

УДК 691.714

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т

^{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. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург;

³ИП Мурышев Е.Ю., Москва;

⁴АО «НПО им. С.М. Лавочкина», Химки;

⁵Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Впервые комплексно исследованы структурно-фазовые изменения 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 после ВГДВ сплошной приповерхностный слой стали толщиной до 100 мкм имеет мартенситную структуру, сформированную деформационно-индуцированными двойникованными кристаллами α и ϵ фаз. Вместе с тем в следующем промежуточном слое, расположенном на глубине 100–200 мкм, были обнаружены следы фрагментации и двойниковая субструктура внутри аустенитных зерен, указывающие на фазовый наклеп ревертированного аустенита в процессе прямого и обратного мартенситного превращения γ – ϵ – α . На основании анализа полученных и известных данных впервые сделан вывод, что при указанном многоцикловом высокочастотном внешнем воздействии имеют место термо-, баро-, упругопластические механизмы реализации данных мартенситных превращений. Они должны сопровождаться термо-, баро- и магнетокалорическими эффектами выделения тепла при прямом мартенситном превращении и, соответственно, поглощения тепла при обратном превращении. Наличие их асимметрии может привести, например, к устойчивому тепловыделению (генерации тепла) или, напротив, поглощению тепла от теплоносителя.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, мартенсит, ревертированный аустенит, термо-, баро-, магнетокалорический 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. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,

Ekaterinburg, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

²Ural Federal 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

For the first time the structural-phase changes in the stainless steel samples subjected to prolonged high-frequency (50 MHz) external hydrodynamic effects (EHDE) under high pressure (2–3 GPa) in the device of special design were comprehensively investigated. It was discovered that due to EHDE solid surface layer of steel of thickness up to 100 μ m has a martensitic structure formed by deformation-induced twinning α and ϵ phases. However, on the following intermediate layer located at a depth of 100–200 μ m, the traces of fragmentation and twinning substructure inside the austenite grains were found, indicating phase hardening of reverted austenite in the process of direct and reverse martensitic transformations γ – ϵ – α . Based on the analysis of the obtained and known data for the first time concluded that when the multi-cycle high-frequency external impact are the place of thermo-, baro-, elastoplastic mechanisms of the realization of these martensitic transformations, which have to be accompanied by thermo-, baro – and magnetocaloric effects of heat by direct martensitic transformation and, consequently, the heat absorption during reverse transformation. The presence of their asymmetry can result, for example, to stable heat generation (heat-generating) or, on the contrary, the absorption of heat from the coolant.

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

Бездиффузионные мартенситные превращения ответственны за высокие прочностные характеристики основных конструкционных материалов – легированных

сталей и сплавов железа [1–3]. В ряде случаев механоиндуцированное двойникование и мартенситное превращение могут обеспечить и аномально высокие пластические

свойства сталей вследствие так называемых ПНД и ПНП-эффектов (пластичности, наведенной механическим двойникованием или мартенситным превращением соответственно) [4–6]. Основной причиной высокой пластичности является локальное упрочнение стали мартенситными микрокристаллами или микродвойниками, образующимися в концентраторах пиковых напряжений. В таком случае пластическое течение продолжает развиваться в соседних микрообъемах (или зернах) аустенита стали, и это предотвращает как преждевременную локализацию пластической деформации, так и, соответственно, разрушение при механических испытаниях или эксплуатации изделий [4].

Мартенситные превращения, происходящие по деформационному механизму, имеют место не только в сталях, но и во многих цветных металлах, сплавах и интерметаллических соединениях. В последних они, как правило, отличаются высокообратимым термоупругим характером и связанными с ними эффектами памяти формы [6–8]. Используя целенаправленное многокомпонентное легирование, термические и термомеханические внешние воздействия, в принципе возможно управлять обратимостью мартенситных превращений [9, 10]. Так, можно переводить нетермоупругие мартенситные превращения в термоупругие или, напротив, термоупругие в нетермоупругие в одних и тех же материалах [4, 5].

