

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

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Аналитический обзор литературы	12
1.1. Общие сведения о мартенситных превращениях.....	12
1.2 Сплавы системы Mn-Cu.....	13
1.2.1 Диаграмма состояния сплавов системы Mn-Cu.....	13
1.2.2 ГЦК ↔ ГЦТ мартенситное превращение в сплавах Mn-Cu.....	15
1.2.3. Внутреннее трение сплавов системы Mn-Cu.....	16
1.2.4 Влияние легирующих элементов на структуру и мартенситное превращение в сплавах Mn-Cu.....	16
1.2.5 Текущее состояние исследований спинодального распада методом малоуглового рассеяния нейтронов.....	17
1.3 Сплавы системы Fe-Mn.....	18
1.3.1 Диаграмма состояния сплавов системы Fe-Mn.....	18
1.3.2 Механизм образование ε-мартенсита ($\gamma \rightarrow \epsilon$).....	19
1.3.3 Влияние термоциклирования на структуру и мартенситное превращение в сплавах Fe-Mn.....	21
1.3.4. Влияние легирующих элементов на структуру и мартенситное превращение в сплавах Fe-Mn.....	22
1.4 Текущее состояние исследований бездиффузионных превращений методами <i>in situ</i> дифракции нейтронов и внутреннего трения.....	23
Выводы по главе 1	25
Глава 2. Материалы и методы исследования	27
2.1. Исследуемые материалы.....	27
2.2 Технология изготовления сплавов Mn-Cu и Fe-Mn и термическая обработка.....	27
2.3 Термическая обработка и деформация.....	29
2.4 Методы структурного исследования.....	30
2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	30
2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	30
2.4.3 Электронный зондовый микроанализатор (EPMA).....	30
2.5 Дифракционные методы.....	30
2.5.1 Рентгеновская дифракция.....	30

2.5.2 Малоугловое рассеяние нейтронов.....	31
2.5.3 Фурье-дифрактометр высокого разрешения.....	31
2.6 Методы фазовых превращений и твердости исследования.....	32
2.6.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	32
2.6.2 Внутреннее трение.....	32
2.6.3 Вибрационная магнитометрия.....	33
2.6.4 Измерение твердости.....	33
Глава 3. Влияние старения на спинодальный распад аустенита и термоупругое мартенситное превращение в сплавах на основе системы Mn-Cu.....	34
3.1. Влияние режимов старения на структуру и мартенситное превращение в двойном сплаве Mn-13Cu (ат.%).....	34
3.1.1 Структура закаленного сплава Mn-13Cu.....	34
3.1.2 Влияние температуры и продолжительности старения на строение аустенита.....	35
3.1.3 Исследование фазового превращения методом <i>in situ</i> нейтронной дифракции.....	41
3.1.4 Влияние температуры и продолжительности старения на мартенситное превращение и внутреннее трение.....	46
3.2 Влияние режимов старения на структуру и мартенситное превращение в тройном сплаве Mn-10Cu-4Cr (ат.%).....	50
3.2.1 Структура сплава Mn-10Cu-4Cr после закалки.....	50
3.2.2 Влияние замещения Cu на Cr на строение аустенита.....	51
3.2.3 Исследование сдвигового превращения в <i>in situ</i> режиме методом дифракции нейтронов.....	53
3.2.4 Влияние дополнительного легирования хромом на температуру мартенситного превращения и внутреннее трение.....	57
3.2.5 Влияние термоциклирования через интервал мартенситного превращения на структуру сплава Mn-10Cu-4Cr.....	61
3.3 Влияние режимов старения на структуру и мартенситное превращение в многокомпонентном сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni (ат.%).....	63
3.3.1 Влияние температуры и времени выдержки старения на структуру.....	63
3.3.2 Влияние температуры и времени старения на температуру мартенситного превращения.....	66
Выводы по главе 3.....	67

Глава 4. Исследование мартенситного превращения в сплавах системы Fe-Mn и влияния термоциклирования на их структуру и субструктуру.....	69
4.1 Сплав Fe-15Mn с α' и ϵ -мартенситом.....	69
4.1.1 Структура до и после термоциклирования.....	69
4.1.2 Исследование особенностей мартенситных превращений в сплаве с α' и ϵ -мартенситом методом <i>in situ</i> дифракции нейтронов.....	76
4.1.3 Исследование обратимости мартенситных превращений в сплаве Fe-15Mn.....	80
4.2 Сплав Fe-(22-26)Mn-(3-4)Si с ϵ -мартенситом.....	82
4.2.1 Исследование структуры и эволюции дислокационной субструктуры в сплаве Fe-22Mn-3Si в ходе термоциклирования.....	82
4.2.2 Исследование обратимости мартенситного превращения в сплаве Fe-22Mn-3Si.....	86
4.2.3 Исследование особенностей мартенситного превращения сплава Fe-22Mn-3Si методом <i>in situ</i> дифракции нейтронов.....	87
4.2.4 Структура сплава Fe-26Mn-4Si до и после термоциклирования.....	90
Выводы по главе 4.....	94
Выводы по работе.....	96
Список использованных источников.....	99

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

МП – мартенситное превращение;

КТ – комнатная температура;

МУРН - малоугловое рассеяние нейтронов;

ФДВР - фурье-дифрактометре высокого разрешения;

ПЭМ - просвечивающий электронный микроскоп;

СЭМ - сканирующий электронный микроскоп;

ВТ - внутреннее трение;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ХПД - холодная пластическая деформация;

Мн – температура начала прямого мартенситного превращения;

Мк – температура конца прямого мартенситного превращения;

Ан – температура начала обратного мартенситного превращения;

Ак – температура конца обратного мартенситного превращения;

ГЦК - гранцентрированная кубическая решетка;

ГЦТ - гранцентрированная тетрагональная решетка;

ОЦК - объемно-центрированная кубическая решетка;

ГПУ - гексагональная плотноупакованной решетка;

α' - ОЦК-мартенсит;

ε - ГПУ-мартенсит;

γ - ГЦК-аустенит;

Введение

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 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 на 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.

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 явились 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. Уставлено 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 ($\sim 0,1\%$) при сдвиговом превращении. В отличие от сплавов Mn-Cu, большое значение объемного эффекта переходов в сплавах Fe-Mn (1,6% ГПУ \rightarrow ГЦК; 1,8% ОЦК \rightarrow ГЦК; 4,2% ГПУ \rightarrow 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 $\epsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$. Обнаружено превращение $\epsilon \rightarrow \alpha'$, которое не отмечалось ранее в литературе. При охлаждении прямые МП $\gamma \rightarrow \epsilon$ 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 ($\gamma \rightarrow \epsilon$) 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. **Liying 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. **Liying 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. **Liying 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. **Liying 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, 2020, Dubna, Russia.

Публикации

Результаты изучения изложены в 6 рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень 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 $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ 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.

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** иллюстраций и **13** таблиц.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Общие сведения о мартенситных превращениях

Мартенситное превращение (МП) - одно из наиболее широко изучаемых явлений материаловедения. Бездиффузионный характер превращения сдвигового типа является основной чертой МП. Высокотемпературную фазу называют аустенитом (*A*) или исходной фазой, низкотемпературную - мартенситом (*M*). МП бывает атермическим, термоупругим и изотермическим. Между прямым (при охлаждении) и обратным (при нагреве) МП наблюдается температурный гистерезис, величина которого зависит от когерентности решеток между мартенситом и аустенитом. Если когерентность решеток между мартенситом и аустенитом хорошо сохраняется при фазовом превращении, то значение гистерезиса мало. Если гистерезис между прямым и обратным МП мал, как в сплавах на основе Ni-Ti с термоупругим МП, оно сопровождается аккомодацией кристаллов новой и исходной фаз и не сопровождается необратимой пластической деформацией, МП может иметь полностью обратимый характер [1, 2]. Напротив, если когерентность решеток плохо сохраняется, то гистерезис велик и составляет сотни градусов. В этом случае фазовое превращение сопровождается пластической деформацией и возникновением структурных дефектов, что затрудняет перестройку структуры. Для нетермоупругого МП кроме значительного гистерезиса так же характерно появление упрочнения как после прямого МП, так и обратного МП, в ряде систем может наблюдаться пластичность, обусловленная фазовым переходом.

Основными характеристиками термоупругого МП являются:

1. Высокая подвижность границ раздела между мартенситом и аустенитом в результате высокой степени сопряженности сосуществующих фаз;
2. Малый температурный гистерезис между прямым и обратным МП и небольшие объемные изменения при фазовом переходе;
3. Самоаккомодационный характер образования мартенситных кристаллов.

Эти особенности позволяют в значительной мере уменьшить возникновение пластических деформаций при мартенситном превращении и предотвратить возникновение структурных дефектов. Резкая граница между термоупругими и нетермоупругими переходами отсутствует: все фазовые переходы являются обратимыми и разница скорее заключается в степени обратимости перехода и в величине температурного гистерезиса между прямым и обратным переходом [3].

1.2 Сплавы системы Mn-Cu

1.2.1 Диаграмма состояния сплавов системы Mn-Cu

Сплавы системы Mn-Cu с хорошими механическими свойствами, высокой демпфирующей способностью и эффектом памяти формы в последнее десятилетие получили широкое распространение в промышленности [4-6]. Mn-36.2Cu-3.49Al-3.04Fe-1.17Ni - первый из сплавов системы Mn-Cu, использовавшийся с целью коммерциализации для изготовления гребного винта подводных лодок [7]. Позже был разработан сплав Mn-48.1Cu-1.55Al-0.27Si с пониженным содержанием Mn [8]. В последние годы был разработан сплав M2052 (Mn-20Cu-5Ni-2Fe ат.%) с высокой демпфирующей способностью при низкой частоте колебания и лучшими механическими свойствами (Табл. 1) [9, 10].

Таблица. 1. Механические свойства сплава Mn-20Cu-5Ni-2Fe.

Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Модуля упругости, ГПа
300	540	32	69

По фрагменту диаграммы [11], представленной на рис. 1.1, можно видеть, что в закаленных сплавах с содержанием марганца более 75% фазовое превращение из аустенита с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) в мартенсит с гранцентрированной тетрагональной решеткой (ГЦТ) протекает после охлаждения до температуры жидкого азота. Исследование [12] показало, что наблюдается структурное изменение в закаленных сплавах с содержанием марганца более 82% после охлаждения до комнатной температуры. При увеличении содержания Mn температура фазового перехода закаленных сплавов увеличивается по линейному закону. В работе [13] сообщается, что между содержанием марганца (в атомных процентах) в закаленных Mn-Cu сплавах и температурой фазового превращения при охлаждении наблюдается линейное соотношение. С помощью метода механической спектроскопии было установлено [13], что для закаленных Mn-Cu сплавов с однородным твердым раствором температура превращения равна: $T (K) = 16,648 \times c_{Mn} - 731,813$. Cowlam и др. [14] проанализировали изменения параметра решетки и тетрагонального искажения (c/a) ГЦТ-мартенсита с содержанием марганца в Mn-Cu сплавах и установил следующее соотношение: $a = 3,6145 + 0,4364 \times c_{Mn} - 0,3273 \times c_{Mn}^2$ для сплавов Mn-Cu с содержанием меньше 83,4% и $c/a = 2,638 + 3,317 \times c_{Mn} - 1,618 \times c_{Mn}^2$ для сплавов Mn-Cu с содержанием больше 83,4%.

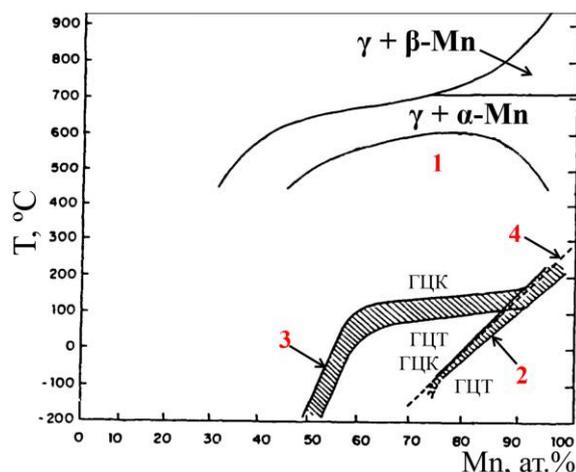


Рис. 1.1. Фрагмент диаграммы системы Mn-Cu. 1 - метастабильная область; 2 - температура Нееля; 3 - ГЦК → ГЦТ в закаленном сплаве; 4 - ГЦК → ГЦТ в состаренном сплаве [11].

В исследованиях [15, 16] обнаружено, что на диаграмме системы Mn-Cu с содержанием марганца $40 < \text{Mn} < 95$ ат.% имеется метастабильная область концентрационного расслоения, которое происходит по спинодальному механизму с образованием обогащенной и обедненной по марганцу областей. Спинодальный распад, то есть перераспределение атомов марганца и меди в твердом растворе с образованием зон, обогащенных и обедненных по этим элементам, имеет колоссальное влияние на МП в этой системе. В работе показано [15], что на ранних стадиях старения также возможно выделение α -Mn преимущественно на межзеренных границах, а на более поздних стадиях наблюдается выделение α -Mn в объеме зерен, предположительно на дислокациях. Анализ с помощью трехмерной атомно-зондовой томографии [17] показал, что размер обогащенных марганцем и медью областей в пересыщенном твердом растворе сплава Mn-20Cu-5Ni-2Fe составляет около 5-10 нанометров. Максимальное значение концентрации Cu составляет 40 ат.%, а содержания Mn составляет 90 ат.% в богатых Cu и Mn областях, соответственно, а атомы Ni и Fe равномерно распределяются в сплаве.

В литературе немало работ посвящено соотношению между содержанием марганца и температурой фазового превращения для закаленных сплавов. Однако, работ, посвященных соотношению между температурой МП и содержанием марганца в обогащенной марганцем матрице для состаренного Mn-Cu сплава, а также работ, в которых изучается степень распада аустенита, то есть концентрация в обогащенной марганцем матрице и обогащенных медью зонах, крайне мало. Такие сложные исследования возможно реализовать только с помощью измерений на малоугловом рассеянии нейтронов и трехмерной атомно-зондовой томографии, при помощи которых можно исследовать механизм спинодального распада в сплавах Fe-Cr [18, 19].

1.2.2 ГЦК ↔ ГЦТ мартенситное превращение в сплавах Mn-Cu

При охлаждении высокотемпературной однофазной зоны аустенит с ГЦК-решеткой превращается в мартенсит с ГЦТ-решеткой ($c/a < 1$) вследствие уменьшения параметра решетки 'с' и увеличения параметра решетки 'а' ГЦК. В сплавах на основе Mn-Cu, фазовое превращение протекает по механизму термоупругого МП и имеет обратимый характер [4]. В работе [20] в интервале температур МП сосуществуют две фазы: ГЦТ-мартенсит и ГЦК-аустенит. Однако, двухфазная область с ГЦК и ГЦТ решетками в сплаве Mn-11Cu (ат.%) не обнаружена согласно температурной зависимости параметров ячеек ГЦК и ГЦТ-фаз методом рентгеновской дифракции в *in situ* режиме [21]. В быстроохлажденных из ГЦК-области сплавах фазовое превращение реализуется только в областях высоких концентраций марганца - 80% и более. Однако многочисленные эксперименты [22, 23] показали, что ГЦТ-мартенсит можно заметить в сплавах с содержанием марганца и менее 80% после отжига в интервале температуры 347 - 497°C, где происходит диффузионное расслоение ГЦК-твердого раствора по спинодальному механизму.

МП в сплаве Mn-Cu обладает признаками фазового перехода первого рода, гистерезис фазового превращения маленький, и температуры прямого и обратного МП сильно зависят от содержания Mn и термической обработки [4, 24]. После старения, уменьшение температурного интервала фазового превращения в закаленных марганцевомедных сплавах обусловлено понижением кристаллических дефектов и микронапряжений [25]. Для формирования структуры и улучшения механических и функциональных свойств режим старения в районе спинодального распада играет важную роль. В работе [26] показано, что при более низких температурах старения процесс спинодального расслоения γ -аустенита замедляется, а максимальная скорость распада достигается при 460°C. Наряду со МП в высокомарганцевых сплавах при температуре Нееля (T_N) происходит магнитный фазовый переход (парамагнетик ↔ антиферромагнетик). В литературе ведётся длительная дискуссия по поводу соотношения температур Нееля и МП в сплавах системы Mn-Cu, однако существуют разные точки зрения. До сих пор еще нет однозначного ответа на вопрос, какой из этих процессов происходит первым и стимулирует другой. В работе [27] показано, что температура Нееля на 20 - 30°C выше, чем температура перехода ГЦК → ГЦТ. А в работе [13] утверждается, что превращение кубической решетки в тетрагональную сопровождается одновременным превращением из парамагнитного состояния в антиферромагнитного.

Тип и кинетика фазовых превращений зависят от состава сплавов и термической обработки и существенно влияют на механические и функциональные свойства Mn-Cu сплавов. Авторы работы [6] указывают, что соотношение между размером зерна и пределом текучести сплава Mn-20Cu-5Ni-2Fe соответствует закону Холла-Петча. При старении при 435°C с увеличением времени старения предел текучести повышается, так как после старения образуются двойники и мартенсит.

1.2.3. Внутреннее трение сплавов системы Mn-Cu

Сплавы системы Mn-Cu обладает высокой демпфирующей способностью, которая достигается не после закалки из ГЦК-области, а после старения при 400 - 450°C [28]. Известно, что два типа пиков внутреннего трения (ВТ) появляются на температурных зависимостях в сплавах Mn-Cu при нагревании или охлаждении [29]. Первый тип пиков связан с движением границ двойников в мартенситной фазе, температура пиков почти не зависит от состава сплава и термической обработки, а зависит от частоты колебаний. При увеличении частоты пики сдвигаются в сторону более высоких температур, то есть они связаны с процессами релаксации, контролируемой термически активированным движением дефектов кристаллической решетки. В работе [21] показано, что высота пиков первого типа внутреннего рассеяния энергии максимальна при ориентации монокристалла, ориентированного вдоль направления [001] по отношению к направлению нагрузки, а в направлении [111] – минимальна, что связано с высокой подвижностью границ двойников {011}.

Второй тип пиков связан с подвижностью межфазных границ между мартенситом и аустенитом и их температурное положение, в отличии от высоты, не зависит от частоты измерений [29], а определяется температурой МП. Особенностью сплавов Mn-Cu, в отличие от других сплавов с термоупругим МП, является то, что пик рассеяния энергии механических колебаний при охлаждении оказывается выше, чем при нагреве, что не нашло до настоящего времени должной интерпретации.

1.2.4 Влияние легирующих элементов на структуру и мартенситное превращение в сплавах Mn-Cu

В настоящее время перспективными сплавами являются сплавы с высоким содержанием марганца, легированные Cr, Al, Ni и другими элементами, и обладающие комплексом уникальных функциональных свойств [4]. Легирование алюминием сплавов марганец-медь способствует повышению коррозионной стойкости [9], а легирование железом и кремнием улучшает механические свойства [4]. Добавки никеля повышают

высоту пиков внутреннего трения и уменьшают температуру МП в результате замедления спинодального распада γ -фазы в процессе старения [30]. Кинетика распада аустенита в сплавах, легированных никелем, была анализирована с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов [31]. Обнаружено, что в результате старения степень распада аустенита выходит на постоянное значение позднее, чем в двойных сплавах. В работе показано [16], что легирование никелем приводит к понижению степени тетрагональности мартенсита. Таким образом, при легировании никелем изменение параметров решетки при фазовом переходе происходит более плавно, чем в сплаве Mn-Cu.

Добавки хрома улучшают технологические свойства сплавов, повышают предел текучести и влияют на структурные параметры во всем исследованном диапазоне концентраций. В исследовании [32] обнаружено, что добавка хрома в сплавах Mn-Cu приводит к увеличению температуры МП в результате увеличения степени тетрагональности: после закалки до комнатной температуры все сплавы 80Mn-Cu-Cr с концентрацией 3-5% Cr имеют ГЦТ-мартенсит, в противоположность сплаву 80Mn-20Cu, в котором после закалки фиксируется ГЦК-аустенит. Аналогичный результат также наблюдается в работе [16], где показано, что легирование хромом повышает степень тетрагональности. Установлено, что в сплаве 80Mn-17Cu-3Cr после старения при 450°C в течение 2 и 8 ч. плавный характер температурной зависимости параметров решетки ГЦК и ГЦТ фаз меняется в точке превращения. Также легирование хромом еще более значительно повышает коррозионную стойкость, в сплавах 75Mn-22Cu-3Cr она достигает уровня 6 балла [4]. Однако, влияние легирования хромом на кинетику спинодального распада аустенита в широком интервале температур старения и параметры фазового превращения не исследованы. Работ, посвященных влиянию легирующих элементов на структурные переходы марганцевомедных сплавов крайне мало, в особенности для комплексно-легированных сплавов.

1.2.5 Текущее состояние исследований спинодального распада методом малоуглового рассеяния нейтронов

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) является эффективным методом для исследования фундаментальных проблем и для решения важнейших технологических задач и широко применяется при изучении структуры материала [33-35]. Возможность анализа структуры неупорядоченных систем является важнейшей особенностью малоуглового рассеяния. Данный метод часто является единственным способом получения структурной информации о системах с хаотическим и частично упорядоченным расположением неоднородностей плотности с размерами 1 - 1000 нм. В работе [4]

обнаружено, что детальное исследование кинетики расслоения сплавов Mn-Cu свидетельствует о протекании в этой системе спинодального распада в широкой концентрационной области составов. В результате структура отожженных сплавов представляет собой мелкодисперсную смесь выделений, близких по форме к сферическим, двух изоморфных ГЦК-фаз: обедненной и обогащенной по марганцу. Структурные параметры сплавов на основе системы Mn-Cu (такие как: размеры и форму нанобластей обогащенных и обедненных Mn, их объемные доли, атомарный состав) извлеченные с помощью применения МУРН позволяют установить влияние различных этапов спинодального расслоения на температуру фазового превращения.

1.3 Сплавы системы Fe-Mn

1.3.1 Диаграмма сплавов системы Fe-Mn

Согласно схеме строения и мартенситных превращений в двойных сплавах системы Fe-Mn при увеличении содержания марганца при КТ содержатся следующие фазы (Рис. 1.2): α' -мартенсит с объёмно центрированной кубической решеткой (ОЦК или A2, пр. гр. $Im\bar{3}m$) и γ -аустенит с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК или A1, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) до 12 вес.%; α' -мартенсит, ε -мартенсит с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ или A3, пр. гр. $P6_3/mmc$) и γ -аустенит от 12 до 16,5 вес.%; ε -мартенсит и γ -аустенит от 16,5 до 26 вес.% [36]. В области концентраций марганца более 26% присутствует единственная γ -фаза и наблюдается прекращение прямого МП ($\gamma \rightarrow \varepsilon$). На данной фазовой диаграмме отсутствует анализ фазовых превращений в трехфазной области. Для сплавов Fe-15Mn с α' и ε -мартенситом протекает двухступенчатое обратное МП по схеме $\varepsilon \rightarrow \gamma$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$ при нагреве [37, 38]. Однако последовательность фазовых превращений в сплавах Fe-Mn с ОЦК и ГПУ мартенситом до сих пор остается предметом пристального исследования, и остается до конца не ясным является ли ε -мартенсит промежуточной фазой в мартенситном превращении $\gamma \rightarrow \alpha'$ [38-40]. В работах [38, 40] обнаружено, что при охлаждении происходит прямое МП $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. По результатам EBSD α' -мартенсит образуется только внутри ε -мартенсита в результате прямого МП, и большая вероятность пересечения ε -мартенситных пластин способствует образованию α' -мартенсита в сплаве Fe-17.6Mn-3.2Si-1.7Al после отжига при 800°C в течение различного времени [41]. Авторы работ [42, 43] обнаружили, что при охлаждении фазовые превращения $\gamma \rightarrow \alpha'$ и $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ начинаются одновременно. Остаточная γ -фаза находится в метастабильном состоянии, при пластической деформации происходят фазовые превращения $\gamma \rightarrow \alpha'$ и $\gamma \rightarrow \varepsilon$, при которых образуется мартенсит деформации [42, 45-46].

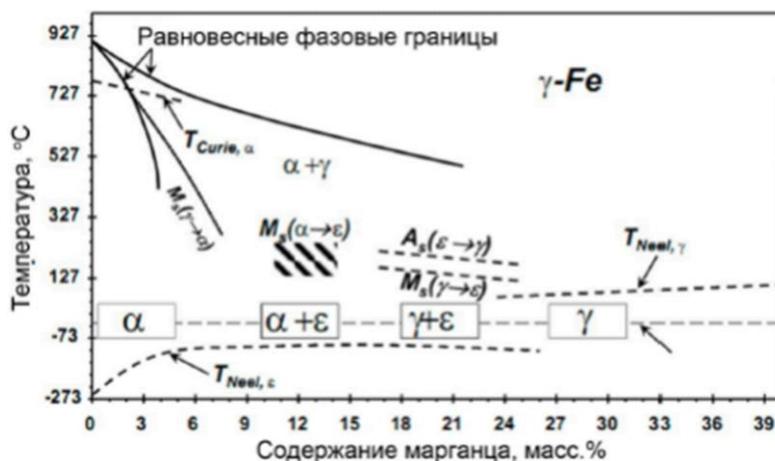


Рис. 1.2 Схема строения и мартенситных превращений в двойных сплавах системы Fe-Mn [47].

Температура мартенситного превращения в сплавах системы Fe-Mn была исследована многими авторами с помощью различных методик: дилатометрии [37, 48], калориметрии [49], внутреннего трения [50], измерения магнитных свойств [51] и т. д. Повышение концентрации марганца приводит к уменьшению температуры начала $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ фазового превращения и к повышению гистерезиса между прямым и обратным МП, как показано на рис. 1.3.

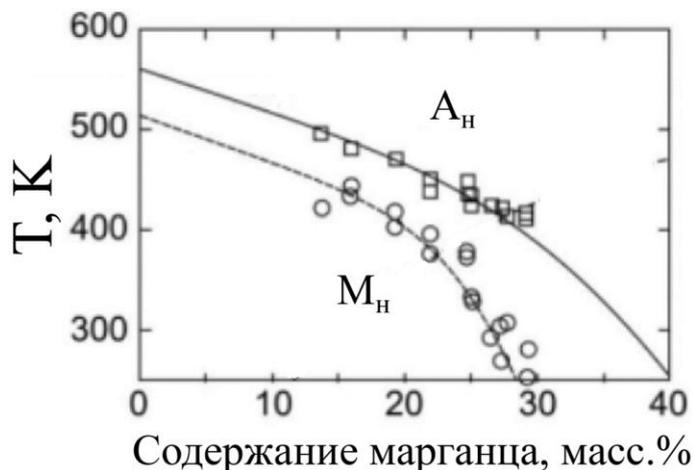


Рис. 1.3 Влияние содержания марганца на температуру начала мартенситных превращений ($\gamma \leftrightarrow \epsilon$) [52]. M_H - температура начала прямого МП, A_H - температура начала обратного МП.

1.3.2 Механизм образования ϵ -мартенсита ($\gamma \rightarrow \epsilon$)

В результате прямого МП ($\gamma \rightarrow \epsilon$) в сплавах систем Fe-Mn образуются однородные тонкие пластины размером 10 - 100 нм. Образование ϵ -мартенсита из γ -аустенита протекает вследствие движения частичных дислокаций Шокли в плоскостях $\{111\}_\gamma$, которое происходит при уменьшении температуры или посредством пластической деформаций в результате процесса расщепления полной дислокации $a/2 \langle 110 \rangle_\gamma$ в

плоскости $(111)_\gamma$ на две частичные типа $a/2 \langle 112 \rangle_\gamma$ (рис. 1.4.). Вектор Бюргерса этих дислокаций находится в плоскости скольжения, образуя непрерывную границу раздела на макроскопической поверхности, как показано на рис. 1.4. Скольжение группы дислокаций приводит к превращению γ -аустенита в ϵ -мартенсита при охлаждении, а при нагреве при обратном превращении ϵ -мартенсита в γ -аустенит происходит обратный эффект.

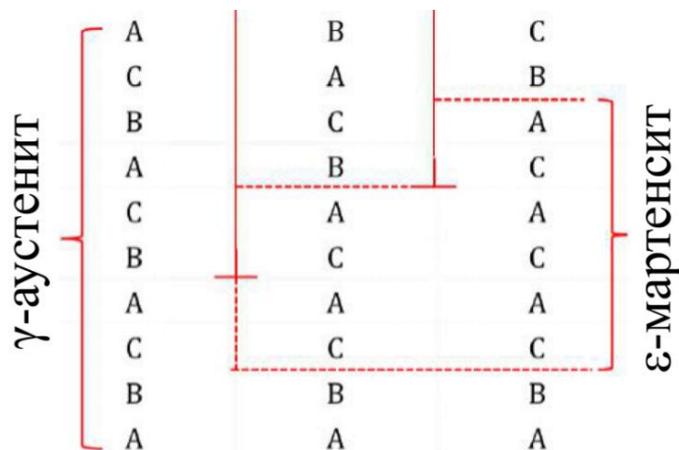


Рис. 1.4. Механизм образования ϵ -мартенсита при движении частичных дислокаций Шокли [53].

Эффект памяти формы в сплавах в системы Fe-Mn осуществляется путем обратимого МП ($\gamma \leftrightarrow \epsilon$) [54]. При охлаждении прямое МП ($\gamma \rightarrow \epsilon$) протекает по сдвиговому механизму и наблюдаются следующие ориентационные соотношения между ϵ и γ -кристаллами: $(111)_\gamma // (0001)_\epsilon$ и $[1\bar{1}0]_\gamma // [11\bar{2}0]_\epsilon$ [55]. В отличие от $\gamma \rightarrow \alpha'$ фазового превращения при $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращении октаэдрическая плоскость $(111)_\gamma$ -аустенита полностью совпадает с базисной плоскостью $(0001)_\epsilon$ -мартенсита и является габитусной (рис. 1.5). Дефекты упаковки играют важную роль в фазовом превращении $\gamma \rightarrow \epsilon$ [56, 57]. Присутствие дефектов упаковки в γ -аустените способствует образованию ϵ -мартенсита при МП при охлаждении [58]. Четыре - пять слоев дефектов упаковки являются центрами зарождения ϵ -мартенсита при охлаждении.

