройстве специальной конструкции. Обнаружено, что при ВГДВ в сплошном приповерхностном слое стали толщиной до 100 мкм образуется структура, сформированная деформационно-индуцированными тонкодвойникованными кристаллами α и ϵ фаз. В следующем промежуточном слое, расположенном на глубине 100–200 мкм, внутри аустенитных зерен найдены следы фрагментации с дислокационной и двойникованной субструктурой, обусловленные фазовым наклепом ревертированного аустенита в процессе прямого и обратного мартенситного превращения γ – ϵ – α . Особенности микроструктуры γ -аустенита, ϵ - и α -мартенсита детально изучены. Анализ полученных и известных данных показал, что при указанном многоцикловом высокочастотном внешнем воздействии имели место термо-, баро- и упругопластические механизмы реализации данных мартенситных превращений. Их протекание, как известно, сопровождается баро- и магнитокалорическими эффектами выделения тепла при прямом мартенситном превращении и, соответственно, поглощения тепла при обратном превращении.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, мартенсит, субструктура, двойники, ревертированный аустенит, термо-, баро-, магнитокалорический эффект

THE EFFECT OF HIGH FREQUENCY HYDRODYNAMIC EXPUSRE OF ON STRUCTURAL HIGH PRESSURE AND PHASE TRANSFORMATIONS IN STAINLESS STEEL 12X18H10T

^{1,2}Pushin V.G., ³Muryshev E.Yu., ¹Belosludtseva E.S., ¹Kuranova N.N., ¹Pushin A.V.,
¹Svirid A.E., ¹Uksusnikov A.N., ⁴Ananayev A.I., ⁵Shevchenko V.G.

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

²Ural State University, Ekaterinburg;

³IP Muryshev E.Yu., Moscow;

⁴«S.M. Lavochkin SPU», Himki;

⁵Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg

The first time study stainless subjected to prolonged high-frequency (50 MHz) external hydrodynamic effects (EHDE) under high pressure (2–3 GPa) in the device of special design were performed by transmission electron microscopy. It is found that due to EHDE solid surface layers of steel of thickness up to 100 μ m undergo a martensitic deformation-induced transformation with appearance of thin twinning crystals α and ϵ phases structure. In following intermediate layers located at a depth of 100–200 μ m, traces of fragmentation with dislocation and twinning substructure inside the austenite grains, because of work hardening of austenite in the process of direct and reverse martensitic transition γ – ϵ – α were discovered. Features of the γ -austenite, ϵ and α -martensite microstructure were studied. Based on the analysis of the obtained and known data it is concluded that due to the multi-cycle high-frequency external impact take a place thermo-, baro- and elasto-plastic mechanisms of martensitic transformations. The martensitic transformation should be accompanied by baro- and magnetocaloric exothermal effects by direct martensitic transformation and, consequently, endothermal effects during reverse transformation.

Keywords: stainless steel, martensite, substructure, twins, reverted austenite, thermo-, baro-, magnetocaloric effect

Благодаря высоким коррозионным и пластическим характеристикам нержавеющие аустенитные стали широко применяются в самых разных отраслях экономики и социальной сферы: в химической, нефтехимической и пищевой промышленности, тепло- и электротехнике, при строительстве морских и прибреж-

ных сооружений, на транспорте, особенно морском, в медицине и фармацевтике [1, 2]. Из них изготавливают мосты, стационарные и плавучие нефте- и газодобывающие платформы, ветрогенераторы, несущие и опорные конструкции высотных зданий и многие другие изделия, устройства и механизмы.

Как правило, высокие эксплуатационные свойства современных конструкционных стальных материалов обеспечиваются за счет использования комплексного легирования и диффузионно-контролируемых фазовых превращений (прежде всего, распада пересыщенных твердых растворов) и бездиффузионных мартенситных превращений, реализующихся по деформационному механизму [1–3]. Большое внимание исследователей обращается на изучение и разработку высокопрочных сталей и сплавов, метастабильных по отношению к мартенситному превращению. Это связано, прежде всего, с наличием в них аномально больших значений пластических характеристик и возможностью создания одновременно высокопрочных пластичных и вязких конструкционных материалов [2–4]. Не менее важна и задача исследования природы и основных механизмов структурных превращений, ответственных за возрастание прочности и пластичности таких материалов. При рассмотрении воздействия пластической деформации (например, в процессе внешних воздействий, включая механические испытания) на структуру и свойства метастабильных сталей можно выделить три основных аспекта:

1) индуцирующее влияние деформации и давления на мартенситное превращение в ходе деформирования;

2) влияние деформации на поведение метастабильного аустенита, не сопровождающееся мартенситным превращением;

3) природа и механизмы повышения пластичности в метастабильных сталях [3, 4].