В настоящей работе впервые были изучены образцы нержавеющей стали типа 12X18H10T в исходном закаленном состоянии (контрольные) и после длительной (до 1 года) обработки высокочастотным (с частотой 50 МГц) гидродинамическим внешним воздействием (ВГДВ) высокоскоростным потоком жидкости (воды) со скоростью (25–30) м/с, обеспечивающим его высокое давление (2–3) ГПа в специально сконструированном устройстве, в котором между конфузуром и диффузором установлены тонкие кольца из стали 12X18H10T, чередующиеся по диаметру. Изучение структуры и фазового состава выполняли методами сканирующей электронной микроскопии, магнитометрии и рентгенофазового анализа с использованием оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения поперечных сечений (cross-section) исследуемых стальных кольцевых образцов, контрольного (рис. 1, а) и после ВГДВ, но вблизи внешней выпу-

шкой поверхности кольца (рис. 1, б). Никаких особенностей контраста на изображениях, за исключением обычно наблюдаемых округлых включений карбонитридов титана и мелкозернистой структуры парамагнитного γ -аустенита, выявлено не было. Визуализируемые по контрасту зерна γ -аустенита имели размеры (20–30) мкм.

Исследование стальных образцов, подвергнутых ВГДВ, показало следующее. Было установлено, что если в глубине и вблизи внешней поверхности металла (ср. рис. 1, а, б) характер зеренной микроструктуры по сравнению с прототипом практически не изменился, то вблизи внутренней цилиндрической поверхности колец, на которую осуществлялось ВГДВ, в слое шириной до 200 мкм, его микроструктура заметно отличалась. Были обнаружены существенные изменения структурно-фазового состояния, сопровождаемые измельчением и фрагментацией элементов субмикроструктуры стали (рис. 2). На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, в приповерхностном слое толщиной до 100 мкм наблюдались области полосового контраста, типичного для тонкопластинчатого α -ОЦК и ϵ -ГПУ мартенсита, соответственно возникающих при деформации или охлаждения. В промежуточном слое на расстоянии (100–200) мкм от края кольца была видна фрагментированная субструктура, более характерная для фазо-наклепанного γ -аустенита. По данным элементного микроанализа в указанном приповерхностном слое химический состав не изменился. На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии при больших увеличениях, отчетливо идентифицируется тонкодвойникованная пакетно-игольчатая морфология мартенсита и аустенита соответственно (рис. 3, а, б).

Магнитные измерения выявили, что в приповерхностном слое с измененными после ВГДВ субструктурой и фазовым составом при комнатной температуре присутствовала ферромагнитная α -фаза. По оценке ее количества, определенного при измерениях, суммарному объему ферромагнитной фазы (0,3–0,5%) соответствовал сплошной слой толщиной до 100 мкм. Из результатов низкотемпературных магнитных измерений следует, что при охлаждении данной стали мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ начиналось лишь при температуре M_s , близкой минус 210 °С. Это согласуется с известными литературными данными [5]. При этом в интервале между комнатной температурой и M_s постепенно нарастало количество антиферромагнитной фазы ϵ -мартенсита, таким образом выявляя развитие $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ перехода при охлаждении.

