

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет ‘МИСиС’»

Сунь Лиин

Закономерности структурообразования и особенности мартенситного превращения в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn

Специальность 05.16.01
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель профессор, д.ф.-м.н.
Головин Игорь Станиславович

Москва – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Сдвиговое бездиффузионное мартенситное превращение (МП) лежит в основе огромного количества функциональных сплавов различного назначения. В данной работе рассматриваются две группы сплавов на основе систем Mn-Cu и Fe-Mn, отличающиеся степенью обратимости МП. Сплавы системы Mn-Cu с термоупругим МП обладают целым комплексом уникальных функциональных свойств, такими как эффект памяти формы, высокая демпфирующая способность, элинварность немагнитной природы, хорошими конструкционными и технологическими свойствами [1, 2]. Комплекс свойств в сплавах этой системы тесно связан со спинодальным распадом аустенита при старении и последующим сдвиговым термоупругим МП из ГЦК-аустенита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с неоднородной структурой в ГЦТ-мартенсит (пр. гр. $P4/mmm$) при охлаждении. Спинодальный распад имеет колоссальное влияние на параметры МП в этой системе. В результате восходящей диффузии в процессе старения при определенных температурно-временных условиях образуются обогащённая Mn матрица и обогащённые Cu кластеры. Гистерезис фазового превращения в сплавах на основе Mn-Cu маленький, как правило, не более 15°C, а температуры прямого и обратного МП сильно зависят от содержания Mn и термической обработки образцов.

С точки зрения практического применения перспективными являются сплавы памяти формы с высоким содержанием марганца, дополнительно легированные Al, Ni и Cr и обладающие улучшенным комплексом функциональных свойств. Добавка алюминия улучшает коррозионную стойкость сплавов Mn-Cu; легирование никелем уменьшает температуру МП и улучшает технологичность. Добавка хрома улучшает технологические свойства сплавов и влияет на кинетику расслоения ГЦК-аустенита.

В отличие от сплавов системы Mn-Cu с термоупругим мартенситным превращением (ТУМП), мартенситное превращение в сплавах системы Fe-Mn является обратимым, но не термоупругим. В сплавах системы Fe-Mn возможно достижение хорошего сочетания высокой прочности, пластичности, относительно низкого удельного веса, демпфирующей способности при высоких напряжениях, эффекта памяти формы и низкой себестоимости производства [3, 4]. Требования по ограничению нежелательных вибраций и шумов являются необходимыми условиями для эффективной работы многих деталей специальных устройств и инженерных систем в целом. Сплавы системы Fe-Mn получили широкое распространение в области транспорта, медицины и проч. Для улучшения механических и функциональных свойств сплавов системы Fe-Mn используют их легирование Al, Co, Si и др. Легирование кобальтом и кремнем приводит к уменьшению

энергии дефекта упаковки и образованию ϵ -мартенсита, а добавка алюминия эффективно подавляет пластическую нестабильность при растяжении.

Большинство структурных исследований Mn-Cu и Fe-Mn систем проводилось с помощью рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Глубина проникновения в образец этих лучей составляет не более нескольких сотен микрон, в то время как структура и свойства поверхности могут значительно отличаться от структуры и свойств в объеме материала. Требуемое значительное время экспозиции при рентгеноструктурном анализе затрудняет исследование фазовых превращений в *in situ* режиме, что не позволяет получить исчерпывающую информацию и оставляет ряд важных вопросов открытым. В их числе 1) структурные характеристики при спинодальном распаде аустенита, размер образующихся кластеров, их объемная доля и содержание Mn в матрице и кластерах в сплавах системы Mn-Cu; 2) микродеформация и эволюция дефектов кристаллической решетки в мартенситной и аустенитной фазах при термическом циклировании в сплавах Fe-Mn; 3) особенности и последовательность МП в сплавах Fe-Mn с ОЦК и ГПУ мартенситом и другие.

Для решения обозначенных проблем дифракция нейтронов и малоугловое рассеяние нейтронов с большой проникающей способностью (2-3 см для стали) являются уникальными инструментами, которые позволяют получать объемные структурные характеристики, не искаженные поверхностными эффектами и локальными флуктуациями состава [5, 6]. Сочетание традиционных методов исследования, таких как СЭМ-EBSD, ПЭМ, вибромагнитная магнитометрия, механическая спектроскопия и калориметрия с нейтронными исследованиями этих систем явилась основой настоящей работы.

Цель работы

Целью работы является установление закономерностей структурообразования в сплавах на основе Mn-Cu с термоупругим мартенситным превращением в условиях распада пересыщенного твердого раствора и в сплавах на основе Fe-Mn с обратимым мартенситным превращением после различных термических воздействий.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проанализировать эволюцию структуры аустенита в сплавах системы Mn-Cu с высоким содержанием Mn после разных режимов старения, наследуемую при мартенситном превращении; установить и объяснить влияние дополнительного легирования хромом на спинодальный распад аустенита.

2. Выявить особенности мартенситного превращения в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn в *in situ* режиме и проанализировать взаимосвязь между параметрами мартенситного превращения и структурой.

3. Проанализировать микродеформацию и эволюцию дефектов кристаллической решетки в мартенситной и аустенитной фазах и их объемную долю в сплавах системы Fe-Mn с содержанием марганца от 15 до 26 мас.%, в том числе легированных кремнием (~3 мас.% Si), при термоциклировании через интервал мартенситного превращения и в сплавах системы Mn-Cu при термоупругом мартенситном превращении и дополнительном легировании хромом.

Научная новизна

1. Установлены закономерности распада пересыщенного твердого раствора в сплавах на основе системы Mn-Cu и их влияние на протекание термоупругого мартенситного превращения в состаренных сплавах, а также особенности обратимого мартенситного превращения в сплавах на основе системы Fe-Mn при их термоциклировании через интервал мартенситного превращения. При анализе фазовых превращений в этих системах впервые систематически использовалось сочетание методов *in situ* дифракции нейтронов, малоуглового рассеяния нейтронов и внутреннего трения.

2. Старение закаленных Mn-Cu сплавов с ~87 ат.% Mn при 400 - 520°C в течение 1 - 120 ч. приводит к спинодальному расслоению однородного твердого раствора с ГЦК решеткой и образованию обогащенной марганцем матрицы и обогащенных медью кластеров. Определены зависимости среднего объема кластеров в сплавах Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr от температуры и времени старения (до 8 ч. при 480 и 520°C и до 120 ч. при 440°C), при этом не происходит увеличение их объемной доли из-за уменьшения количества кластеров, которое обусловлено слиянием более мелких кластеров. Установлено линейное соотношение между температурами МП и содержанием Mn в матрице при спинодальном распаде аустенитной фазы.

3. Частичное замещение атомов Cu на атомы Cr в составе Mn-13Cu замедляет спинодальный распад ГЦК-аустенита при старении за счет уменьшения содержания меди, приводит к увеличению степени тетрагональности ГЦТ-мартенсита и обуславливает рост ширины и площади пиков неупругого рассеяния энергии при сдвиговом превращении на кривых температурной зависимости внутреннего трения сплава Mn-10Cu-4Cr, а также способствует образованию α -Mn фазы, обогащенной атомами Cr.

4. В *in situ* режиме измерений дифракционных профилей рассеяния нейтронов установлено, что искажения решетки в сплавах Mn-Cu при прямом и обратном сдвиговом фазовом превращении имеют незначительные величины, что обуславливает хорошую когерентность решеток между ГЦК-аустенитом и ГЦТ-мартенситом и незначительный объемный эффект (~0,1%) при сдвиговом превращении. В отличие от сплавов Mn-Cu, большое значение объемного эффекта переходов в сплавах Fe-Mn (1,6% ГПУ → ГЦК; 1,8% ОЦК → ГЦК; 4,2% ГПУ → ОЦК) приводит к быстрому увеличению температурного

гистерезиса между прямым и обратным МП при термоциклировании, что обусловлено фазовым наклепом в результате образования новых дислокаций в аустенитной и мартенситной фазах.

5. Определена последовательность фазовых превращений в сплаве Fe-15Mn с α' (пр. гр. $Im\bar{3}m$) и ε мартенситом (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) в режиме реального времени методами дифракции нейтронов и вибрационной магнитометрии. При нагреве наблюдается двухступенчатое обратное МП по схеме $\varepsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$. Обнаружено превращение $\varepsilon \rightarrow \alpha'$, которое не отмечалось ранее в литературе. При охлаждении прямые МП $\gamma \rightarrow \varepsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ начинаются практически одновременно. В начале прямого МП, то есть при более высокой температуре (от 145 до 110°C), скорость образования ε -мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) выше (в 3 раза выше при 130°C), чем скорость образования α' -мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \alpha'$). При охлаждении фазовое превращение из ε -фазы в α' -фазу не обнаружено.

Практическая значимость

1. Установлены закономерности протекания спинодального распада аустенита в сплавах на основе системы Mn-Cu, описана формирующаяся кластерная структура и механизм влияния легирования хромом, что позволяет прогнозировать влияние старения на получаемые структуры и критические температуры фазовых превращений.

2. Выявлена структура в сплавах системы Fe-Mn с содержанием Mn от 15 до 26 мас.%, в том числе дополнительно легированных кремнием (содержанием Si около 3 мас.%), подвергнутых многократному термоциклированию через температуру мартенситного превращения. Показано, что термоциклирование приводит к быстрому увеличению плотности дислокаций и микродеформации из-за значительного объемного эффекта бездиффузионных переходов в сплавах на основе системы Fe-Mn.

3. Детальное исследование особенностей мартенситного превращения в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn является базой для получения новых сплавов с требуемым сочетанием функциональных и механических свойств.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности распада пересыщенного ГЦК твердого раствора в высокомарганцевых сплавах системы Mn-Cu при старении в интервале температур 400-520°C и выдержек до 120 ч.

2. Влияние легирования хромом двойного сплава Mn-Cu на кинетику спинодального распада после разных режимов старения и параметры мартенситного превращения в состаренных сплавах.

3. Особенности термоупругого и атермического мартенситных превращений в сплавах на основе систем Mn-Cu и Fe-Mn. Последовательность фазовых превращений в сплаве Fe-15Mn, содержащем α' и ϵ мартенсит.

4. Закономерности накопления дефектов кристаллической решетки и микродеформации в мартенситной и аустенитной фазах, а также их объемной доли в сплавах системы Fe-Mn с содержанием Mn от 15 до 26 мас.% при их термоциклировании через интервал мартенситного превращения.

Личный вклад автора состоит в непосредственном и активном участии в разработке плана работы, проведении экспериментов, обработке, интерпретации и оформлении результатов в виде научных статей, тезисов докладов и презентаций, подготовке диссертационной работы.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. **Living Sun**, W.C. Cheng, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, J. Cifre, I.B. Chudakov, S.U. Jen, V.V. Cheverikin, M.Y. Zadorozhnyy, I.S. Golovin. Effect of thermal cycling on Fe-(22-26)Mn-(3-4)Si alloys over reversible martensitic transition, 10th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research (ARM-2019), April 25-26, 2019, Moscow, Russia.

2. **Living Sun**, A.Kh. Islamov, Weimin Guo, J. Cifre, M.Y. Zadorozhnyy, I.S. Golovin. Effect of spinodal decomposition on reversible martensitic transformation in Mn-15Cu and Mn-12Cu-3Cr alloys, XXIV Международная научная конференция «Релаксационные явления в твердых телах». г. Воронеж 24-27 сентября 2019 г.