Так, низкотемпературная пластичность метастабильных сталей во многом определяется не только мартенситным превращением, но и механическим двойникованием в процессе деформации [3, 4]. Склонность к протеканию данных процессов в значительной степени зависит от термической стабильности аустенита, определяемой его химическим составом, энергии дефектов упаковки и действующих напряжений.

Если металлические материалы испытывают высокообратимые термоупругие или механоупругие мартенситные превращения, то сплавы демонстрируют так называемые эффекты памяти формы [3, 5, 6]. Обуславливают возникновение эффектов памяти формы размягчение модулей упругости и особый кристаллографически высокообратимый механизм деформации по мартенситному типу, происходящий за счет кооперативной перестройки атомно-кристаллической решетки и аккомодационного механического двойникования при прямом и обратном фазовых переходах [3, 7, 8] или сдвиговой переориентации кристаллов мартенсита под механиче-

ской нагрузкой в межкуритическом интервале температур [7, 10, 11]. Применяя различные системы легирования, режимы термических и механических обработок, в том числе специальные экстремальные внешние воздействия, можно управлять обратимостью и температурно-деформационными интервалами реализации мартенситных превращений [12, 13]. Кроме того, возможно изменять нетермоупругие механизмы мартенситного превращения в термоупругие или, наоборот, термоупругие в нетермоупругие в одних и тех же сплавах [2, 3].

В работе впервые, методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции электронов, была исследована нержавеющая сталь 12X18H10T в исходном закаленном состоянии и после длительной (до 1 года) обработки мощным высокочастотным (с частотой 50 МГц) гидробародинамическим внешним воздействием (ВГДВ) высокоскоростным потоком жидкости (воды) со скоростью (25–30) м/с, создающим высокое давление (2–3) ГПа в аппарате специально разработанной конструкции из тонких колец стали 12X18H10T, чередующихся по диаметру. Структуру изучали на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН. Для изучения структурно-фазовых изменений в тонких приповерхностных слоях стали необходимо было тщательно приготовить тонкие образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Это достигалось их электролитическим утонением с внутренней стороны образцов, первоначально вырезанных из заготовки стали электро-эрозионным методом и подвергнутой шлифованию следов резки. Поверхностный слой заготовки, на который осуществлялось или не осуществлялось ВГДВ, предварительно защищался от электролитического воздействия при утонении.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, а, приведено полученное методом ПЭМ типичное изображение обычной зеренной структуры γ -аустенита в стальных кольцевых образцах в исходном состоянии без каких-либо признаков пластической деформации или мартенситного превращения. Этим же методом в приповерхностном слое стали после ВГДВ, напротив, наблюдались области характерного контраста, типичного для деформационно-индуцированного α -ОЦК (рис. 2, 3) и ϵ -ГПУ (рис. 4) тонкопластинчатого мартенсита, очевидно, возникающих в исследуемой стали при ВГДВ. На изображениях, представленных на рис. 2–4, отчетливо идентифицируется высокодефектная тонкодвойникованная пакетная морфология ϵ - и α -мартенсита, содержащих также

высокую плотность дислокаций. Типичной для промежуточного слоя, залегающего на глубине (100–200) мкм от края кольца, была фрагментированная ячеистая субструктура (рис. 1, б, в), содержащая несколько повышенную плотность дислокационных

(рис. 1, б) и двойниковых границ (рис. 1, в) и дислокаций и нанодвойников (рис. 1, б, г), что характерно для фазонаклепанного γ -аустенита. По данным элементного микроанализа в указанных приповерхностных слоях химический состав не изменился.