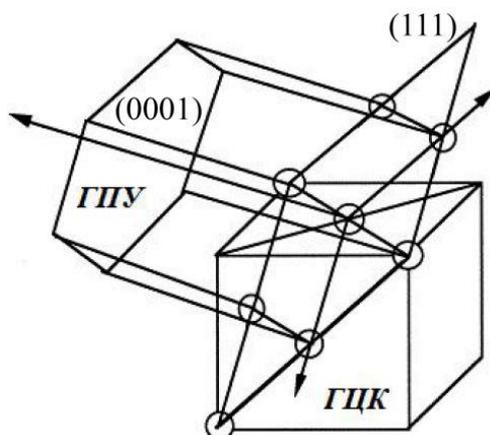


Рис. 1.5. Схема, отражающая взаимную ориентацию ϵ -мартенсита и γ -аустенита [59].

1.3.3 Влияние термоциклирования на структуру и мартенситное превращение в сплавах Fe-Mn

Сплавы на основе Fe-Mn и Ni-Ti с эффектом памяти формы широко применяются в области медицинской техники. Сплавы с эффектом памяти формы являются уникальными материалами, которые позволяют достигать значительных деформаций и восстанавливать свою начальную форму полностью или частично при мартенситном превращении. Эффект памяти формы зависит от обратимости мартенситного превращения. Изменение структуры и ее влияние на параметры МП в сплавах на основе Fe-Mn и Ni-Ti в ходе термических циклов через температуру фазового превращения было выявлено многочисленными авторами [60, 61]. В ходе термоциклирования аустенит стабилизируется вследствие образования новых дислокаций. При первых термических циклах ($\varepsilon \leftrightarrow \gamma$) температура начала прямого МП для Fe-Mn сплава заметно падает, после определенного числа термоциклов температура МП стабилизируется [62]. Это связано с насыщением плотности дислокаций, к образованию которых приводит разница в атомных объемах между ε -мартенситом и γ -аустенитом.

При повышении содержания марганца от 13% до 50% в двойных сплавах Fe-Mn атомный объем для ГПУ и ГЦК-фаз увеличивается по линейному закону, однако изменение объемного эффекта превращения ($\Delta V/V = (V_\gamma - V_\varepsilon)/V_\gamma = \sim 2\%$) отсутствует [63]. Для расчета изменения атомных объемов между мартенситом и аустенитом при фазовом превращении, в цитируемой литературе использовались параметры решетки при комнатной температуре, а не при температуре рядом с фазовым превращением [64]. Это приводит к явной ошибке, поскольку коэффициенты объемного теплового расширения разных фаз существенно различаются [65]. В работе [43] обнаружено, что при прямом МП ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) наблюдается уменьшение удельного объема на $\sim 2,1\%$, в то время как при фазовом превращении ($\gamma \rightarrow \alpha$), наблюдается повышение удельного объема на $\sim 2\%$. Однако согласно результатам дифракции нейтронов в *in situ* режиме изменение атомного объема между α -ферритом и γ -аустенитом в чистом железе (порошке) составляет 0,96% [66]. В сплаве памяти формы $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ с термоупругим мартенситным превращением объёмный эффект превращения составляет 0,75%, который был непосредственно определён из экспериментальных данных дифракции нейтронов в *in situ* режиме [65]. Для расчета атомных объемов при фазовом переходе *in situ* дифракция нейтронов является эффективным методом, с помощью которого очевидной необходимостью является получение более подробной экспериментальной информации на атомном уровне. Образование и накопление дислокаций в сплавах Fe-Mn при термоциклировании были

исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии [67]. Однако приведенная информация недостаточна для количественного объяснения данного эффекта. Отмеченные проблемы возможно решить с помощью дифракционных методов.

Термоциклирование также оказывает значительное влияние на содержание сосуществующих фаз в сплавах Fe-Mn. Объемная доля ϵ -мартенсита в сплавах Fe-17Mn [68] и Fe-12,5Cr-20,5Mn [69] в отожженном состоянии увеличивается при увеличении числа термоциклов. В работе [70] сообщается, что увеличение количества ϵ -мартенсита в сплаве Fe-20Mn не превышает 20% после 5 термоциклов между -196°C и 600°C . Однако в работе [55] обнаружено, что после четырех термоциклов между КТ и 400°C содержание ϵ -фазы увеличивается с 35% до 89%. Авторы полагают, что присутствие α' -мартенсита способствует образованию ϵ -фазы в ходе термоциклирования. Увеличение α' -мартенсита в сплаве Fe-17Mn в закаленном состоянии наблюдается после термоциклирования, но демпфирующая способность падает в результате образования новых дислокаций, внесенных в ходе термоциклирования, которые препятствуют движению источников демпфирования [22].

1.3.4. Влияние легирующих элементов на структуру и мартенситное превращение в сплавах Fe-Mn

Для улучшения механических и функциональных свойств сплавов Fe-Mn используют легирующие элементы Al, Cu, Si, Co, Cr и другие [71-73]. Экспериментальные исследования, касающиеся влияния Al на механические свойства сплавов систем Fe-Mn, были выполнены в работах [74-77]. Сплав Fe-22Mn-0.6C без добавления Al показывает нестабильность пластической деформаций при высоких деформациях, при добавлении 3 и 6% Al наблюдается пластическая стабильность [78]. Таким образом, добавка Al эффективно подавляет пластическую нестабильность при растяжении. Добавка Cr в сплавы Fe-Mn способствует повышению коррозионной стойкости [61, 79]. Кремний является лучшим упрочняющим элементом в сплавах γ -Fe. Это связано с (i) упрочнением твердого раствора; (ii) снижением энергии дефектов упаковки и (iii) уменьшением температуры Нееля (T_N) [80, 81], а также добавка кремния в сплавы системы Fe-Mn повышает обратимость МП. Кроме того, в работе [82] обнаружено, что добавление кремния приводит к уменьшению параметра решетки аустенита и повышению отношения осей c/a ϵ -мартенсита с помощью метода дифракции нейтронов, что приводит к уменьшению разницы в атомных объемах элементарных ячеек ϵ -мартенсита и γ -аустенита вследствие легирования кремнием. Уменьшение объемного эффекта при фазовых переходах и несоответствия атомных плоскостей в результате легирования кремнием

улучшает эффект памяти формы сплавов Fe-Mn [64]. Дополнительное легирование С, Мо, Сг и Ni приводит к увеличению энергии дефектов упаковки и подавляет образование ϵ -мартенсита, вследствие чего и уменьшается количество ϵ -фазы [61], как показано на рис. 1.5. Они снижают температуру как прямого МП ($\gamma \rightarrow \epsilon$), так и обратного МП ($\epsilon \rightarrow \gamma$). Со и Si, наоборот, уменьшают энергию дефектов упаковки и повышают количество ϵ -фазы. По сравнению с Со цена Si ниже, так что функциональные свойства [54, 83] и демпфирующая способность [84] сплавов Fe-Mn-Si более исследованы.

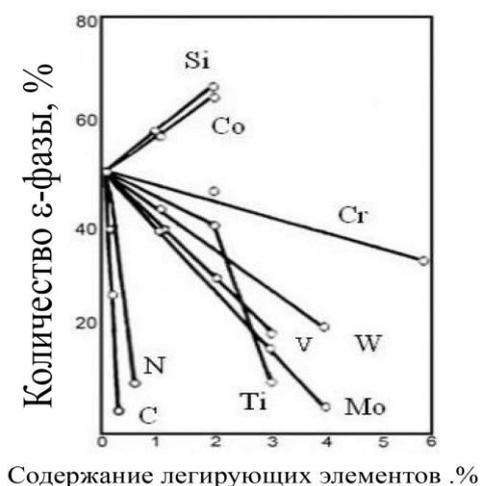


Рис. 1. 6 Влияние легирующих элементов на содержание ϵ -фазы [85].

1.4 Текущее состояние исследований бездиффузионных превращений методами *in situ* дифракции нейтронов и внутреннего трения

Структурный анализ сплавов систем Mn-Cu и Fe-Mn с бездиффузионным фазовым превращением является основным методом исследования для понимания их неординарных свойств, важных для практического использования [86]. Вместе с методами физического материаловедения (микроскопия, рентген, калориметрия, магнитное измерение) в диссертации привлечен метод *in situ* дифракции нейтронов. Экспериментальные данные о структуре сплавов систем Mn-Cu и Fe-Mn получены благодаря такому анализу как рентгеновская дифракция, который не позволяет получить полной информации ни об особенностях бездиффузионного фазового превращения, ни об структуре образцов Mn-Cu и Fe-Mn в объеме тела. Дифракция нейтронов зачастую дает необходимую структурную информацию, которую трудно или даже почти нереально получить с помощью других методов исследования [65, 87]. Все благодаря особенностям взаимодействия тепловых нейтронов с веществом, которые радикально отличаются от рентгеновских лучей, что и дает новые области их применения данного вида анализа структуры. Также традиционно к ним относят и структурный анализ соединений с близкими по номеру в таблице Менделеева элементами (сплавы, интерметаллиды) и

анализ магнитной структуры кристаллов. Высокая проникающая способность нейтронов дает сведения об объемных свойствах металлов и сплавов и при этом использует сравнительно сложные конструкции для задания определенных и конкретных внешних воздействий на вещество, что зачастую необходимо при изучении бездиффузионных фазовых переходов [65, 87].

Методика дифракции нейтронов обладает преимуществами при исследовании бездиффузионных превращений в сплавах систем Mn-Cu и Fe-Mn. Во-первых, дифракция нейтронов проводится в режиме реального времени (*in situ*) с хорошим временным разрешением, то есть при нагреве и охлаждении с разной скоростью получается один спектр в течение 1 минуты. Во-вторых, высокая проникающая способность нейтронов, обеспечивающая объемный характер структурной информации, позволяет анализировать эффекты в объеме образцов, что не позволяет рентгеновская дифракция, который дает информацию с поверхности материала. Структура и свойства на поверхности могут значительно отличаться от свойств в объеме материала. В-третьих, нейтронные эксперименты позволяют получить полную структурную информацию о материале [65, 87].

В литературе отсутствуют исследования бездиффузионных фазовых превращений для системы сплавов Mn-Cu и Fe-Mn в *in situ* режиме при нагреве и охлаждении, что возможно реализовать благодаря исследований на дифракции нейтронов в *in situ* режиме. Таким образом в данной работе было решено применять метод дифракции нейтронов наряду с другими методами физического материаловедения по определению особенностей МП в сплавах Mn-Cu и Fe-Mn при нагрева и охлаждения. Необходимым условием успешного проведения экспериментов в *in situ* режиме является крайне высокая светосила дифрактометра, величина которой и определяется потоком нейтронов от источника и телесным углом детекторной системы. Также важным условием является достаточно большой интервал измеряемых одновременно межплоскостных расстояний (как минимум 0,7-15 Å), наличие специальной регистрирующей аппаратуры, позволяющей работать в прямом смысле этого слова в реальном времени, а также оснащение дифрактометра всеми необходимыми устройствами для задания внешних и необходимых нам условий [65, 87].

Эффективное изучение особенностей микроструктуры материалов возможно только на дифрактометрах, обладающих необходимо высокой в определенных случаях разрешающей способностью. Такой анализ как регистрация уширения дифракционных пиков с помощью конечного размера кристаллитов и благодаря эффектов микронапряжений или смещения дифракционных пиков в результате макронапряжений, или ошибок упаковки возможно только если разрешение дифрактометра по

межплоскостному расстоянию составляет $\Delta d/d \approx 2 \times 10^{-3}$ и более. Дифрактометры, работающие на импульсных источниках и использующие для анализа метод зависимости от времени пролета для регистрации дифракционных спектров, имеют колоссальное преимущество, особенно с точки зрения функциональной зависимости разрешения от межплоскостного расстояния. Их функция разрешения $R(d)$ слабо или совсем не зависит от d , тогда как в случае анализа при монохроматическом пучке в зависимости присутствует ярко выраженный минимум. Эта особенность позволяет включать в анализ большее число дифракционных пиков с примерно равным статистическим весом, что увеличивает надежность и точность полученных результатов. Результаты исследования микроструктурных эффектов в зернах и модельные расчеты привели нас к выводу, что разрешающая способность Фурье-дифрактометра высокого разрешения (ФДВР) дает возможность более точно изучать микродеформацию в кристаллитах на уровне $\varepsilon \approx 8 \times 10^{-4}$ и выше (так как микродеформации на основе железа обычно составляют около 0,1 - 0,4%, и они неоднородно распределяются в зернах и концентрируются на границах зерен), а также размеры когерентно рассеивающих доменов на уровне $L_{coh} \approx 3,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ и меньше. Кроме того, данным способом более точно определяются эффекты анизотропного и асимметричного уширения пиков [65, 87].

Также присутствует взаимосвязь между протекающими в сплавах структурными процессами и их микроструктурой, но количество исследований по системе сплавов на основе Mn-Cu и Fe-Mn, выполненных современными ядерно-физическими методами, пока крайне мало. Применение современных возможностей метода дифракции нейтронов в исследованиях сплавов дает возможность получить результаты, имеющие принципиально новое и много более точное значение. Ключевым условием получения экспериментальных данных является возможность сочетания на ФДВР дифракции нейтронов высокого разрешения и термо-дифрактометрического сканирования в режиме *in situ*, с измерением меняющихся в ходе нагрева или охлаждения дифрактограмм каждую минуту.

Выводы по главе 1

Таким образом, аналитический обзор литературы показал, что сплавы систем Mn-Cu и Fe-Mn представляют несомненный интерес для исследований. 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 и 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.

Глава 2. Материалы и методики исследования

2.1 Исследуемые материалы

В соответствии с поставленными целями и задачами в данной работе исследовались сплавы на основе металлических систем Mn-Cu и Fe-Mn с бездиффузионным фазовым превращением, происходящим по сдвиговому механизму. Составы исследованных двойных и легированных сплавов представлены в таблицах 2.1 и 2.2. Отклонения от приведенных концентраций составляли не более 0,2% по всем указанным элементам.

Таблица 2.1. Химический состав исследованных сплавов Mn-Cu (ат.%¹).

№	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 2.2. 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.

2.2 Технология изготовления сплавов Mn-Cu и Fe-Mn и термическая обработка

Выплавка сплавов на основе системы Mn-Cu осуществлялась в открытой индукционной печи емкостью 10кг под криолитовым шлаком. Использовались высокочистые шихтовые материалы, раскисление осуществляли металлическим кальцием. Полученные слитки после удаления прибыльной и донной частей подвергались абразивной зачистке. Затем слитки подвергались ковке на сутунку толщиной 40мм при температуре 870°C (выдержка в печи после прогрева до 870°C составляла 30 минут). Сутунки охлаждали на воздухе. Затем сутунки подвергались операции строжки для удаления поверхностных дефектов, после чего следовала операция горячей прокатки при температуре 870°C. Образцы для исследования вырезались механическим способом. 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

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

водном растворе NaCl. Для Mn-17Cu-5Al-3Ni образцов в качестве исходного состояния была выбрана закалка в воду после отжига при 830°C в течение 1 ч. Этот режим аналогичен стартовому режиму обработки рассмотренных сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr. Для изучения влияния температуры и времени старения на расслоение высокотемпературного аустенита во всех трех сплавах Mn-Cu, согласно диаграмме системы Mn-Cu, температура старения выбрана внутри области несмешиваемости - 400, 440, 480, 520 и 560°C в течение 8 ч., время выдержки варьировалось от 1 до 120 ч., охлаждение проводилось на воздухе. Режимы старения Mn-Cu образцов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Режимы старения закаленных образцов сплавов системы Mn-Cu.

Старение	Образцы
Влияние температуры (время старения 8 ч.)	400 °С, 8 ч.
	440 °С, 8 ч.
	480 °С, 8 ч.
	520 °С, 8 ч.
	560 °С, 8 ч.
Влияние времени (температура старения 440°C)	440 °С, 1 ч.
	440 °С, 3 ч.
	440 °С, 5 ч.
	440 °С, 16 ч.
	440 °С, 24 ч.
	440 °С, 40 ч.
	440 °С, 120 ч.

Сплавы Fe-15Mn и Fe-22Mn-3Si изготовлены методом выплавки в вакуумной индукционной печи фирмы «Бальцерс» в атмосфере аргона из высокочистых компонентов (99,98%Fe, 99,9995%Mn, 99,99%Si). После выплавки и разливки, слиток сплава Fe-15Mn гомогенизировали при 1200°C в течение 2 ч. и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. После гомогенизации сплав Fe-15Mn подвергался термическим циклам: нагрев от комнатной температуры до 660°C, выдержка 10 мин, охлаждение в ледяной воде (~0°C), который повторялся заданное число раз. Fe-22Mn-3Si слиток подвергался холодной

прокатке при КТ с уменьшением толщины на 30% и последующему отжигу при 1000°C в течение 1 ч. с охлаждением до КТ на воздухе. Отожженные образцы подвергали термоциклированию по режиму: нагрев от комнатной температуры до 350°C, выдержка 10 мин, охлаждение до комнатной температуры на воздухе.

Fe-26Mn-4Si слиток подвергался ковке при температуре 1150-1200°C, изготавливалась сутунка размером 40×400×120 мм³. Кованая заготовка подвергалась абразивному шлифованию и горячей прокатке при температуре 850-1150°C для получения листа шириной 400 мм. Горячекатаный лист подвергали холодной прокатке до толщины 3 мм (уменьшение площади ~ 10%). Деформированный образец Fe-26Mn-4Si подвергали термоциклированию по режиму: нагрев от комнатной температуры до 350°C, выдержка 10 мин, охлаждение до комнатной температуры на воздухе. Исходное состояние и режим термической обработки исследованной системы сплавов Fe-Mn представлены в таблице 2.4. В данной работе образцы системы Fe-Mn в начальном состоянии называются образцами с нулевым циклом.

Таблица 2.4. Исходное состояние и режим термической обработки исследованной системы сплавов Fe-Mn.

Образцы	Исходное состояние	Термическая обработка
Fe-15Mn	1200°C, 2ч охлаждение на воздухе	660°C, 10 мин ↔ 0°C
Fe-22Mn-3Si	1000°C, 1ч охлаждение на воздухе	350°C, 10 мин ↔ КТ
Fe-26Mn-4Si	ХПД со степенью 10% при КТ	350°C, 10 мин ↔ КТ

2.3 Термическая обработка и деформация

Термообработка проводилась в печи электросопротивления марки Nabertherm N30/65A. Систему сплавов 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.). Отклонение от приведенных температур отжига составляло не выше ± 1°C. При температуре термической обработки выше 600°C использовалась муфельная электрическая печь сопротивления с поддержанием температуры с точностью ± 5°C. Для обработки системы сплавов Fe-Mn использовали прокатку при КТ на электромеханических вальцах марки chinetti lm120 с диаметром валков 65 мм. В случае проведения прокатки деформация каждого прохода составляет 0,5 - 1 мм.

2.4 Методы структурного исследования

2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan-Vega3 LMH использовался для исследования микроструктуры системы сплавов Fe-Mn после различных режимов термической обработки, оборудованный энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (X-MAX80, Oxford Instruments) и EBSD-HKL детектором NordlysMaxEBSD, Oxford Instruments (НИТУ «МИСиС»). Сканирование производили во вторичных и отраженных электронах. Рабочее напряжение составляло 20 кВ. Используя программу *Aztec* для EBSD анализа, сканировали образцы с шагом 0,3-0,4 мкм. Образцы для СЭМ готовили методом механического шлифования и дальнейшей полировкой с использованием водно-спиртовой суспензии SiO₂. После полировки на сукне образцы подвергали электрополировке при напряжении 16 В в течение 70 сек и химическому травлению с помощью 1,2% K₂S₂O₅ водного раствора. Продолжительность травления составляла около 30 сек. Для системы сплавов Fe-Mn, электролит состоял из хлорной кислоты (HClO₄) 10% и уксусной кислоты (CH₃COOH) 10%.

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) FEI Tecnai G2 F-20 TEM, ускоряющее напряжение 200 кВ, использовали для изучения микроструктуры в рамках проекта РФФИ №18-58-52007. Образцы системы сплавов Mn-Cu и Fe-Mn для ПЭМ готовили методом механического шлифования, затем вырезали диски диаметром 3 мм, и электролитическое утонение проводили с помощью раствора электролита состава: HClO₄ 10% + CH₃COOH 90%.

2.4.3. Электронный зондовый микроанализатор (EPMA)

Для анализа распределения элементов в образце Mn-10Cu-4Cr после старения при 520°C в течение 8 ч., картографический модуль в Shimadzu EPMA-1600 использовался. Напряжение, ток и время измерений составляют 15 кВ, 100 нА и 140 мс/точка, соответственно.

2.5 Дифракционные методы

2.5.1 Рентгеновская дифракция

Рентгеноструктурный анализ системы сплавов Mn-Cu на рентгеновском дифрактометре марки PANalytical Empyrean с Cu-K α с излучением и длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ проводился в диапазоне углов от 20 до 110° при КТ. Для удаления

наклепанного слоя электрополировка в растворе 750 мл CH_3COOH , 80 мл H_2O и 120 г. CrO_3 при напряжении 20 вольт в течение 20 сек применялась при КТ. Спектры рентгена от образцов Mn-Cu обработаны в программе FullProf. Для расчетов параметров решетки образцов основой рентгеноструктурного анализа является уравнение Вульфа-Брегга (2.1).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где d_{hkl} - межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения лучей; n – порядок отражения (целое число); λ – длина волны, Å .

2.5.2 Малоугловое рассеяние нейтронов

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) применяли для получения важной информации об изменениях ряда параметров структуры сплавов в процессе расслоения аустенита при внешних воздействиях. К этим параметрам, в частности, относятся размер, форма, концентрация и распределение рассеивающих частиц по размерам. Изучения с использованием МУРН проводились на импульсном реакторе ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна [88]). Для набора данных по малоугловому рассеянию нейтронов использован спектрометр ЮМО. Диапазон переданных импульсов на нем составляет $(8 \times 10^{-3} - 0,5) \text{Å}^{-1}$, что позволяет определять наличие неоднородностей среды в диапазоне размеров от 1 до 200 нм. Кроме того, определяются пространственные корреляции в расположении частиц, их форма и фрактальная размерность. ЮМО является одним из наиболее светосильных спектрометров малоуглового рассеяния в мире, с потоком нейтронов на образце до $4 \cdot 10^7 \text{ н/см}^2/\text{с}$, что дает возможность определять концентрацию частиц начиная от 0,1% по объему.

2.5.3 Фурье-дифрактометр высокого разрешения

На Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [89] возможна регистрация дифракционных спектров с высоким разрешением ($\Delta d/d \approx 0,0015$) в диапазоне $(0,6 - 4) \text{Å}$ или с высокой светосилой и со средним ($\Delta d/d \approx 0,015$) разрешением в диапазоне $(1 - 15) \text{Å}$. Большая проникающая способность нейтронов в вещество позволяет получать объемные структурные характеристики, не искаженные поверхностными эффектами и локальными флуктуациями. В отличие от дифракций нейтронов глубина проникновения обычной дифракции, которых в образец, составляет, как правило, не более нескольких сотен микрон, т.е. на поверхности, структура и свойства которой могут значительно отличаться от свойств в объеме материала. Высокое разрешение используется 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. Для проведения экспериментов при различных температурах на ФДВР имеются криостаты замкнутого цикла (возможно охлаждение до 4 К) и вакуумная печь с возможностью нагрева до 1300°C. Для достижения целей предлагаемого исследования необходимо получить точную информацию об изменении фазового состава материала, структуры и микроструктуры фаз на атомном уровне при достаточно быстрых (несколько градусов в минуту) изменениях температуры. Это возможно сделать с помощью метода дифракции тепловых нейтронов. С его помощью определяются пространственная симметрия и параметры элементарной ячейки конкретного фазового состояния, факторы заполнения тех или иных кристаллографических позиций в упорядоченных сплавах, доля различных фаз в случае многофазного состояния. Также в дифракционном эксперименте может быть получена информация об уровне микродеформаций в кристаллитах, характерных размерах областей когерентного рассеяния (ОКР), плотности дефектов упаковки, текстуре материала.

2.6 Методы фазовых превращений и твердости исследования

2.6.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температурное положение точек прямого/обратного мартенситного превращения определяется дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) Labsys DTA/DSC компании Setaram и Perkin Elmer DSC7. Температура фазовых превращений сплавов Mn-Cu измерялась на приборе Labsys DTA/DSC компании Setaram со скоростью 5 °C/мин, охлаждение водой, а температуру фазовых превращений сплавов Fe-Mn измеряли на приборе Perkin Elmer DSC7 со скоростью 10 °C/мин, охлаждение жидким азотом.

2.6.2 Внутреннее трение

Исследования температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) проводились на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 TA Instruments, в режиме вынужденных изгибных колебаний. Универсальный механический динамический анализатор DMA Q800 TA Instruments, работающий в режиме вынужденных колебаний (0,01 – 200 Гц) для измерения демпфирующей способности, внутреннего трения и динамических модулей упругости. Измерялись образцами размером 1 × (3-5) × 32 мм с рабочей частью 1 × (3-5) × 17,5 мм. Изменения упругих характеристик и внутреннее рассеяние энергии при МП отражают различные аспекты поведения исходной фазы в ходе мартенситного превращения, приводя как к амплитудозависимым, так и амплитудонезависимым эффектам. Механическая спектроскопия – изучение упругих и неупругих свойств материалов при мартенситном превращении дает возможность

получать информацию об общем поведении материала при обратимом превращении, критических температурах превращения, температурном интервале превращения и гистерезиса, неупругом рассеянии энергии превращения, доли объема, претерпевшего превращение, дефекте модуля, микродеформации сдвигом, предмартенситном состоянии материала.

2.6.3 Вибрационная магнитометрия

Для изучения характера обратного МП ($\alpha' \rightarrow \gamma$) в Fe-15Mn сплаве использовали вибрационный магнетометр VSM-130, измерение проводилось в интервале температуры от КТ до 725°C со скоростью нагрева 6 °C/мин. Размер образцов составлял 3×3×3 мм³.

2.6.4 Измерение твердости

Измерение твердости по Виккерсу проводили на лабораторном твердомере ИТ 5010 в соответствии с ГОСТ 9450-76 [90]. Продолжительность времени выдержки под нагрузкой составляла 15 секунд. На каждом образце количество измерений составляло не меньше 7. Твердость определяли делением нагрузки на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка:

$$F = D^2/2 \cdot \sin(0,5\alpha), \quad (2.2)$$

где D - диагональ отпечатка, мм

$$HV = 2 \cdot P \cdot \sin(0,5\alpha) / D^2 = 1,8544 \cdot P / D^2, \quad (2.3)$$

где P – нагрузка, Н;

D – диагональ отпечатка, мм.

3. Влияние старения на спинодальный распад аустенита и термоупругое мартенситное превращение в сплавах на основе системы Mn-Cu

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

3.1 Влияние режимов старения на структуру и мартенситное превращение в двойном сплаве Mn-13Cu (ат.%)

3.1.1 Структура закаленного сплава Mn-13Cu

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. $Fm\bar{3}m$). После закалки по данным рентгеновской дифракции (рис. 3.1.) в структуре образца Mn-13Cu при комнатной температуре (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 $1 - c_T/a_T = 0,027$. Присутствие ГЦТ-мартенсита подтверждается расщеплением некоторых дифракционных пиков, например $220_{\text{ГЦК}} \rightarrow 220_{\text{ГЦТ}} + 202_{\text{ГЦТ}}$. Полученные результаты, о том, что бездиффузионное мартенситное превращение (МП) протекает в сплавах Mn-Cu с содержанием Mn более 82 ат.% после закалки в воду от высокотемпературного ГЦК-состояния, полностью согласуются с литературой [12].

При охлаждении бездиффузионное фазовое превращение приводит к небольшому тетрагональному искажению решетки, которое растет при уменьшении температуры. Тетрагональная структура описывается стандартной элементарной ячейкой ОЦТ с пространственной группой $I4/mmm$. Однако, параметры элементарной ячейки и индексы Миллера для ГЦТ ячейки используются в данной работе для сравнения с ГЦК-аустенитной структурой,.

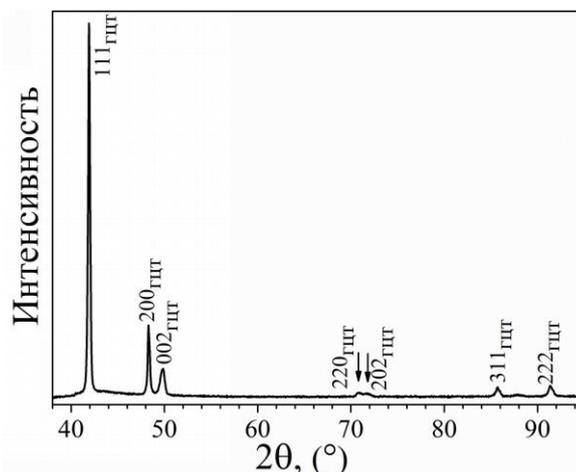


Рис. 3.1. Рентгеновская дифракция для образца Mn-13Cu в закаленном состоянии.

Микроструктура закаленного образца исследована методом ПЭМ (рис. 3.2.). Появление большого числа двойников в структуре в результате искажения кристаллической решетки при охлаждении от 850°C до КТ также свидетельствует об образовании ГЦТ-мартенсита в закаленном образце [91].

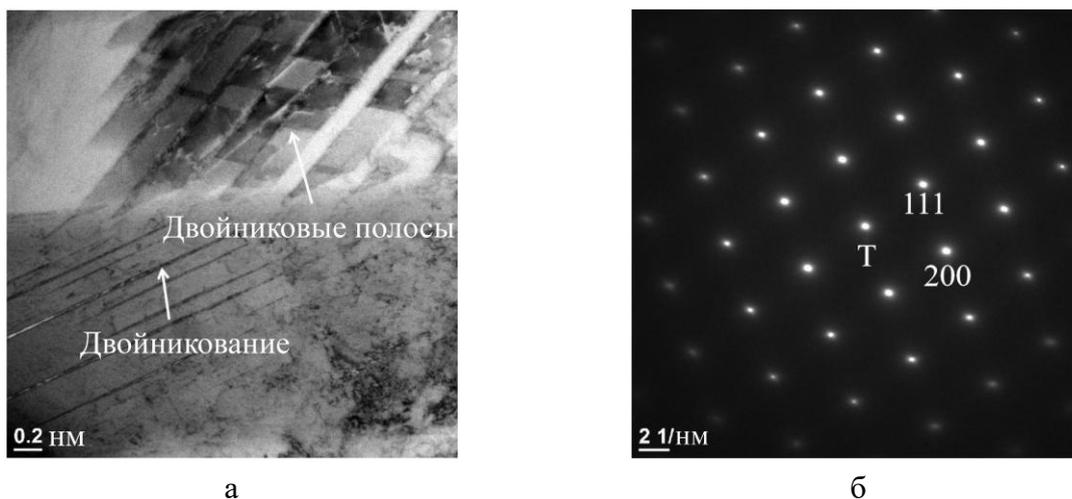


Рис. 3.2. Микроструктура, полученная методом ПЭМ, Mn-13Cu образца после закалки от 850°C (а) и соответствующая матрице дифракция (б).