3. **Living Sun**, V.V. Cheverikin, M.Y. Zadorozhnyy, W.C. Cheng, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, I.S. Golovin. Effect of cold rolling and thermal cycling on martensitic transition in Fe-Mn-Si alloys. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. г. Москва 22-25 октября 2019 г.

4. **Living Sun**, I.S. Golovin, A.Kh. Islamov, R.N. Vasin, I.A. Bobrikov, V. Sumnikov, A.M. Balagurov, W.C. Cheng, A.V. Shuitcev. Influence of chemical composition on spinodal decomposition of austenite and thermo-elastic martensitic transition in low-Cu Mn-Cu alloys. International Conference on Condensed Matter Research at IBR-2, October 12-16, 2020, Dubna, Russia.

Публикации

Результаты изучения изложены в 6 рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, 8 выводов, библиографического списка из 119 наименований. Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, содержит 63 иллюстрации и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждена актуальность исследуемой проблемы, представлены цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор литературы и критический анализ опубликованных данных, посвященных структуре и характеристике МП сплавов систем Mn-Cu и Fe-Mn. Проведен сравнительный анализ характеристики МП в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn. Проанализировано влияние легирования (Cr и Ni) на спинодальный распад γ -аустенита и параметры МП в сплавах Mn-Cu, а также легирования (Si, Co, Cr и Al) сплавов Fe-Mn на обратимость МП. На основе анализа литературы были сделаны следующие выводы:

1. Отсутствуют систематические сведения об эволюции структуры аустенита в сплавах системы Mn-Cu с высоким содержанием Mn после разных режимов старения, наследуемой при МП, отсутствует информация о влиянии дополнительного легирования хромом на спинодальный распад Mn-Cu аустенита при старении.

2. Основные экспериментальные данные о МП в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn получены с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и внутреннего трения, которые не дают информации ни о кинетике фазового перехода, ни о структуре образцов при повышенных температурах. Особенности и последовательность МП в сплавах Fe-Mn с ОЦК, ГПУ и ГЦК фазами до сих пор остаются дискуссионными. Отмеченные проблемы возможно решить с помощью дифракционных методов в *in situ* режиме.

3. В литературе практически отсутствует информация об эволюции дефектов кристаллической решетки и микродеформации в мартенситной и аустенитной фазах и их объемной доли в сплавах системы Fe-Mn при термоциклировании через интервал МП.

4. Термоциклирование в сплавах систем Fe-Mn приводит к разной степени фазового наклепа, накоплению дислокаций и увеличению гистерезиса. Однако имеющаяся в литературе информация недостаточна для количественного объяснения данного эффекта.

Во второй главе описаны составы выбранных сплавов (таблица 1 и 2) ⁽¹⁾ в соответствии с поставленными целями и задачами работы, методы их получения,

¹ Здесь и далее в работе используются атомные % для сплавов системы Mn-Cu и массовые % для сплавов системы Fe-Mn.

исследования структуры и особенностей МП. Для получения метастабильного Mn-Cu твердого раствора образцы Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr подвергались закалке от 850°C в течение 40 мин с последующим охлаждением в 10%-ом водном растворе NaCl. Для изучения влияний температуры и времени старения на расслоение высокотемпературного аустенита в сплавах, согласно диаграмме системы Mn-Cu, температура старения выбрана внутри области несмешиваемости - 400, 440, 480, 520 и 560°C в течение 8 ч., время же выдержки при 440°C варьировалось от 1 до 120 ч., охлаждение проводилось на воздухе. Сплавы Fe-15Mn и Fe-22Mn-3Si изготовлены методом выплавки в вакуумной индукционной печи фирмы «Бальцерс» в атмосфере аргона. Сплав Fe-15Mn отжигался при 1200°C в течение 2 ч., а затем подвергался термоциклированию по режиму: нагрев от комнатной температуры до 660°C, выдержка 10 мин, охлаждение в ледяной воде, который повторялся заданное число раз. Сплавы Fe-22Mn-3Si (после отжига при 1000°C в течение 1 ч.) и Fe-26Mn-4Si (после холодной прокатки со степенью деформации в 10%) подвергали термоциклированию по режиму: нагрев от комнатной температуры до 350°C, выдержка 10 мин, охлаждение до комнатной температуры на воздухе. В данной работе образцы системы Fe-Mn в начальном состоянии называются образцами с нулевым циклом.

Термообработка проводилась в печи электросопротивления марки Nabertherm N30/65A. Сплавов систем Mn-Cu и Fe-Mn помещали в нагретую печь до необходимой температуры (от 350 до 560°C), и после нагрева выдерживали заданное время (от 10 мин до 120 ч.). При температуре термической обработки выше 600°C использовалась муфельная электрическая печь сопротивления с поддержанием температуры с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов Mn-Cu (ат.%).

№	Сплав	Al	Ni	Cr	Cu	Mn
1	Mn-13Cu	-	-	-	13,0	ост.
2	Mn-10Cu-4Cr	-	-	3,6	10,4	ост.
3	Mn-17Cu-5Al-3Ni	4,8	3,4	-	16,5	ост.

Таблица 2. Химический состав исследованных сплавов Fe-Mn (вес.%).

№	Сплав	Si	Mn	Fe
1	Fe-15Mn	-	15,0	ост.
2	Fe-22Mn-3Si	2,7	22,4	ост.
3	Fe-26Mn-4Si	3,5	25,8	ост.

Для изучения микроструктуры использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan-Vega3 LMN, оборудованный энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (X-MAX80, Oxford Instruments) и EBSD-HKL детектором

(NordlysMaxEBSD, Oxford Instruments), а также просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) FEI Tecnai G2 F-20 TEM с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для анализа фазового состава и параметров решетки проводился рентгеноструктурный анализ на рентгеновском дифрактометре марки PANalytical Empyrean с Cu-K α с излучением и длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ в диапазоне углов от 20 до 110° при комнатной температуре. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) применяли для получения информации об изменениях ряда параметров структуры сплавов в процессе расслоения аустенита при термическом воздействии. Исследования с использованием МУРН проводились на импульсном реакторе ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Для набора данных по малоугловому рассеянию нейтронов использован спектрометр ЮМО. Диапазон переданных импульсов на нем составляет $(8 \times 10^{-3} - 0,5) \text{ \AA}^{-1}$, что позволяет определять наличие неоднородностей среды в диапазоне размеров от 1 до 200 нм.

Для исследования структуры и особенностей мартенситного превращения в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn использовался Фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР). На ФДВР возможна регистрация дифракционных спектров с высоким разрешением ($\Delta d/d \approx 0,0015$) в диапазоне (0,6 - 4) \AA или с высокой светосилой и со средним ($\Delta d/d \approx 0,015$) разрешением в диапазоне (1 - 15) \AA . Высокое разрешение использовалось для анализа ширины дифракционных пиков и микроструктуры образцов в выбранных состояниях. Переключение на моду высокой светосилы позволит проводить эксперименты в реальном времени при сканировании по температуре с временем регистрации полного дифракционного спектра за 1 минуту.

Кроме того, в работе для исследования параметров МП использовался комплекс таких методов как: Labsys DTA/DSC компании Setaram, Perkin Elmer DSC7, DMA Q800 TA Instruments, вибрационный магнетометр VSM-130.

В третьей главе приведены результаты исследований эволюции структуры закаленных сплавов на основе системы Mn-Cu: Mn-13Cu, Mn-10Cu-4Cr и Mn-17Cu-5Al-3Ni (ат. %) при старении. Исследованы влияния температуры (в интервале от 400 до 520°C) и времени (до 120 ч.) старения, которые оказывают влияние на строение аустенита, характеристики мартенситного превращения и структуру сплавов при комнатной температуре после сдвигового фазового превращения. Важной особенностью данного исследования явилось изучение ГЦК \leftrightarrow ГЦТ превращения в режиме реального времени (*in situ*) как при нагреве, так и при охлаждении.

В качестве исходного состояния для образцов была выбрана закалка в воду после отжига Mn-13Cu образцов при 850°C в течение 40 мин. Согласно диаграмме состояния, при этой температуре наблюдается однородный ГЦК твердый раствор (пр. гр. *Fm3m*). После закалки по данным рентгеновской и нейтронной дифракций в структуре образца

Mn-13Cu при КТ содержится 100% ГЦТ-мартенсита (пр. гр. $P4/mmm$). Структура тетрагонального мартенсита характеризуется параметрами решетки $a_T = 3,767 \text{ \AA}$ и $c_T = 3,664 \text{ \AA}$, и степенью тетрагональности $1 - c_T/a_T = 0,027$, которые были определены по данным рентгеновской дифракции (рис. 1).

Старение образцов проводили с целью изучения эволюции их структуры в интервале температур 400-520°C, при которых возможен распад однородного ГЦК твердого раствора меди в марганце как выделением новых фаз, так и образованием метастабильных неоднородностей в пределах ГЦК фазы. По результатам рентгеновской дифракции после 8 ч. старения при 400-480°C фазовый состав закаленных образцов не изменился при КТ. При повышении температуры старения до 520°C появляются дополнительные дифракционные пики после 8 ч. старения. Их появление обусловлено образованием кристаллов α -Mn ОЦК-фазы (пр. гр. $I-43m$) с параметром решетки $a \approx 8,910 \text{ \AA}$.

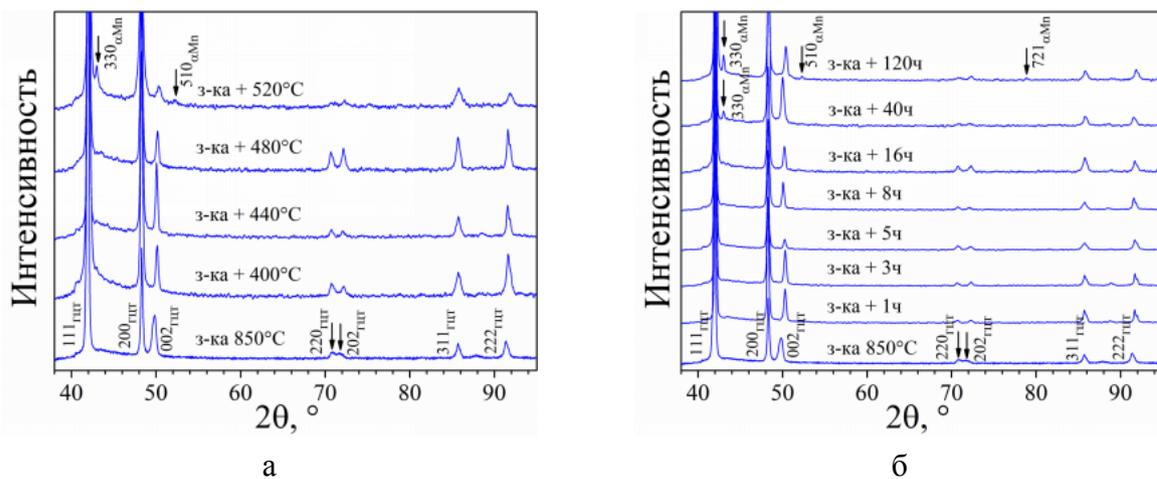


Рис. 1. Рентгеновская дифракция для закаленных Mn-13Cu образцов при старении при разной температуре в течение 8 ч. (а) и при 440°C в течение различного времени (б).