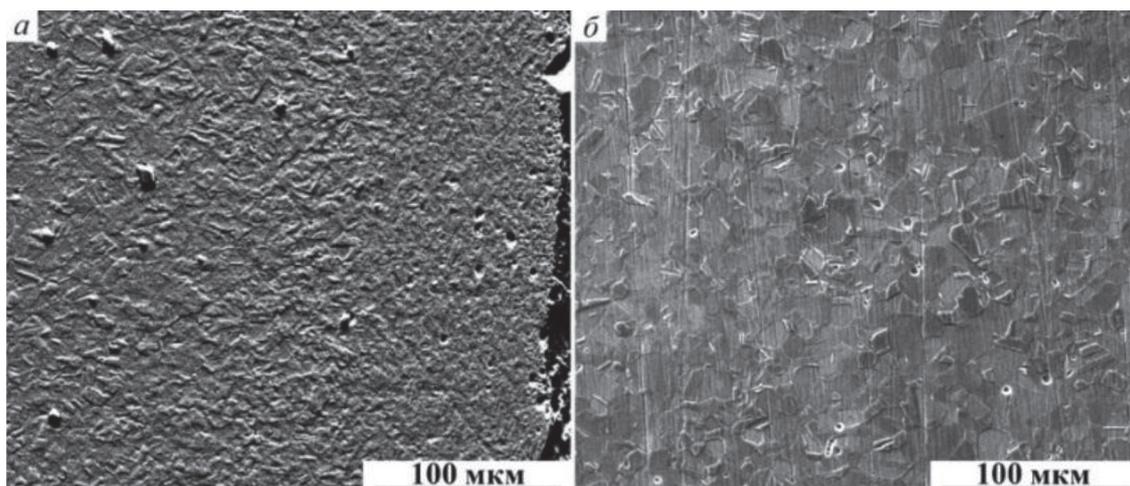


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия стали 12X18H10T, контрольного (а) и после обработки ВГДВ в течение года (б)

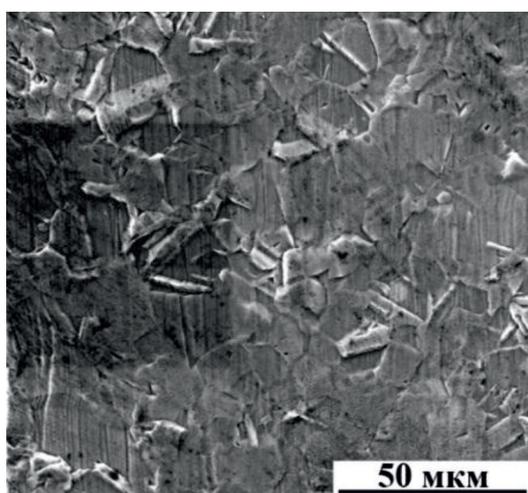


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия стали, подвергнутой ВГДВ, 1 год

Рентгенофазовый анализ при комнатной температуре также подтвердил наличие ОЦК-фазы в вогнутых приповерхностных слоях колец, в отличие от внешних выпуклых приповерхностных слоев колец и микроструктуры контрольных образцов в состоянии ГЦК-фазы – γ -аустенита.

О природе структурно-фазовых превращений в стали при ВГДВ. Комплексный анализ обнаруженных структурно-фазовых изменений в стали, подвергнутой ВГДВ, по сравнению с ее исходным состоянием позволяет заключить следующее. После ВГДВ в узком приповерхностном слое стали толщиной до 100 мкм наблюдались деформационно-индуцированные двойникованные кристаллы мартенситных фаз α и ϵ . Вместе с тем в следующем промежуточном слое на расстоянии

(100–200) мкм от края кольца были обнаружены также следы фрагментации и двойникованная субструктура внутри аустенитных зерен, указывающие в основном на деформационно-фазовый наклеп γ -аустенита [1, 4, 5]. Это доказывает, что в данных областях многократно происходило обратимое мартенситное превращение $\gamma \leftrightarrow \epsilon \leftrightarrow \alpha$.

Как известно, в метастабильных сталях и сплавах железа, включая нержавеющие стали типа 12X18H10T, происходят как при охлаждении, так и в процессе пластической деформации бездиффузионные мартенситные превращения по различным вариантам $\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow \epsilon$, $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ [3–5]. Уже отмечалось, что, если мартенситное превращение в сталях реализуется при деформации, это может приводить к ПНП и ПНД-эффектам. При этом имеют место как повышение плотности дислокаций и механических двойников, так и диспергизация мартенситных фаз [4]. Обычно устойчивость полученных микроструктуры и фазового состава сталей сохраняется в достаточно широком (до 500 °С) межкритическом температурном интервале (вплоть до температуры рекристаллизации аустенита) [1, 4, 5].