Дифракция, соответствующая мартенситу с ГЦТ решеткой в закаленном образце, показана на рис. 3.2.б. Следует отметить, что нельзя различить кристаллическую структуру ГЦК и ГЦТ фаз согласно дифракции электронов, так как точность дифракции недостаточна для определения очень маленькой тетрагональности решетки $\sim 0,03$ [27].

3.1.2 Влияние температуры и продолжительности старения на строение аустенита

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. В этом интервале возможно как выделение новых фаз, так и образование

метастабильных неоднородностей в пределах ГЦК фазы. По данным рентгеновской дифракции при КТ, фазовый состав закаленных образцов после 8 ч. старения при 400, 440 и 480°C не изменился. Дополнительные дифракционные пики появились при повышении температуры до 520°C, их появление обусловлено образованием кристаллов α -Mn ОЦК-фазы (пр. гр. $I-43m$) с параметром решетки $a \approx 8,910 \text{ \AA}$ (рис. 3.3а, Табл. 1).

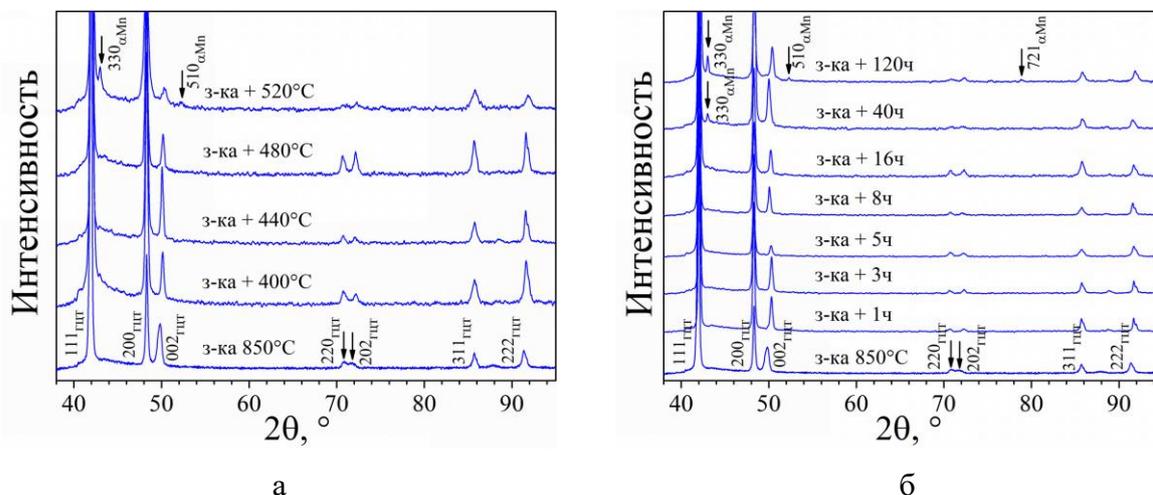


Рис. 3.3. Рентгеновская дифракция для закаленных Mn-13Cu образцов при старении при разной температуре в течение 8 ч. (а) и при 440°C в течение различного времени (б).

Таблица 3.1. Параметры решетки сосуществующих фаз в сплаве Mn-13Cu после различных режимов старения по данным рентгеновской дифракции (в \AA) при КТ. Стандартная ошибка определения параметра решетки около $1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

Образцы	ГЦТ-мартенсит	$1 - c/a$	α -Mn
з-ка 850°C, 40 мин	$a_T = 3,767; c_T = 3,664$	0,027	
Влияние температуры старения (время 8 ч.)			
400°C	$a_T = 3,768; c_T = 3,640$	0,034	
440°C	$a_T = 3,767; c_T = 3,642$	0,033	
480°C	$a_T = 3,770; c_T = 3,635$	0,036	
520°C	$a_T = 3,769; c_T = 3,623$	0,039	8,911
Влияние времени старения (температура 440°C)			
1 ч.	$a_T = 3,770; c_T = 3,627$	0,038	
3 ч.	$a_T = 3,769; c_T = 3,627$	0,038	
5 ч.	$a_T = 3,770; c_T = 3,629$	0,037	
8 ч.	$a_T = 3,767; c_T = 3,642$	0,033	
16 ч.	$a_T = 3,768; c_T = 3,633$	0,036	
40 ч.	$a_T = 3,764; c_T = 3,651$	0,030	8,917
120 ч.	$a_T = 3,767; c_T = 3,622$	0,038	8,917

Зависимость параметров решетки и фазового состава сплава при КТ от времени старения при 440°C также свидетельствует о появлении α -Mn фазы с A12 (пр. гр. $I-43m$) структурой после старения при 440°C в течение 40 ч. (рис. 3.3б, Табл. 1). При увеличении времени старения до 120 ч. интенсивность пиков от кристаллов α -Mn растет, свидетельствуя об увеличении их объемной доли в образце. Тетрагональность ГЦТ-фазы повышается с увеличением температуры старения от 400 до 520°C при одинаковой выдержке в течение 8 ч. Это означает, что степень спинодального распада ГЦК-аустенита растет [327].

После старения при 440°C в течение 120 ч., наблюдается α -Mn фаза в образце на границах ГЦТ-зерен, а двойникование не наблюдается (рис. 3.4.). Соответствующие дифракции ГЦТ-фазы и α -Mn фазы в этом образце в пределах $[011]_{\text{ГЦК}}$ и $[111]_{\alpha\text{-Mn}}$, оси зон показаны на рис. 3.4.б и в, соответственно.

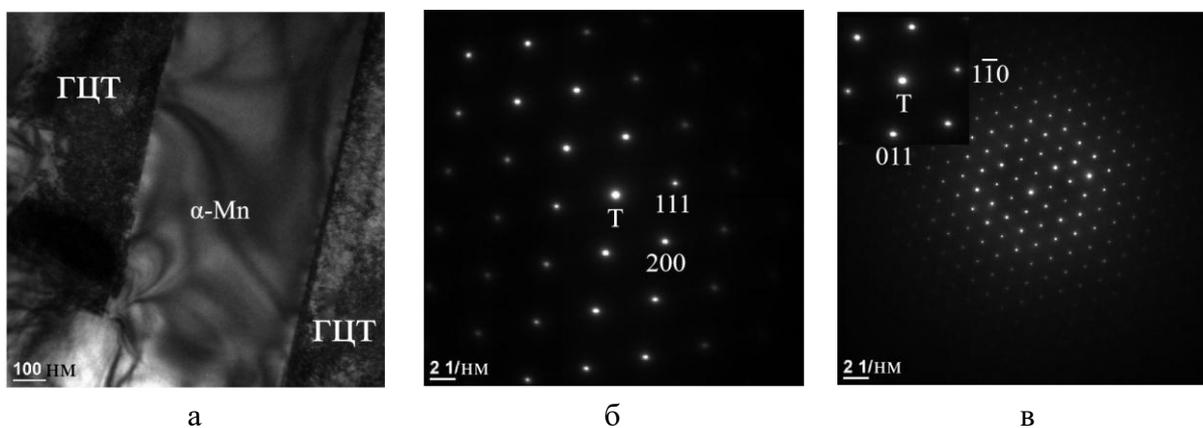


Рис. 3.4. Микроструктура, полученная ПЭМ методом, для закаленного образца после старения при 440°C в течение 120 ч. (а) и соответствующая матрице (б) и α -Mn фазе дифракция (в).

Для исследования концентрационных неоднородностей закаленных образцов Mn-13Cu в зависимости от температуры и времени старения был использован метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Интенсивность рассеяния от образцов описывается степенной функцией от вектора рассеяния q :

$$I(q) \approx \Delta\rho^2 \cdot q^{-\alpha}, \quad (3.1)$$

где $q^{-\alpha}$ отвечает за рассеяние от зеренных границ и внутри зерен образца и ρ – разница нейтронных плотностей рассеяния от граничного слоя и плотности внутри зерна.

Старение приводит к образованию двух областей в образце, а именно: матрицы сплава, обогащенной атомами марганца, и наноразмерных кластеров, обогащенных атомами меди, которые образуются в результате спинодального распада. Интенсивность рассеяния можно представить в виде суммы двух вкладов. Первый отвечает за рассеяние

от основной матрицы и имеет вид $Aq^{-\alpha}$, второй проявляется в появлении корреляционного пика в области больших векторов рассеяния, отвечающий за малые нанонеоднородности внутри зерна (матрицы). Тот факт, что наклон кривых рассеяния при малых векторах рассеяния практически не меняется, свидетельствует о том, что изменения на зеренных границах и внутри зерен отсутствуют. Таким образом, изменение высоты пика A свидетельствует о том, что изменяется соотношение Mn и Cu в основной матрице.

Интенсивность рассеяния от образцов, подвергнутых спинодальному расслоению, после вычитания рассеяния от матрицы, можно так описать:

$$I(q) = N \cdot V^2 \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(q) \cdot S(q) = \varphi \cdot V \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(q) \cdot S(q),$$

$$\Delta\rho = \rho^{\text{матрица}} - \rho^{\text{кластеры}}, \quad (3.2)$$

$$\rho^{\text{матрица}} = \frac{m_{\text{Mn}}^{\text{матрица}} / M_{\text{Mn}} \cdot b_{\text{Mn}} + m_{\text{Cu}}^{\text{матрица}} / M_{\text{Cu}} \cdot b_{\text{Cu}}}{m_{\text{Mn}}^{\text{матрица}} \cdot v_{\text{Mn}} + m_{\text{Cu}}^{\text{матрица}} \cdot v_{\text{Cu}}} \cdot N_A,$$

$$\rho^{\text{кластеры}} = \frac{m_{\text{Mn}}^{\text{кластеры}} / M_{\text{Mn}} \cdot b_{\text{Mn}} + m_{\text{Cu}}^{\text{кластеры}} / M_{\text{Cu}} \cdot b_{\text{Cu}}}{m_{\text{Mn}}^{\text{кластеры}} \cdot v_{\text{Mn}} + m_{\text{Cu}}^{\text{кластеры}} \cdot v_{\text{Cu}}} \cdot N_A,$$

где N - количество кластеров, V - объем кластеров, φ - объемная доля кластеров, N_A - константа Авогадро, M_{Mn} и M_{Cu} - молярные массы, v_{Mn} и v_{Cu} - частные объемны элементов Mn и Cu в сплаве Mn-Cu, b_{Mn} и b_{Cu} - длины когерентного рассеяния нейтронов элементов Mn и Cu, m_{Mn} и m_{Cu} - массовые доли элементов Mn и Cu в матрице или кластерах, которые определяются соответствующим надстрочным индексом.

$P(q)$ и $S(q)$ - форм-фактор и структурный фактор кластеров, соответственно. $P(q)$ описываются расслоением и формой кластеров. $S(q)$ соответствует взаимодействиям между кластерами и обычно зависит от концентрации кластеров в матрице. Двухосная эллипсоидальная модель отмечена наиболее подходящей для фактора $P(q)$:

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \Phi^2 \left[qa \sqrt{1 + x^2 ((c/a)^2 - 1)} \right] dx$$

$$\Phi(qr) = 3 \frac{\sin(qr) - (qr) \cos(qr)}{(qr)^3}, \quad (3.3)$$

где $a = b$ и c - полуосей эллипсоида [92]. Для $S(q)$ мы использовали структурный фактор жестких сфер в уравнении Перкуса – Йевики [93], подобранный аналитически [94] для учета взаимодействий включений. Структурный фактор описывается двумя параметрами: эффективным радиусом включения r и объемной долей φ . Первый пик расположен при $q \approx 3,5/r$. Программа FISH [95] использовалась для оценки вклада между кластерами и внутри них по интенсивности рассеяния.

На рис. 3.5. представлены детали обработки данных с использованием степенного закона q^{-3} модельного рассеяния для анализа рассеяния кривых образцов после закалки и старения при температуре 440°C в течение 3 ч. На вставке к рисунку показано рассеяние (после вычитания матричного вклада $Aq^{-\alpha}$ и модельные представления рассчитанных $I(q)$, структурного фактора $S(q)$ и форм-фактора $P(q)$) (рис. 3.5.б). После старения при 440 °C в течение 40 ч., кривые МУРН начинают отклоняться от степенного закона q^{-3} из-за появления микроразмерных выделений при $q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 3.5.б), что также подтверждается результатами рентгена (см. рис. 3.1, Табл. 3.1).

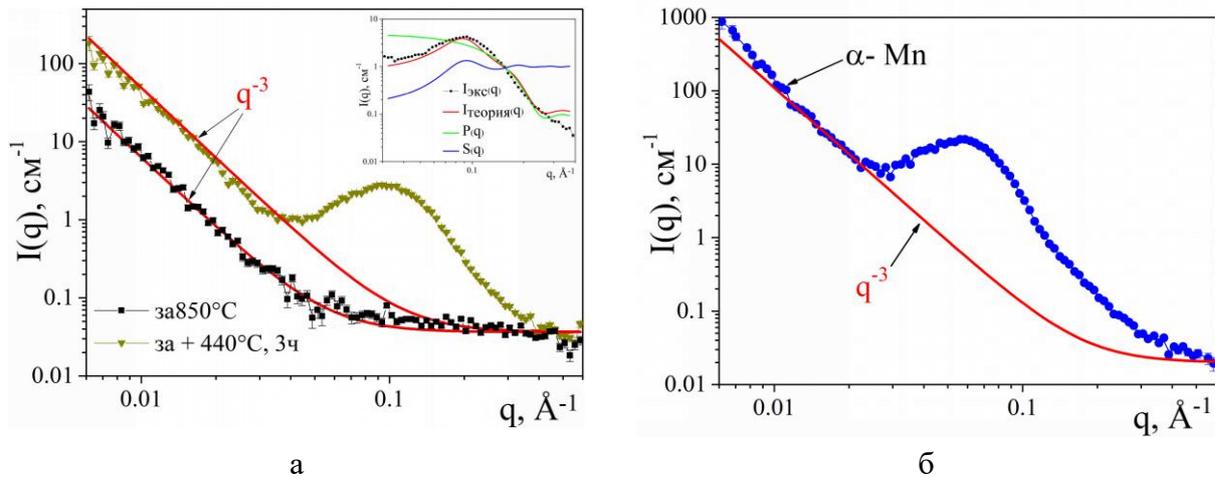


Рис. 3.5. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов образцов сплава Mn-13Cu: закаленный (черные квадраты) и состаренный при 440°C в течении 3 ч. (оливковые треугольники) (а), и состаренный при 440°C в течении 40 ч. (б). Степенной закон q^{-3} модели рассеяния показан сплошными красными линиями.

Спектры МУРН для образцов, закаленных от температуры 850°C после разных типов старения, представлены на рис. 3.6. 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. Это означает, что обогащенная Mn матрица и обогащенные Cu кластеры образуются в результате спиnodального распада ГЦК-аустенита в результате старения по указанным режимам.

После 8 ч. старения при 400°C наблюдается образование многочисленных обогащенных Cu кластеров со средним объемом $4,3 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ (Табл. 3.2). С повышением температуры старения до 440°C, увеличивается объемная доля и средний размер кластеров, а также содержание Mn в матрице. После старения при 480°C и 520°C, содержание Mn в матрице и объемная доля кластеров почти не изменяются, но средний объем кластеров значительно возрастает. Соответственно, снижается количество кластеров.

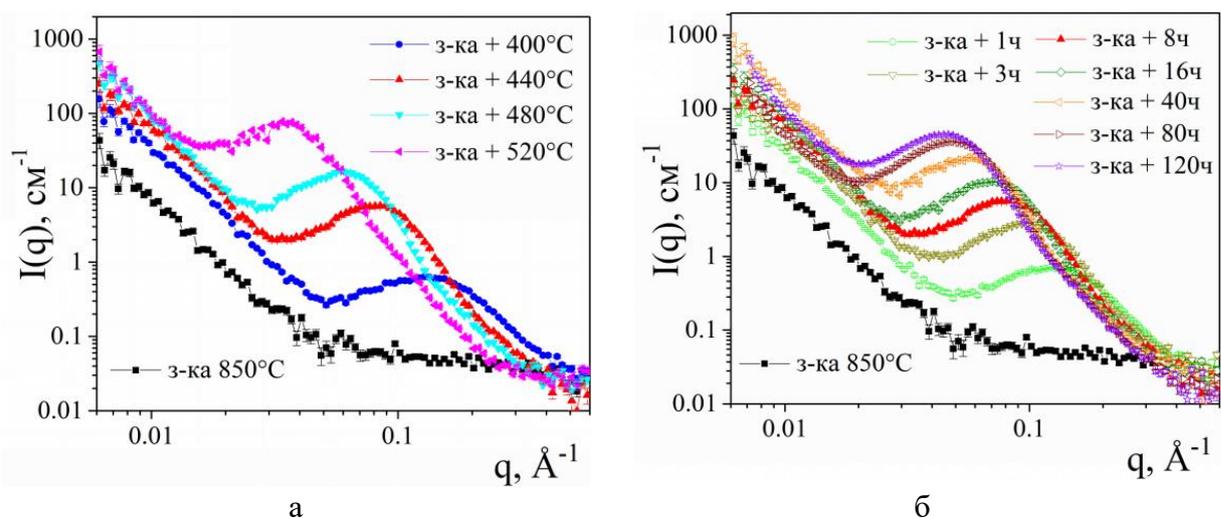


Рис. 3.6. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов закаленного сплава Mn-13Cu после старения при различной температуре в течении 8 ч. (а) и при 440°C во временной шкале от 1 до 120 ч. (б).

Таблица 3.2. Состав, объемная доля и средний объем матрицы и кластеров в сплаве Mn-13Cu после разных режимов старения, определенные с помощью МУРН. Стандартная ошибка по параметрам близка к 1%.

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 кластеров в зависимости от времени старения при 440°C аналогична развитию кластеров в зависимости от температуры старения при постоянном времени старения 8 ч. (рис. 3.6 и Табл. 3.2.). Образование и рост кластеров происходят одновременно при выдержке до 8 ч., и их общий объем достигает 26%. Более длительное старение приводит к росту кластеров без увеличения объемной доли, которое обусловлено слиянием более мелких кластеров. После старения в течение 16 ч., достигается самая высокая концентрация Mn ~96,5 ат.% в матрице. Комбинация методов рентгенофазового анализа и МУРН показывает, что на первой стадии старения (в течение 8 ч. при 400 и 480°C или в течение первых 16 ч. при 440°C) происходит расслоение ГЦК-твердого раствора на богатую Mn матрицу и обогащенные Cu кластеры. Более высокая температура старения или более длительное время старения (вторая стадия) приводят к образованию дополнительной α -Mn фазы с ОЦК-решеткой и увеличению среднего объема кластеров.

*3.1.3 Исследование фазового превращения методом *in situ* нейтронной дифракции*

Спектры нейтронной дифракции высокого разрешения для сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. показали, что ГЦТ-мартенсит является единственной фазой при КТ (рис. 3.7). Структура мартенсита характеризуется параметрами решетки $a_T = 3,770 \text{ \AA}$, $c_T = 3,609 \text{ \AA}$, и, таким образом, тетрагональностью $(1 - c/a) = 0,043$. Разница между параметрами решетки, полученными методами рентгеновской ($1 - c/a = 0,033$) и нейтронной дифракций, вызвана, возможно, различиями кристаллической структуры на поверхности и в объеме сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. Этот эффект требует дальнейшего изучения.

Кроме того, в спектрах нейтронной дифракции высокого разрешения наблюдаются интенсивные антиферромагнитные пики, которые отсутствуют на рентгеновских спектрах (рис. 3.1.). Максимальная интенсивность антиферромагнитных пиков в богатых Mn сплавах Mn-Cu достигается после старения при 425°C в течение около 12 ч., в то время как старение длительностью более 100 ч. приводит к подавлению антиферромагнитных пиков из-за образования α -Mn [96]. Таким образом, после более длительного старения, то есть при более высокой степени спинодального распада, интенсивность антиферромагнитных пиков сплава Mn-13Cu уменьшается.

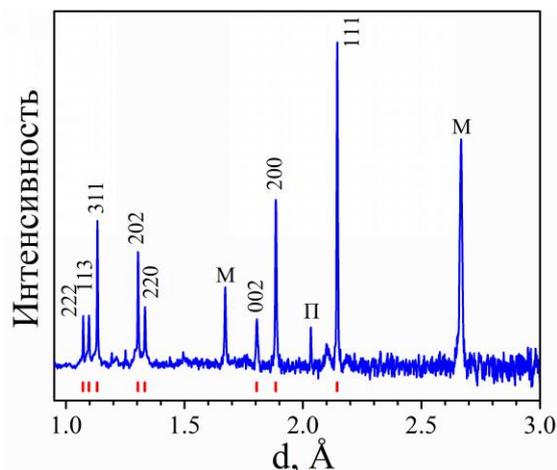


Рис. 3.7. Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения сплава Mn-13Cu при КТ, состаренного при 440°C в течение 8 ч. Буквой М отмечены антиферромагнитные пики, П - пик от экрана печи.б

При непрерывном нагреве от КТ до 250 °С и последующем охлаждении с постоянной скоростью нагрева и охлаждения 2 °С/мин протекает ГЦК ↔ ГЦТ фазовый переход, что подтверждается расщеплением некоторых дифракционных пиков на дифракционных спектрах (рис. 3.8.). Два пика 200 и 002 сливаются в пик 200 при нагреве, и этот же пик 200 расщепляется при охлаждении. Антиферромагнитные пики также исчезают при нагреве, и появляются при охлаждении, указывая на магнитное превращение в интервале температур КТ ↔ 250°C. Температуры кристаллический и магнитный переходов близки между собой.

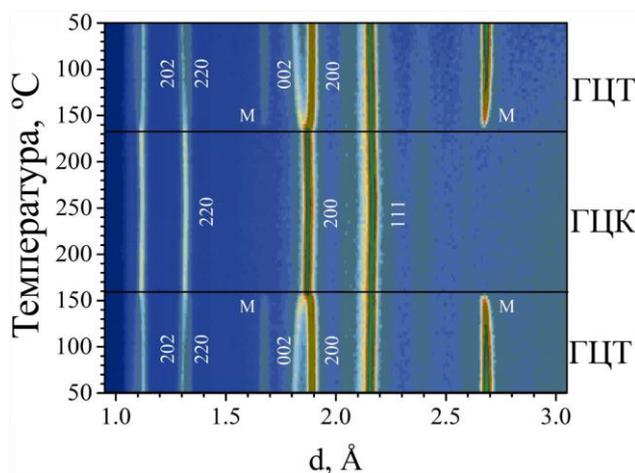


Рис. 3.8. 2D вид дифракционных спектров от образца Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве от КТ до 250°C и последующем охлаждении до КТ. Ось температуры (времени) – вверх снизу, ось межплоскостных расстояний – слева направо. Буква М отмечает антиферромагнитные пики.

При нагреве параметр решетки a_T ГЦТ-мартенсита постепенно падает, а параметр c_T растет (рис. 3.9). Тетрагональное искажение ГЦТ-мартенсита стремится к единице. При охлаждении это поведение меняется на обратное.

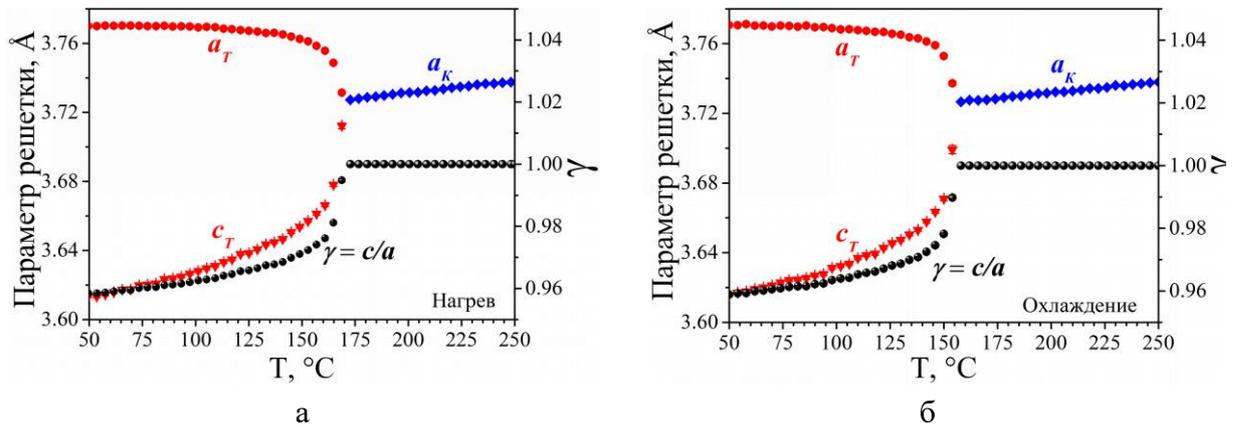


Рис. 3.9. Температурная зависимость параметров ячеек (левая шкала) и соотношение тетрагонального искажения (правая шкала) ГЦК и ГЦТ-фаз для сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б).

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 q , β и T_C параметры уточнялись на основе экспериментальных результатов (рис. 3.10). Полученные значения температуры структурного (T_C) и магнитного перехода (T_N) при нагреве и охлаждении, приведены в таблице 3.3. Эти значения сопоставимы с ранее опубликованными температурами превращений в состаренных сплавах Mn-Cu с близким содержанием Mn [13].

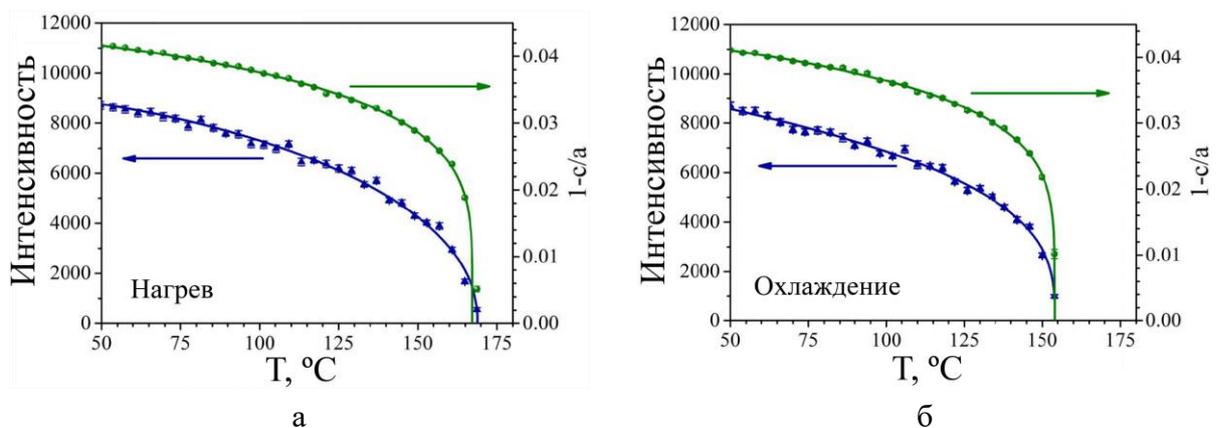


Рис. 3.10. Температурная зависимость интенсивности магнитного пика 110 (левая шкала) и тетрагональности (правая шкала) для сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б). Символы соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии – модельной функции.

Как при нагреве, так и при охлаждении кристаллический и магнитный переходы происходят 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 [97]. Это находится в согласии опубликованными

ранее результатами дифракции нейтронов в богатых Mn сплавах [13].

Таблица 3. 3. 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	$167,3 \pm 0,8$	$154,1 \pm 0,1$

Термоупругое МП характеризуется высокой сопряженностью между мартенситной и аустенитной фазами, малым гистерезисом и небольшими объемными изменениями при фазовом переходе. Во время фазового перехода, изменение объемов элементарных ячеек обеих фаз показывают очевидную прерывность (рис. 3.11). Из-за слияния или расщепления дифракционных пиков во время фазовых переходов возникает значительная систематическая ошибка в определяемом объеме элементарной ячейки. По этой причине данные вблизи температур фазовых превращений были исключены из рассмотрения с целью уменьшения ошибки. Помимо узкого интервала МТ, температурная зависимость объема элементарной ячейки описывается с хорошей точностью с помощью линейной функции, предполагающей использование постоянного коэффициента объемного теплового расширения ($\alpha_v = (dV/dT)/V$) (рис. 3.11). Объемные эффекты МП рассчитали из несовпадения кривых линейного расширения при температуре перехода. Он составляет $(V_{ГЦК} - V_{ГЦТ}) / V_{ГЦТ} = -0,11\%$ при охлаждении. Небольшой объемный эффект описывает малое искажение решетки, а когерентность границ раздела между ГЦК-аустенитом и ГЦТ-мартенситом хорошо сохраняется во время фазового перехода [65].

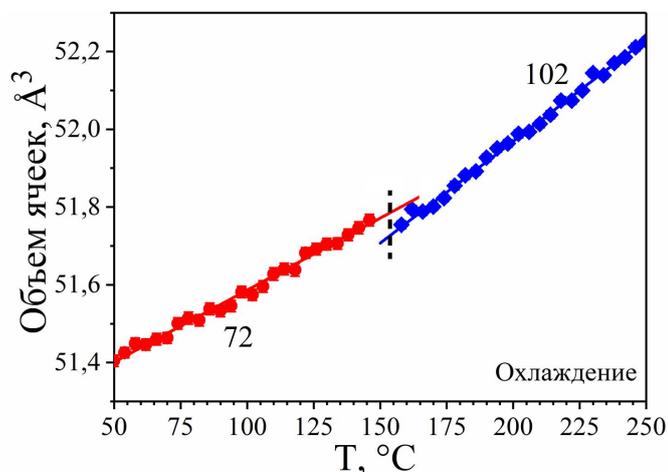


Рис. 3.11. Температурная зависимость объема ячеек мартенсита и аустенита в сплаве Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. при охлаждении. Цифрами указаны объемные коэффициенты теплового расширения (в единицах $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Температурная зависимость интегральной ширины дифракционных пиков 200, 111 и 220 в сплаве Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. показана на рис. 3.12. Из-за низкого разрешения и относительно невысокой интенсивности дифракционных пиков, полученных от слабо рассеивающих образцов в течение 2 мин, температурную зависимость интегральных ширин дифракционных пиков анализировали на качественном уровне. Учитывая, что функция разрешения ФДВР практически постоянна в интересующем d-диапазоне, и предполагая, что кристаллит когерентного рассеяния близок к сферической форме, мы можем выделить следующие эффекты, которые приводят к различным ширинам дифракционных пиков.