Зависимости параметров решетки и фазового состава сплава при КТ от времени старения при 440°C также свидетельствуют о появлении α -Mn фазы после старения при 440°C в течение 40 ч. При увеличении времени старения до 120 ч. интенсивность пиков от кристаллов α -Mn растет, свидетельствуя об увеличении их объемной доли в образце.

Для исследования концентрационных неоднородностей закаленных образцов Mn-13Cu в зависимости от температуры и времени старения был использован метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Интенсивность рассеяния ($I(q)$) от образцов описывается степенной функцией от вектора рассеяния ($q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$). Хорошо видно, что с увеличением температуры и времени старения интенсивность корреляционных пиков возрастает при больших значениях вектора рассеяния, а их положение смещается в сторону меньших значений вектора рассеяния (Рис. 2). Это означает, что при старении образуется обогащенная Mn матрица и обогащенные Cu кластеры в результате спинодального распада ГЦК-аустенита по указанным на рисунке режимам.

После 8 ч. старения при 400°C наблюдается образование многочисленных кластеров, обогащенных Cu, с небольшим средним объемом порядка $4,3 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ (Табл. 3). С повышением температуры старения до 440°C объемная доля, средний объем кластеров и содержание Mn в матрице увеличиваются. При старении при 480 - 520°C, содержание Mn в матрице и объемная доля кластеров почти не изменяются, но средний объем кластеров значительно возрастает. Соответственно, снижается их количество.

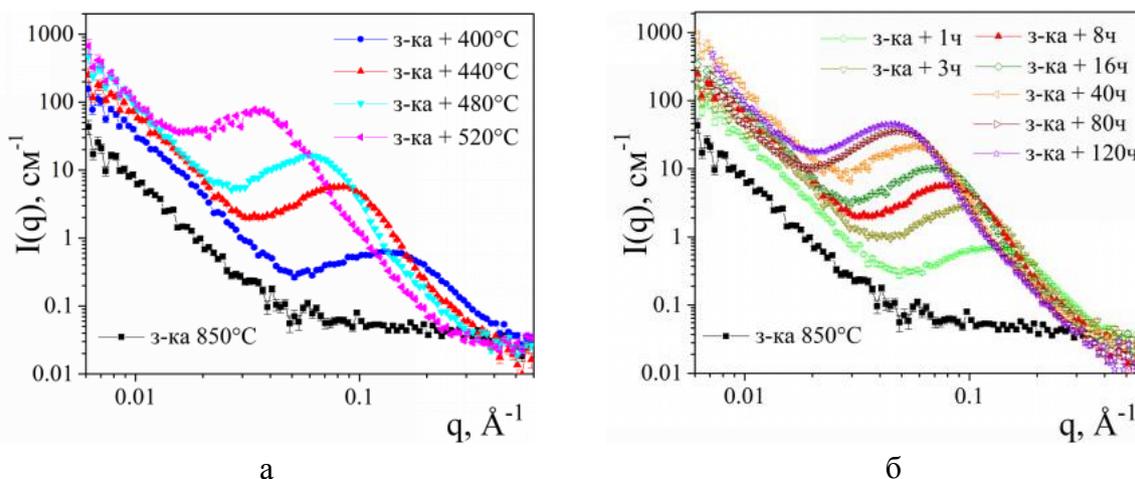


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов закаленного сплава Mn-13Cu после старения при различной температуре в течение 8 ч. (а) и при 440°C при увеличении времени старения от 1 до 120 ч. (б).

Таблица 3. Состав, объемная доля и средний объем матрицы и кластеров в сплаве Mn-13Cu после разных режимов старения, определенные с помощью МУРН.

Температура / время	Матрица		Кластеры		
	Состав, ат. %	Объемная доля, %	Состав, ат. %	Объемная доля, %	Средний объем кластеров, $\times 10^3 \text{ \AA}^3$
Влияние температуры (время старения 8 ч.)					
400 °C	Mn-6,5Cu	81,2	Mn-44,4Cu	18,8	4,3
440 °C	Mn-4,8Cu	74,0	Mn-41,5Cu	26,0	29,2
480 °C	Mn-4,0Cu	74,3	Mn-40,5Cu	25,7	81,3
520 °C	Mn-4,4Cu	74,7	Mn-40,4Cu	25,3	432,0
Влияние времени (температура старения 440°C)					
1 ч.	Mn-7,0Cu	81,0	Mn-43,4Cu	19,0	5,7
3 ч.	Mn-4,8Cu	76,3	Mn-41,5Cu	23,7	13,8
8 ч.	Mn-4,8Cu	74,0	Mn-41,5Cu	26,0	29,2
16 ч.	Mn-3,5Cu	73,4	Mn-41,5Cu	26,6	44,1
40 ч.	Mn-3,5Cu	74,0	Mn-42,4Cu	26,0	97,5
80 ч.	Mn-3,5Cu	75,0	Mn-46,4Cu	25,0	141,0
120 ч.	Mn-3,5Cu	75,0	Mn-46,4Cu	25,0	195,0

Эволюция кластерной структуры в зависимости от времени старения при 440°C, то есть изменение среднего объема кластеров и содержания в них элементов, аналогична их развитию кластеров в зависимости от температуры старения при постоянном времени старения (8 ч.). Образование и рост кластеров происходит одновременно при выдержке до 8 ч., их общий объем достигает до 26%. Более длительное старение приводит к росту кластеров без увеличения их объемной доли, что обусловлено слиянием более мелких кластеров. После старения в течение 16 ч., достигается максимальная концентрация Mn в матрице ~96,5 ат.%. Таким образом, комбинация методов рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов показывает, что на ранней стадии старения (в течение 8 ч. при 400 и 480°C или в течение 16 ч. при 440°C) происходит расслоение ГЦК-твердого раствора на обогащенную Mn матрицу и обогащенные Cu кластеры. Более высокая температура старения или более длительное время старения (вторая стадия) приводят к образованию α -Mn фазы с ОЦК-решеткой и увеличению среднего объема кластеров.

Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. показали, что ГЦТ-мартенсит является единственной фазой при КТ (рис. 3). Структура характеризуется параметром решетки $a_T = 3,770 \text{ \AA}$, $c_T = 3,609 \text{ \AA}$ и тетрагональностью $(1 - c_T/a_T) = 0,043$. Кроме того, в спектрах дифракции нейтронов высокого разрешения наблюдаются антиферромагнитные пики, которые отсутствуют на рентгеновских спектрах (рис. 1).

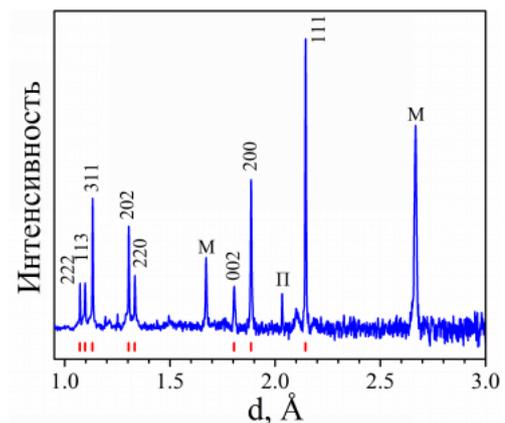


Рис. 3. Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения сплава Mn-13Cu при КТ, состаренного при 440°C в течение 8 ч. Буквой М отмечены антиферромагнитные пики, П - пик от экрана печи.

Температурная зависимость интегральной интенсивности для антиферромагнитного пика 110 и для тетрагональности $(1 - c/a)$ аппроксимировались согласно эмпирической функции $f(T) \sim (1 - (T/T_C)^q)^\beta$ во всей температурной шкале, а параметры q , β и T_C уточнялись на основе экспериментальных результатов (рис. 4). Полученные T_C значения, то есть температуры структурного (T_C) и магнитного перехода (T_N) при нагреве и охлаждении, приведены в таблице 4. Эти значения сопоставимы с ранее опубликованными температурами превращений в состаренных сплавах Mn-Cu с близким содержанием Mn [7].

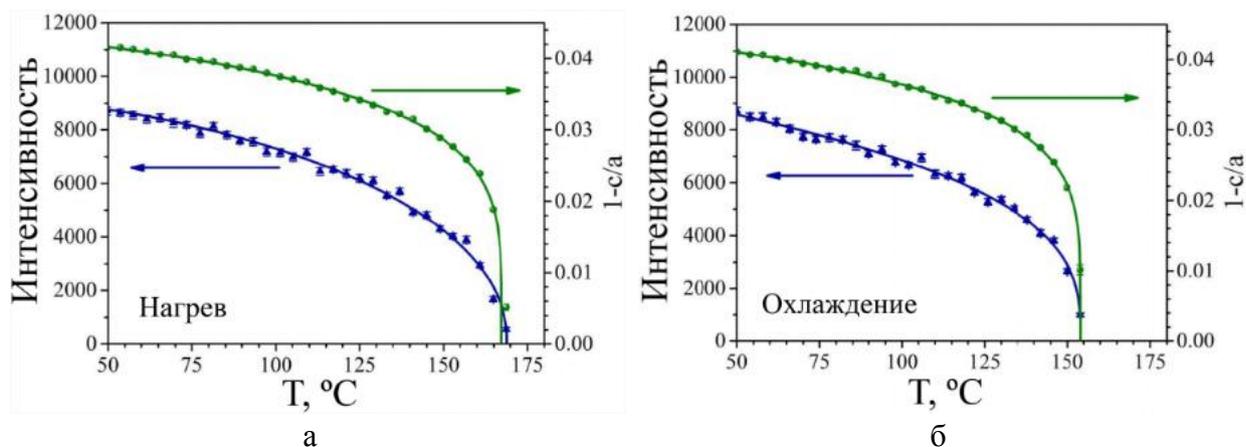


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности магнитного пика 110 (левая шкала) и тетрагональности (правая шкала) для сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б). Символы соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии – модельной функции.

При нагреве и охлаждении кристаллический и магнитный переход происходит одновременно. Совпадение температур кристаллического и магнитного перехода свидетельствует о том, что тетрагональное искажение решетки в данных сплавах происходит в результате формирования антиферромагнитного упорядочения и взаимодействия магнитных моментов [8]. Это находится в согласии с опубликованными ранее результатами дифракции нейтронов в богатых Mn сплавах [7].

Таблица 4. Температуры кристаллического и магнитного перехода сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. (°C).

	Нагрев	Охлаждение
T_N	$169,0 \pm 0,2$	$154,1 \pm 0,2$
T_C	$167,3 \pm 0,8$	$154,1 \pm 0,1$

Температура фазового перехода сплава Mn-13Cu после разной термической обработки контролировалась с использованием метода ДСК. В закаленном сплаве прямое и обратное МП сопровождаются очень широкими пиками на температурной зависимости теплового потока (рис. 5а) вследствие присутствия кристаллических дефектов и микронапряжений. После 8 ч. старения в диапазоне температур от 400 до 480°C, положение пиков на кривых калориметрии смещается в сторону более высоких температур в интервале 110-190°C, а ширина пиков, то есть интервал МП, значительно сужается за счет понижения кристаллических дефектов и микронапряжения. При повышении температуры старения до 520°C температура МП не меняется и площадь пиков теплового потока становится меньше из-за дополнительного образования α -Mn фазы (рис. 1).