Напротив, в сплавах с термоупругим, бароупругим, механоупругим или магнитоупругим механизмами мартенситного превращения фазовый состав при циклическом изменении температуры, давления или величины магнитного поля, превышающих критические уровни, будет варьировать в сравнительно более узком межкритическом интервале (в 10 раз меньше), характеризуясь их высокой фазовой, ориентационно-текстурной и микроструктурно-морфологической обратимостью [6–8].

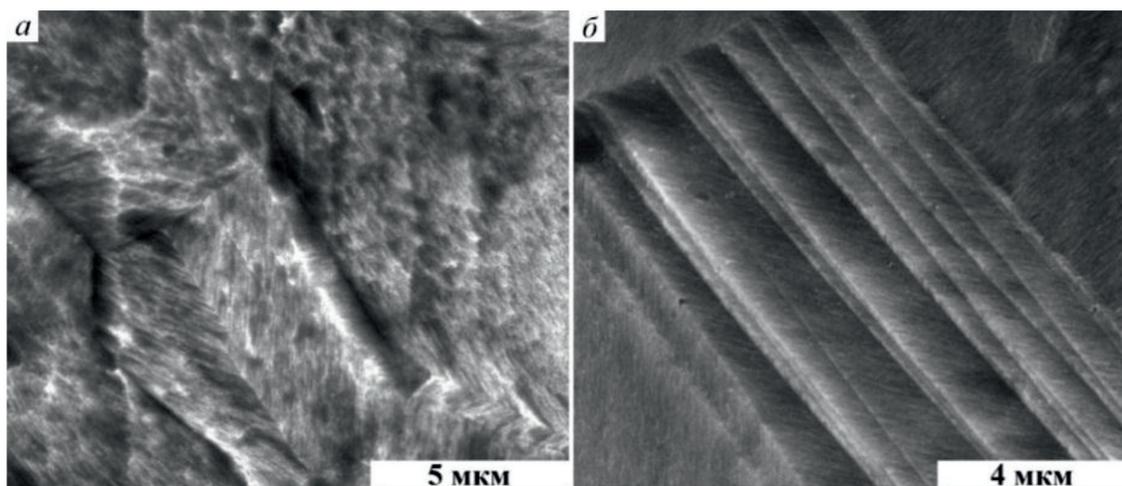


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия стали, подвергнутой ВГДВ в течение года

Теоретически подобные эффекты термо-, баро-, механо- и магнитоупругости возможны и при мартенситных превращениях в стали, и они экспериментально наблюдались для случаев как γ - α , так и γ - ϵ -превращения [4, 5]. В настоящей работе по данным проведенных исследований поведению нержавеющей стали в условиях достигаемых экстремальных внешних воздействий впервые обнаружено термо-, баро- и магнитоупругое мартенситное превращение. При ударном сжатии давление на фронте ударной волны быстро возрастает, а в следующей волне разрежения давление становится отрицательным, т.е. сжимающие напряжения переходят в растягивающие. В областях сжатия (то есть уменьшения объема) стимулируется зарождение и автокаталитический рост кристаллов пластин ϵ -фазы, а в областях растяжения (увеличения объема) – зарождение и рост α -фазы. Поскольку ВГДВ высокого давления происходит с высокой частотой и не одновременно в приповерхностном слое в различных участках внутренних поверхностей колец нержавеющей стали, указанные обратимые деформационно-индуцированные сдвиговые по атомному механизму мартенситные превращения будут многократно происходить циклически по схеме: $\gamma \leftrightarrow \epsilon$, $\gamma \leftrightarrow \alpha$, $\gamma \leftrightarrow \epsilon \leftrightarrow \alpha$, обеспечивая взаимную аккомодацию объемных эффектов превращений (отрицательных по величине при $\gamma \rightarrow \epsilon$ и положительных при $\gamma \rightarrow \alpha$) [4, 5]. После остановки ВГДВ тонкий наружный слой с мартенситной структурой, толщина которого по экспериментальным данным составляет до 100 мкм, вследствие приповерхностной релаксации сохранился и не

испытывал обратного мартенситного превращения. В более глубоких внутренних объемах, напротив, завершилось обратное мартенситное превращение с сохранением следов фазового наклепа. Следствием реализации термо-, баро-, магнитоупругих механизмов при указанных превращениях будут баро- и магнитокалорические эффекты [2, 3].