Во-первых, каждый дифракционный спектр соответствует температурному диапазону в 4°C, а тепловое расширение (или сжатие в случае параметра c_T ГЦТ-фазы) сплава уширяет дифракционные пики. Это расширение одинаково для всех пиков ГЦК-фазы, а также для пиков 200 и 220 ГЦТ-фазы, однако оно отличается для пика 111 из-за быстрых изменений a_T рядом с температурой МП (рис. 3.10), наблюдается увеличение интегральной ширины пиков 200 и 220 в ГЦТ-фазе. Для пика 111 ГЦТ-фазы, этот эффект смягчается вследствие противоположных знаков теплового расширения по a_T и c_T .

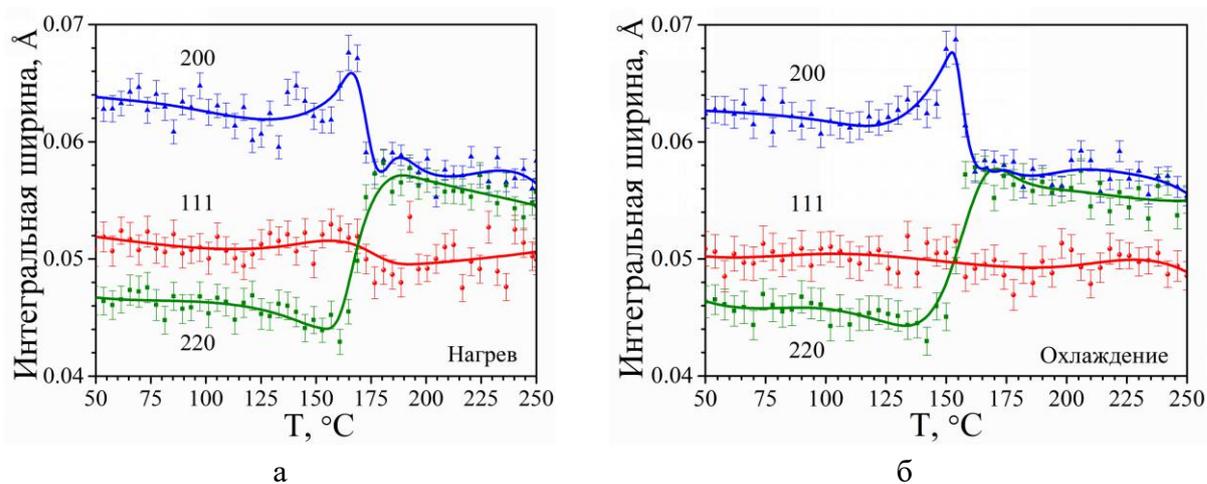


Рис. 3.12. Температурная зависимость интегральных ширин некоторых дифракционных пиков для сплава Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б).

Во-вторых, дифракционные пики уширяются упругими полями, создаваемые дефектами кристаллической структуры, например дислокациями, которые вызывают анизотропные микродеформации. Из-за упругой анизотропии пик 111 является наименее уширенным, а пик 200 - одним из наиболее уширенных в ГЦК-металлах [98, 99]. Для ГЦК-фазы в сплаве Mn-13Cu после старения при 440°C в течение 8 ч., интегральная

ширина пиков 220 и 200 практически одинакова. Следовательно, можно сделать вывод, что дефекты упаковки или двойники, которые вызывают сильное анизотропное уширение пиков ГЦК-фазы [100], оказывают влияние на ширину пика 220. Присутствие этих дефектов не оказывает влияние на ширину пика 111, его ширина остается практически постоянной во всем исследованном температурном диапазоне, как в мартенситном, так и в аустенитном состояниях. Этот факт указывает на то, что микродеформации, связанные с МП, небольшие, что совпадает с результатами на закаленных и состаренных сплавах Mn-40Cu [101].

3.1.4 Влияние температуры и продолжительности старения на мартенситное превращение и внутреннее трение

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. 3.13). 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 пика, 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 3.1 и Табл. 3.1).

Увеличение времени старения при 440°C оказывает аналогичное влияние на положение пиков теплового потока, как повышение температуры старения при фиксированной выдержке в течение 8 ч. (рис. 3.13). 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: $T_H (^{\circ}C) = 44,3 \times \lg t + 134,0$ (при нагреве) и $T_O (^{\circ}C) = 44,5 \times \lg t + 121,0$ (при охлаждении), где t - время старения в часах. При увеличении продолжительности старения от 16 до 120 ч. эта зависимость также описывается линейным соотношением, но с другими параметрами: $T_H (^{\circ}C) = 14,0 \times \lg t + 164,0$ и $T_O (^{\circ}C) = 13,8 \times \lg t + 151,4$. Таким образом, кинетика распада носит двухстадийный характер. Термический гистерезис между прямым и обратным МП сплавов Mn-13Cu после различных типов старения остается примерно одинаковым $13 \pm 1^{\circ}C$.

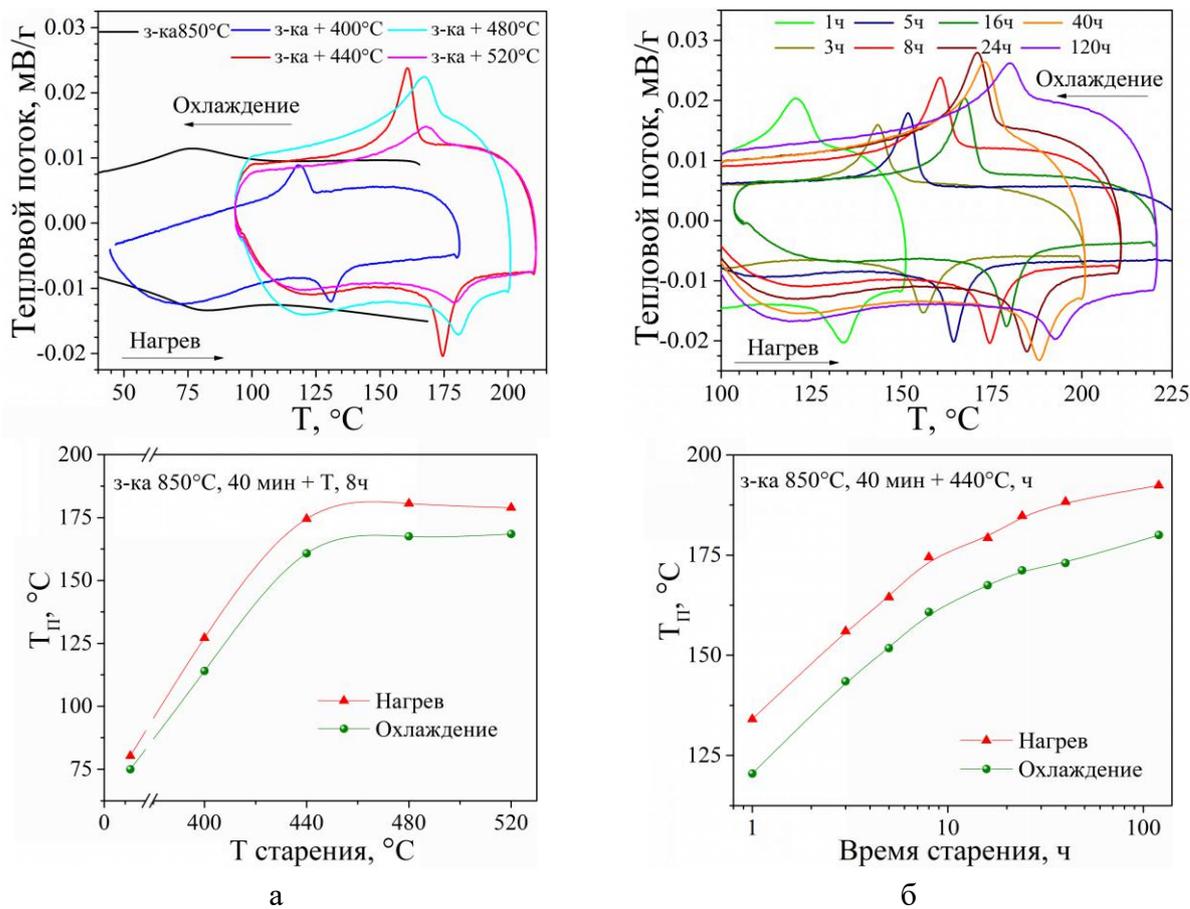


Рис. 3.13. Влияние температуры старения при выдержке в течение 8 ч. (а) и продолжительности старения при 440°C (б) на вид калориметрических кривых (скорость нагрева и охлаждения 5 °С/мин), в том числе на температуру МП. Исходное состояние - закалка сплава Mn-13Cu от 850°C.

При увеличении температуры старения или времени выдержки температура МП растет. Этот эффект объясняется повышением соотношения Mn/Cu в обогащенной атомами марганца матрице [15], то есть увеличением степени химического расслоения аустенита. Согласно результатам МУРН и ДСК, линейное отношение между температурами МТ (минимум и максимум на кривых калориметрии на рис. 3.13) и содержанием Mn в матрице (Табл. 3.2) установлено с помощью метода наименьших квадратов: T_H (°C) = $11,5 \times c_{Mn} - 931,0$ (при нагреве) и T_O (°C) = $10,8 \times c_{Mn} - 871,0$ (при охлаждении), где c_{Mn} указывает на содержание марганца в матрице в атомных процентах (рис. 3.14). Согласно данным уравнениям, температуры прямого и обратного МП сплавов Mn-Cu не превышают 205°C и 222°C, соответственно. Это согласуется с ранее опубликованным результатам, полученным методами калориметрии и DMA [21, 24, 102].

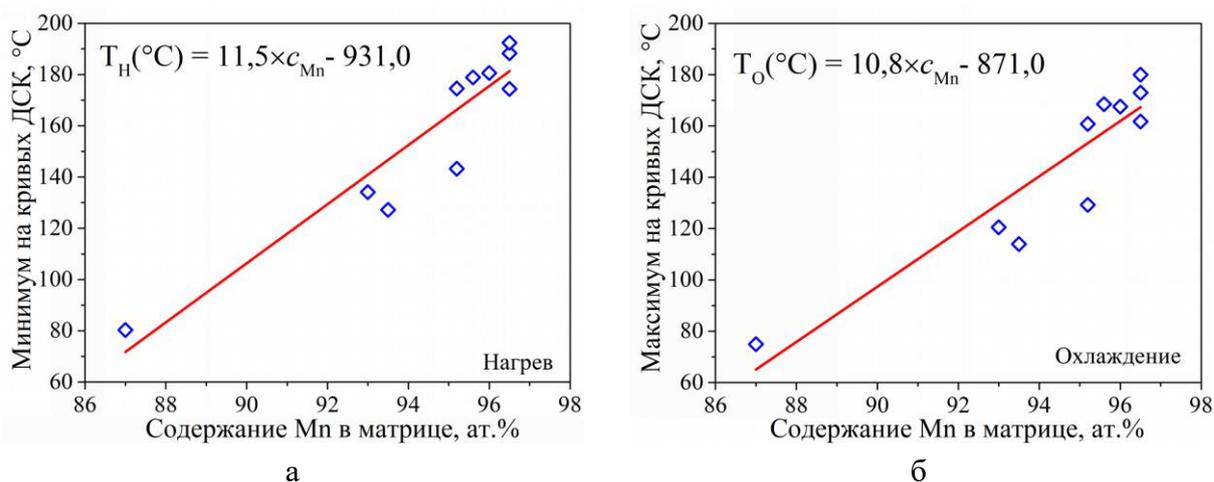


Рис. 3.14. Соотношение между температурами фазовых превращений при нагреве (а) и охлаждении (б) согласно результатам ДСК и содержанием Mn (ат.%) в матрице по результатам МУРН.

Исследуемые сплавы были также использованы для измерения температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ), которое, как известно [103], является высокочувствительным методом, позволяющим регистрировать эффекты фазовых превращений при МП. На рис. 3.15 представлены спектры ТЗВТ для закаленного Mn-13Cu сплава после разных режимов старения. Переходные пики ВТ для закаленного образца Mn-13Cu при нагреве и охлаждении не выражены в явной форме. Вместо них имеется относительно высокое и широкое плато от КТ до 70°C, то есть этот сплав имеет высокое демпфирование при низкой амплитуде деформации $\varepsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$. Фазовые переходы ГЦК \leftrightarrow ГЦТ характеризуются также размягчением модуля упругости. Наблюдаются минимальные значения модуля упругости как в закаленном, так и в состаренном состояниях при фазовом превращении, температура которых совпадает хорошо с температурой переходных пиков ВТ для состаренных образцов Mn-13Cu. В работах [5] и [32] обнаружены подобные результаты для сплавов Mn-20Cu и Mn-15Cu. С увеличением температуры и времени старения температура минимума модуля упругости смещается в сторону более высокую температуру в интервале температуры 70 - 180°C в хорошем соответствии с данными ДСК в результате увеличения содержания Mn в ГЦТ-матрице.

Хорошо сформированный пик ВТ фазового превращения наблюдается после старения при 360°C в течение 8 ч. при охлаждении (рис. 3.15б). При увеличении температуры и времени старения температура переходных пиков ВТ повышается. Однако, после старения при 520°C в течение 8 ч. пик ВТ почти пропадает. После старения при 440°C в течение 8 ч. пик ВТ становится выше и уже. Причина в том, что после старения при 440°C в течение 8 ч. максимальная степень расслоения ГЦК-аустенита достигается без образования α -Mn фазы, а более высокая температура старения приводит к образованию α -Mn фазы согласно

результатам рентгеновской дифракции. Высота пиков ВТ, связанного с прямым МП при охлаждении, в ~ 5 раз выше, чем высота пика ВТ, связанного с обратным МП при нагревании. Причина этого эффекта остается неизвестной. Изменение формы и положения пиков ВТ в зависимости от времени старения при 440°C и изменение формы и положения пиков ВТ в зависимости от температуры старения в течение 8 ч. аналогичны (рис. 3.15в и г). После старения в течение 40 ч. при 440°C пик ВТ не обнаруживается из-за образования фазы α -Mn.

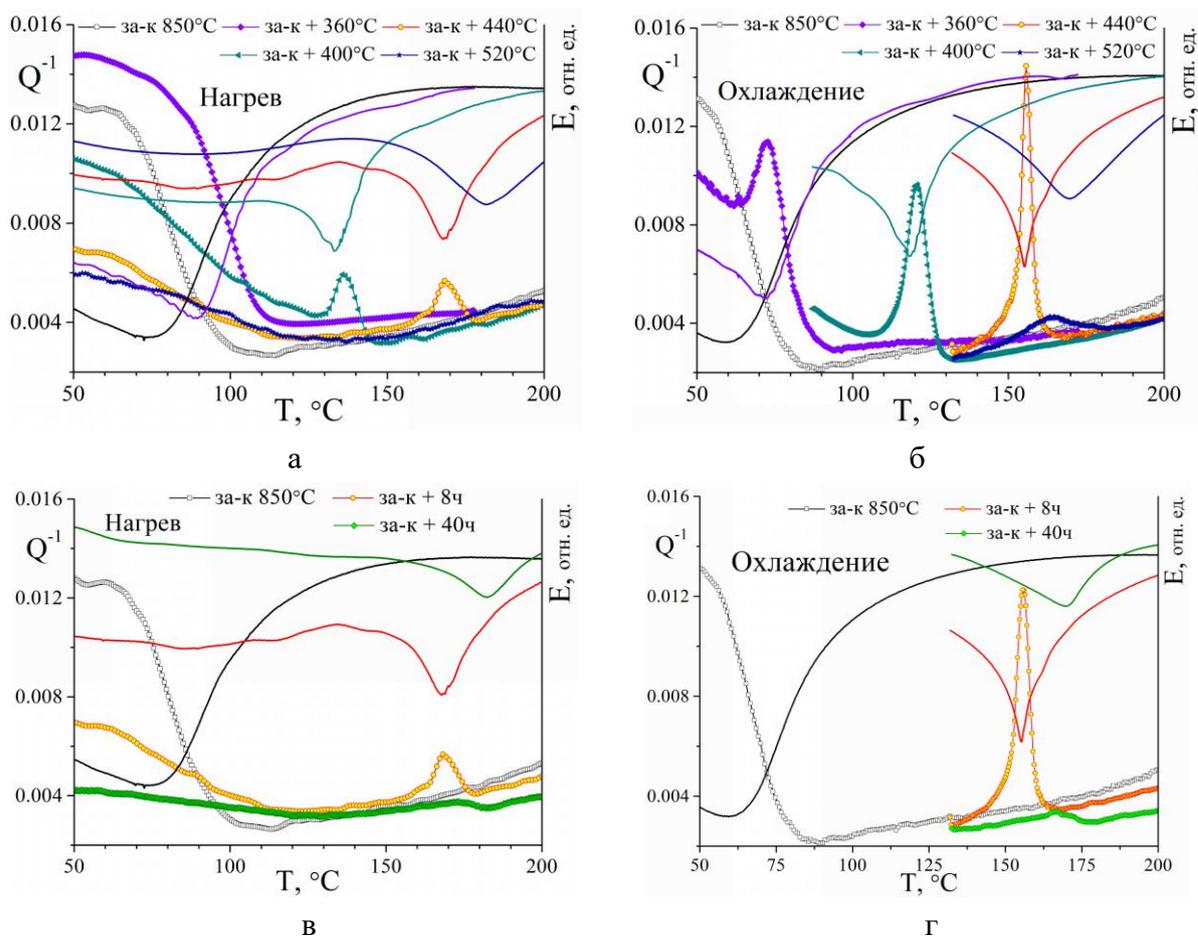


Рис. 3.15. Температурная зависимость внутреннего трения и изменения модуля упругости для закаленного сплава Mn-13Cu после старения при различной температуре в течении 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б), а также при 440°C при выдержке в течение 8 и 40 ч. при нагреве (в) и охлаждении (г). Для всех измерений скорость нагрева и охлаждения $\dot{T} = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$, частота $f = 1$ Гц, деформация $\varepsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$.

Таким образом, на первой стадии старения (в течение около 8 ч. при 400 и 480°C или в течение первых 16 ч. при 440°C) происходит расслоение ГЦК-твердого раствора на богатую Mn матрицу и обогащенные Cu кластеры. Более высокая температура старения или более длительное время старения (вторая стадия) приводят к образованию дополнительной α -Mn фазы с ОЦК-решеткой и увеличению среднего объема кластеров. Увеличение размеров кластеров в основном обусловлено слиянием более мелких

кластеров без увеличения их объемной доли с температурой и временем старения. Линейное отношение между температурами МТ и атомным содержанием Mn в матрице установлено с помощью метода наименьших квадратов: T_H (°C) = $11,5 \times c_{Mn} - 931,0$ (при нагреве) и T_O (°C) = $10,8 \times c_{Mn} - 871,0$ (при охлаждении). Небольшой объемный эффект описывает малое искажение решетки при фазовом переходе, а когерентность границ раздела между ГЦК-аустенитом и ГЦТ-мартенситом хорошо сохраняется во время фазового перехода.

3.2 Влияние режимов старения на структуру и мартенситное превращение в тройном сплаве Mn-10Cu-4Cr (ат.%)

3.2.1 Структура сплава Mn-10Cu-4Cr после закалки

Частичная замена атомов Cu атомами Cr улучшает технологические свойства сплавов и влияет на кинетику расслоения ГЦК-аустенита [4]. По результатам рентгеновского анализа при КТ в закаленном образце состава Mn-10Cu-4Cr (ат.%) только наблюдается ГЦТ-мартенсит с параметром решетки $a_T = 3,774 \text{ \AA}$ и $c_T = 3,623 \text{ \AA}$ и степенью тетрагональности ($1 - c_T/a_T = 0,04$) (рис. 3.16).

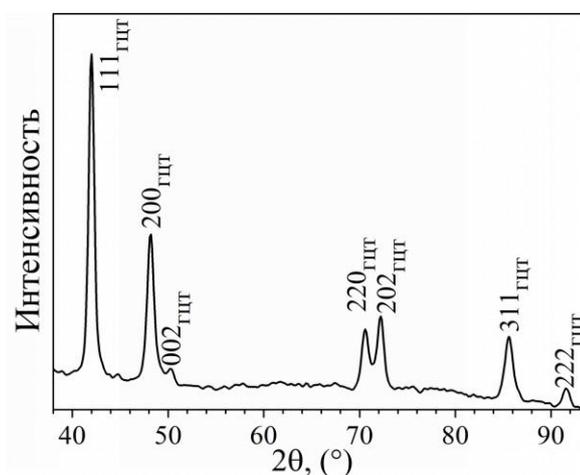


Рис. 3.16. Рентгеновская дифракция для образца Mn-10Cu-4Cr в закаленном состоянии.

Большое количество мартенситных двойников игольчатого типа с шириной ~50 нм и небольшое количество выделений α -Mn с ОЦК-кристаллической структурой на границах зерен наблюдаются методом ПЭМ в закаленном состоянии (рис. 3.17). Количество α -Mn фазы в закаленном образце очень маленькое, поэтому пики от α -Mn фазы не появляются на дифракционном рентгеновском спектре (рис. 3.17а).

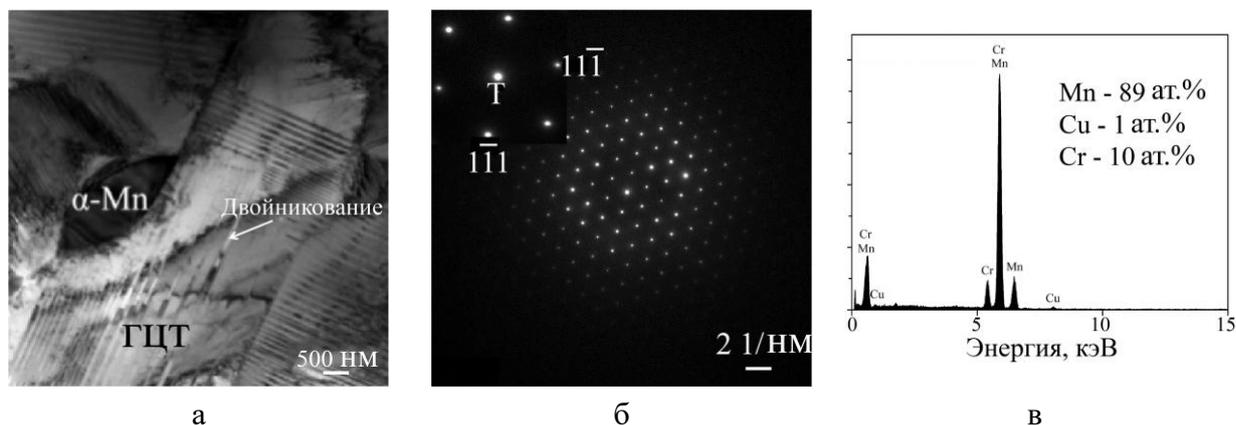


Рис. 3.17. Микроструктура, полученная методом ПЭМ (а), образца после закалки от 850°C и соответствующая α -Mn фаза дифракция (б), ее результаты ЭДС анализа (в).

Замещение Cu на Cr приводит к повышению тетрагональности ГЦТ-мартенсита от 0,027 до 0,040 и образованию α -Mn фазы в закаленном сплаве Mn-10Cu-4Cr. Подобный эффект добавления Cr ранее рассматривался в работе [32]. Согласно результатам ПЭМ-ЭДС анализа (рис. 3.17в), в α -Mn фазе имеются 89% Mn, 1% Cu и 10% Cr (ат.%), соответственно, содержание Cr в α -Mn фазе заметно выше, чем среднее содержание Cr в сплаве Mn-10Cu-4Cr. Количество двойников в закаленном сплаве Mn-10Cu-4Cr больше в сплаве Mn-13Cu в одном и том же состоянии в результате более высокой тетрагональности ГЦТ-мартенсита, образующегося при закалке в воде до КТ.

3.2.2 Влияние замещения Cu на Cr на строение аустенита

Для анализа эволюции структуры закаленных образцов сплава Mn-10Cu-4Cr после разных режимов старения использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). С увеличением температуры 8-часового отжига от 400 до 520°C и времени старения до 120 ч. при 440°C, интенсивность корреляционных пиков повышается при больших значениях вектора рассеяния, а их положение смещается в сторону меньших значений вектора рассеяния (рис. 3.18а). Эти факты означают, что наблюдается процесс спинодального распада аустенита в процессе старения. В результате спинодального распада происходит образование обогащенной Mn матрицы и обогащенных Cu кластеров, когерентно встроенных в матрицу.

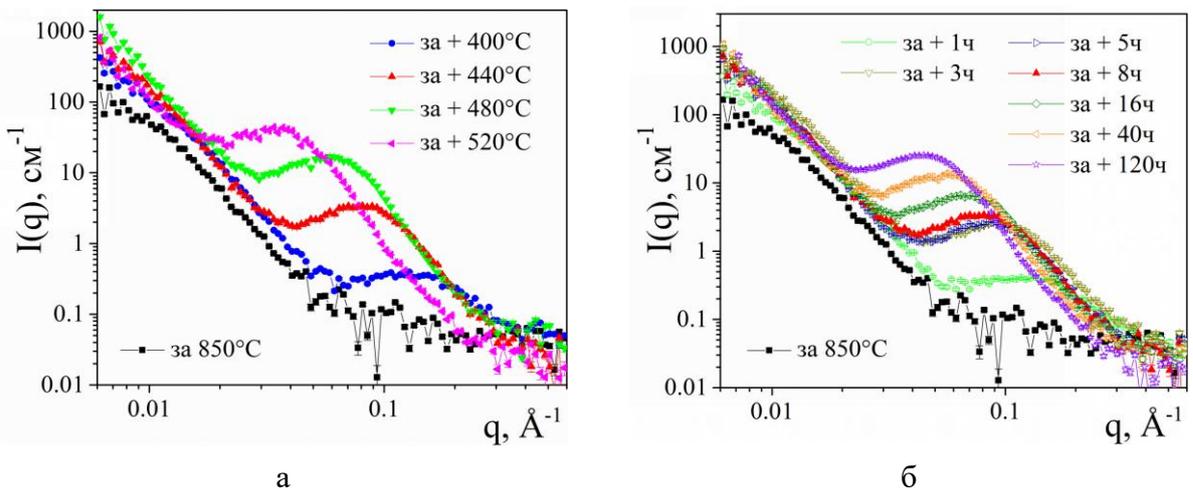


Рис. 3.18. Кривые МУРН закаленного сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при различной температуре в течении 8 ч. (а) и при 440°C во временной шкале от 1 до 120 ч. (б).

В результате старения при 400°C в структуре образуется большое количество богатых Си кластеров с маленьким средним объемом $2,4 \times 10^3 \text{ \AA}^3$, но значительной объемной долей 17% (рис. 3.19а). Объемная доля кластеров и их размер увеличиваются при повышении температуры старения до 440°C. В результате старения при 480 и 520°C объемная доля богатых Си кластеров остается на уровне 20-22%, но средний объем кластеров заметно увеличивается. Соответственно, количество кластеров падает.

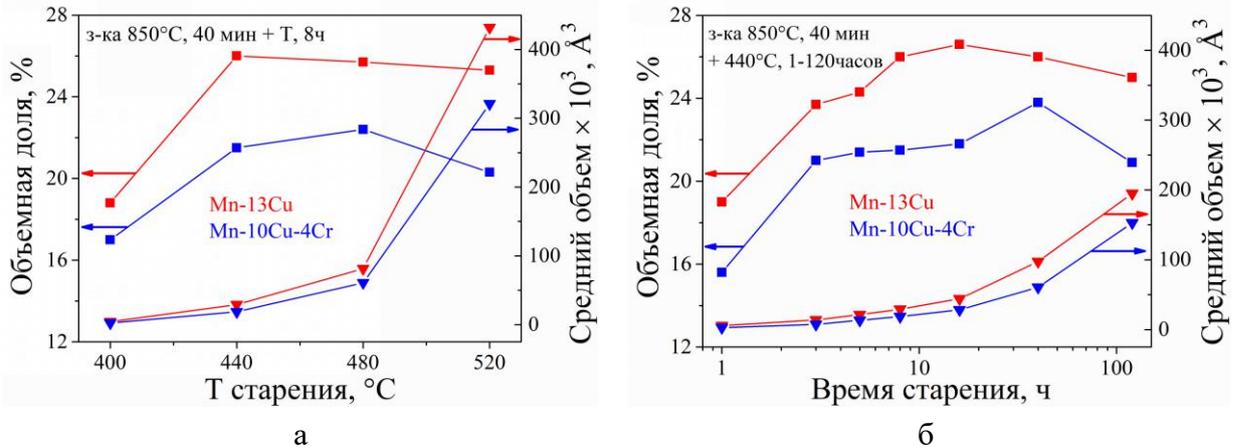


Рис. 3.19. Влияние замещения меди хромом на объемную долю и средний объем кластеров в двойном и тройном закаленном сплавах после старения в течение 8 ч. при температурах от 400 до 520°C (а) и после старения при 440°C в течение 1 - 120 ч. (б). Стандартная ошибка по определению параметра решетки около $1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

На рис. 3.19б представлены изменения объемной доли и среднего объема богатых Си кластеров в зависимости от времени старения (до 120 ч.) при 440°C. После старения в течение одного ч. образуются матрица, обогащенная Mn, и кластеры, обогащенные Си. Образование и рост кластеров происходит одновременно при старении до 40 ч. Рост объема кластеров наблюдается после старения в течение более длительного времени в результате слияния мелких кластеров. В тройном сплаве Mn-10Cu-4Cr объемная доля и

средний объем кластеров заметно меньше по сравнению со сплавом Mn-13Cu после одного и того же режима старения. Этот эффект обусловлен частичным замещением Cu на Cr, которое замедляет распад аустенита при старении за счет уменьшения содержания меди. Средний объем кластеров увеличивается, а их количество уменьшается с увеличением температуры и времени старения.

Согласно исследованиям с помощью электронного зондового микроанализатора (рис. 3.20), наблюдаются большое количество выделений на границах зерен образца после старения при 520°C в течение 8 ч. Хотя отдельные аналогичные выделения также появляются и внутри зерен, однако их количество в теле зерна небольшое. Распределение элементов Mn, Cu и Cr показывает, что Mn и особенно Cr обогащают границы зерен, в то время как Cu находится внутри зерен. По результатам, изложенным в разделе 3.1 для сплава Mn-13Cu, видно, что выделения на границах зерен соответствуют α -Mn с ОЦК-решеткой и с растворенными в ней атомами Cr (структура A12, пр. гр. *I-43m*).