Увеличение времени старения при 440°C оказывает аналогичное влияние на положение пиков теплового потока, как и повышение температуры старения при фиксированной выдержке в течение 8 ч. (рис. 5б). В течение первых 8 ч. старения при

440°C, отношение между температурами прямого и обратного МП (минимум/максимум на кривых калориметрии) и временем старения описывается линейными зависимостями вида: $T_H(^{\circ}\text{C}) = 44,3 \times \lg t + 134,0$ (при нагреве) и $T_O(^{\circ}\text{C}) = 44,5 \times \lg t + 121,0$ (при охлаждении), где t - время старения в часах. При увеличении времени старения от 16 до 120 ч. эта зависимость также описывается линейным соотношением, но с другими параметрами: $T_H(^{\circ}\text{C}) = 14,0 \times \lg t + 164,0$ и $T_O(^{\circ}\text{C}) = 13,8 \times \lg t + 151,4$. Таким образом, кинетика распада носит двухстадийный характер. Гистерезис между прямым и обратным МП сплавов Mn-13Cu после различных режимов старения остается примерно одинаковым $13 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

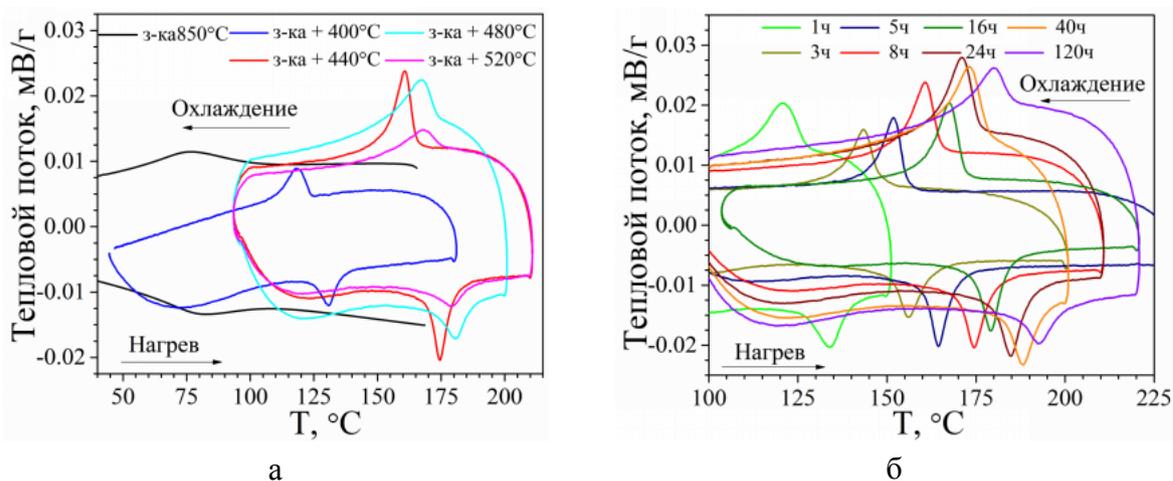


Рис. 5. Влияние температуры старения, выдержка 8 ч. (а) и продолжительности старения при 440°C (б) на вид калориметрических кривых (скорость нагрева и охлаждения 5 °C/мин), в том числе на температуру МП. Исходное состояние - закалка сплава Mn-13Cu от 850°C.

При увеличении температуры старения или времени выдержки температура МП растет. Этот эффект объясняется повышением соотношения Mn/Cu в обогащенной атомами марганца матрице, то есть увеличением степени химического расслоения аустенита. Согласно результатам МУРН и ДСК, линейное соотношение между температурами МТ (минимум и максимум на кривых калориметрии на рис. 5) и содержанием Mn в матрице установлено с помощью метода наименьших квадратов: $T_H(^{\circ}\text{C}) = 11,5 \times c_{\text{Mn}} - 931,0$ (при нагреве) и $T_O(^{\circ}\text{C}) = 10,8 \times c_{\text{Mn}} - 871,0$ (при охлаждении), где c_{Mn} указывает на содержание марганца в матрице в атомных процентах (рис. 6). Согласно данным уравнениям, температуры прямого и обратного МП сплавов Mn-Cu не превышают 205°C и 222°C, соответственно.

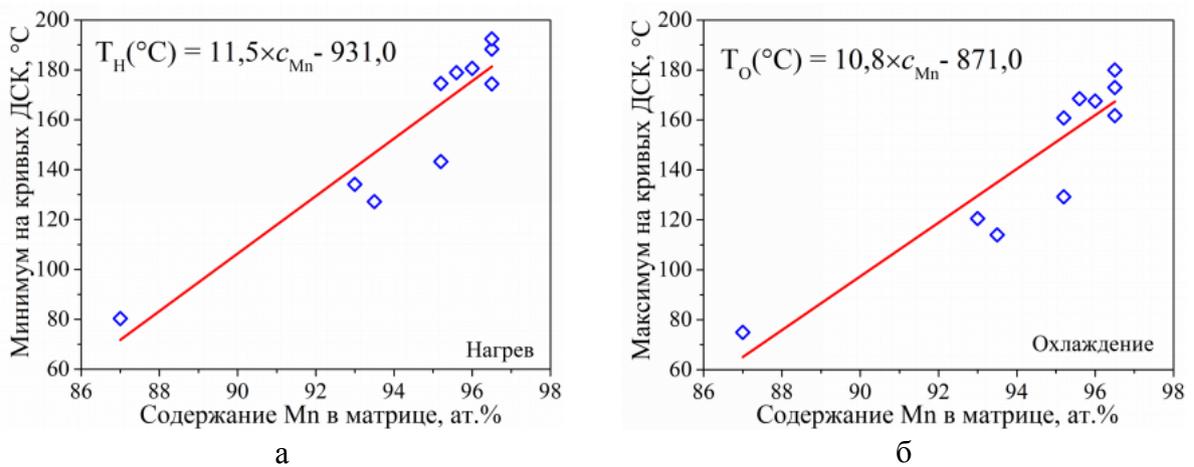


Рис. 6. Соотношение между температурами фазовых превращений при нагреве (а) и охлаждении (б) согласно результатам ДСК и содержанием Mn (ат.%) в матрице по результатам МУРН.

Частичная замена атомов Cu атомами Cr улучшает технологические свойства сплавов и влияет на кинетику расслоения ГЦК-аустенита [2]. По результатам рентгеновского анализа и просвечивающего электронного микроскопа в закаленном образце состава Mn-10Cu-4Cr (ат.%) наблюдаются ГЦТ-мартенсит с параметром решетки $a_T = 3,774 \text{ \AA}$ и $c_T = 3,623 \text{ \AA}$ и степенью тетрагональности ($1 - c_T/a_T = 0,04$) и выделение α -Mn с ОЦК-кристаллической структурой на границах зерен. По сравнению с двойным сплавом Mn-13Cu, частичное замещение Cu на Cr приводит к повышению тетрагональности ГЦТ-мартенсита ($1 - c/a$) от 0,027 до 0,040 и образованию α -Mn фазы в закаленном сплаве Mn-10Cu-4Cr.

В результате старения при 400°C в структуре образуется большое количество богатых Cu кластеров с маленьким средним объемом $2,4 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ и объемной долей 17% (рис. 7а). Объемная доля кластеров и их средний объем увеличиваются при повышении температуры старения до 440°C . В результате старения при 480 и 520°C объемная доля богатых Cu кластеров остается на уровне 20-22%, но средний объем кластеров заметно увеличивается, а их количество уменьшается.

На рис. 7б представлены данные об изменении объемной доли и среднего объема богатых Cu кластеров в зависимости от времени старения (до 120 ч.) при 440°C . После старения в течение 1 ч. образуются обогащенная Mn матрица и обогащенные Cu кластеры. Образование и рост кластеров происходят одновременно при старении до 40 ч. Дальнейший рост объема кластеров наблюдается после старения в течение более длительного времени в результате слияния более мелких кластеров. В сплаве Mn-10Cu-4Cr объемная доля и средний объем кластеров заметно меньше по сравнению со сплавом Mn-13Cu после одинакового режима старения. Этот эффект обусловлен частичным замещением Cu на Cr, которое замедляет распад аустенита при старении за счет

уменьшения содержания меди. С увеличением температуры и времени старения средний объем кластеров увеличивается, а их количество уменьшается.

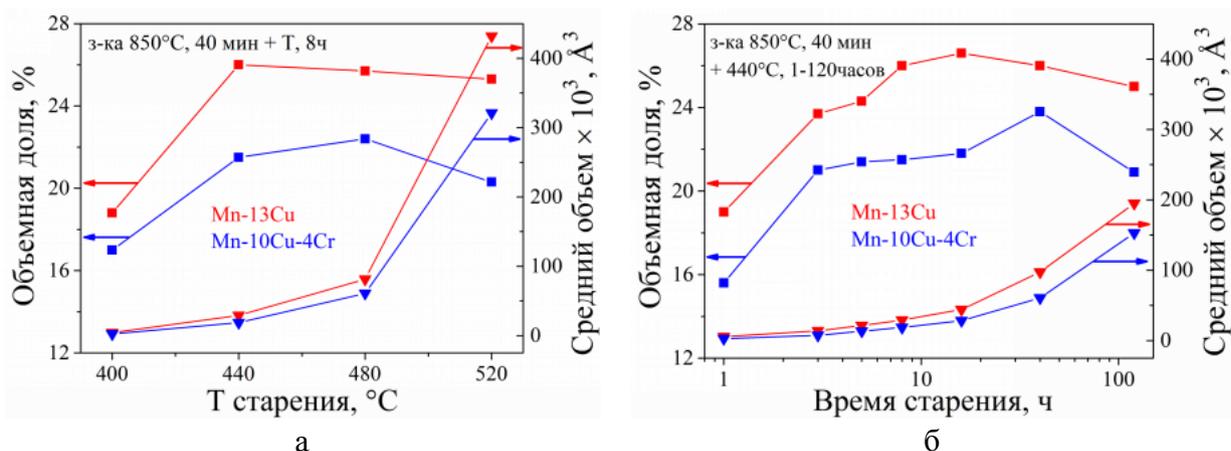


Рис. 7. Влияние замещения атомов Cu атомами Cr на объемную долю и средний объем кластеров обоих закаленных сплавов: (а) после старения в течение 8 ч. при температурах от 400 до 520°C и (б) после старения при 440°C в течение 1-120 ч.

По сравнению с закаленным двойным сплавом Mn-13Cu с близким содержанием Mn, температура МП закаленного сплава Mn-10Cu-4Cr выше примерно на 20°C (рис. 8). Этот эффект связан с увеличением тетрагональности ГЦТ-мартенсита при частичном замещении атомов Cu на атомы Cr. После старения при 400°C в течение 8 ч. также наблюдается более высокая температура МП для тройного сплава Mn-10Cu-4Cr по сравнению с двойным сплавом Mn-13Cu. После одного и того же режима старения температуры фазовых превращений образцов Mn-10Cu-4Cr ниже, чем образцов Mn-13Cu, за исключением 400°C (рис. 8). Этот эффект связан с тем, что спинодальное расслоение ГЦК-аустенита в сплаве Mn-10Cu-4Cr замедляется при старении из-за частичного замещения Cu на Cr согласно результатам МУРН (рис. 7).