О возможности реализации макроскопического эффекта выделения тепла в среде потока жидкости (воды), индуцирующего ВГДВ высокого давления. Как известно, в однокомпонентных материалах при отсутствии диффузионного перераспределения мартенситное превращение рассматривается как полиморфное фазовое превращение I рода, а в мультикомпонентных системах – как квазиполлиморфное [1]. Как и любое полиморфное превращение, оно вызвано стремлением системы к снижению энергии Гиббса и может быть инициировано не только изменением внешних термодинамических условий (температуры, давления, магнитного поля), но и приложением напряжений и деформации. Если при изменении внешних условий энергия Гиббса мартенситной фазы α (как одной из некоего множества виртуальных фаз) окажется ниже энергии Гиббса исходной высокотемпературной фазы, то в термодинамическом смысле станет возможным обратимое $\gamma \leftrightarrow \alpha$ мартенситное превращение.

Одной из главных особенностей мартенситного превращения является его развитие при сравнительно низких температурах и низкой тепловой подвижности атомов [3]. При этом реализуются механизмы превращения, при которых происхо-

дит кооперативная сдвиговая перестройка атомно-кристаллической решетки в условиях сохранения атомами своих соседей при их некотором смещении на расстояния меньше межатомных [1]. Образование кристаллов мартенсита внутри исходной фазы сопровождается возникновением значительной упругой энергии, компенсируемой разностью энергий Гиббса γ и α фаз [1–3]. Наконец, важно, что мартенситные превращения сопровождаются значительными экзотермическим (при прямом) и эндотермическим (при обратном) тепловыми эффектами [2, 3].

Оказалось, что по данным дифференциальной сканирующей калориметрии в случае мартенситного превращения величина теплового эффекта имеет различные значения. Так, в сплаве Fe-25%Ni тепловой эффект выделения тепла при прямом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении больше, чем поглощение тепла при обратном $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении: $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha} = -2460$ Дж/моль, $M_s = 375$ К, $\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 1520$ Дж/моль, $A_s = 765$ К, $\Delta T = A_s - M_s = 390$ К [2, 3].

Как известно, установленные закономерности тепловых эффектов в сталях при мартенситном превращении, индуцируемом охлаждением и нагревом, будут качественно сохраняться и при изменении других внешних термодинамических или кинетических условий (приложенных давлений, напряжений, деформаций, магнитного поля), в том числе при их циклическом изменении [3]. Так, при индуцировании давлением мартенситного превращения в RbCl был обнаружен экспериментальный факт асимметрии теплового эффекта, когда было реализовано превращение в фазу высокого давления (при 1 ГПа), а потом при снятии давления (до 0,36 ГПа) в фазу низкого давления. При этом было выделено тепло 1990 ± 76 Дж/моль при прямом переходе и также выделено 1180 ± 104 Дж/моль при обратном переходе [3]. Обращает на себя внимание еще и то обстоятельство, что в данном случае как при прямом, так и при обратном превращении под давлением скрытая теплота превращения выделялась, хотя и вдвое меньше при обратном переходе, а не поглощалась, как в сталях.

В наших экспериментах в процессе длительного высокочастотного гидродинамического нагружения стали 12X18H10T многократно происходили прямой и обратный фазовые мартенситные переходы. Количество теплоты, выделяемой при прямом фазовом переходе в стали, на 60% превышает количество теплоты, поглощаемой при обратном фазовом переходе [2, 3]. Вы-

деленная скрытая теплота, равная их разности, поглощается высокоскоростным потоком воды, движущимся через отверстия колец из стали 12X18H10T, размещенных в устройстве, между конфузуром и диффузором. Очевидно, что в тепловых энергетических установках, работающих на данном принципе «теплового насоса», для повышения их эффективности возможно не только усовершенствование конструкций их устройства, но и использование различных конструкционных материалов. Поэтому, в дальнейшем целесообразно провести комплекс материаловедческих исследований по созданию и разработке конструкционных материалов с наиболее ярко выраженными термо-, баро- и магнитокалорическими эффектами, с одной стороны, и их высокими эксплуатационными характеристиками, с другой.