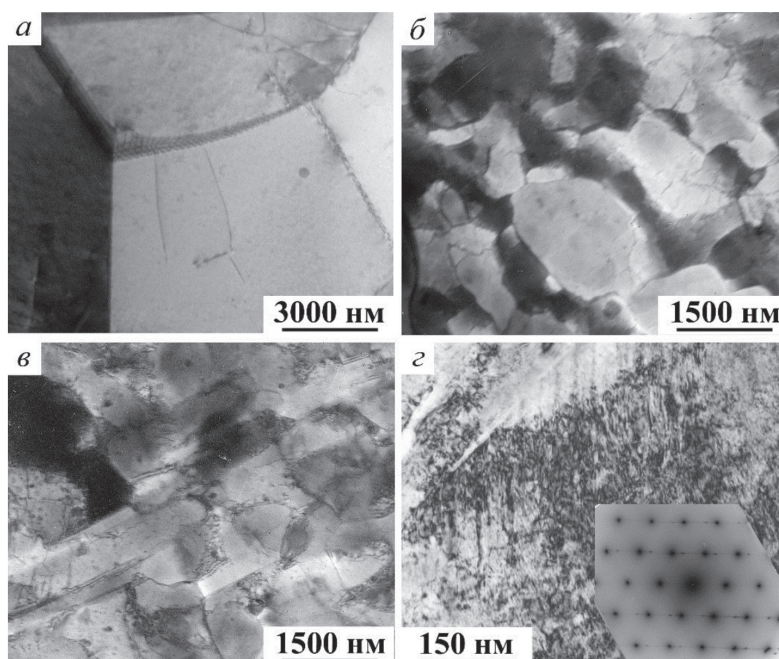


Рис. 1. Изображения (а–г) и соответствующая микроэлектронограмма (вставка на рис. г), полученные методом ПЭМ, закаленной стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии (а) и после ВГДВ в течение 1 года в промежуточном слое 100–200 мкм (б–г)

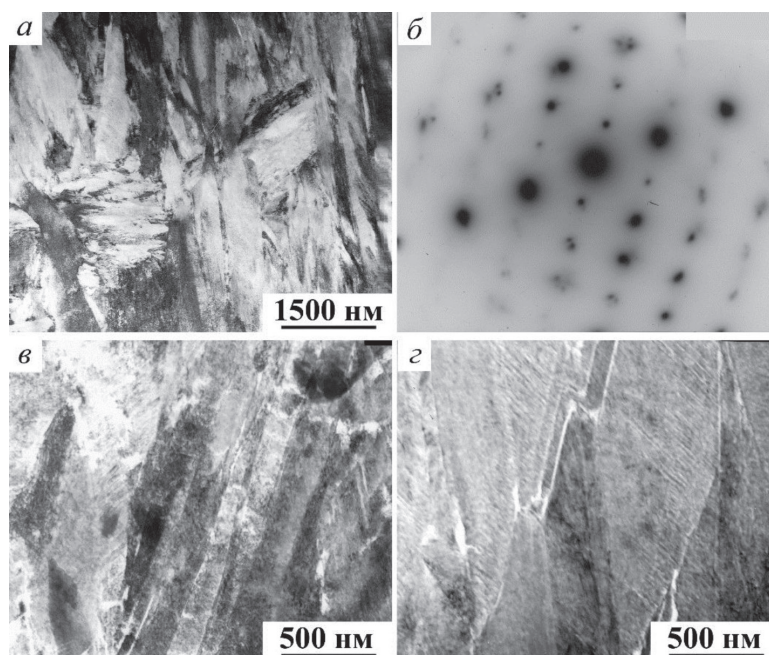


Рис. 2. Изображения, полученные методом ПЭМ, дислокационного α -мартенсита пакетной двойниковой морфологии (а, в, г) и соответствующая электронограмма (б, ось зоны [110] ОЦК) в приповерхностном слое после ВГДВ в течение 1 года

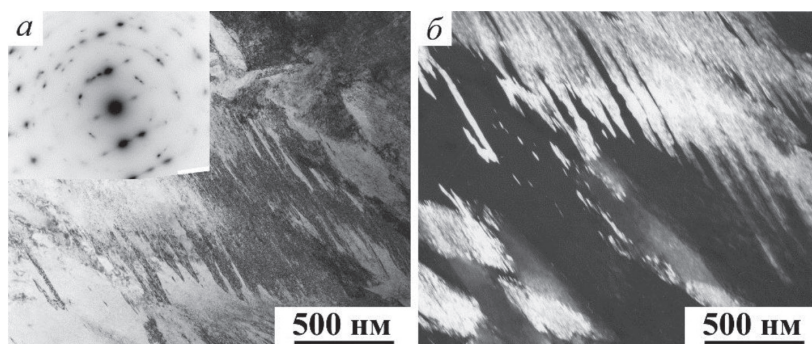


Рис. 3. Светло- (а) и темнопольное (б) изображения и соответствующая микроэлектронограмма (вставка на рис. а), полученные методом ПЭМ, тонкодвойникового α -мартенсита пакетной морфологии в приповерхностном слое после ВГДВ в течение 1 года