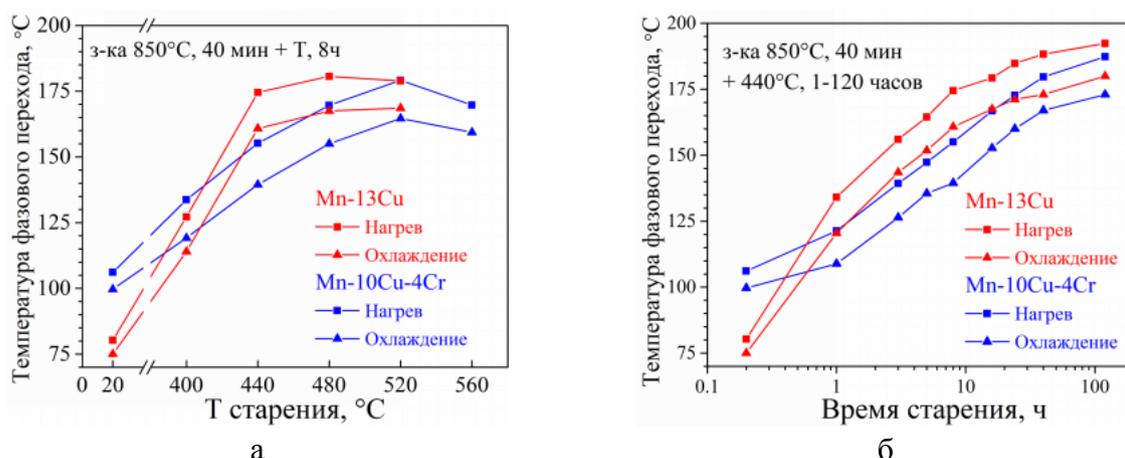


Рис. 8. Эффект замещения атомов Cu на атомы Cr на температуры МП при нагреве и охлаждении закаленных сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr: (а) после старения в течение 8 ч. при температурах от 400 до 560°C и (б) после старения при 440°C в течение 1-120 ч.

Изменение параметров решетки ГЦК-аустенита и ГЦТ-мартенсита состаренного сплава Mn-10Cu-4Cr и изменение параметров решетки сплава Mn-13Cu в одном и том же

состоянии аналогичны по мере изменения температуры: при нагреве a_T падает, а c_T растет (рис. 9). При охлаждении наблюдается обратный эффект. Однако существует одна особенность, на которую следует обратить внимание, а именно в отличие от сплава Mn-13Cu, параметры ГЦТ ячейки сплава Mn-10Cu-4Cr не сходятся точно к параметру ГЦК решетки, а наблюдается скачок параметров решетки при фазовом переходе. Из-за легирования хромом в сплаве Mn-Cu, большой скачок параметров решетки при МП также отмечался Г.И. Носовой [9]. Он связан с увеличением тетрагональности ГЦТ-мартенсита.

Также параметры решетки антиферромагнитного ГЦТ-мартенсита сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. c_T ниже, а a_T выше по сравнению со сплавом Mn-13Cu после аналогичных режимов старения. Это приводит к более высокому значению тетрагональности ГЦТ-мартенсита в сплаве Mn-10Cu-4Cr, а параметр решетки парамагнитного ГЦК-аустенита для обоих сплавов практически не меняется. Эти результаты свидетельствуют о том, что основной эффект частичного замещения Cu на Cr обусловлен магнитным взаимодействием. Более низкая температура МП наблюдается для сплава Mn-10Cu-4Cr по сравнению со сплавом Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч., которая соответствует результатам ДСК.

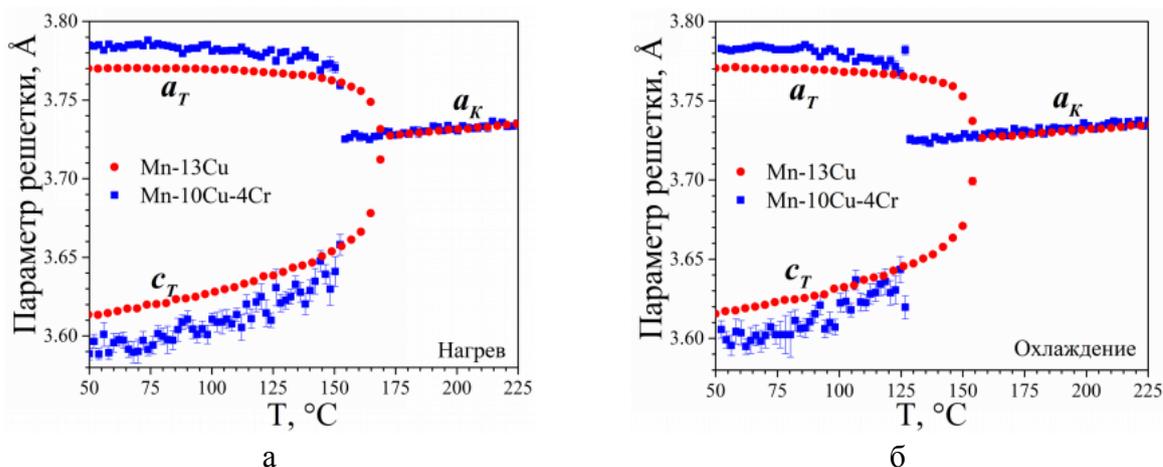


Рис. 9. Температурная зависимость параметров ячеек ГЦК и ГЦТ-фаз для сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б).

На рис. 10 представлена температурная зависимость объема элементарных ячеек мартенсита и аустенита при охлаждении для сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. Объемный эффект прямого МП рассчитали при температуре МП, он составляет $(V_{ГЦК} - V_{ГЦТ}) / V_{ГЦТ} = -0,16\%$. Значение объемного эффекта превращения для сплава Mn-10Cu-4Cr примерно в 1,5 раза выше, чем для сплава Mn-13Cu. Таким образом, требуется дополнительное переохлаждение для преодоления более высокого объемного эффекта, это приводит к более широкому термическому гистерезису между прямым и обратным МП в состаренном сплаве Mn-10Cu-4Cr. Большой объемный эффект в сплаве Mn-10Cu-4Cr указывает на то, что искажение решетки также выше, а когерентность

межфазных границ плохо сохраняется при МП по сравнению со сплавом Mn-13Cu. Однако изменение температур мартенситного превращения как при нагреве, так и охлаждении в сплаве системы Mn-Cu в ходе 30 термических циклов отсутствует, то есть микродеформация 0,16% не приводит к фазовому наклепу.

Для сплавов Mn-Cu при МП когерентная граница между ГЦК и ГЦТ фазами хорошо сохраняется в результате небольшой разницы атомных объемов обеих фаз, а термическое циклирование практически не оказывает влияние на структуру этого сплава, в отличие от сплавов на основе системы Fe-Mn, проанализированных в следующей главе.

В четвертой главе представлены результаты исследования структуры и особенностей мартенситных превращений при нагреве и охлаждении в сплавах на основе системы Fe-Mn с различным типом α'/ϵ мартенситной структуры: Fe-15Mn, Fe-22Mn-3Si и Fe-26Mn-4Si. Для анализа структуры и фазовых превращений образцы этих сплавов подвергались различным режимам термообработки, включая термоциклирование - серию последовательных нагревов и охлаждений через температуру мартенситного превращения.

В сплаве Fe-15Mn в отожженном состоянии при комнатной температуре имеются согласно спектрам дифракции нейтронов высокого разрешения три фазы: α' -мартенсит (ОЦК, A2, пр. гр. $Im\bar{3}m$; $a \approx 2,876 \text{ \AA}$), ϵ -мартенсит (ГПУ, A3, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$; $a \approx 2,531 \text{ \AA}$, $c \approx 4,089 \text{ \AA}$) и γ -аустенит (ГЦК, A1, пр. гр. $Fm\bar{3}m$; $a \approx 3,591 \text{ \AA}$). Эти результаты полностью согласуются с результатами СЭМ-EBSD и ПЭМ. После 2, 6 и 15 термоциклов *нагрев-охлаждение* во всех исследованных образцах при комнатной температуре также всегда наблюдались три фазы (α' , ϵ и γ), параметры решетки каждой фазы не меняются в ходе термоциклирования. Однако с увеличением числа термоциклов соотношение объемных долей этих фаз меняется по данным дифракции нейтронов высокого разрешения: количество α' -фазы уменьшается, а количество ϵ -фазы растет, закономерного изменения количества остаточного γ -аустенита в ходе термоциклирования не наблюдается (Рис. 11). После 15 термоциклов в образце Fe-15Mn почти нет α' -фазы (1%), а количество ϵ -мартенсита составляет 91%, остальное – остаточный аустенит (8%). После 15 термоциклов увеличение количества ϵ -фазы на 44% связано с тем, что образовывается большое количество дефектов упаковки в γ -аустените в ходе термоциклирования.

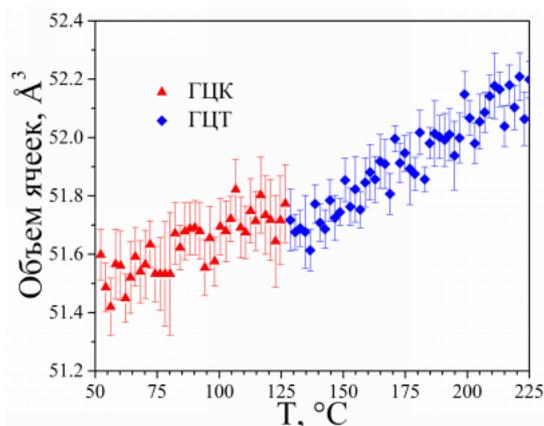


Рис. 10. Температурная зависимость объема элементарных ячеек мартенсита и аустенита для сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при охлаждении.

Четыре - пять слоев дефектов упаковки являются центрами зарождения ϵ -мартенсита при охлаждении.

Термоциклирование между комнатной температурной и 660°C приводит к образованию и быстрому накоплению дислокаций в аустенитной и мартенситной фазах. Согласно значениям микродеформации плотность дислокаций в исследованном сплаве Fe-15Mn можно оценить по методике [10]. В отожженном образце уже наблюдается высокая средняя плотность дислокаций на уровне 10^{15} м^{-2} (Рис. 12). Дислокационная структура также наблюдаются с помощью ПЭМ. После 6 термоциклов плотность дислокаций в γ -фазе увеличивается приблизительно в 2,5 раза от $\sim 0,8 \times 10^{15}$ до $\sim 1,9 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$; в α' -фазе от $\sim 1,1 \times 10^{15}$ до $\sim 1,8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$; и меньше всего она увеличилась в ϵ -фазе от $\sim 1,0 \times 10^{15}$ до $\sim 1,2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Между 6 и 15 циклом плотность дислокаций меняется не так интенсивно: в ϵ -фазе увеличивается от $\sim 1,2 \times 10^{15}$ до $\sim 1,4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$, а изменения плотности дислокаций в α' и γ -фазах практически не наблюдается в результате насыщения процесса фазового наклепа. Таким образом, установлено, что образование и быстрое накопление дислокаций в отожженном сплаве Fe-15Mn происходит не более чем за 6 термоциклов. После 6 циклов плотность дислокаций в α' и γ -фазах достигает насыщения и составляет $\sim 2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ в обеих фазах. В этой работе насыщение плотности дислокаций в ϵ -фазе не наблюдается, это значение составляет $\sim 1,4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ после 15 термоциклирования.