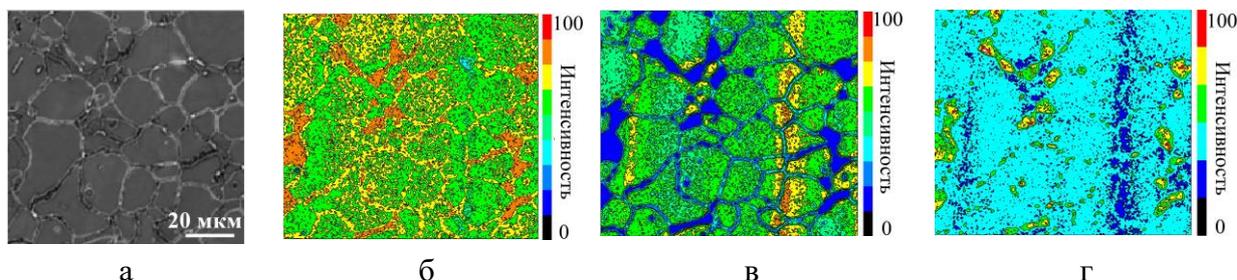


Рис. 3.20. Изображение обратно рассеянных электронов (а) состаренного образца при 520°C в течение 8 ч. вместе с распределением элементов Mn (б), Cu (в), и Cr (г).

Таким образом, комбинация методов электронного зондового микроанализатора, рентгена и ПЭМ показала, что Cr обогащает в основном α -Mn фазу и способствует ее образованию а на границах зерен. Кроме того, медь не обнаружена в α -Mn фазе. Это связано с ее малым растворением в данной фазе.

3.2.3 Исследование сдвигового превращения в *in situ* режиме методом дифракции нейтронов

По результатам анализа спектров высокого разрешения нейтронной дифракции в сплаве Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при КТ наблюдается двухфазная структура. Это ГЦТ-мартенсит с параметром решетки $a_T = 3,7846 \text{ \AA}$, $c_T = 3,5839 \text{ \AA}$, тетрагональностью $(1 - c/a) \approx 0,053$ и ОЦК α -Mn фаза с параметром решетки $a_{Mn} = 8,9078 \text{ \AA}$. При температуре 250°C, которая выше температуры мартенситного превращения, на спектрах высокого разрешения представлены ГЦК-аустенит с параметром решетки $a_K = 3,7402 \text{ \AA}$ и ОЦК α -Mn фаза с параметром решетки $a_{Mn} = 8,9617 \text{ \AA}$

(рис. 3.21). По сравнению со сплавом Mn-13Cu после одной и той же термической обработки, тетрагональность ГЦТ-мартенсита и количество α -Mn фазы в состаренном сплаве Mn-10Cu-4Cr заметно выше. Эти результаты соответствуют результатам рентгена и ПЭМ для обоих закаленных сплавов.

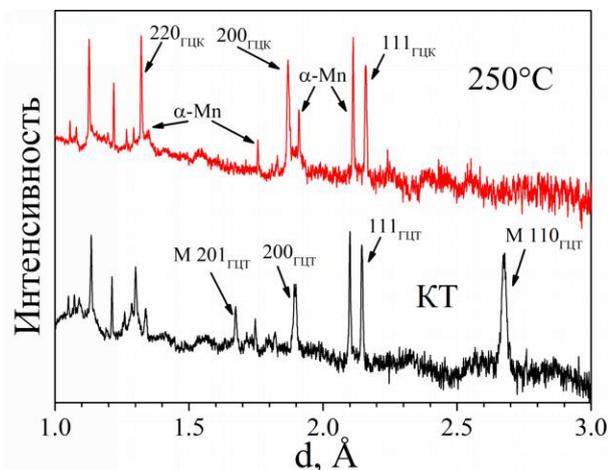


Рис. 3.21. Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения стареного сплава Mn-10Cu-4Cr при 440°C в течение 8 ч. при КТ и при 250°C. Для некоторых основных пиков указаны индексы Миллера (hkl). М указывает антиферромагнитные пики.

Изменение параметров решетки ГЦК аустенита и ГЦТ мартенсита состаренного сплава Mn-10Cu-4Cr по мере изменения температуры аналогично изменению параметров решетки сплава Mn-13Cu в одном и том же состоянии: при нагреве a_T падает, а c_T растет (рис. 3.22). При охлаждении наблюдается обратный эффект. Однако существует одна особенность, на которую следует обратить внимание: в отличие от сплава Mn-13Cu, параметры ГЦТ ячейки сплава Mn-10Cu-4Cr не сходятся точно к параметру ГЦК, наблюдается скачок при фазовом переходе. Из-за легирования хромом в сплаве Mn-Cu, большой скачок параметров решетки при МП также отмечался Г.И. Носовой [16]. Однако, скачок параметров при фазовом переходе не наблюдается для двойного Mn-Cu или тройного Mn-Cu-Ni сплавов с похожим содержанием Mn [16]. Эти факты означают, что этот эффект присущ именно для сплавов Mn-Cu с добавкой хрома.

Параметры решетки антиферромагнитного ГЦТ мартенсита сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. несколько отличаются от двойного сплава, а именно: c_T ниже, а a_T выше по сравнению со сплавом Mn-13Cu после аналогичного режима старения. Это приводит к более высокому значению тетрагональности ГЦТ мартенсита для сплава Mn-10Cu-4Cr. Параметр решетки парамагнитного ГЦК аустенита для обоих сплавов практически не меняется. Таким образом, более высокое значение тетрагональности ГЦТ в результате частичного замещения Cu на Cr обусловлено прежде всего магнитным взаимодействием. Видно на рис. 3.22, что 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. Причина разной температуры фазового перехода между двумя сплавами будет обсуждена ниже.

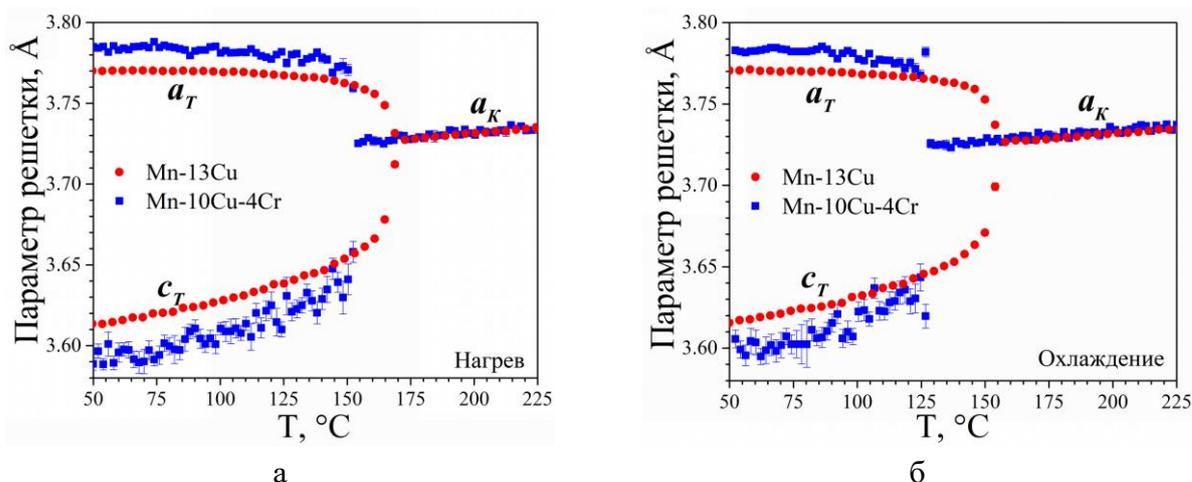


Рис. 3.22. Температурная зависимость параметров ячеек ГЦК и ГЦТ-фаз для сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б).

При нагреве и охлаждении изменение тетрагональности ГЦТ-мартенсита и интегральной интенсивности магнитного пика 110 для состаренного сплава Mn-10Cu-4Cr аналогично изменению сплава Mn-13Cu. В отличие от сплава Mn-13Cu, тетрагональность ГЦТ-мартенсита тройного сплава сходится к нулю не постепенно возле температуры фазового перехода. Наблюдается значительный скачок степени тетрагональности при температуре структурного перехода. Он подтверждается исчезновением разделения соответствующих дифракционных пиков, например, 200 и 002, или 220 и 202. Таким образом, невозможно использовать уравнение, примененное в разделе 3.1 для Mn-13Cu для оценки температуры структурного перехода сплава Mn-13Cu. В работе [13] и в наших результатах для сплава Mn-13Cu обнаружено, что магнитный и структурный переходы в бинарном сплаве Mn-Cu происходят практически при одной и той же температуре. Полученные температуры магнитных переходов сплавов Mn-10Cu-4Cr и Mn-13Cu сравниваются в таблице 3.4. В сплаве Mn-10Cu-4Cr низкая температура магнитного фазового перехода и повышения величины термического гистерезиса ($A_K - M_K$) наблюдаются. Ранее мы отмечали, что для бинарного сплава Mn-Cu можно использовать различное уравнение для расчета температуры магнитного перехода согласно изменению магнитного параметра дальнего порядка в зависимости от температуры. Эти изменения зависят от упругих свойств сплава, энергии магнитного обмена и тетрагональности [14]. Однако применимость модели N. Cowlam [14] к тройному сплаву Mn-10Cu-4Cr находится под вопросом из-за наблюдаемого скачка тетрагональности при температуре перехода.

Таблица. 3.4. Температура магнитного фазового превращения обоих сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч.

Сплав	Нагрев	Охлаждение	ΔT ($A_K - M_K$)
Mn-13Cu	169.0 ± 0.2	154.1 ± 0.2	14.9
Mn-10Cu-4Cr	150.7 ± 0.4	128.7 ± 1.0	22.0

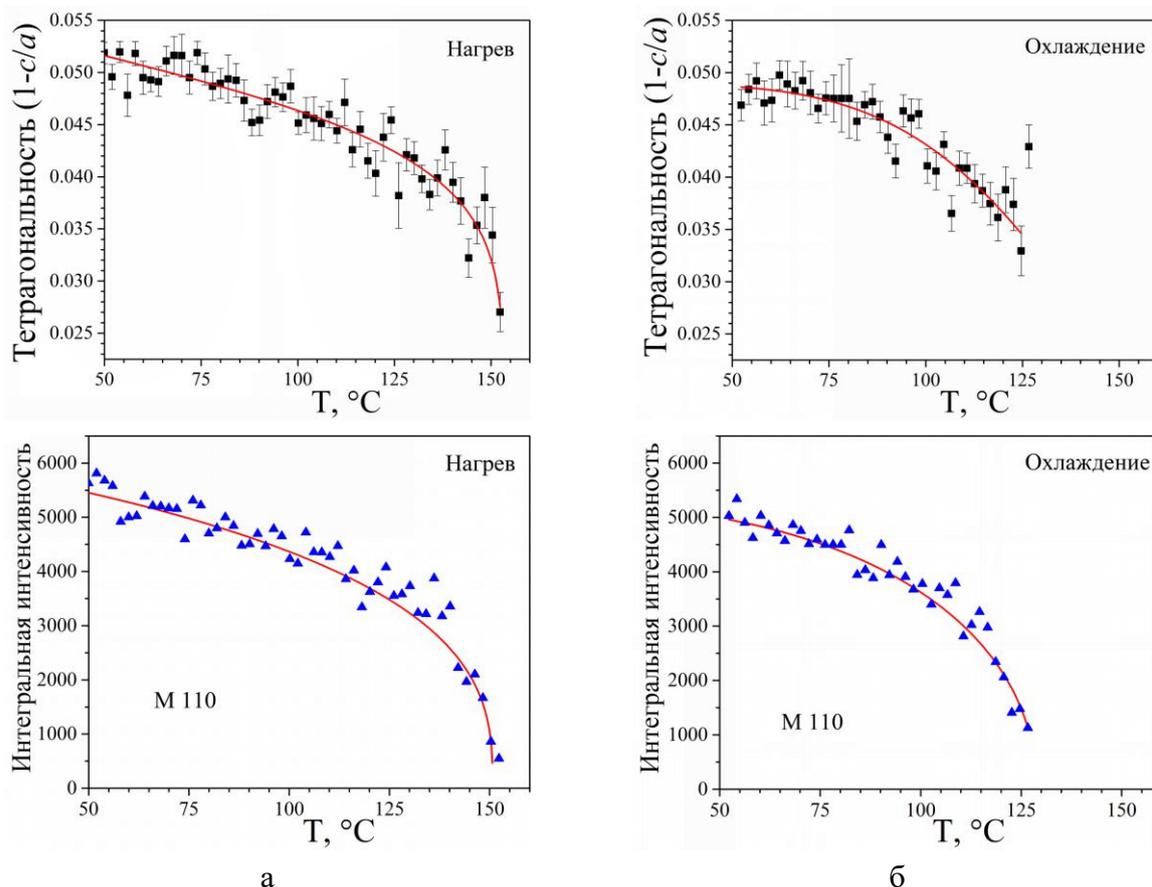


Рис. 3.23. Температурная зависимость тетрагональности ГЦТ-мартенсита и интегральной интенсивности магнитного пика 110 для сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б). Символы соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии – аппроксимации экспериментальных результатов.

Замещение атомов Cu на Cr приводит к более высокой тетрагональности ГЦТ-мартенсита, но не оказывает влияние на параметр решетки парамагнитного ГЦК аустенита. Соответственно, замещения атомов Cu на Cr вызвали большее изменение атомных объемов при сдвиговом фазовом переходе. На рис. 3.24 представлена температурная зависимость объема элементарных ячеек мартенсита и аустенита для сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при охлаждении.

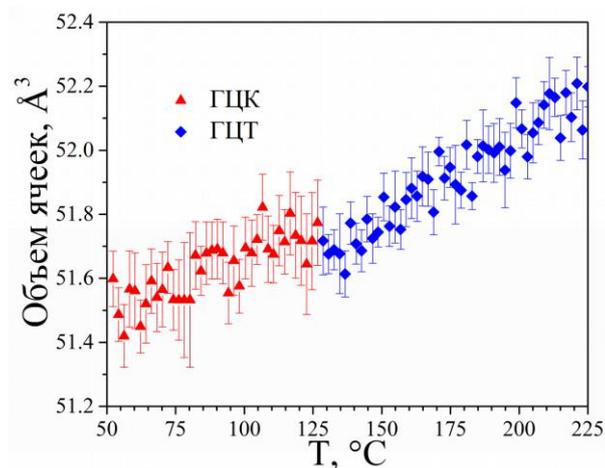


Рис. 3.24. Температурная зависимость объема элементарных ячеек мартенсита и аустенита для сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 8 ч. при охлаждении.

Объемный эффект прямого МП рассчитали при температуре МП, который составляет $(V_{ГЦК} - V_{ГЦТ}) / V_{ГЦТ} = -0,16\%$ при охлаждении. Полученные абсолютное значение объемного эффекта в сплаве Mn-10Cu-4Cr примерно в 1,5 раза выше, чем в сплаве Mn-13Cu. Таким образом, требуется дополнительное переохлаждение для преодоления более высокого объемного эффекта при охлаждении, это приводит к бóльшему температурному гистерезису между прямым и обратным МП в состаренном сплаве Mn-10Cu-4Cr. Более высокий объемный эффект в сплаве Mn-10Cu-4Cr указывает на то, что искажение решетки также больше, а когерентность межфазных границ плохо сохраняется при МП по сравнению со сплавом Mn-13Cu.

3.2.4 Влияние дополнительного легирования хромом на температуру мартенситного превращения и внутреннее трение

Температуры сдвиговых фазовых переходов образцов сплава Mn-10Cu-4Cr после закалки от 850°C в воде и последующих различных типов старения исследовали с помощью метода ДСК (рис. 3.25). Прямое и обратное МП в закаленном образце характеризуются широкими пиками на кривых теплового потока как при нагреве, так и при охлаждении. Старение приводит к изменению температуры пиков и их существенному сужению в результате спинодального распада аустенита.

После старения в течение 8 ч. в диапазоне температур от 400 до 520°C температура МП для закаленных образцов сдвигается к более высокой температуре (рис. 3.25а). Соотношение между температурой МП и температурой старения можно аппроксимировать линейной зависимостью:

$$T_H (\text{°C}) = 0,38 \cdot T (\text{°C}) - 14 \text{ (при нагреве);}$$

$$T_C (\text{°C}) = 0,38 \cdot T (\text{°C}) - 30 \text{ (при охлаждении);}$$

где T указывает температуру старения в градусах Цельсия в диапазоне 400-520°C, T_H и T_C - температуры пиков на кривых теплового потока для обратного при нагреве и прямого при охлаждении МП, соответственно. Повышение температуры старения до 560°C приводит к снижению температур фазовых переходов и меньшим тепловым эффектам. Причина в том, что более высокая температура старения приводит к образованию значительного количества α -Mn фазы как на границах зерен, так и внутри зерен. Соответственно, концентрация Mn в матрице падает, и, как следствие, температура МТ уменьшается. Дальнейшее увеличение температуры старения до 600°C приводит к исчезновению пиков фазовых превращений.

Изменение температур МП в зависимости от длительности старения при 440°C показывает линейное увеличение температур превращения от логарифма времени до 40 ч.: T_H (°C) = $37,2 \times \lg t + 121$ (при нагреве) и T_C (°C) = $36,6 \times \lg t + 109$ (при охлаждении), где t - время старения в часах (рис. 3.25б). Последующее повышение времени старения до 120 ч. приводит к медленному увеличению температуры фазовых превращений. Температурный гистерезис между прямым и обратным МП образцов Mn-10Cu-4Cr, подвергнутых разным типам старения, слабо меняется и остается в интервале 10-18°C. Температуры прямого и обратного МП сплава Mn-10Cu-4Cr растут с увеличением температуры старения от 400 до 520°C в течение 8 ч. или времени старения до 120 ч. при 440°C. Это указывает на то, что температуры фазовых переходов образцов Mn-10Cu-4Cr сильно зависят от степени распада аустенита, то есть с увеличением степени распада аустенита температура фазового превращения повышается.

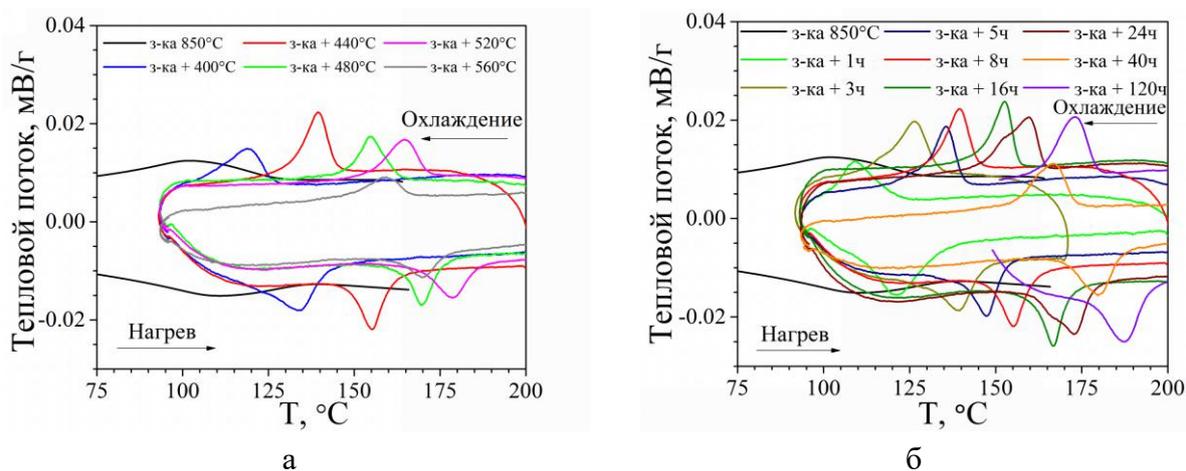


Рис. 3.25. Влияние температуры старения при выдержке в течение 8 ч. (а) и продолжительности старения при 440°C (б) на вид калориметрических кривых (скорость нагрева и охлаждения 5 °C/мин), в том числе на температуру МП. Исходное состояние - закалка сплава Mn-10Cu-4Cr от 850°C.

По сравнению с закаленным бинарным сплавом Mn-13Cu с близким содержанием Mn, температура МП закаленного сплава Mn-10Cu-4Cr выше примерно на 20°C (рис. 3.26).

Этот эффект связан с увеличением тетрагональности ГЦТ-мартенсита при частичном замещении атомов Cu на Cr. После старения при 400°C в течение 8 ч. также наблюдается более высокая температура МП для тройного сплава Mn-10Cu-4Cr по сравнению со сплавом Mn-13Cu. Аналогичные результаты были получены для закаленного сплава 80Mn-Cu-Cr в работе [13], то есть добавка Cr приводит к увеличению температур фазового превращения по сравнению с бинарным сплавом 80Mn-20Cu. После одного и того же режима старения температуры фазовых превращений образцов Mn-10Cu-4Cr ниже, чем образцов Mn-13Cu, за исключением 400°C (рис. 3.26). 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. 3.19). Самая большая разница в температуре МП между обоими сплавами наблюдается после старения при 440°C в течение 8 ч.

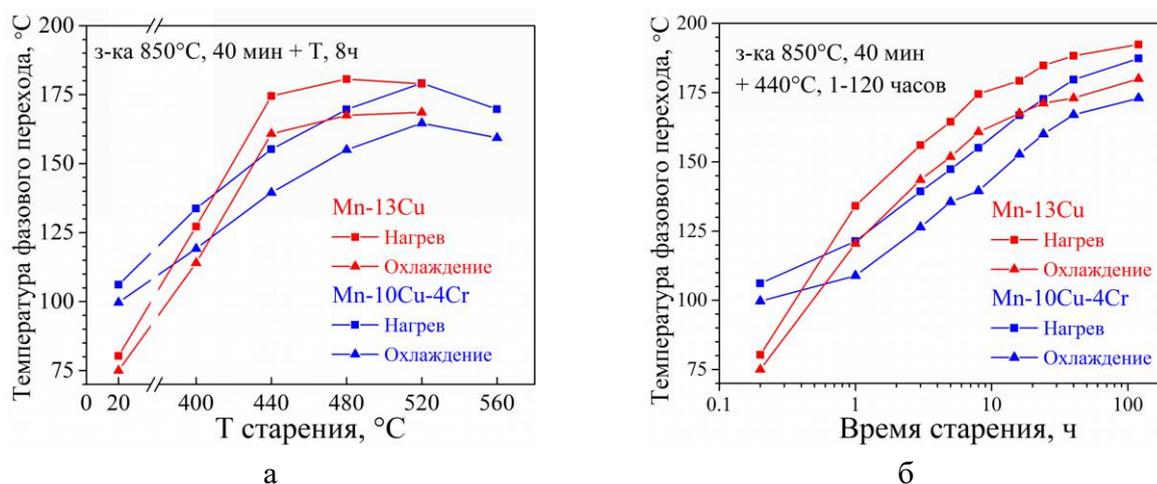


Рис. 3.26 Эффект замещения атомов Cu на атомы Cr на температуры МП при нагреве и охлаждении закаленных сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr: (а) после старения в течение 8 ч. при температурах от 400 до 560°C и (б) после старения при 440°C в течение 1-120 ч.

На рис. 3.27 представлены спектры температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) для закаленного Mn-10Cu-4Cr сплава после разных режимов старения. Переходные пики ВТ хорошо записаны при охлаждении и нагреве в закаленном Mn-10Cu-4Cr сплаве в отличие от Mn-13Cu сплава (рис. 3.15). Согласно минимальной температуре модуля упругости, температура МП закаленного тройного сплава выше закаленного двойного сплава в согласии с результатами ДСК. Этот результат связан с более высокой тетрагональностью ГЦТ-мартенсита в тройном сплаве. После старения в диапазоне температуры от 400 до 520°C в течение 8 ч. или при 440°C до 120 ч. хорошо наблюдаются пики ВТ. Изменение положения пиков ВТ в сплаве Mn-10Cu-4Cr в результате температуры и времени старения и изменение положения пиков ВТ в сплаве Mn-13Cu аналогичны (рис. 3.15).

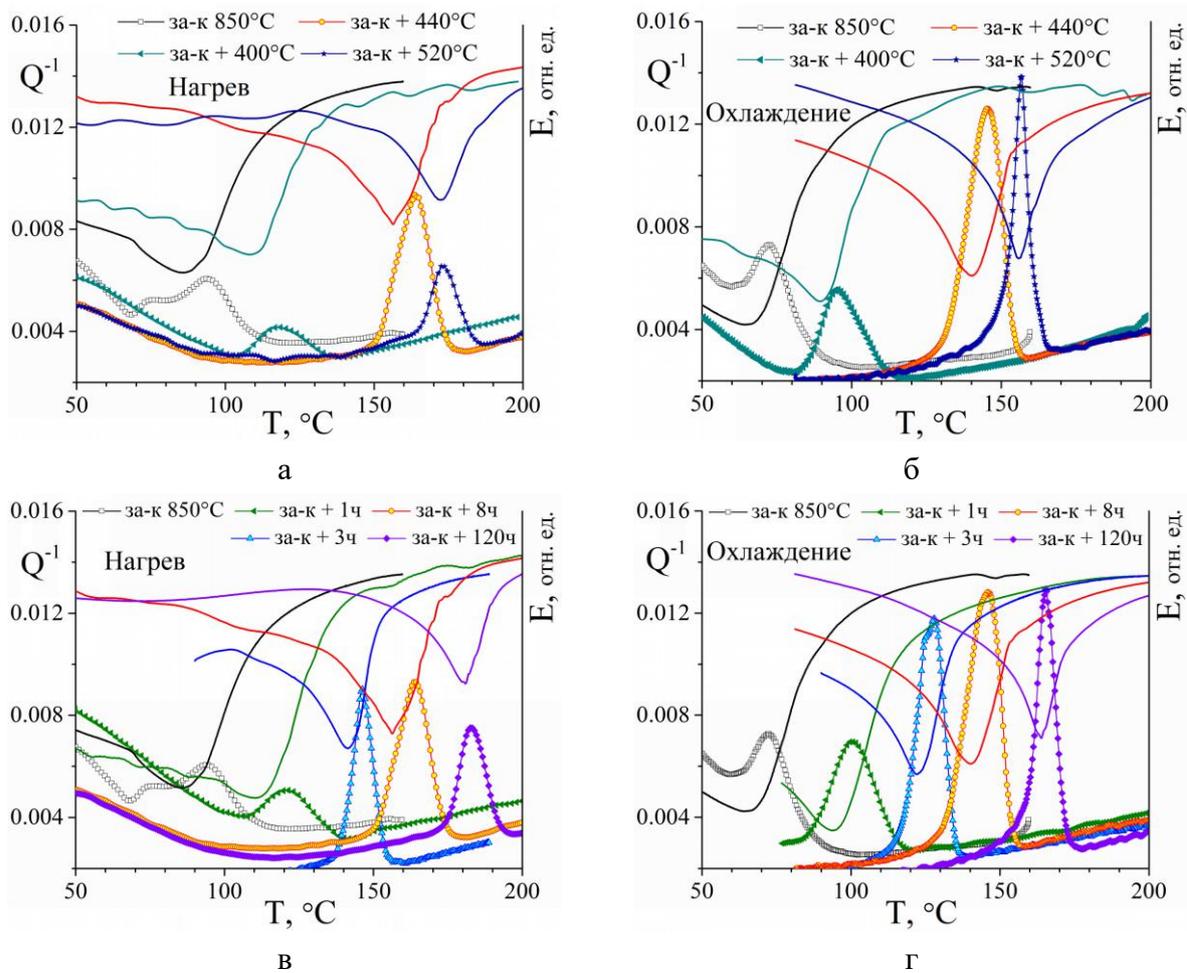


Рис. 3.27. Температурные зависимости внутреннего трения и изменения модуля упругости для закаленного сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при различной температуре в течение 8 ч. при нагреве (а) и охлаждении (б), а также и при 440°C от 1 до 120 ч. при нагреве (в) и охлаждении (г). Для всех измерений скорость нагрева и охлаждения $\dot{T} = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, частота $f = 1 \text{ Гц}$, деформация $\epsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$.

В сравнении с рис. 3.15 и 3.27 видно, что частичная замена атомов Cu на атомы Cr приводит к увеличению ширины переходных пиков ВТ и площади под пиками сплава Mn-13Cu. Например, ширина пика на половине высоты и площадь под пиками тройного сплава после старения при 440°C в течение 8 ч. при нагревании и охлаждении в три-четыре раза больше, чем двойного сплава в одном и том же состоянии (рис. 3. 28). В отличие от двойного сплава, минимальная температура модуля упругости для тройного сплава очевидно ниже температуры пиков ВТ при нагреве и охлаждении. Разница в высоте пиков ВТ между нагревом и охлаждением в тройном сплаве Mn-10Cu-4Cr ниже, чем в двойном сплаве.

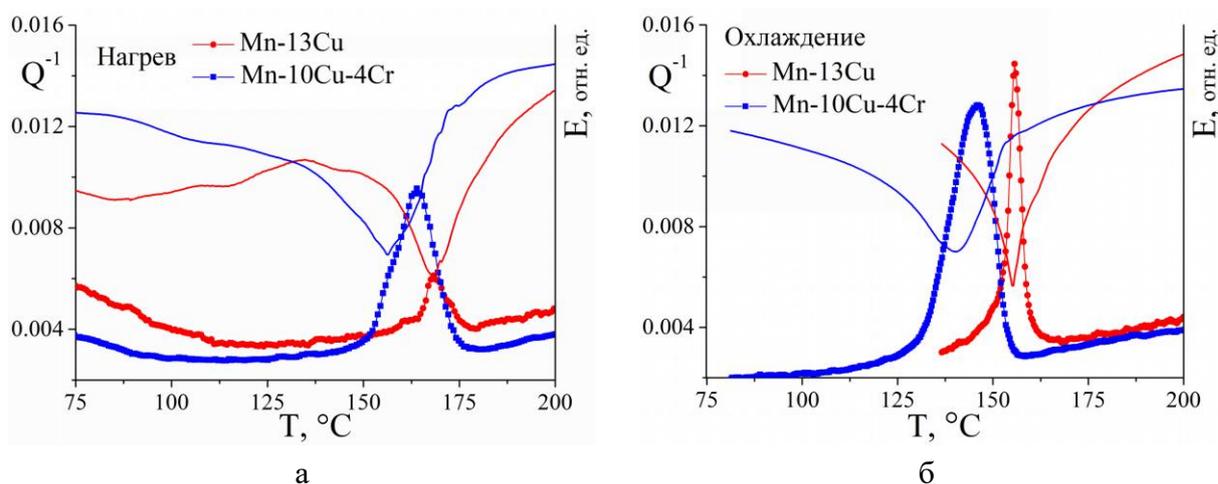


Рис. 3.28. Влияние частичной замены атомов Cu на атомы Cr на ширины пиков VT и площадь под пиками при нагреве (а) и охлаждении (б) сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr после старения в течение 8 ч. при 440°C.