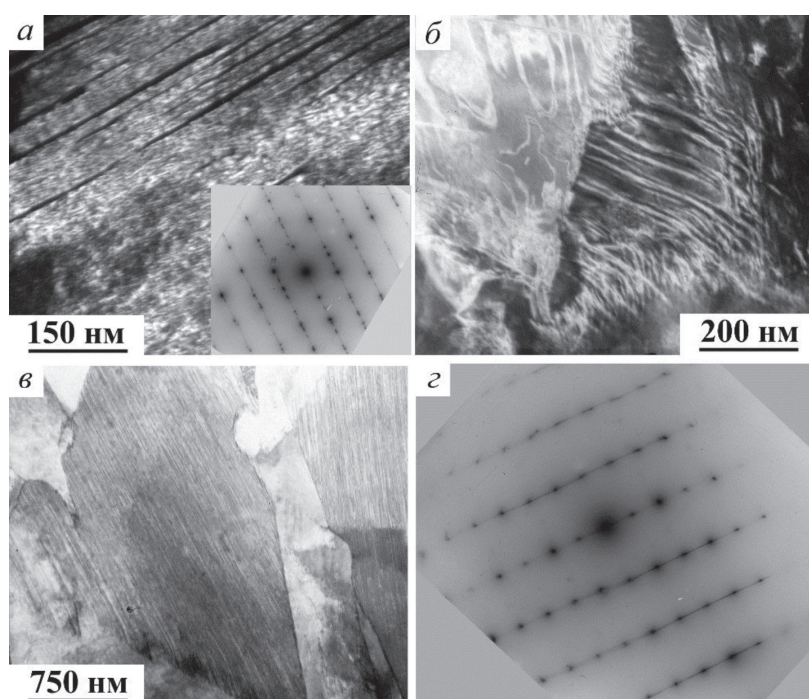


Рис. 4. Темно- (а, б) и светлопольное (в) изображения и соответствующие электронограммы (г, вставка на рис. а), полученные методом ПЭМ механических нанодвойников в аустените (а), изогнутых (б) и прямолинейных (в) тонких двойников в ϵ -мартенсите пакетной морфологии и в приповерхностном слое после ВГДВ в течение 1 года

Кроме того, магнитометрия и рентгеноструктурный анализ подтвердили наличие при комнатной температуре ОЦК-фазы только в вогнутых приповерхностных слоях колец, подвергнутых ВГДВ, а в остальных образцах была идентифицирована только парамагнитная ГЦК-фаза – γ -аустенита.

Как известно, в нержавеющей стали типа 12Х18Н10Т при охлаждении только ниже комнатной температуры (точка начала мартенситного превращения M_s близка -200°C) и в процессе пластической деформации происходят бездиффузионные мартенситные превращения $\gamma \rightarrow \alpha$

и $\gamma \rightarrow \epsilon$ [2]. Если механическое двойникование и мартенситные превращения в сталях происходят при деформации, это может повысить их пластичность. И, кроме того, данные процессы приводят к росту плотности дислокаций и механических нанодвойников, а также и измельчению кристаллов мартенситных фаз [2, 3]. Стабильность полученных микроструктуры и фазового состава таких сталей сохраняется в достаточно широком (до 500°C) межкритическом температурном интервале (вплоть до температуры рекристаллизации аустенита) [2–4]. Сплавы с термо-,

баро-, механо- или магнитоупругим механизмами мартенситного превращения испытывают его в гораздо более узком межкуритическом интервале, которое при циклировании температуры, величины давления или магнитного поля отличается высокая фазовая, ориентационно-текстурная и микроструктурно-морфологическая обратимость [3, 5].

На основании проведенных в работе электронно-микроскопических исследований можно сделать вывод, что в изученной стали, подвергнутой ВГДВ в условиях достигаемых экстремальных внешних воздействий, происходило высокообратимое мартенситное превращение при температурах, более чем на 200 °С превышающих M_s . Как известно, при ударном сжатии давление на фронте ударной волны быстро возрастает, а в волне разрежения давление становится отрицательным, т.е. сжимающие напряжения сменяются растягивающими. При этом, очевидно, что в метастабильном аустените в областях сжатия (и уменьшения объема) будет стимулироваться зарождение и упругий рост кристаллов пластин ϵ -фазы, а в областях растяжения (увеличения объема) – рост α -фазы. Прекращение ВГДВ зафиксировало в тонком наружном слое мартенситную структуру. Экспериментально была определена толщина слоя (до 100 мкм), в котором вследствие приповерхностной релаксации сохранился мартенсит и не испытал обратного превращения. В более глубоких прилегающих объемах, напротив, обратное мартенситное превращение завершилось, но остались следы фазового наклепа. Безусловно, что при реализации термо-, баро-, магнитоупругих механизмов при указанных превращениях будут осуществляться баро- и магнитокалорические эффекты [4, 12, 14].