Определена последовательность фазовых переходов в сплаве Fe-15Mn с α' и ϵ мартенситом методом *in situ* дифракции нейтронов. При нагреве сплава Fe-15Mn происходят двухступенчатые обратные мартенситные превращения по схеме $\epsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$ (рис. 13). В данной работе обнаружено превращение $\epsilon \rightarrow \alpha'$, которое не отмечалось ранее в литературе. При нагреве в интервале температуры от 200 до 240°C

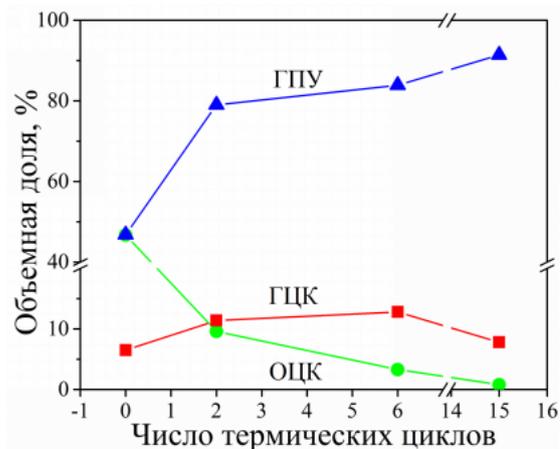


Рис. 11. Зависимость объемной доли α' , ϵ и γ фаз в отожженном сплаве Fe-15Mn в зависимости от числа термоциклов.

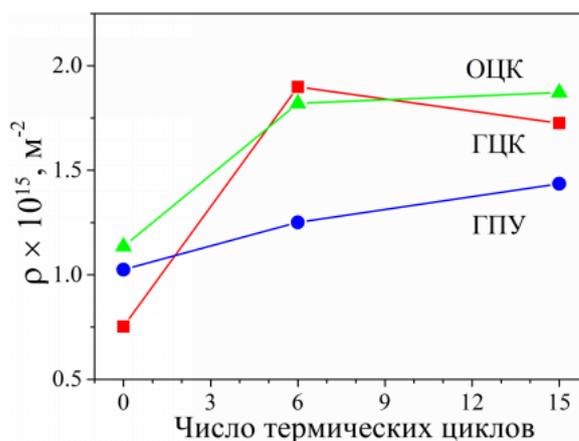


Рис. 12. Изменение плотности дислокаций в α' , ϵ и γ -фазах в зависимости от числа термоциклов для сплава Fe-15Mn.

содержание α' -мартенсита увеличивается на $\sim 5\%$ в результате фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ (вставка на рис. 13). Температура конца фазового перехода из ε -фазы в γ -аустенит составляет $\sim 300^\circ\text{C}$.

При охлаждении имеет место прямое превращение из аустенита одновременно в две различные мартенситные структуры: $\gamma \rightarrow \varepsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ (рис. 14). При охлаждении, в начале прямого МП, то есть при более высокой температуре (от 145 до 110°C), скорость образования ε -мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) больше (в 3 раза больше при 130°C), чем скорость образования α' -мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \alpha'$). При охлаждении образца при температуре ниже 110°C количество ε -мартенсита не меняется, в

то время как при понижении температуры от 110 до 50°C α' -мартенсит продолжает образовываться. Превращение ε -мартенсита в α' -мартенсит по данным *in situ* дифракции нейтронов не обнаружено, что не согласуется с результатами работ [11, 12].

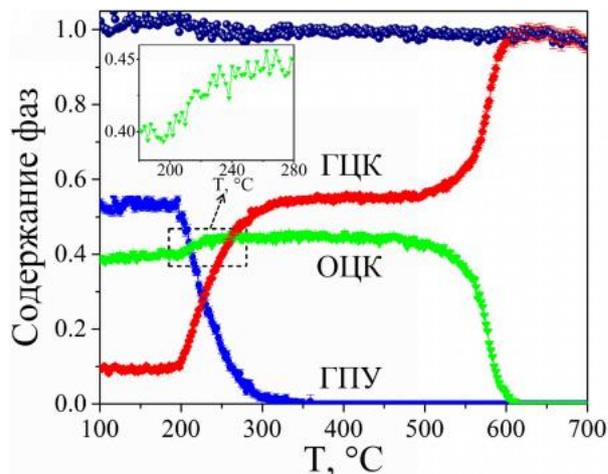


Рис. 13. Зависимость содержания α' , ε и γ -фаз от температуры в отожженном сплаве Fe-15Mn при нагреве. На вставке к рис. 13 приведен фазовый переход ε -мартенсита в α' -мартенсит в интервале температуры от 200 до 240°C при нагреве.

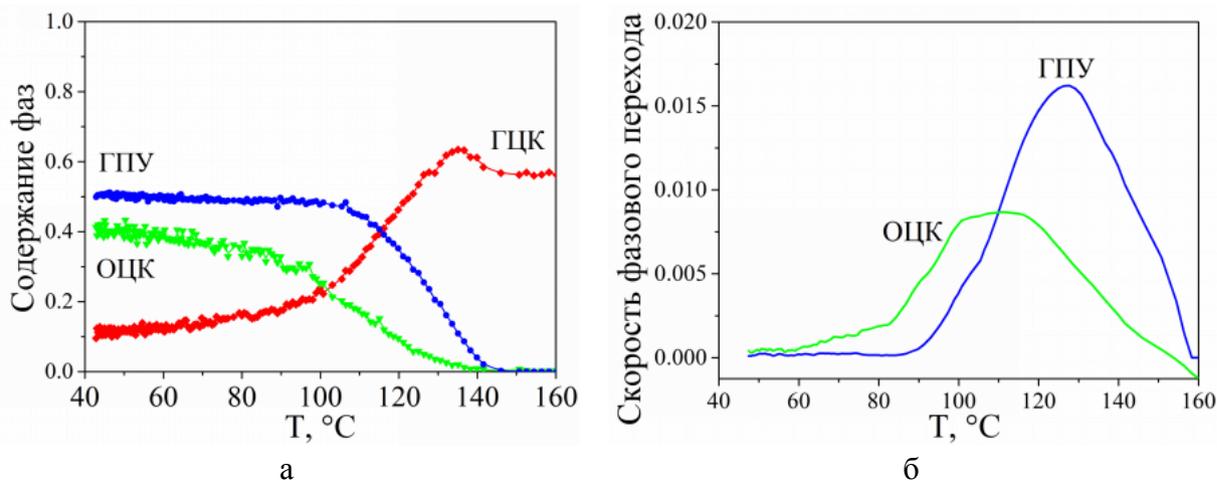


Рис. 14. Зависимость содержания α' , ε и γ -фаз от температуры в отожженном сплаве Fe-15Mn при охлаждении (а). Скорость образования α' и ε -мартенсита при охлаждении (б).

Выше было показано, что термоциклирование приводит к образованию и быстрому накоплению дислокаций (рис. 12). В ходе термоциклирования через температуру МП, появление дислокаций обусловлено размерным несоответствием атомных плоскостей в плоскости габитуса между аустенитом и мартенситном, к которому приводит значительное изменение атомных объемов при фазовом переходе. Поскольку изменение атомных

объемов (объем элементарной ячейки, приходящийся на 1 атом) при нагреве и охлаждении одинаковое, на рис. 15 представлены их изменения для α' , ϵ и γ фаз в сплаве Fe-15Mn только при нагреве в области температур фазового перехода. Вдали от фазового превращения коэффициенты теплового расширения атомного объема от температуры указаны цифрами рядом с линейной функцией ($\alpha_V = (dV/dT)/V$). Изменение атомных объемов рассчитано на основе *in situ* измерений атомных объемов по несовпадению кривых линейного расширения при температурах фазового перехода.

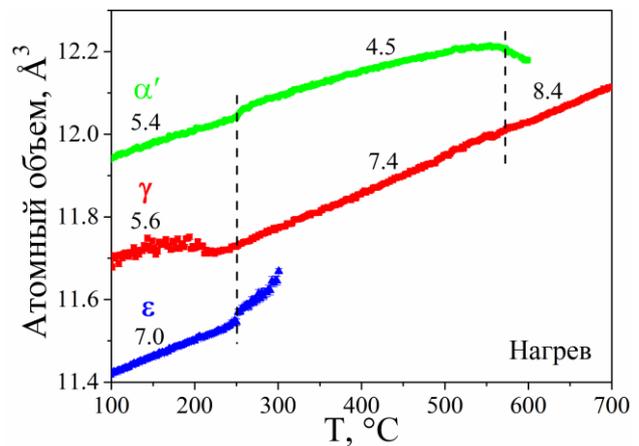


Рис. 15. Зависимость атомных объемов (объем элементарной ячейки для каждого атома) от температуры нагрева для ОЦК, ГПУ и ГЦК фаз в отожженном сплаве Fe-15Mn. Цифрами указаны объемные коэффициенты теплового расширения (в единицах $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$).

Полученное изменение атомных объемов фаз в области МП в сплаве Fe-15Mn и сравнение их с другими сплавами с различными типами мартенсита представлены в таблице 5. По сравнению со сплавами Ni-Ti [15, 16] и Mn-Cu с термоупругим МП, изменение атомных объемов при фазовых переходах в сплаве Fe-15Mn значительно выше. Это приводит к значительным искажениям решеток при фазовом превращении и локальному нарушению когерентности межфазных границ.

Таблица 5. Изменение атомных объемов при мартенситном превращении сплавов различных систем.

Сплав	ГПУ → ГЦК (нагрев)	ГПУ → ОЦК (нагрев)	ОЦК → ГЦК (нагрев)	ГЦК → ГЦТ (охлаждение)	B2 → B19' (охлаждение)	
Fe-15Mn	1,6%	4,2%	1,8%			Диссерт.
Mn-13Cu				0,11%		
Mn-10Cu-4Cr				0,16%		
Ti _{50.1} Ni _{49.9}					0,12%	XRD [13]
Ti ₃₅ Ni ₅₀ Hf ₁₃					0,56%	XRD [14]
Ti _{29.7} Ni _{50.3} Hf ₂₀					0,75%	ND [15]

Для сплава Ti-50,6Ni, подвергнутого 15 термическим циклам, средняя плотность дислокаций увеличивается на $\sim 6 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ вследствие изменения атомных объемов между переходными фазами, а гистерезис фазового перехода заметно повышается [17]. После одного и того же числа термоциклов, средняя плотность дислокаций в сплаве Fe-15Mn увеличивается на $\sim 4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. По сравнению со сплавом Ti-50,6Ni увеличение плотности дислокаций в сплаве Fe-15Mn после 15 термических циклов больше, что является

результатом большего изменения атомных объемов при МП.

По сравнению со сплавом Fe-15Mn с α' , ϵ и γ -фазами, в тройных сплавах Fe-(22-26)Mn-(3-4)Si нет α' -мартенсита из-за более высокого содержания марганца в сплаве в согласии с существующими фазовыми диаграммами. В сплаве Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение одного ч. и последующего охлаждения на воздухе по результатам дифракции нейтронов высокого разрешения присутствуют ϵ -мартенсит с параметрами решетки $a \approx 2,534 \text{ \AA}$ и $c \approx 4,103 \text{ \AA}$ (ГПУ, A3, пр. гр. $P6_3/mmc$) и γ -аустенит с параметром решетки $a \approx 3,593 \text{ \AA}$ (ГЦК, A1, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) (рис. 16а). После 12 термических циклов *нагрев-охлаждение* образец также содержит смесь этих фаз (ГПУ и ГЦК), причем параметры их решеток никак не меняются, в то время как интенсивность дифракционных пиков от ϵ -мартенсита (например, $\{10\bar{1}0\}$) повышается, а интенсивность пиков от γ -аустенита (например, $\{111\}$ и $\{200\}$) падает.