В работе [30] сообщается, что меньший объем элементарной ячейки ГЦТ-фазы сплава Mn-Cu-Ni приводит к большой аномалии модуля упругости и к более высокой демпфирующей способности. Таким образом, увеличение ширины переходных пиков VT и площади под пиками, и минимальная температура модуля упругости ниже температуры пиков VT для Mn-10Cu-4Cr сплава обусловлено большим изменением атомных объемов между фазами ГЦК и ГЦТ по сравнению с Mn-13Cu сплавом по данным дифракций нейтронов в режиме *in situ*. Большая тетрагональность ГЦТ-мартенсита тройного сплава Mn-10Cu-4Cr приводит большому изменению атомных объемов при фазовом переходе в результате магнитного взаимодействия.

3.2.5 Влияние термоциклирования через интервал мартенситного превращения на структуру сплава Mn-10Cu-4Cr

Важную роль при эксплуатации изделия играет циклирование через интервал МП. По поводу влияния термомциклирования на структуру сплавов с ТУМП в литературе имеются противоречивые данные. Для исследования влияния термоциклирования на МП образец после старения при 440°C в течение 8 ч. нагревали и охлаждали два раза через интервал МП непосредственно в нейтронном дифрактометре. После двух термических циклов через МП, изменение параметра решеток ГЦТ-мартенсита не наблюдается ($a_T = 3,7849 \text{ \AA}$, $c_T = 3,5845 \text{ \AA}$) (рис. 3. 29). Зависимость температуры МП и параметров решетки от температуры измерений почти не меняется при первых двух циклах, и наблюдаемое различие находится в пределах погрешности.

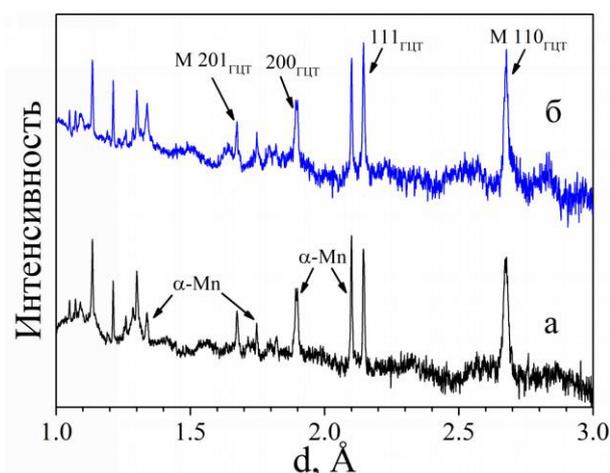


Рис. 3.29. Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения при КТ состаренного сплава Mn-10Cu-4Cr при 440°C в течение 8 ч. до (а) и после (б) двух термических циклов. Для некоторых пиков указаны индексы Миллера (hkl). М указывает антиферромагнитные пики.

Образец Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 16 ч. нагревали и охлаждали со скоростью 5 °C/мин тридцать раз через интервал МП непосредственно в калориметре в интервале температуры 130 ↔ 200°C (рис. 3.30). В результате проведенного эксперимента обнаружено, что несмотря на увеличение объемного эффекта МП в присутствии Cr от 0,11 до 0,16% по сравнению с Mn-13Cu сплавом, не обнаружено изменения температур МП в ходе 30 циклов. Для сплава Ni-Ti с ТУМП [104] и сплава Fe-Mn с атермическим МП, отчетливо видно изменение температуры МП при первых некоторых термических циклах. Отсутствие изменения температуры МП сплава Mn-10Cu-4Cr при 30 термических циклах обусловлено очень маленькой микродеформацией при сдвиговом фазовом превращении [101]. Отсутствие влияния термических циклов на температуру МП свидетельствует об отсутствии структурных изменений при многократных превращениях через интервал МП.

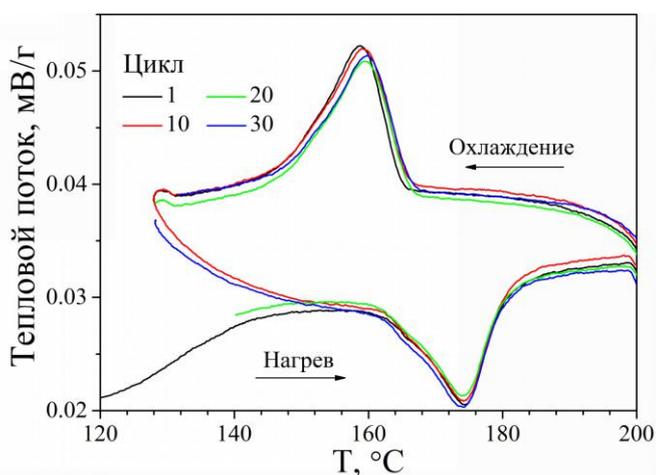


Рис. 3.30. Влияние числа циклов “нагрев - охлаждение” в интервале при 130 ↔ 200°C на положение и форму пиков тепловыделения ($\dot{T} = 5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$) для сплава Mn-10Cu-4Cr после старения при 440°C в течение 16 ч.

Таким образом установлено, что изменение магнитного взаимодействия в результате замещения Cu на Cr приводит к увеличению степени тетрагональности ГЦТ-мартенсита, и это приводит к повышению температуры МП закаленного сплава Mn-10Cu-4Cr по сравнению с закаленным сплавом Mn-13Cu. По результатам МУРН и ДСК, частичное замещение Cu на Cr замедляет спинодальный распад ГЦК-аустенита при старении и приводит к образованию α -Mn фазы, обогащенной атомами Cr. За счет замещения Cu на Cr, параметры ГЦТ ячейки не сходятся точно к параметру ГЦК, наблюдается скачок параметров решетки при фазовом переходе. Объемный эффект фазового превращения (-0,16%) в Mn-10Cu-4Cr сплаве примерно в 1,5 раза выше, чем в Mn-13Cu сплаве. Это приводит к более высокому искажению решеток и тепловому гистерезису. Большее изменение атомных объемов между фазами ГЦК и ГЦТ в сплаве Mn-10Cu-4Cr также приводит к увеличению ширины переходных пиков ВТ и площади под пиками. Однако, структурные изменения в сплаве Mn-10Cu-4Cr при многократных МП отсутствуют в результате очень маленькой микродеформации, связанной с фазовым превращением.

3.3 Влияние режимов старения на структуру и мартенситное превращение в многокомпонентном сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni (ат.%)

3.3.1 Влияние температуры и времени выдержки старения на структуру

Для улучшения коррозионной стойкости и демпфирующей способности, в сплавы Mn-Cu добавляются алюминий и никель. В качестве исходного состояния для исследования образцов была выбрана закалка в воду после отжига Mn-17Cu-5Al-3Ni образцов при 830°C в течение 1 ч. Этот режим аналогичен стартовому режиму обработки выше рассмотренных сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr. Для анализа структуры образцов после старения при 440°C до 120 ч. был использован метод рентгеновской дифракции. На рис. 3.31 показано, что после закалки в структуре образца при КТ имеется 100% ГЦК-аустенита с параметром решетки $a = 3,739 \text{ \AA}$ в отличие от закаленных сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr, в которых присутствует ГЦТ-мартенсит при КТ. Положение дифракционных пиков сдвигается по сравнению с равновесным положением, что указывает на накопление высоких остаточных механических напряжений после закалки. Наблюдается анизотропное уширение пиков, которое может быть связано с небольшим тетрагональным искажением решетки. Чтобы проверить гипотезу о влиянии тетрагональных искажений решетки, мы проводили измерения рентгеновского спектра на закаленном образце Mn-17Cu-5Al-3Ni с небольшим угловым шагом и высокой статистикой счета (около 2 ч. для каждого дифракционного пика). Полученный дифракционный спектр соответствует отражениям от ГЦК структуры, а наблюдаемое уширение дифракционных

пиков связано с наличием дефектов кристаллической структуры: дислокаций и дефектов упаковки.

После старения в закаленных образцах появляется ГЦТ-фаза, которая подтверждается расщеплением некоторых дифракционных пиков, например $220_{\text{ГЦК}} \rightarrow 220_{\text{ГЦТ}} + 202_{\text{ГЦТ}}$ (рис. 3.31). Кроме того, наблюдаются дифракционные пики от α -Mn фазы с параметром решетки $a = 8,926 \text{ \AA}$. Для большинства образцов эти пики имеют низкую интенсивность по сравнению с пиками ГЦТ-фазы. Однако после старения в течение 120 ч. интенсивность пиков от α -Mn фазы резко повышается, то есть объемная доля α -Mn фазы увеличивается. Наблюдаются небольшие дифракционные пики MnO на некоторых спектрах, что обусловлено недостаточной полировкой на образце. Следует, что для сплава Mn-17Cu-5Al-3Ni нейтронная дифракция не очень эффективный инструмент для анализа структуры из-за компенсационного эффекта для длин когерентного рассеяния, которые отрицательны для Mn и положительны для других элементов.

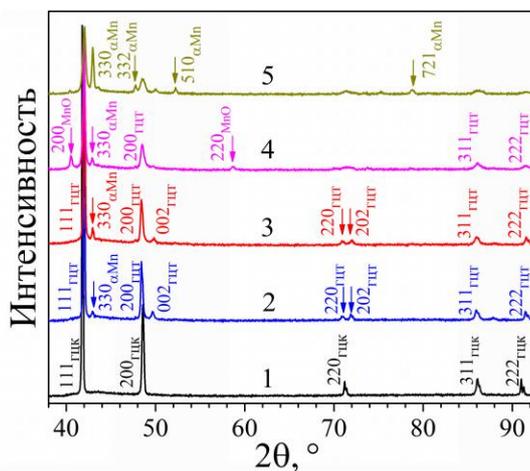


Рис. 3.31. Выбранные дифракционные спектры для Mn-17Cu-5Al-3Ni сплава: после закалки (1) и после старения при 440°C в течение 3ч (2), 8ч (3), 80ч (4), и 120ч (5). Некоторые дифракционные пики могут казаться расщепленными из-за наличия волн определенной длины ($K\alpha_1$ и $K\alpha_2$).

Для анализа эволюции структуры закаленных образцов Mn-17Cu-5Al-3Ni после разных режимов старения использовали также метод МУРН. При увеличении температуры и времени старения интенсивность корреляционных пиков повышается при больших значениях вектора рассеяния, а их положение смещается в сторону меньших значений вектора рассеяния аналогично тому, что мы наблюдали на сплавах Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr (рис. 3.32). После 8 часового старения при 400°C, наблюдается кластеры со средним размером $11 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ (Табл. 3.5). После старения в интервале температуры от 400 до 480°C, объемная доля кластеров почти не меняется, однако размер кластеров значительно растет, а их количество падает. Эволюция кластеров в зависимости от времени старения при 440°C аналогична развитию кластеров в зависимости от

температуры старения при постоянном времени старения 8 ч. (рис. 3.31, Табл. 3.2). Согласно результатам МУРН и рентгеновской дифракцией, старение в аустенитном состоянии приводит к расслоению аустенита на обогащенную марганцем матрицу и обогащенные медью кластеры и α -Mn фазу.

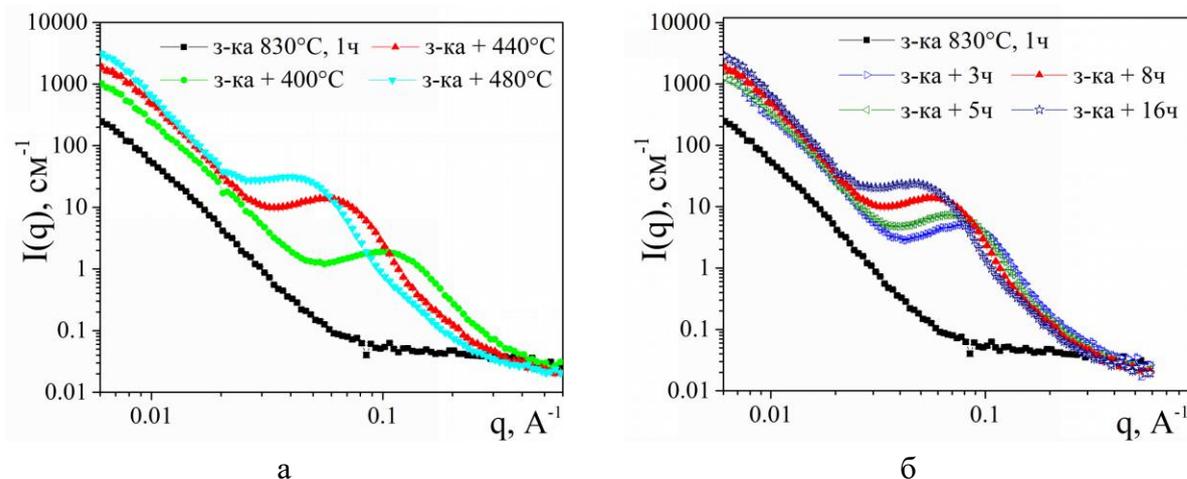


Рис. 3.32. Кривые МУРН закаленного сплава Mn-17Cu-5Al-3Ni после старения при различной температуре в течении 8 ч. (а) и при 440°C во временной шкале от 3 до 16 ч. (б).

Таблица 3.5. Объемная доля и средний объем кластеров в сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni после разных термических обработок, определенные с помощью МУРН. Стандартная ошибка по параметрам близка к 1%.

Температура / время	Матрица	Кластеры	
	Объемная доля, %	Объемная доля, %	Объем кластеров, $\times 10^3 \text{ \AA}^3$
Влияние температуры (время старения 8 ч.)			
400 °C	79	21	11
440 °C	77	24	102
480 °C	78	22	305
Влияние времени (температура старения 440°C)			
3 ч.	76	24	27
5 ч.	76	24	49
8 ч.	77	24	102
16 ч.	78	22	185

3.3.2 Влияние температуры и времени старения на температуру мартенситного превращения

Согласно результатам ДСК, температура МП закаленного образца ниже комнатной температуры (рис. 3.33). Это подтверждает то, что на спектрах рентгеновской дифракцией при КТ наблюдаются пики только от ГЦК фазы (рис. 3.31, кривые 1). После 8 часового старения в интервале температуры от 400 до 440°C, температура МП смещается в интервал температур 50-110°C (рис. 3.33а). При увеличении времени старения при 440°C, температура фазового превращения также увеличивается (рис. 3.33б). Изменение термического гистерезиса (ΔT) между прямым и обратным МП практически отсутствует после различных режимов старения. С увеличением температуры и времени старения, температура МП растет в результате увеличения содержания в матрице.

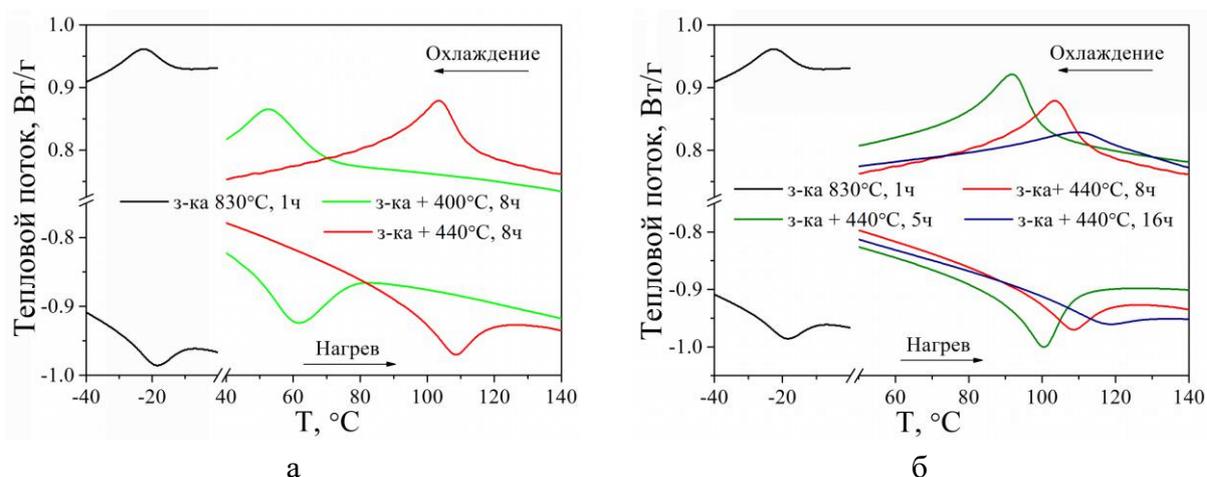


Рис. 3.33. Влияние температуры старения, выдержка 8 ч. (а) и продолжительности старения при 440°C (б) на вид калориметрических кривых (скорость нагрева и охлаждения 10 °C/мин), в том числе на температуру МП. Исходное состояние - закалка сплава Mn-17Cu-5Al-3Ni от 830°C.

Таким образом, в отличие от закаленных сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr в закаленном сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni при КТ имеется только ГЦК-аустенит в результате более низкого содержания Mn в сплаве. После 8-ч. старения при 400 - 480°C или после старения при 440°C до 16 ч., объем кластеров в сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni больше, чем их объем в сплавах Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr в одинаковом состоянии из-за более высокого содержания меди в сплаве. После 8-ч. старения при 400°C объемная доля сплава Mn-17Cu-5Al-3Ni больше объемной доли сплавов Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr, так как в данном состоянии степень расслоения аустенита в сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni выше степени расслоения аустенита в сплавах Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr. А после 8-ч. старения при 480°C или при 440°C в течение первых 16 ч. объемная доля кластеров в сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni меньше, поэтому нельзя сравнить степень расслоения аустенита в этих сплавах.

Выводы по главы 3

1. В закаленном сплаве Mn-17Cu-5Al-3Ni присутствует 100% аустенита при комнатной температуре. А в закаленных Mn-13Cu и Mn-10Cu-4Cr сплавах содержатся антиферромагнитный ГЦТ-мартенсит, и ГЦТ-мартенсит и α -Mn в результате более высокого содержания марганца, соответственно. Механизм спинодального распада закаленных сплавов Mn-13Cu, Mn-10Cu-4Cr и Mn-17Cu-5Al-3Ni (ат.%) после различных режимов старения (при 400 - 520°C в течение до 120 ч.) и особенности мартенситного превращения проанализированы с помощью ряда методов: малоуглового рассеяния нейтронов, дифракции нейтронов, рентгеновской дифракции, ДСК и ПЭМ. При охлаждении от температуры старения до комнатной температуры происходит бездиффузионное (мартенситное) ГЦК \rightarrow ГЦТ превращение первого рода, сопровождающееся антиферромагнитным превращением.

2. 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 температурой и временем 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 вследствие повышения соотношения Mn/Cu в матрице. Согласно результатам МУРН и ДСК, линейное соотношение между температурами мартенситного превращения и содержанием Mn в матрице в атомных процентах установлено: $T_H (\text{°C}) = 11,5 \times c_{Mn} - 931,0$ (при нагреве) и $T_O (\text{°C}) = 10,8 \times c_{Mn} - 871,0$ (при охлаждении). Термический гистерезис между прямым и обратным мартенситными превращениями в сплавах Mn-Cu практически не зависит от термической обработки, оставаясь в пределах 10 - 15°C градусов.

3. 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.

4. За счет замещения Cu на Cr в двойном Mn-13Cu сплаве параметры ГЦТ ячейки не сходятся точно к параметру ГЦК при фазовом переходе ГЦК \leftrightarrow ГЦТ и наблюдается скачок параметров решетки. Как следствие, объемный эффект фазового превращения в тройном Mn-10Cu-4Cr сплаве примерно в 1,5 раза выше, чем в двойном сплаве Mn-13Cu. Это приводит к большему искажению решеток при мартенситном превращении. Большее 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 сплаве системы Mn-Cu после 30 термических циклов отсутствует, так как микродеформация при фазовом превращении не превышает 0,16% и не приводит к фазовому наклепу.

5. 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.

4. Исследование мартенситного превращения в сплавах системы Fe-Mn и влияния термоциклирования на их структуру и субструктуру

В данной 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.

4.1 Сплав Fe-15Mn с α' и ϵ мартенситом

4.1.1 Структура до и после термоциклирования

В отожженном при 1200°C в течение 2 ч. сплаве Fe-15Mn имеются три фазы при КТ: атермический α' и ϵ -мартенсит, образовавшиеся в результате прямого МП при охлаждении, и остаточный γ -аустенит (рис. 4.1). Видно, что α' -мартенсит имеет блочный характер, а пластины ϵ -мартенсита преимущественно ориентированы по отношению к друг другу под углом в 60° в результате эффекта самоаккомодации. По их объемной доле в структуре α' - и ϵ -мартенсит являются основными фазами.

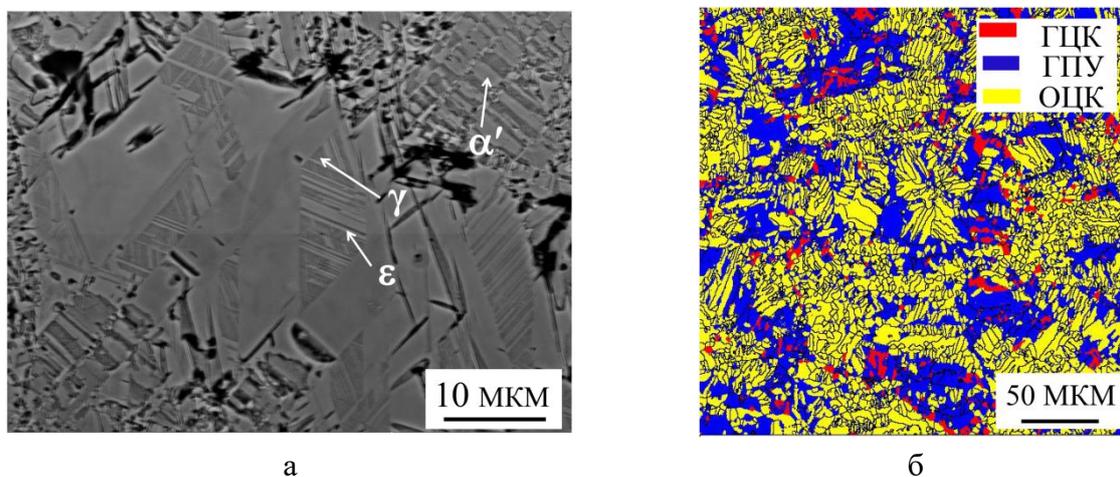


Рис. 4.1. Типичная микроструктура отожженного образца Fe-15Mn при КТ: (а) морфология α' , ϵ и γ фаз методом СЭМ и (б) их распределение согласно EBSD анализу. На рис. 4.1б красный цвет обозначает ГЦК-фазу, синий - ГПУ, желтый - ОЦК.

Для выявления влияния многократного термоциклирования через температуру мартенситного превращения на структуру отожженного сплава Fe-15Mn структура сплава была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В структуре сплава в отожженном состоянии наблюдается атермический α' -мартенсит с блочным характером выделений мартенсита, в котором имеются дислокационные

сплетения в некоторых областях (рис. 4.2а). Наблюдается высокая плотность дислокаций, расположенных в границах α' -блоков. На рис. 4.2 б и в представлены ε -мартенситные пластины с шириной ~ 700 нм и аустенитная матрица. Согласно дифракции (рис. 4.2 г), соответствующей γ -матрице, в отожженном состоянии в остаточном γ -аустените имеются дефекты упаковки в плоскостях $\{111\}$, которые являются плоскостями габитуса α' и ε -мартенсита [55].

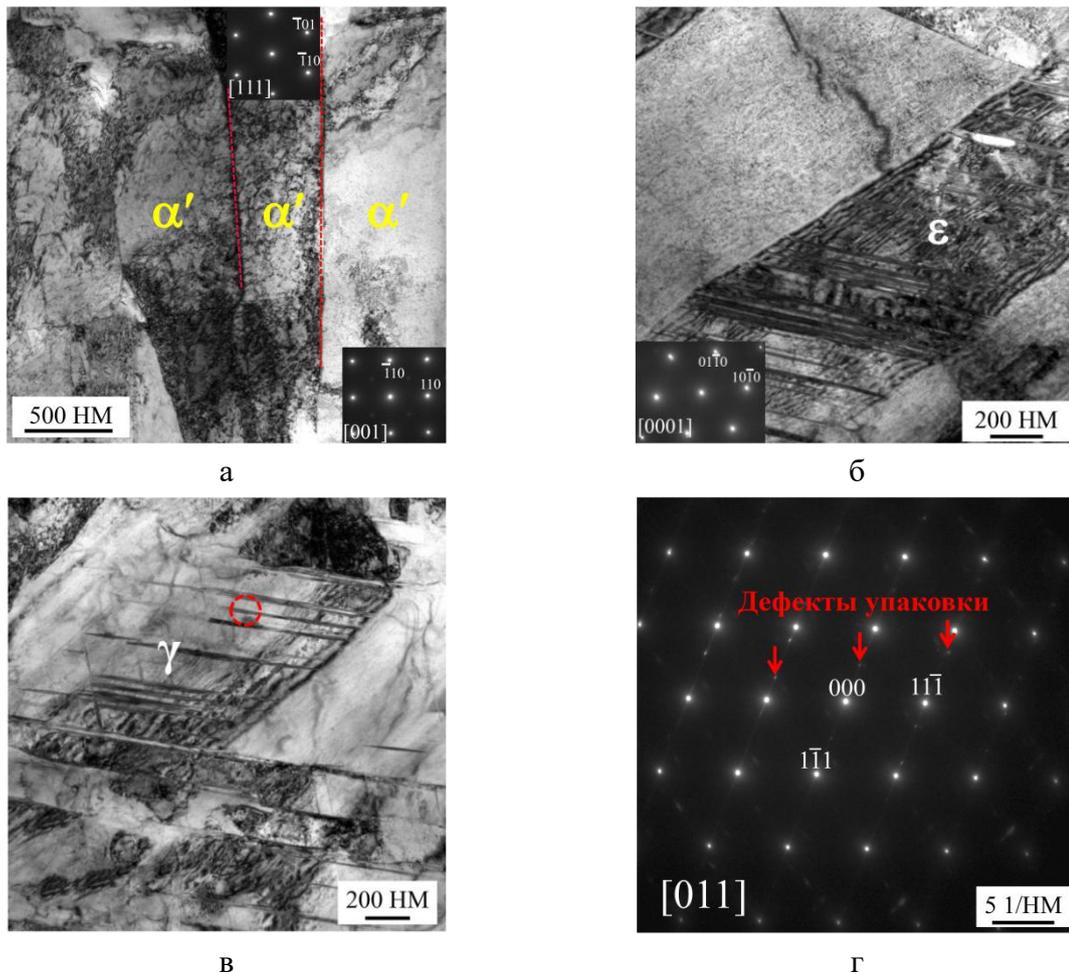


Рис. 4.2. Микроструктура сплава Fe-15Mn в отожженном состоянии. Дифракция (г) соответствует выделенной области красным кругом на рис. 4.2.в.

После 6 циклов нагрева-охлаждения, включающих прямое и обратное мартенситное превращения, наблюдается развитие дислокационной субструктуры преимущественно в α' -мартенсите (рис. 4.3 а). На рис. 4.3 б представлены пластины ε -мартенсита со средней шириной ~ 300 нм. В отличие от α' -мартенсита в ε -фазе после 6 термоциклов практически не наблюдается увеличение плотности дислокаций. В работе [41] обнаружено, что атермический α' -мартенсит в Fe-17.6Mn-3.2Mn-1.7Al сплаве наблюдается только внутри ε -мартенсита, то есть ε -мартенсит превращается в α' -мартенсит при охлаждении. Однако в нашем исследовании на рис. 4.3в хорошо видна межфазная граница между ε и

α' -мартенситом, то есть образование α' -мартенсита при охлаждении не зависит от ε -мартенсита. Дальнейший анализ последовательности фазовых переходов в Fe-15Mn сплаве приведен в разделе 4.1.2. Согласно дифракции от γ -фазы (рис. 4.3д) шесть термических циклов приводят к образованию большого количества дефектов упаковки в плоскостях $\{111\}$, что согласно работе [105] происходит в результате низкой энергии дефектов упаковки в сплаве Fe-15Mn. Таким образом, термоциклирование через интервал мартенситного превращения приводит к увеличению плотности дислокаций в α' -фазе и количества дефектов упаковки в γ -фазе в отожженном сплаве Fe-15Mn. Образование атермического α' -мартенсита не происходит из ε -мартенсита, как следует из работы [41], α' -мартенсит образуется непосредственно из γ -аустенита.

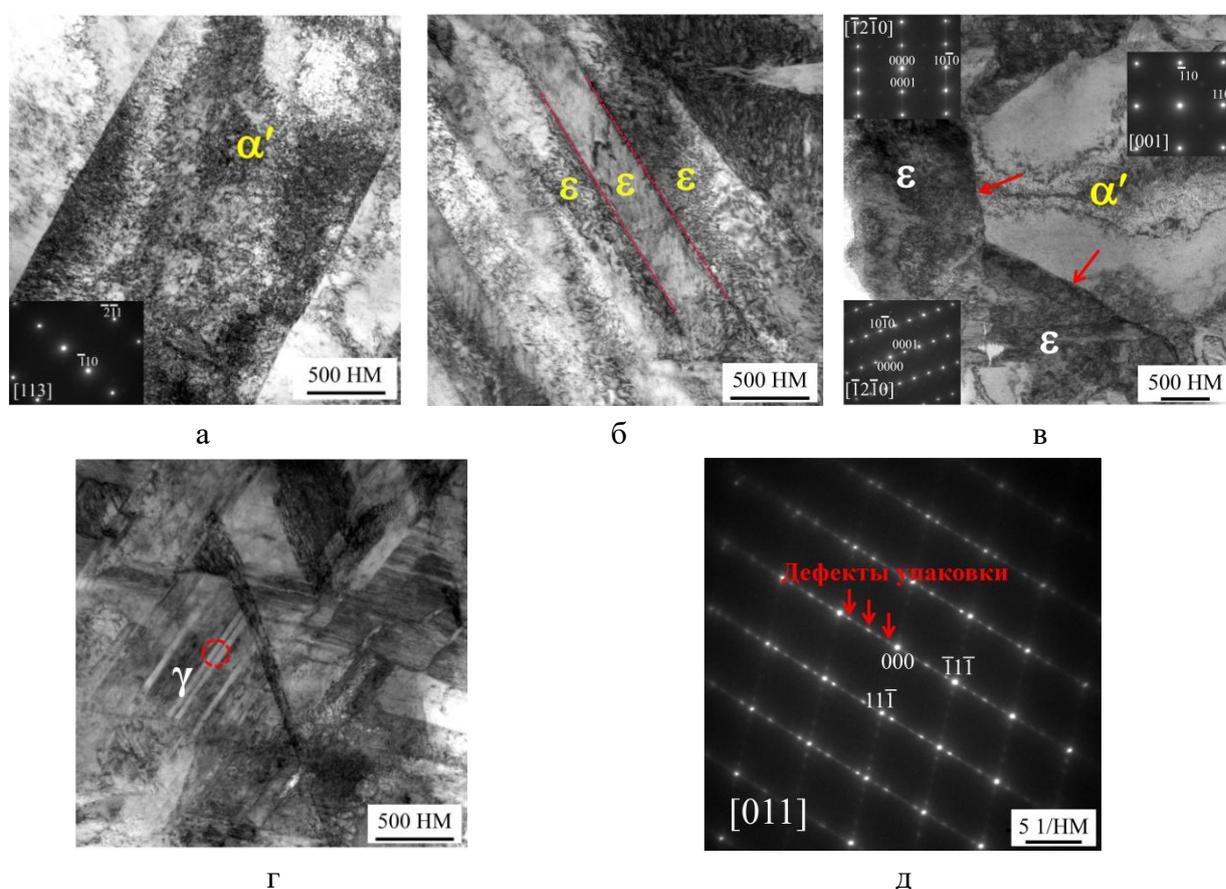


Рис. 4.3. Микроструктура отожженного сплава Fe-15Mn после 6 термических циклов *нагрев - охлаждение*. Дифракция (д) соответствует выделенной области красным кругом на рис. 4.3(г).