Заключение

Комплексный анализ обнаруженных структурно-фазовых изменений в нержавеющей стали после ВГДВ по сравнению с ее исходным состоянием позволяет заключить следующее. После ВГДВ в узком приповерхностном слое стали толщиной до 100 мкм наблюдались деформационно-индуцированные двойникованные кристаллы мартенситных ферромагнитной α и антиферромагнитной ϵ фаз. Вместе с тем в следующем более глубоком промежуточном слое (шириной до 100 мкм) были обнаружены следы фрагментации и двойникованной субструктуры внутри зерен, указывающие на деформационно-фазовый наклеп γ -аустенита. Это качественно свидетельствует, что в данных областях многократно происходило обратимое мартенситное превращение. В работе сделан также вывод, что в стали обнаружено термо-, баро-, магнитоупругое мартенситное превращение. При этом в областях сжатия стимулируется зарождение и квазиупругий рост пластин ϵ -фазы, а в областях растяжения – кристаллов α -фазы. Поскольку ВГДВ под высоким давлением происходило с большой частотой, указанные деформационно-индуцированные сдвиговые по механизму мартенситные превращения реализовывались циклически по схемам: $\gamma \leftrightarrow \epsilon$, $\gamma \leftrightarrow \alpha$, $\gamma \leftrightarrow \epsilon \leftrightarrow \alpha$. Именно таким способом обеспечивалась взаимная аккомодация объемных эффектов превращений. После прекращении ВГДВ тонкий наружный слой с мартенситной структурой, толщина которого по экспериментальным данным составляла до 100 мкм, сохранялся вследствие приповерхностной релаксации и не испытывал, в отличие от более глубоких внутренних объемов, обратного мартенситно-

го превращения. Очевидно, что вследствие реализации термо-, баро-, магнитоупругих механизмов указанных превращений будут иметь место баро- и магнитокалорические эффекты. Их заметная асимметрия может привести, например, к значительно устойчивому тепловыделению при прямом преобразовании механической энергии в тепловую в устройствах, индуцирующих данные превращения.

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

Список литературы

1. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Э.И. Этин. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
2. 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.
3. Лободюк В.А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
4. Пушин В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
5. Сагарадзе В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. – Екатеринбург, РИО УрО РАН. 2013. – 720 с.
6. Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities / Ed. By N. Resnina and V. Rubanik. Trans Tech Publications. – 2015. – 640 p.
7. Resnina N. Martensitic transformation in amorphous-crystalline Ti-Ni-Cu and Ti-Hf-Ni-Cu thin ribbons / N. Resnina, S. Belyaev, A. Shelyakov // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2008. – V. 158. – P. 21–26.
8. 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.
9. Панченко Е.Ю. Сверхэластичность в высокопрочных гетерофазных монокристаллах сплава Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5} / Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков, Н.Ю. Суриков, Н.И. Маер, G. Gerstein, H. Cehetoglu // ПЖТФ. – 2015. – Т. 41. – Вып. 16. – С. 68–76.
10. Пушин В.Г. Термоупругие мартенситные превращения, механические свойства и эффекты памяти формы быстрозакаленного сплава Ni₄₅Ti₃₂Hf₁₈Cu₅ в ультрамелкозернистом состоянии / В.Г. Пушин, А.В. Пушин, Н.Н. Куранова, Т.Э. Кунцевич, А.Н. Уксусников, В.П. Дякина, Н.И. Коуров // ФММ. – 2016. – Т. 117, № 12. – С. 1312–1320.