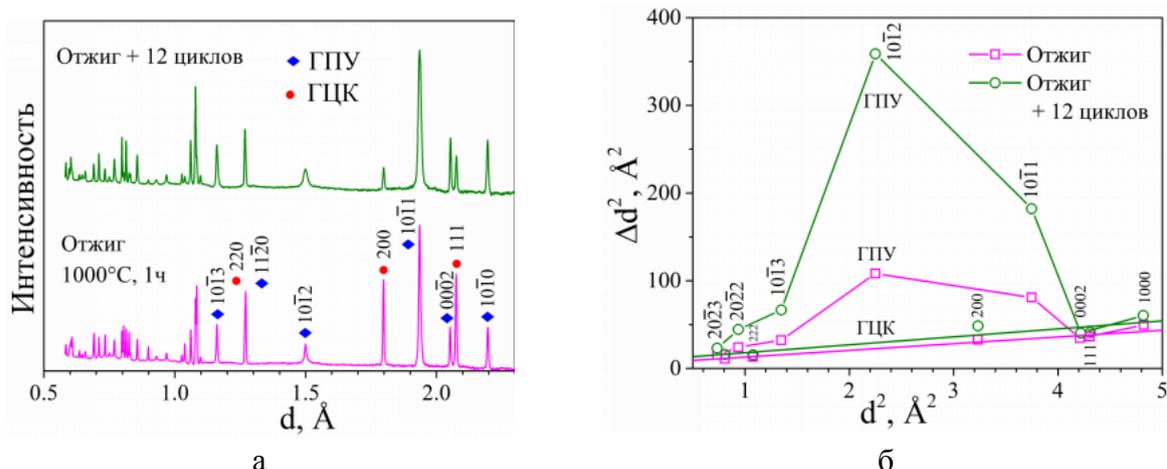


Рис. 16. (а) Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения, измеренные при 20°C на образцах сплава Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение ч. и 12 термоциклов. Все дифракционные пики соответствуют ϵ -мартенситной или γ -аустенитной фазам, для некоторых пиков указаны индексы Миллера. (б) Зависимость ширины пиков от межплоскостного расстояния для сплава Fe-22Mn-3Si после отжига и 12 термоциклов. Величины $(\Delta d)^2$ умножены на 10^{-6} . Синие точки - ϵ -фаза, красные точки - γ -фаза.

Таким образом, установлено, что количество ϵ -мартенсита в сплаве Fe-22Mn-3Si в процессе термического циклирования через интервал МП растет, соответственно, количество γ -аустенита падает. На рис. 16б показаны зависимости ширины пиков от ГЦК и ГПУ фаз от межплоскостного расстояния для сплава Fe-22Mn-3Si после отжига и последующих 12 термоциклов. В образцах после отжига и 12 циклов уширения пиков в γ -фазе определяются изотропными микронапряжениями, а микронапряжения в ϵ -фазе выше и сильно анизотропны.

В результате обработки дифракционных спектров и анализа уширения дифракционных пиков были рассчитаны значения статической микродеформации $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ в

ε - и γ -фазах, а также плотность дислокаций в них после отжига при 1000°C в течение 1 ч. и после 12 термоциклов (рис. 17). После исходного отжига и последующих 12 термоциклов средняя микродеформация в γ -фазе ($\delta = \Delta d/d$) $\delta \approx 0,0010$ и $0,0013$ и в ε -мартенсите $\delta \approx 0,0017$ и $0,0026$, соответственно (рис. 17а). В образце после 12 термоциклов микронапряжения в ~ 2 раза больше в обеих фазах по сравнению с состоянием после исходного отжига. Увеличение ширины дифракционных пиков свидетельствует о том, что мартенситное превращение в ходе термоциклирования приводит к росту внутренних микронапряжений и к образованию новых дислокаций. Используя результаты вычисления микродеформаций в образце, представляется возможным оценить плотность дислокаций в исследованном сплаве Fe-22Mn-3Si. Результаты приведены на рис. 17б: после 12 термоциклов плотность дислокаций в γ -фазе увеличивается от $\sim 0,6 \times 10^{15}$ до $\sim 1,0 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и в ε -фазе от $\sim 0,7 \times 10^{15}$ до $\sim 1,6 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. После 12 термоциклов увеличение плотности дислокаций в ε -фазе в ~ 2 раза больше, чем в γ -фазе.

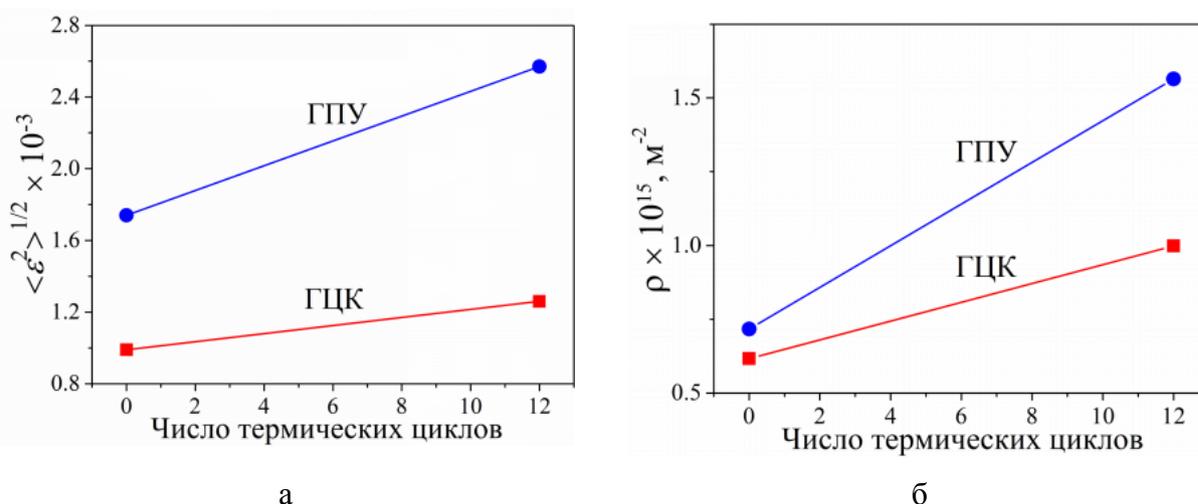


Рис. 17. Усредненная микродеформация (а) и рассчитанная плотность дислокаций (б) в ε - и γ -фазах сплава Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение ч. и после 12 термоциклов.

Для исследования обратимости МП при термоциклировании также были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии и внутреннего трения. На рис. 18 представлены кривые температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ, $Q^{-1}(T)$) образца Fe-22Mn-3Si при нагреве и охлаждении в ходе шести последовательных циклов *нагрев – охлаждение* между 0 и 350°C. В этом интервале температур имеют место прямое и обратное мартенситные превращения, в результате которых возникают соответствующие пики на кривых ВТ, известные как «переходные» (transient) пики или пики фазовых превращений. При охлаждении пики ВТ обусловлены прямым МП, а при нагревании - обратным МП. Температурное положение пиков и их форма меняются в зависимости от количества термоциклов: в процессе термических циклов пик ВТ прямого превращения сдвигается в сторону более низких температур, а пик

ВТ обратного - в сторону более высоких температур, то есть в результате термоциклирования увеличивается гистерезис между прямым и обратным МП. При этом изменяется не только температурное положение пиков ВТ, но и их форма. В начальном состоянии температура максимального значения ВТ при обратном МП в интервале $A_H - A_K$ находится значительно ближе к температуре A_H ; в процессе термических циклов максимум пика ВТ, то есть температуры, при которой скорость перехода максимальна, смещается ближе к A_K . Форма пика ВТ при прямом МП также изменяется: наблюдается тенденция к переходу от “двуугольного” к “одноглавому” пику. При термоциклировании несоответствие решетки приводит к частичному нарушению когерентности на границе между мартенситом и аустенитом, блокируя движение межфазных границ и вызывая неполное МП при охлаждении. Таким же образом полосы дислокаций, образующиеся в результате термоциклирования, затрудняют рост других вариантов мартенсита в последующих термических циклах, что объясняет изменение кинетики фазового перехода, наблюдаемое в результатах ВТ.

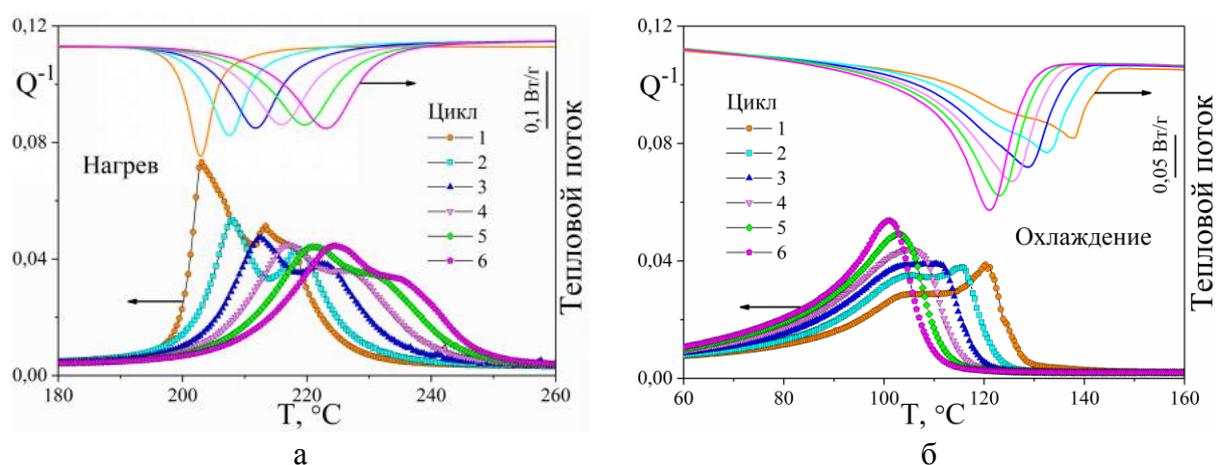


Рис. 18. Влияние термоциклирования по режиму “нагрев (а) - охлаждение (б)” в интервале температур $0 \leftrightarrow 350 \text{ }^\circ\text{C}$ на положение и форму пиков внутреннего трения ($f = 1 \text{ Гц}$, $\varepsilon_0 = 3,6 \times 10^{-5}$, $\dot{T} = 3 \text{ }^\circ\text{C/мин}$) и тепловыделения ($\dot{T} = 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$) для сплава Fe-22Mn-3Si.

Результаты калориметрии при термических циклах подтверждают результаты, полученные методом ВТ. Наблюдается тенденция к расширению гистерезиса МП, определенного по разнице в температурном положении между минимумом и максимумом на кривых ДСК, за счет уменьшения температуры прямого и повышения температуры обратного превращения. При термическом циклировании наблюдается увеличение тепловыделения, о чем свидетельствует увеличение площади под пиками на кривых теплового потока. Увеличение тепловыделения, то есть площади под пиками на кривых калориметрии связано с увеличением количества ГПУ-мартенсита при термических циклах и затруднением МП из-за накопления дислокаций.