В сплаве Fe-15Mn в отожженном состоянии при 20°C 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. $P6_3/mmc$; $a \approx 2,531 \text{ \AA}$, $c \approx 4,089 \text{ \AA}$) и γ -аустенит (ГЦК, A1, пр. гр. $Fm\bar{3}m$; $a \approx 3,591 \text{ \AA}$) (рис. 4.4 а). Эти результаты полностью согласуются с результатами СЭМ-EBSD и ПЭМ (рис. 4.1 и рис. 4.2). 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 (рис. 4.4 б-г). Однако, с увеличением числа термоциклов наблюдается изменение интенсивности дифракционных пиков от α' -мартенсита ($\{110\}$ и $\{200\}$) и ε -мартенсита ($\{10\bar{1}1\}$), то есть объемная доля α' и ε -мартенсита заметно меняется в результате термоциклирования.

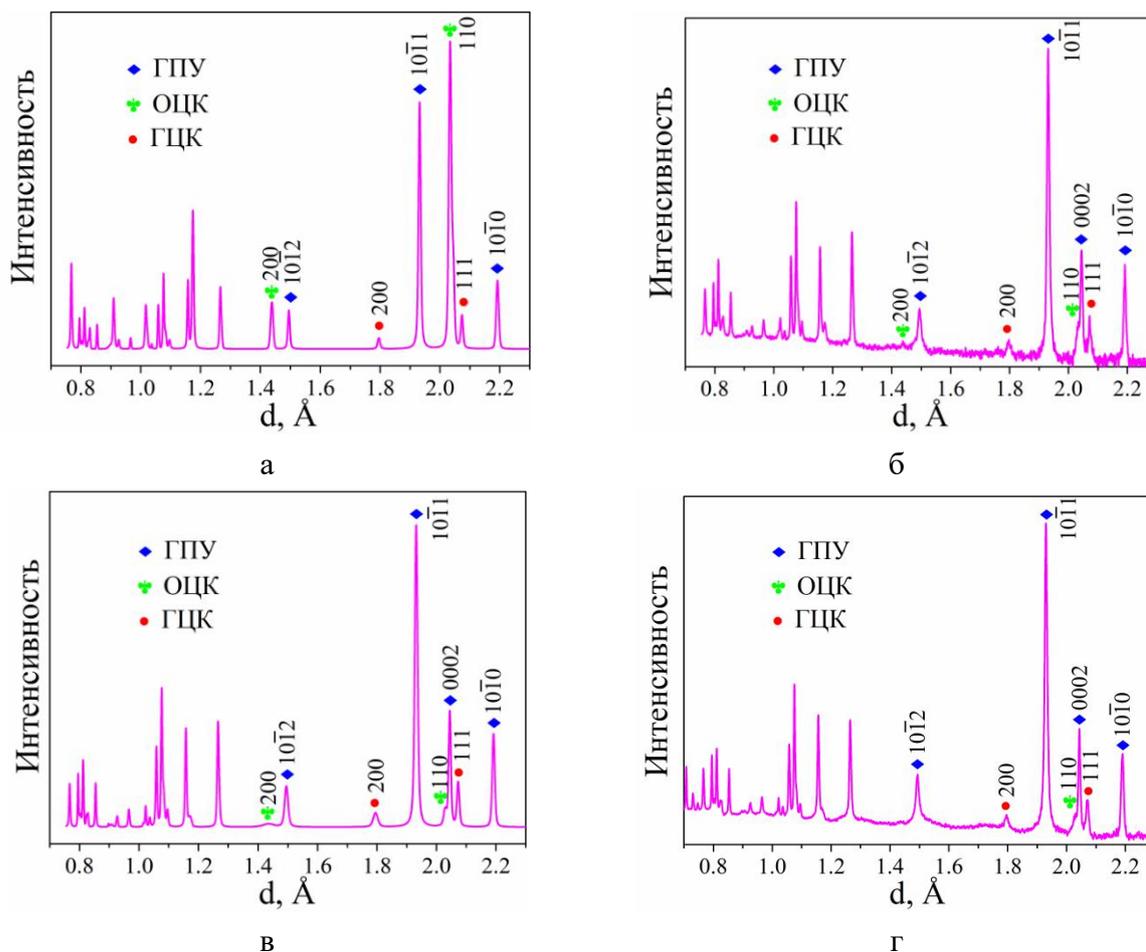


Рис. 4.4. Спектры дифракции нейтронов высокого разрешения, измеренные при 20°C на образцах Fe-15Mn в отожженном состоянии (а) и после 2 (б), 6 (в) и 15 (г) термоциклов. Все дифракционные пики соответствуют α' -мартенситу ($Im\bar{3}m$), ε -мартенситу ($P6_3/mmc$) или γ -аустениту ($Fm\bar{3}m$). Для некоторых основных пиков указаны индексы Миллера.

На рис. 4.5 представлена зависимость объемной доли всех сосуществующих фаз от числа термоциклов в исследованных образцах сплава Fe-15Mn по данным дифракции нейтронов высокого разрешения. После 2 циклов, количество ОЦК-фазы резко уменьшается от 47 до 10%, а количество ГПУ-фазы заметно повышается от 47 до 79%. После дальнейшего термоциклирования, объемная доля α' -мартенсита продолжает падать, а объемная доля ε -мартенсита растет медленнее. После 15 термоциклов в образце Fe-15Mn почти нет α' -фазы (1%), а количество ε -мартенсита составляет 91%, остальное –

остаточный аустенит (8%). В ходе термоциклирования закономерного изменения количества остаточного γ -аустенита не наблюдается. Образование большого количества ε -мартенсита в сплаве Fe-15Mn, подвергнутом термоциклированию, обусловлено присутствием дефектов упаковки в γ -аустените, который способствует образованию ε -мартенсита в результате МП при охлаждении [58]. Четыре - пять слоев дефектов упаковки являются центрами зарождения ε -мартенсита при охлаждении [106]. Следовательно, повышенное количество дефектов упаковки в γ -фазе после термоциклирования способствует образованию большого количества ε -мартенсита. После 6 термических циклов образование большого количества дефектов упаковки подтверждается данными ПЭМ (рис. 4.3д). По данным проведенного исследования после 15 термоциклов количество ε -фазы в отожженном образце Fe-15Mn увеличивается на 44%. В работе [70] сообщается, что увеличение количества ε -мартенсита в сплаве Fe-20Mn не превышает 20% после 5 термоциклов между -196°C и 600°C . В нашем исследовании увеличение объемной доли ε -мартенсита в сплаве Fe-15Mn на 44% после 15 термоциклов связано с тем, что присутствие α' -мартенсита также способствует образованию ε -мартенсита в процессе термоциклирования [55]. Таким образом, увеличение количества ε -фазы в сплаве Fe-15Mn на 44% обусловлено как образованием большого количества дефектов упаковки в γ -аустените в ходе термоциклирования, так и присутствием α' -мартенсита.

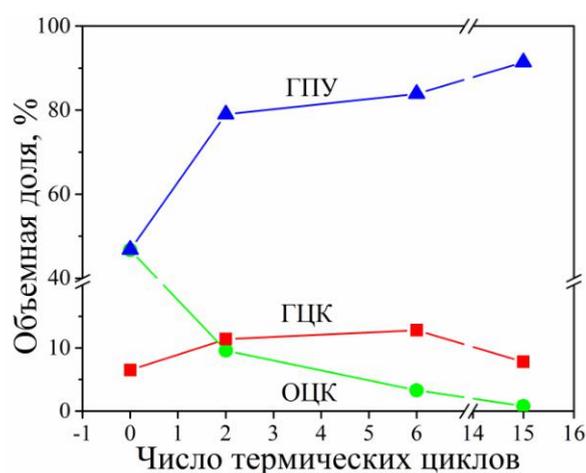


Рис. 4.5. Зависимость объемной доли α' , ε и γ фаз в отожженном сплаве Fe-15Mn от числа термических циклов.

Для анализа влияния термоциклирования на остаточную микродеформацию была построена зависимость ширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния α' -мартенсита, ε -мартенсита и γ -аустенита с помощью метода Вильямсона-Холла (рис. 4.6). С ростом количества термоциклов отчетливо наблюдается увеличение ширины некоторых

дифракционных пиков от всех трех (α' , ϵ и γ) фаз в сплаве Fe-15Mn. Регулярное изменение ширины пиков не наблюдается от пика к пику (то есть линейная зависимость ширины пиков от межплоскостного расстояния), то есть их зависимость от конкретного набора индексов Миллера. Отклонение от линейной зависимости, как правило, связано с вариацией фактора контраста [107].

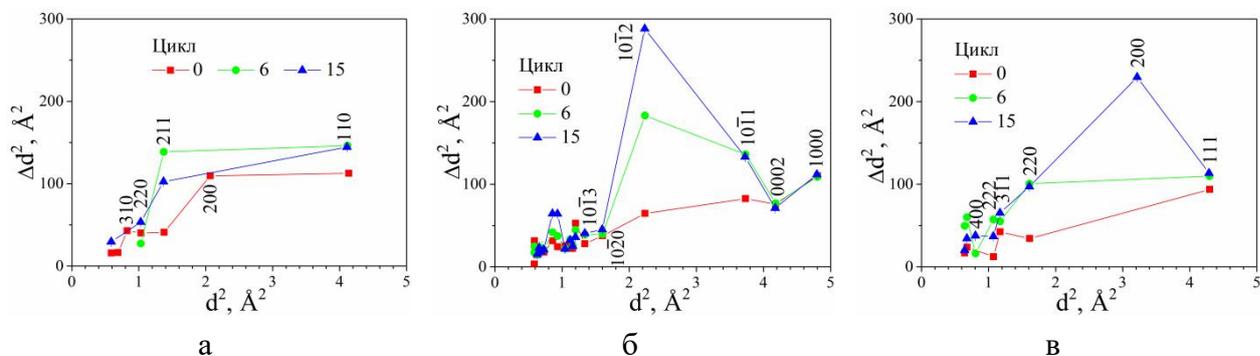


Рис. 4.6. Зависимость ширины пиков от межплоскостного расстояния (метод Вильямсона-Холла) α' -мартенсита (а), ϵ -мартенсита (б) и γ -аустенита (в) для сплава Fe-15Mn в отожженном состоянии и после 6 и 15 циклов. Величины (Δd^2) умножены на 10^{-6} .

В настоящей работе мы следовали методике вычисления микродеформации по ширине пиков, изложенной в работе [108]. После обработки дифракционных спектров и анализа уширения дифракционных пиков были получены значения микродеформации $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ для α' , ϵ и γ -фаз в зависимости от числа термоциклов (рис. 4.7). Средняя микродеформация в Fe-15Mn сплаве в отожженном состоянии составляет $\sim 2 \times 10^{-3}$; после 6 циклов средняя микродеформация для всех трех исследованных (α' , ϵ и γ) фаз повышается. Между 6 и 15 циклом увеличение средней микродеформации наблюдается только в ϵ -мартенсите. Согласно работе [109], средняя микродеформация в интервале $1,5 - 3 \times 10^{-3}$ для отожженного сплава Fe-15Mn после термоциклирования является обычной.

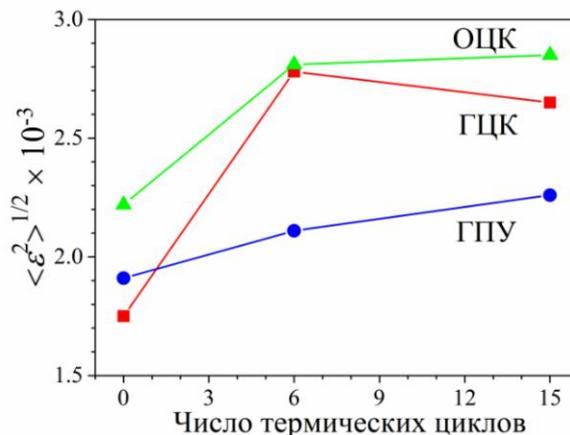


Рис. 4.7. Усредненная микродеформация α' , ϵ и γ -фаз для сплава Fe-15Mn в зависимости от числа термоциклов.

Величины микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, могут быть использованы для оценки такого важного параметра, как плотность дислокаций в исследованном сплаве Fe-15Mn (рис. 4.8). Согласно методике, используемой в работе [109], плотность дислокаций можно оценить, используя формулу:

$$\rho = \frac{k \langle \varepsilon^2 \rangle}{F b^2} \quad (4.1)$$

где $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ - микродеформация, F - параметр, учитывающий взаимодействие дислокаций ($F = 1$ в простейшем случае для всех фаз). $k = 14,4$ для α' -мартенсита, $k = 16,1$ для γ -аустенита [109], и $k = 18$ для ε -мартенсита [110]. b - Вектор Бюргерса, $b = 2,50 \text{ \AA}$ для α' -мартенсита [111], $b = 2,56 \text{ \AA}$ для γ -аустенита [112], и $b = a_0$ для ε -мартенсита вдоль направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ($a_0 = 2,531 \text{ \AA}$ параметр решетки ε -мартенсита в отожденном состоянии) [58], соответственно. В отожденном образце уже имеется большое количество дислокаций средние значение $\sim 1 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$, которые также наблюдаются с помощью метода ПЭМ (Рис. 4.2а). После 6 термоциклов плотность дислокаций в γ -фазе увеличивается приблизительно в два 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 изменение плотности дислокаций в α' и γ -фазах практически не наблюдается в результате насыщения процесса фазового наклепа. Таким образом, установлено, что быстрое образование и накопление дислокаций в отожденном 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. Дальнейший анализ этих результатов приведен на рис. 4.12 и в таблице 4.1.

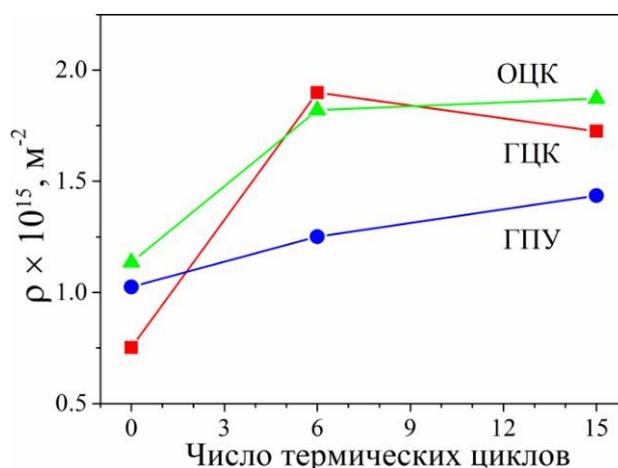


Рис. 4.8. Изменение плотности дислокаций в α' , ε и γ -фазах в зависимости от числа термоциклов для сплава Fe-15Mn.

4.1.2 Исследование особенностей мартенситных превращений в сплаве с α' и ε -мартенситом методом *in situ* дифракции нейтронов

Для анализа последовательности МП и его особенностей в отожженном сплаве Fe-15Mn, нейтронные дифракционные спектры регистрировались в реальном времени при нагреве сплава до 900°C и последующем охлаждении до КТ со скоростью около ± 2 °C/мин. Время регистрации каждого полного спектра в интервале d_{hkl} от 0,5 до 5 Å составляло 1 минуту. Таким образом, было возможно контролировать фазовые переходы с шагом 2°C. Интенсивность характерных дифракционных пиков сосуществующих фаз для отожженного образца в зависимости от температуры показана на рис. 4.9. При нагреве наблюдаются двухступенчатые обратные мартенситные превращения по схеме $\varepsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ и $\alpha' \rightarrow \gamma$, что вполне согласуется с результатами работ [42, 113] для сплава Fe-12Mn, полученными методом дилатометрии. В данной работе обнаружено $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ превращение, которое не отмечалось ранее в литературе. Анализ этого фазового перехода приведен ниже (рис. 4.10). При дальнейшем нагреве фазовый переход $\alpha' \rightarrow \gamma$ происходит в интервале температур 540 - 600°C. При температуре выше 600°C, сплав Fe-15Mn находится в аустенитном состоянии. При охлаждении имеет место прямое превращение из аустенита одновременно в две различные мартенситные структуры: $\gamma \rightarrow \varepsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ (рис. 4.9б), которое начинается около 145°C. Однако, температура конца прямого МП для этих превращений – разная, температура конца прямого МП для $\gamma \rightarrow \varepsilon$ (~110°C) на 60°C выше, чем температура $\gamma \rightarrow \alpha'$ (50°C).

Следует отметить, что наблюдается рост интенсивности пиков γ -фазы при охлаждении в районе 140°C, что связано с явлением экстинкции. То есть, при повышенной температуре в образце формируются зерна с большими размерами кристаллитов γ -фазы (представляющих собой почти монокристаллы), и в результате интенсивность рассеяния нейтронов, которую мы регистрируем, значительно меньше реального рассеяния в этих кристаллитах. Когда же мы приближаемся к температуре фазового перехода, кристаллиты разрушаются и эффект экстинкции уменьшается. За счет этого в начале и растут интенсивности пиков, то есть регистрируется реальное количество нейтронов без потерь.

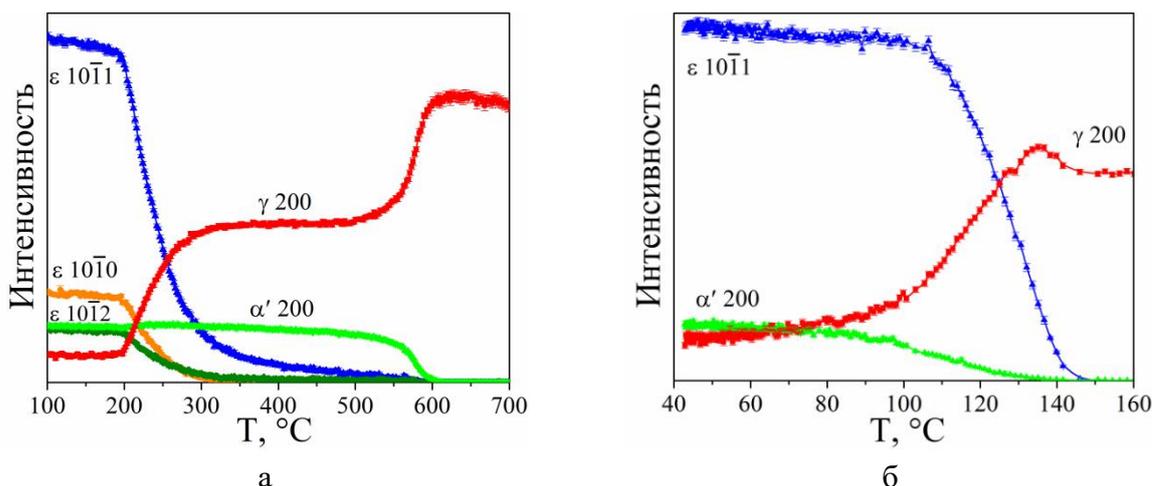


Рис. 4.9. Изменения интенсивностей характерных дифракционных пиков α' , ϵ и γ -фаз со временем при нагреве (а) и охлаждении (б) для отожженного образца Fe-15Mn.

В зависимостях объемной доли сосуществующих α' , ϵ и γ фаз от температуры проявляются некоторые отличительные особенности МП при нагреве (рис. 4.10.) и охлаждении (рис. 4.11.). При нагреве в интервале от 200 до 240°C содержание α' -мартенсита увеличивается на ~5% в результате фазового перехода $\epsilon \rightarrow \alpha'$ (см. вставку к рис. 4.10а). Согласно работе [41] большая вероятность пересечения ϵ -мартенситных пластин способствует образованию α' -мартенсита. В нашей работе новообразованный α' -мартенсит при нагреве находится в месте пересечения ϵ -мартенситных пластин. Температура конца фазового перехода из ϵ -фазы в γ -аустенит составляет ~300°C.

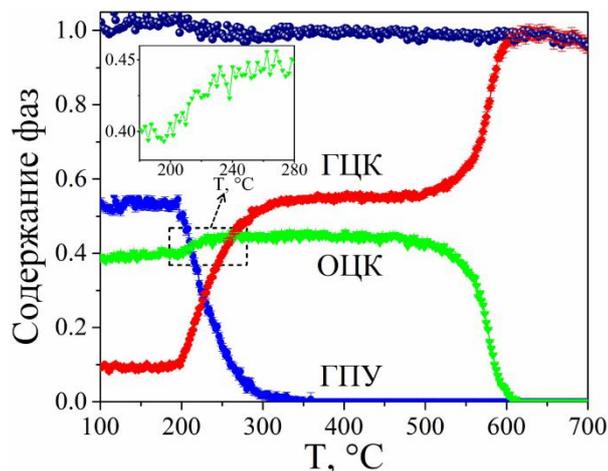


Рис. 4.10. Зависимость содержания α' , ϵ и γ -фаз от температуры в отожженном сплаве Fe-15Mn при нагреве. На вставке к рис. 4.10 приведен фазовый переход ϵ -мартенсита в α' -мартенсит в интервале температур от 200 до 240°C при нагреве.

Следует отметить, что пик $\{10\bar{1}1\}$ от ГПУ фазы имеет высокую интенсивность и его следы прослеживаются вплоть до 550°C. Это означает, что в образце сохраняются островки этой фазы до высокой температуры, однако выше 300°C количество ϵ -мартенсита

находится на уровне 1% и меньше. Возможно, это связано с неоднородностями в образце.

При охлаждении, в начале прямого МП, то есть при более высокой температуре (от 145 до 110°C), скорость образования ϵ -мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \epsilon$) больше (в 3 раза больше при 130°C), чем скорость образования α' -мартенсита из аустенита ($\gamma \rightarrow \alpha'$) (рис. 4.11б). С охлаждением образца при температуре ниже 110°C количество ϵ -мартенсита не меняется, а при понижении температуры от 110°C до 50°C α' -мартенсит образуется непрерывно. По данным *in situ* дифракции нейтронов превращение ϵ -мартенсита в α' -мартенсит не обнаружено в соответствии с результатами ПЭМ, что не согласуется с результатами работ [41, 38].

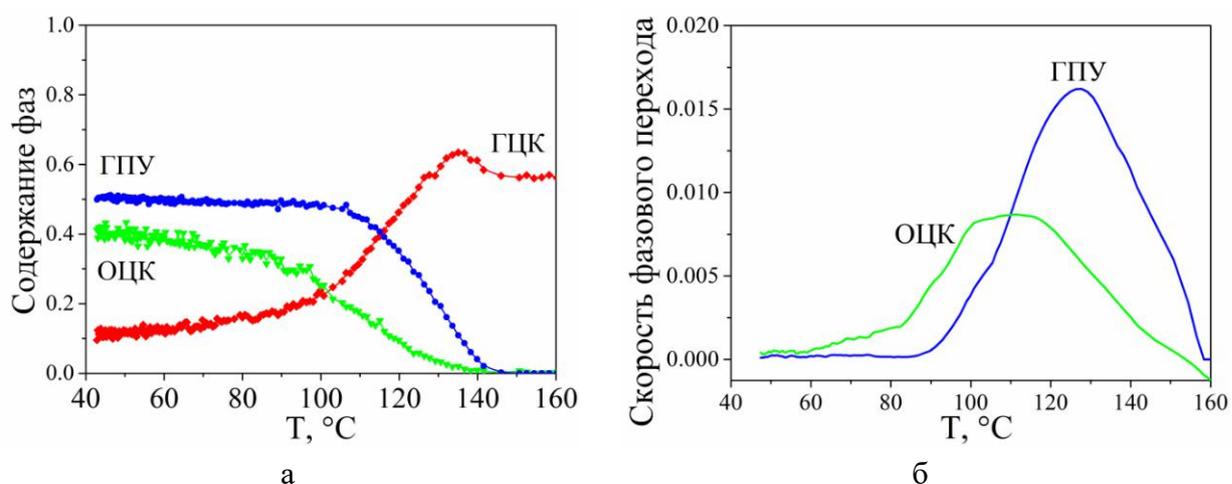


Рис. 4.11. Зависимость содержания α' , ϵ и γ -фаз от температуры в отожженном сплаве Fe-15Mn при охлаждении (а). На рис. 4.11б приведена скорость образования α' и ϵ -мартенсита при охлаждении.

Выше было показано (рис. 4.8), что термоциклирование приводит к быстрому образованию и накоплению дислокаций. В ходе термоциклирования через температуру МП, появление дислокаций обусловлено большим несоответствием атомных плоскостей в плоскости габитуса между аустенитом и мартенситом, к которому приводит значительное изменение атомных объемов при фазовом переходе. Поскольку теоретически скачок атомных объемов (объем элементарной ячейки, приходящийся на 1 атом) одинаковый между переходными фазами при нагреве и охлаждении, на рис. 4.12 представлены их изменения для α' , ϵ и γ фаз в сплаве Fe-15Mn 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.

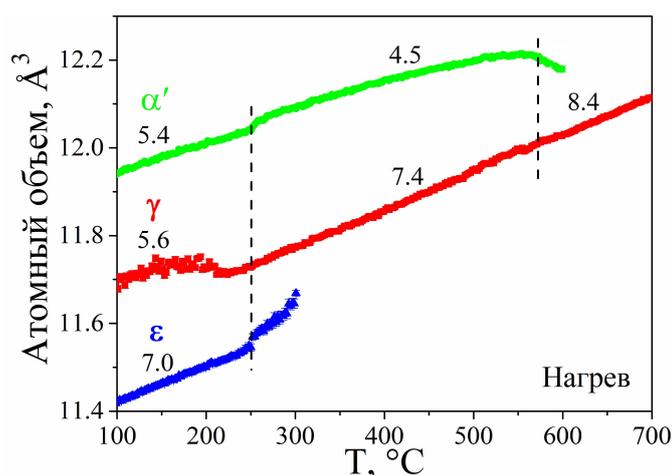


Рис. 4.12. Зависимость атомных объемов (объем элементарной ячейки для каждого атома) от температуры нагрева для ОЦК, ГПУ и ГЦК фаз в отожженном сплаве Fe-15Mn. Цифрами указаны объемные коэффициенты теплового расширения (в единицах $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$).

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 4.1. По сравнению со сплавами Ni-Ti [104, 65] 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 4.1 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 [114]
Ti ₃₅ Ni ₅₀ Hf ₁₃					0,56%	XRD [115]
Ti _{29.7} Ni _{50.3} Hf ₂₀					0,75%	ND [65]

Для сплава Mn-10Cu-4Cr после 30 термоциклов температуры МП не меняются в результате малой микродеформации при фазовом превращении по результатам ДСК (рис. 3.29). Для сплава Ti-50,6Ni, подвергнутого 15 термическим циклам, гистерезис фазового перехода заметно повышается, и средняя плотность дислокаций увеличивается на $\sim 6 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ [104]. 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 плотность дислокаций в сплаве Fe-15Mn после 15 термических циклов достаточно высока и она является результатом значительного изменения атомных объемов при МП.

4.1.3 Исследование обратимости мартенситных превращений в сплаве Fe-15Mn

Для исследования влияния термоциклирования через температуру фазового перехода на параметры МП, отожженный образец Fe-15Mn нагревали 16 раз от КТ до 725°C со скоростью +10 °C/мин и соответственно охлаждали с температуры 725°C до КТ со скоростью -5 °C/мин в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК). Согласно приведенному выше анализу структур методом *in situ* дифракции нейтронов (рис. 4. 10 и рис. 4.11), пик на кривых ДСК при температуре от 200 до 280°C связан с обратным $\epsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ переходом при нагреве (рис. 4. 13а), а пик на кривых ДСК при температуре от 180 до 100°C соответствует прямому МП $\gamma \rightarrow \alpha' + \epsilon$ (рис. 4. 13в), соответственно. С повышением числа термоциклов, температура начала фазового перехода ϵ -мартенсита сдвигается в сторону более высокой температуры. Площадь под пиками на кривых ДСК, то есть величина теплового эффекта, увеличивается в течение первых четырех циклов. В особенности увеличивается площадь под пиками в первых двух циклах, а форма пиков меняется. При последующих термических циклах форма и площадь под пиками практически не меняются (рис. 4.13а). Увеличение площади пиков объясняется увеличением количества образующегося ϵ -мартенсита в результате термоциклирования. В результате резкого уменьшения содержания α' -мартенсита после первого цикла *нагрев - охлаждение*, пик фазового перехода $\alpha' \rightarrow \gamma$ наблюдается только при первом нагреве. Анализ фазового превращения $\alpha' \rightarrow \gamma$ приведен на рис. 4.14.

В первых двух циклах при охлаждении температура прямого МП ($\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$) заметно падает, но площадь под пиками (рис. 4.13г) практически не меняется из-за отсутствия изменения количества γ -фазы ($\sim 90\%$) в ходе термоциклирования (см. рис. 4.5). При снижении температуры без жидкого азота наблюдается асимметрия пиков прямых МП из-за неравномерной скорости охлаждения. 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 ДСК.