Закключение

В результате выполненных исследований нержавеющей стали после ВГДВ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции электронов, были обнаружены следующие структурно-фазовые изменения. ВГДВ в узком приповерхностном слое стали (толщиной до 100 мкм) привело к появлению деформационно-индуцированных тонкодвойникованных кристаллов мартенситных ферромагнитной α и антиферромагнитной ϵ фаз. В следующем промежуточном слое (глубиной до 100 мкм) была обнаружена ячеистая фрагментация с повышенной плотностью дислокаций и микродвойников внутри аустенитных

зерен, указывающая на деформационно-фазовый наклеп γ -аустенита. Полученные данные доказывают, что в исследованных приповерхностных областях стали происходило обратимое мартенситное превращение. Но если в зонах сжатия за счет мощного ВГДВ происходит зарождение и квазиупругий рост пластин ϵ -фазы, то в зонах растяжения – кристаллов α -фазы. ВГДВ под высоким давлением было реализовано длительное время (1 год) и обеспечило деформационно-индуцированные, сдвиговые мартенситные превращения циклически по схемам: $\gamma \leftrightarrow \epsilon$, $\gamma \leftrightarrow \alpha$, $\gamma \leftrightarrow \epsilon \leftrightarrow \alpha$ в условиях взаимной аккомодации объемных эффектов превращений. Остановка ВГДВ привела к наследованию в тонком наружном слое мартенситной структуры вследствие приповерхностной релаксации. Как уже отмечалось, его толщина по экспериментальным данным составила до 100 мкм. В более глубоких внутренних объемах обратное мартенситное превращение успело состояться. Реализация особых термо- баро-, магнитоупругих механизмов указанных превращений сопровождается баро- и магнитокалорическими эффектами. А их заметная асимметрия по величине в циклах прямого и обратного превращений может стать причиной, например, значительного устойчивого тепловыделения («теплового насоса») в аппаратах, вызывающих данные превращения в результате чего механическая энергия преобразуется в тепловую [14].

Работа выполнена в рамках госзадания ИФМ УрО РАН (по теме «Структура») и ИХТТ УрО РАН и при частичной поддержке проектом УрО РАН № 15-9-2-17 и ИП Мурышев Е.Ю.

Список литературы

1. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
2. Сагарадзе В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 720 с.
3. Пушин В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
4. Георгиева И.Я. Высокопрочные стали с пластичностью, наведенной мартенситным превращением / Металловедение и термическая обработка, сер. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1982. – Т. 16. – С. 69–105.
5. Лободюк В.А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
6. Лободюк В.А. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов / В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин // ФММ. – 2011. – Т. 111, № 2. – С. 169–194.
7. Pushin V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: Structure, Properties, and Application // Phys. Met. Metallography. – 2000. – V. 90. Suppl.1. – P. 568–595.

8. Dasgupta Rupa. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects // *J. Mater. Res.* – 2014. – V. 29, № 16. – P. 1681–1698.
9. Wang Zh. Effects of solidification parameters on microstructure and mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy / Zh. Wang, Xue-feng Liu, Jian-xin Xie // *Progr. Natural Science: Materials International.* – 2011. – V. 21. – P. 368–374.
10. Киреева И.В. Влияние водорода на эффект памяти формы и сверхэластичность в однофазных монокристаллах никелида титана / И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, Ю.Н. Платонова // *Письма в ЖТФ.* – 2015. – Т. 41. Вып. 6. – С. 58–66.
11. Чумляков Ю.И. Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiAlTi / Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, В.В. Поклонов, З.В. Победенная, I. Karaman // *Письма в ЖТФ.* – 2014. – Т. 40, № 17. – С. 47–53.
12. Konig D. Phase transformation, structural and functional fatigue properties of Ti-Ni-Hf shape memory thin films / D. Konig, R. Zarnetta, A. Savan, H. Brunken, A. Ludwig // *Acta Materiala.* – 2011. – V. 59. – P. 3267–3275.
13. Meng X.L. Martensite structure in Ti-Ni-Hf-Cu quaternary alloy ribbons containing (Ti,Hf)₂Ni precipitates / X.L. Meng, W. Cai, Y.D. Fu, J.X. Zhang, L.C. Zhao // *Acta Materiala.* – 2010. – V. 58. – P. 3751–3763.
14. Кауфман Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л.Кауфман, М. Коэн; пер. с англ. А.Л. Ройтбурда // *Успехи физики металлов.* – М.: Металлургиздат, 1961. – Т. 4. – С. 192.