Выводы:

В результате комплексного исследования сплавов на основе систем Mn-Cu и Fe-Mn с применением *in situ* и *ex situ* методик получены результаты, позволяющие сформулировать следующие выводы:

1. Старение закаленных сплавов на основе системы Mn-Cu, а именно Mn-13Cu, Mn-10Cu-4Cr и Mn-17Cu-5Al-3Ni при 400 - 520°C в течение до 120 ч. приводит к образованию обогащенной Mn ГЦК-матрицы и обогащенных Cu кластеров по механизму спинодального распада аустенита. При повышении температуры и длительности старения средний объем кластеров в трех исследованных сплавах Mn-Cu возрастает от 2×10^3 до $195 \times 10^3 \text{ \AA}^3$, их объемная доля достигает до 17-27%. Средний объем кластеров в сплавах Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr увеличивается с увеличением температуры и времени старения (при 480 и 520°C в течение 8 ч. и в течение до 120 ч. при 440°C) без увеличения их объемной доли за счет уменьшения количества кластеров, которое обусловлено слиянием более мелких кластеров. В результате различных режимов старения температура мартенситных превращений в исследованных сплавах Mn-Cu растет из-за повышения соотношения Mn/Cu в матрице. Согласно результатам малоуглового рассеяния нейтронов и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено линейное соотношение между температурами мартенситного превращения и содержанием Mn в матрице в атомных процентах: $T_H (\text{°C}) = 11,5 \times c_{Mn} - 931,0$ (при нагреве) и $T_O (\text{°C}) = 10,8 \times c_{Mn} - 871,0$ (при охлаждении).

2. Абсолютная величина объемного эффекта для прямого мартенситного превращения в сплаве Mn-13Cu составляет 0,11% согласно результатам дифракции нейтронов, полученным в *in situ* режиме. Незначительная величина объемного эффекта фазового перехода не приводит к искажениям кристаллических решеток при фазовых превращениях, когерентность решеток между ГЦК аустенитом и ГЦТ мартенситом хорошо сохраняется, что подтверждается результатами термоциклирования – отсутствием изменения температур прямого и обратного мартенситного превращения.

3. При замещении Cu на Cr в двойном Mn-13Cu сплаве параметры ГЦТ ячейки (мартенсит) не сходятся точно к параметру ГЦК ячейки (аустенит) при мартенситном превращении, наблюдается скачок в изменении параметров решетки тройного сплава. Как следствие, объемный эффект фазового превращения в тройном Mn-10Cu-4Cr сплаве в ~1,5 раза выше, чем в двойном сплаве Mn-13Cu. Большое изменение атомных объемов между фазами ГЦК и ГЦТ в сплаве Mn-10Cu-4Cr также приводит к увеличению ширины переходных пиков внутреннего трения и площади под пиками. Однако изменение температур мартенситного превращения в исследованных сплавах системы Mn-Cu после

30 термических циклов отсутствует, так как микродеформация при фазовом превращении не превышает 0,16% и не приводит к фазовому наклепу.

4. Частичное замещение атомов меди на атомы хрома замедляет спинодальный распад ГЦК аустенита при старении при 400 - 520 °С в течение до 120 ч. за счет уменьшения содержания меди и приводит к образованию α -Mn фазы, обогащенной атомами Cr. Изменение магнитного взаимодействия в результате замещения Cu на Cr приводит к увеличению степени тетрагональности ГЦТ-мартенсита ($1 - c/a$) от 0,027 до 0,040 и повышению температуры мартенситного превращения закаленного сплава Mn-10Cu-4Cr на $\sim 20^\circ\text{C}$ по сравнению с закаленным сплавом Mn-13Cu.

5. Определена последовательность фазовых превращений в сплаве Fe-15Mn: в результате нагрева образца с α' и ε мартенситом в структуре наблюдаются двухступенчатые обратные мартенситные превращения по схеме $\varepsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$. В данной работе впервые обнаружено превращение $\varepsilon \rightarrow \alpha'$, которое не отмечалось ранее в литературе. При охлаждении прямые мартенситные превращения $\gamma \rightarrow \varepsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ начинаются практически одновременно. В начале прямого мартенситного превращения (от 145 до 110°C), скорость образования ε мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) больше (в 3 раза больше при 130°C), чем скорость образования α' мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \alpha'$). При охлаждении фазовое превращение из ε фазы в α' фазу не обнаружено.

6. С увеличением числа термоциклов количество α' мартенсита в отожженном сплаве Fe-15Mn резко уменьшается, а количество ε мартенсита сильно возрастает, регулярного изменения количества γ аустенита не наблюдается. После 15 термических циклов в этом сплаве почти нет α' фазы, количество ε мартенсита составляет 92%. Резкое повышение количества ε мартенсита в сплаве Fe-15Mn, подвергнутом термоциклированию, связано с тем, что образование большого количества дефектов упаковки в γ аустените в ходе термоциклирования облегчает образование ε мартенсита. В образцах Fe-15Mn в отожженном состоянии и после 6 и 15 циклов в α' , ε и γ фазах уширения дифракционных пиков определяются анизотропными микронапряжениями. Первые 6 циклов приводят к образованию и быстрому накоплению дислокаций в отожженном сплаве Fe-15Mn. После 6 циклов плотность дислокаций в α' и γ фазах достигает насыщения и составляет $\sim 2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ в обеих фазах. Между 6 и 15 циклом плотность дислокаций меняется не так интенсивно: в ε фазе увеличивается от $\sim 1,2 \times 10^{15}$ до $\sim 1,4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$.

7. В образцах Fe-22Mn-3Si в отожженном состоянии и после 12 термоциклов *нагрев-охлаждение* в γ аустените уширения пиков определяются изотропной микродеформацией, ее средние значения в γ фазе до и после термоциклирования равны

$\delta \approx 0,0010$ и $0,0013$, соответственно. Микродеформация в ϵ фазе заметно больше и сильно анизотропна, ее средние значения $\delta \approx 0,0017$ и $0,0026$, соответственно. После 12 термоциклов плотность дислокаций в γ фазе увеличивается от $\sim 0,6 \times 10^{15}$ до $\sim 1,0 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и в ϵ фазе от $\sim 0,7 \times 10^{15}$ до $\sim 1,6 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Для образцов Fe-26Mn-4Si в холодном пластическом состоянии увеличение ширины дифракционных пиков ϵ мартенсита и γ аустенита после термоциклирования не наблюдается, то есть изменение плотности дислокаций отсутствует после термоциклирования. Это связано с насыщением процесса фазового наклепа после предварительной пластической деформации.

8. По сравнению со сплавами Mn-Cu с незначительной величиной объемного эффекта фазового превращения и маленьким термическим гистерезисом, термоциклирование через температуру мартенситного превращения оказывает значительное влияние на структуру и температуру мартенситного превращения в исследованных сплавах Fe-Mn. С увеличением числа термоциклов наблюдается увеличение гистерезиса между прямым и обратным мартенситными превращениями в сплавах Fe-Mn, что связано с образованием новых дислокаций, которые блокируют межфазные границы и затрудняют мартенситное превращение при нагреве и охлаждении. При фазовом переходе образование новых дислокаций обусловлено большой разницей в атомном объеме между сосуществующими фазами (1,6% ГПУ \rightarrow ГЦК; 1,8% ОЦК \rightarrow ГЦК; 4,2% ГПУ \rightarrow ОЦК), приводящей к большому несоответствию решеток.

Список использованных источников

1. J.B. Li, Y.C. Zhou, Beijing: Tsinghua University Press. 2004, pp. 156-174 (in Chinese).
2. В.А. Удовенко, Г.В. Маркова, Р.Н. Ростовцев, Монография, Тула, 2005
3. B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Acta Mater. 142 (2018) 283-362.
4. M.J. Lai, Y.J. Li, L. Lillpopp, D. Ponge, S. Will, D. Raabe, Acta Mater. 155 (2018) 222-235.
5. A.M. Balagurov, Neutron News 16 (2005) 8-12.
6. A.I. Kuklin, A.Kh Islamov, V.I. Gordeliy, Neutron News 16 (2005) 16-18.
7. J.H. Smith, E.R. Vance, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4853-4858.
8. N. Cowlam, A.M. Shamah, J. Phys. F: Metal Phys. 11 (1981) 27-43.
9. G.I. Nosova, Russ. Metall. 4 (2008) 336-341.
10. G.K. Williamson, R.E. Smallman, Philos. Mag. A 1 (1956) 34-46.
11. I.R. Souza Filho et al. J. Magn. Magn. Mater. 473 (2019) 109-118.
12. J.S. Kim et al. Mater. Sci. Eng. A 640 (2015) 171-179.
13. S.N. Kulkov, Y.P. Mironov, Nucl. Instrum. Methods Phys. A 359 (1995) 165-169.
14. M.A. Azeem, D. Dye, Intermetallics 46 (2014) 222-230.
15. A.V. Shuitcev et al. Script Mater. 178 (2020) 67-70.

16. J. Zhang et al. Acta Mater. 60 (2012) 1999-2006.
17. S.G. Sheverev, G.V. Markova, V.V. Sumin, Solid State Phenom. 137 (2008) 163-168.

Автор искренне благодарен научному руководителю Головину И.С., а также сотрудникам кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС» и научной группе ОИЯИ (г. Дубна, Россия) под руководством профессора А.М. Балагурова за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов данной работы.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Журналы из перечня ВАК

1. A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J. Pons, J. Cifre, **L.Y. Sun**, I.S. Golovin, Structure of the Fe-Mn-Si alloys submitted to $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ thermocycling, Mater. Charact.141 (2018) 223-228.
2. **L.Y. Sun**, V.V. Cheverikin, I.S. Golovin, Mechanical spectroscopy as an in situ tool to study anelasticity of martensitic transition in Fe-16Mn-8Cr-2Co alloy, Mater. Lett. 256 (2019) 126635.
3. **L.Y. Sun**, W.C. Cheng, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J. Cifre, I.B. Chudakov, S.U. Jen, V.V. Cheverikin, M.Y. Zadorozhnyy, I.S. Golovin, Effect of thermal cycling on microstructure and damping capacity of Fe-26Mn-4Si alloy, Mater. Charact.159 (2020) 110001.
4. **L.Y. Sun**, J. Cifre, R.N. Vasin, A.Kh. Islamov, I.A. Bobrikov, I.S. Golovin, A.M. Balagurov, Influence of spinodal decomposition on structure and thermoelastic martensitic transition in MnCuAlNi alloy, Mater. Lett. 275C (2020) 128069.
5. **L.Y. Sun**, S.V. Sumnikov, A.Kh. Islamov, R.N. Vasin, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, W.C. Cheng, A.Y. Churyumov, I.S. Golovin, Spinodal decomposition influence of austenite on martensitic transition in a Mn-13 at.%Cu alloy, J. Alloys Compd. 853 (2021) 157061.
6. **L.Y. Sun**, R.N. Vasin, A.Kh. Islamov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, A.M. Balagurov, Weimin Guo, W.C. Cheng, I.S. Golovin, Spinodal decomposition in ternary Mn-Cu-Cr alloy and its influence on martensitic transition temperatures, J. Alloys Compd. 884 (2021) 161082.