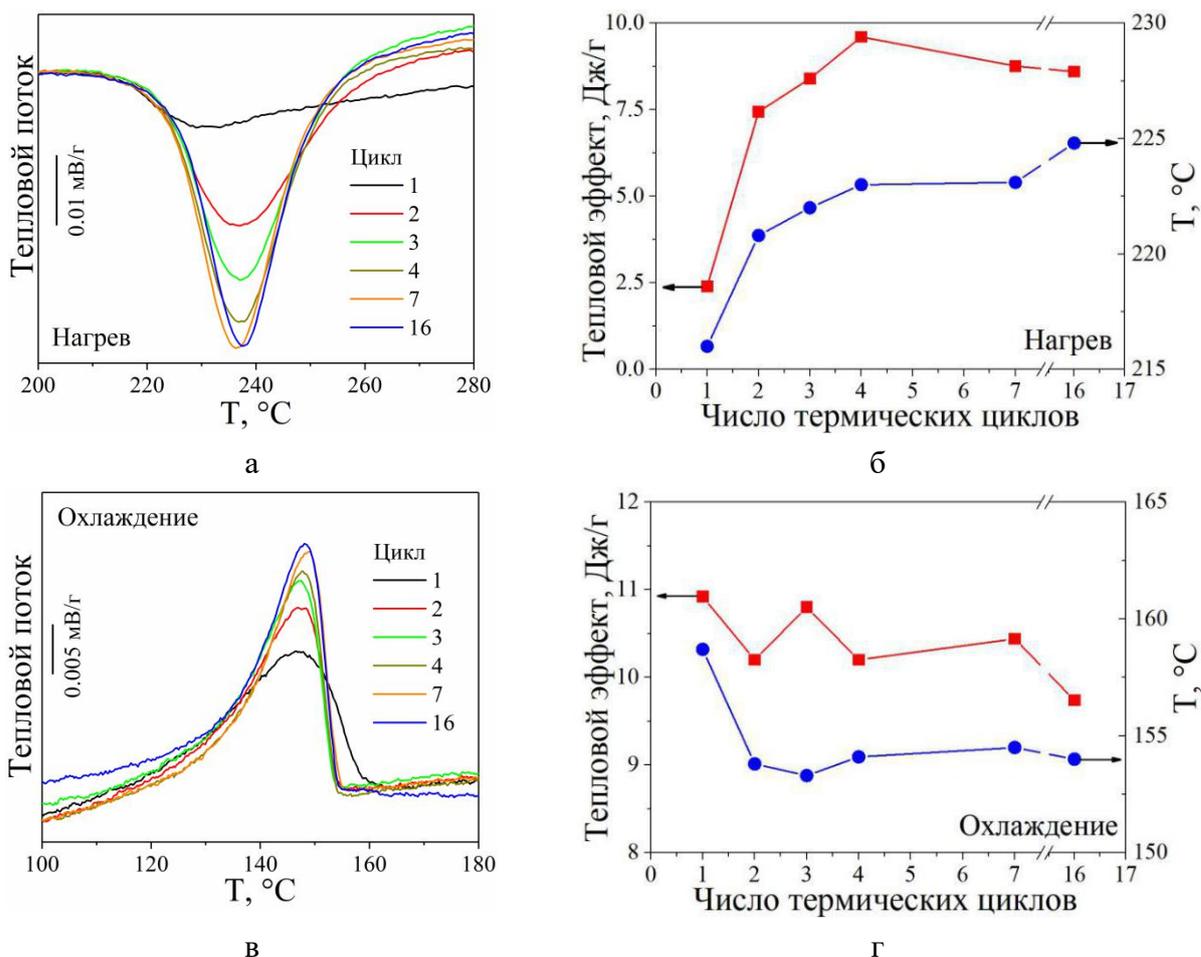


Рис. 4.13. Особенность МП в сплаве Fe-15Mn в зависимости от числа термоциклов при нагреве со скоростью +10 °C/мин и при охлаждении со скоростью -5 °C/мин.

Для сплава Fe-Mn с α' , ϵ и γ тремя фазами, вибрационная магнитометрия является эффективным методом исследования фазового превращения α' -мартенсита, так как α' -мартенсит – единственная магнитная фаза в сплаве. Отожженный образец сплава Fe-15Mn нагревали и охлаждали 16 раз в интервале температур RT \leftrightarrow 725°C с постоянной скоростью 6 °C/мин внутри вибромагнитометра (рис. 4.14). В интервале температур от комнатной до 200°C с ростом числа термоциклов наблюдается уменьшение намагниченности при одной и той же температуре, особенно заметно быстрое уменьшение намагниченности после первого цикла. После следующего термоциклирования обнаружено ее дальнейшее медленное уменьшение. Намагниченность уменьшается в результате уменьшения содержания α' -мартенсита по мере термоциклирования в отличном соответствии с результатами дифракции нейтронов высокого разрешения (рис. 4.5).

Повышение намагниченности при нагреве наблюдается в интервале температуры от 200 до 250 °C на всех кривых намагниченности (рис. 4.14а). Это подтверждает данные,

полученные методом дифракции нейтронов (рис. 4.10) о том, что новый α' -мартенсит образуется при нагреве в результате $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ превращения. При повышении числа термоциклов, температура начала $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ перехода увеличивается в результате увеличения средней плотности дислокаций в ε -мартенсите (рис. 4.7). Изменение температуры фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ по результатам измерений вибромагнитометром и вариант температуры фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \alpha' + \gamma$ согласно данным ДСК (рис. 4.12) аналогичны. Небольшая разница в температуре начала фазового перехода между двумя методами связана с разной скоростью нагрева (VSM - 6 °C/мин, ДСК - 10 °C/мин). При повышении температуры до ~580°C фазовый переход $\alpha' \rightarrow \gamma$ выполняется, и температура конца фазового перехода смещается к более высокой температуре с увеличением числа термоциклов.

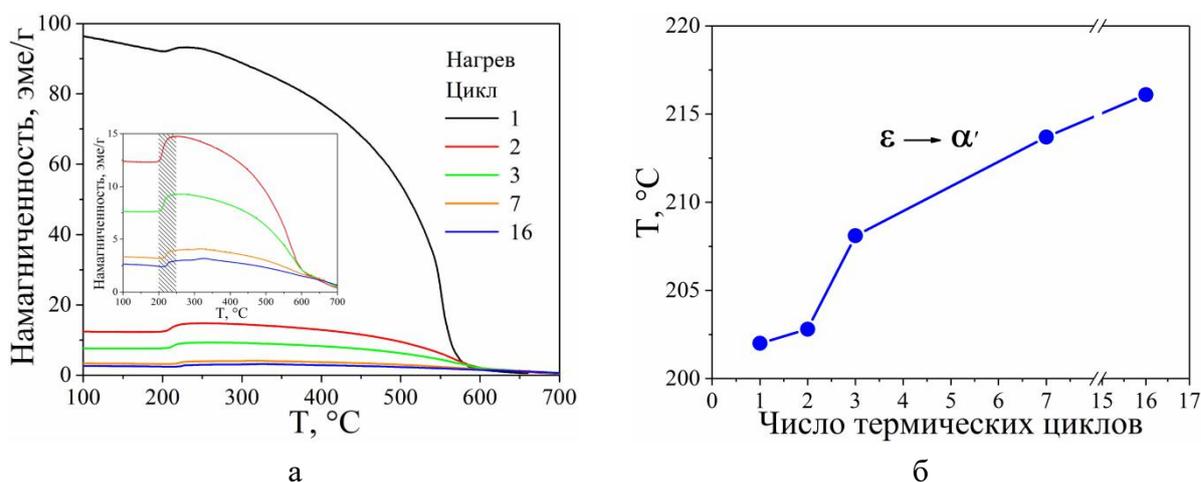


Рис. 4. 14. Температурная зависимость намагниченности при нагреве с постоянной скоростью 6 °C/мин (а) и изменение температуры начала фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ в ходе термоциклирования (б). На вставке к рис. 4.14а приведена температурная зависимость намагниченности при 2, 3, 7 и 16 нагреве.

4.2 Сплав Fe-(22-26)Mn-(3-4)Si с ε -мартенситом

4.2.1 Исследование структуры и эволюции дислокационной субструктуры в сплаве Fe-22Mn-3Si в ходе термоциклирования

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 две фазы: ε -мартенсит (ГПУ, A3, пр. гр. $P6_3/mmc$; $a \approx 2,534 \text{ \AA}$, $c \approx 4,103 \text{ \AA}$) и γ -аустенит (ГЦК, A1, пр. гр. $Fm\bar{3}m$; $a \approx 3,593 \text{ \AA}$) (рис. 4.15а). После 12 термических циклов нагрев-охлаждение образец также содержит смесь этих фаз (ГПУ и ГЦК), причем параметры их решеток не меняются значимо, 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. 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. 4.15б показаны зависимости ширины пиков от ГЦК и ГПУ решеток 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.

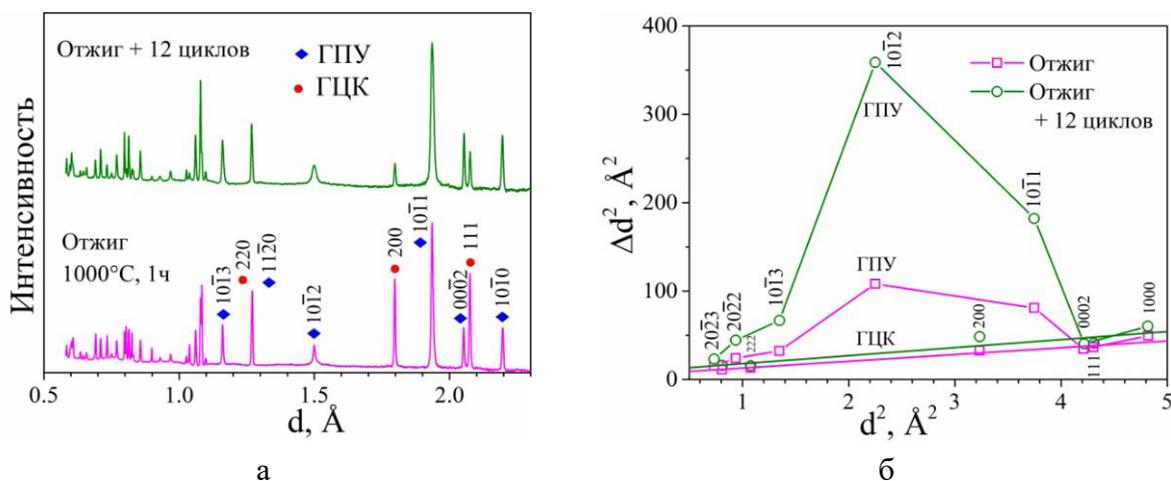


Рис. 4.15. (а) Спектры нейтронной дифракции высокого разрешения, измеренные при 20°C на образцах сплава Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение ч. и 12 термоциклов. Все дифракционные пики соответствуют ε мартенситной или γ аустенитной фазам, для некоторых пиков указаны индексы Миллера. (б) Зависимость 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.

В результате обработки дифракционных спектров и анализа уширения дифракционных пиков были рассчитаны значения статической микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ в ε - и γ -фазах, а также плотность дислокаций в них после отжига при 1000°C в течение одного ч. и после 12 термоциклов (рис. 4.16). Метод оценки микродеформации и плотности дислокаций описан выше в разделе 4.1 для сплава Fe-15Mn. 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. 4.16а). 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 дислокаций. Используя

результаты вычисления микродеформаций в образце, представляется возможным оценить плотность дислокаций в исследованном сплаве Fe-22Mn-3Si. Результаты приведены на рис. 4.15б: 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.

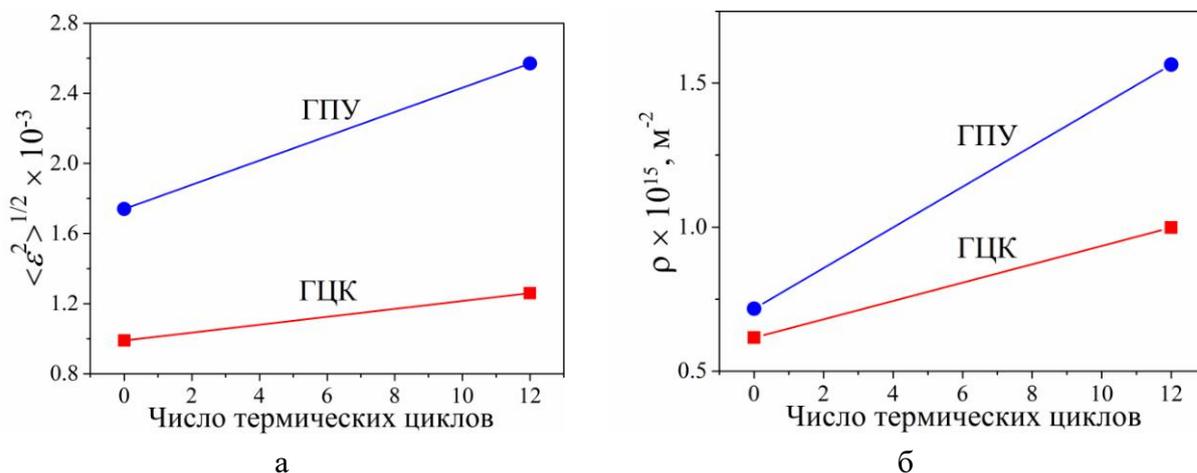


Рис. 4.16. Усредненная микродеформация (а) и рассчитанная плотность дислокаций (б) в ε - и γ -фазах сплава Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение ч. и после 12 термоциклов.

Эволюция микроструктуры отожженного сплава Fe-22Mn-3Si при термоциклировании также исследована с использованием ПЭМ. Структура сплава в начальном состоянии состоит из ε -мартенсита и остаточного аустенита (рис. 4.17а). Отдельные дислокации и дефекты упаковки наблюдаются как в γ -аустените (рис. 4.17а), так и в ε -мартенсите (рис. 4.17б). Термоциклирование приводит к образованию и быстрому накоплению дислокаций, плотность которых повышается с увеличением количества термоциклов (рис. 4.17 в - е). Эти результаты хорошо согласуются с увеличением плотности дислокаций в ε -мартенсите и γ -аустените согласно результатам дифракции нейтронов высокого разрешения, отмеченным выше. Полосы дислокаций преимущественно параллельны габитусным плоскостям $\{111\}$ между аустенитом и мартенситом на рис. 4.17 г и е.

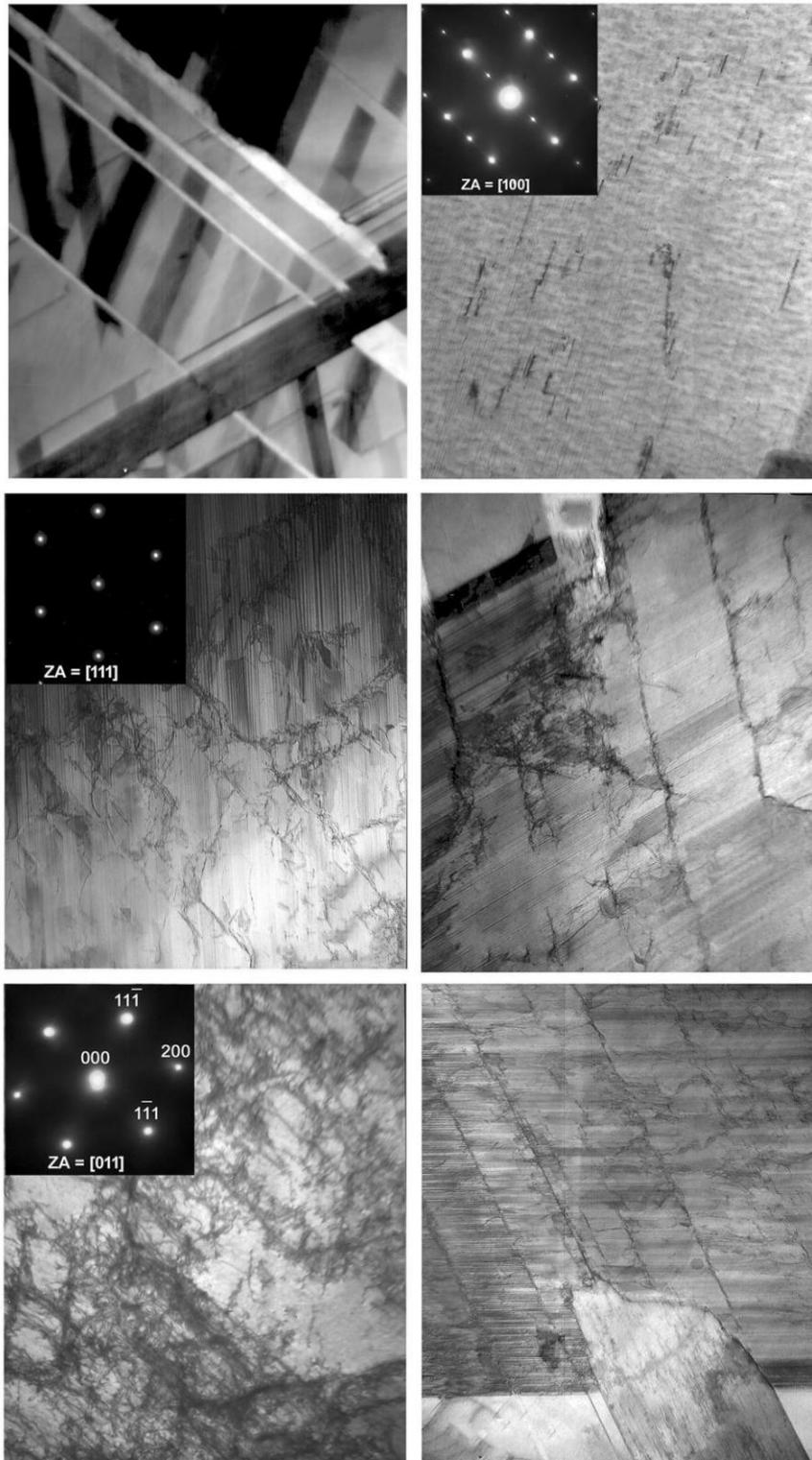


Рис. 4.17. Микроструктура сплава Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение 1 ч. и после 5 и 12 термических циклов: а - аустенит с несколькими пластинами мартенсита; б - отдельные дислокации внутри мартенсита; в и д - скопление дислокаций с высокой плотностью; г и е - мартенситная пластина (M1) со случайно ориентированными дислокациями и дислокационными полосами, параллельными плоскостям габитуса {111} других пластин мартенсита (M2) внутри аустенита (А).

4.2.2 Исследование обратимости мартенситного превращения в сплаве Fe-22Mn-3Si

Для исследования обратимости МП при термоциклировании также были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии и внутреннего трения. На рис. 4.18а 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 с использованием динамического механического анализатора TA Q800 со следующими параметрами: $f = 1$ Гц, $\varepsilon_0 = 3,6 \times 10^{-5}$, скорость нагрева-охлаждения $\dot{T} = 3$ °C/мин. 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. В исследуемой системе, они связаны с движением частичных дислокаций на границе сосуществующих фаз при фазовом превращении по сдвиговому механизму [103, 9].

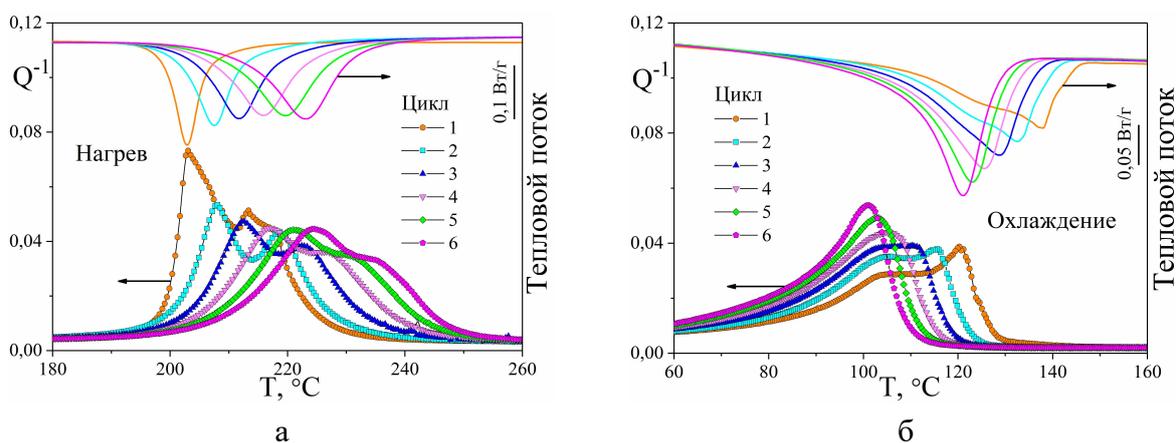


Рис. 4.18. Влияние термоциклирования по режиму “нагрев (а) - охлаждение (б)” в интервале температур $0 \leftrightarrow 350$ °C на положение и форму пиков внутреннего трения ($f = 1$ Гц, $\varepsilon_0 = 3,6 \times 10^{-5}$, $\dot{T} = 3$ °C/мин) и тепловыделения ($\dot{T} = 10$ °C/мин) для сплава Fe-22Mn-3Si.

При охлаждении пики ВТ обусловлены прямым МП, а при нагревании - обратным МП. На кривых $Q^{-1}(T)$ при первом нагреве появляется пик ВТ с максимумом в районе ~ 220 °C, а при первом охлаждении - в районе ~ 120 °C. 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 (рис. 4.18а), 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 “двуглавого” к “одноглавому” пику.

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. Схожие результаты для сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-27Mn-2,5Si и Fe-24,9Mn-4,7Co методом дилатометрии обнаружены в работах [116-118]. Незначительная количественная разница между результатами, полученными методами дилатометрии и внутреннего трения, обусловлена различием размера образцов и скорости нагрева при измерениях дилатометрии (10 °С/мин) и ТЗВТ (3 °С/мин). При термическом циклировании наблюдается увеличение тепловыделения, о чем свидетельствует увеличение площади под пиками на кривых теплового потока (Таб. 4.2). Вероятно, 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.

Таблица 4.2 Анализ кривых тепловыделения отожженного образца Fe-22Mn-3Si (скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин).

Номер цикла	Тепловой эффект, Дж/г		Температура пика, °С		
	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	ΔT
1	9,2	-13,5	202,7	132,8	69,9
2	11,3	-14,9	207,3	128,9	78,4
3	13,4	-15,8	211,6	125,8	85,8
4	14,8	-16,5	215,7	123,2	92,5
5	15,8	-16,8	219,5	121,3	98,2
6	16,4	-17,0	222,9	119,8	103,1

4.2.3 Исследование особенностей мартенситного превращения сплава Fe-22Mn-3Si методом *in situ* дифракции нейтронов

Для выяснения влияния термоциклирования на особенности МП отожженного сплава Fe-22Mn-3Si были проведены исследования методом дифракции нейтронов в реальном времени при нагреве сплава до 400°С и последующем охлаждении до КТ со скоростью

около ± 3 °C/мин. Изменения интенсивностей характерных дифракционных пиков для образцов Fe-22Mn-3Si в отожженном состоянии и после 12 циклов при нагревании показаны на рис. 4.19. Видно, что температура конца обратного МП ($\epsilon \rightarrow \gamma$) составляет для отожженного образца $\sim 190^\circ\text{C}$ и для образца после 12 циклов $\sim 220^\circ\text{C}$. Таким же образом, $\gamma \rightarrow \epsilon$ переход наблюдается при $T \approx 120^\circ\text{C}$ и $T \approx 100^\circ\text{C}$ для образцов в отожженном состоянии и после 6-ти циклов, соответственно. Эти температуры для обратимого $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ МП находятся в хорошем согласии с ДСК и ТЗВТ результатами. На рис. 4.19 интенсивность пиков γ -фазы не исчезает около комнатной температуры, указывая на то, что определенная объемная доля γ -фазы остается непревращенной.

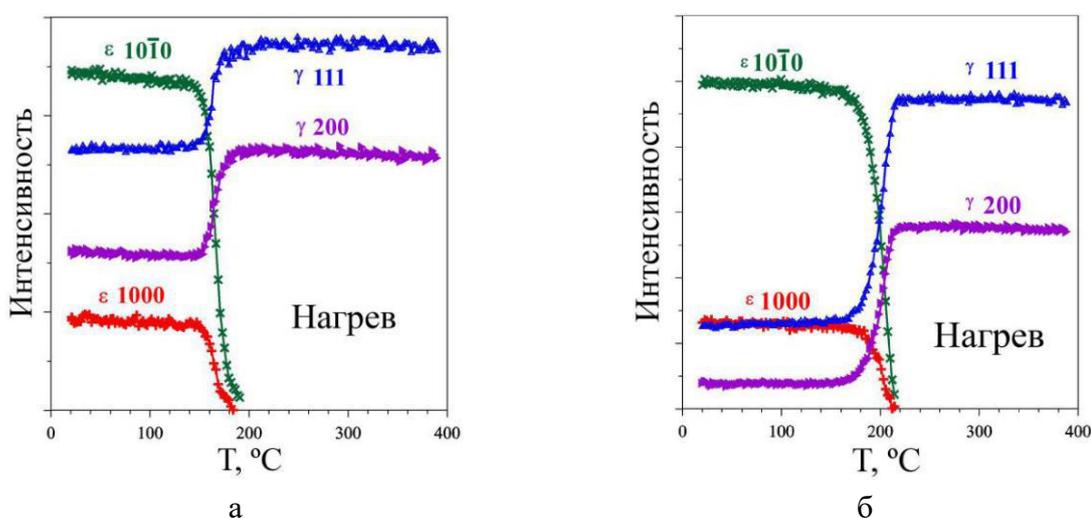


Рис. 4.19. Изменения интенсивностей характерных дифракционных пиков ϵ и γ -фаз сплава Fe-22Mn-3Si со временем при нагреве в отожженном состоянии (а) и после 12 циклов (б).

Более подробная информация о переходе $\epsilon(+\gamma) \rightarrow \gamma$ наблюдается из рис. 4.20, на котором представлены изменения объемной доли обеих фаз около температуры обратного МП. На этом рисунке температуры обратимого МП для обоих образцов определены как температуры, при которых содержание фазы уменьшается в 2 раза. Сдвиг температуры обратного МП между образцами в отожженном состоянии и после 6 циклов составляет около 34°C . Это согласуется с данными ДСК, где наблюдается сдвиг пиковой температуры на 31°C после 12 циклов (рис. 4.18). Более того, на рис. 4.20б кинетика фазового перехода в образце после 12 циклов проявляется несколько медленнее, чем в отожженном образце. При нагревании, содержание ϵ -фазы уменьшается до нуля, а содержание γ -фазы увеличивается до 100%.

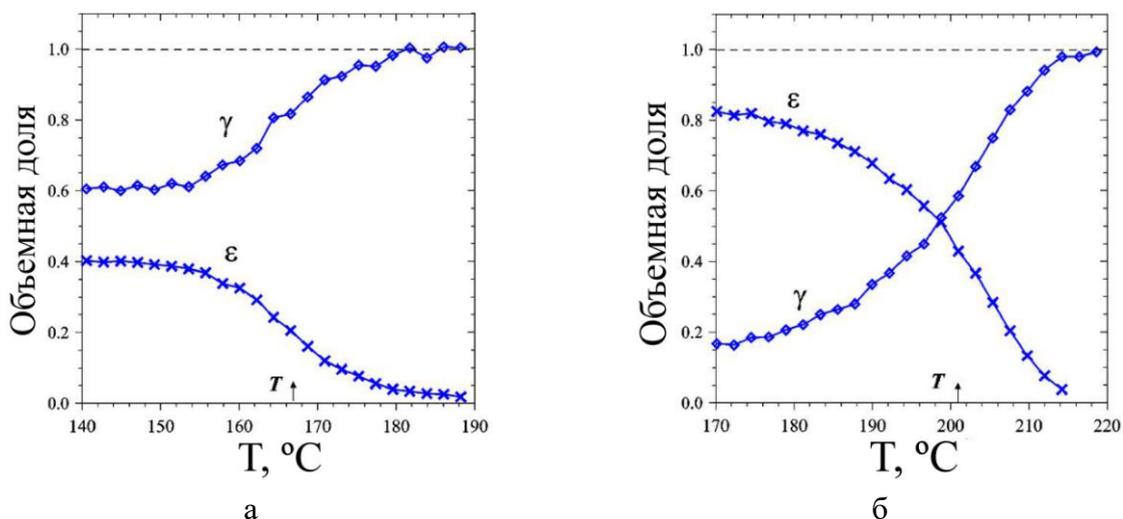


Рис. 4.20. Изменения объемной доли ϵ и γ -фаз в сплаве Fe-22Mn-3Si со временем при нагреве в отожженном состоянии (а) и после 12 термоциклов (б).

Важным и интересным результатом проведенных экспериментов является определение коэффициента теплового расширения (КТР) ϵ и γ фаз при МП для выяснения причин образования дислокаций при термоциклировании (рис. 4.21). Видно, что атомный объем обеих фаз увеличивается с температурой линейно, но с разными КТР. В γ -аустените атомный объем больше на 1,2% из-за меньшей плотности γ -фазы.

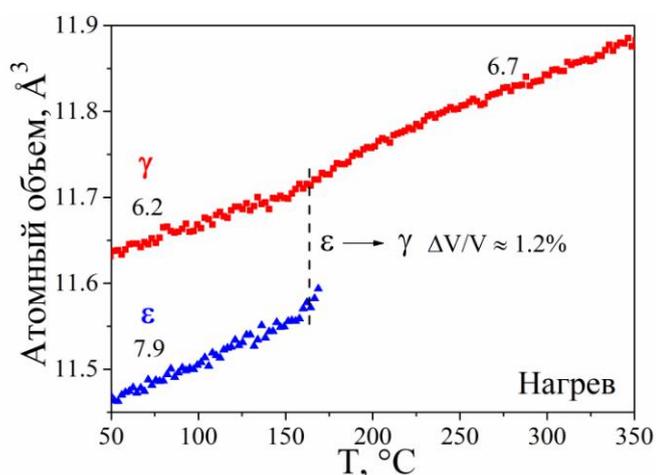


Рис. 4.21. Поведение атомных объемов ϵ и γ фаз для отожженного сплава Fe-22Mn-3Si при нагреве. Цифрами указаны объемные коэффициенты теплового расширения (в единицах $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, дислокации образуются в результате термоциклирования из-за значительного несоответствия атомных плоскостей в плоскости габитуса между γ -аустенитом и ϵ -мартенситом, к которому приводит большое изменение атомных объемов при фазовом переходе. Несоответствие решетки приводит к частичному нарушению когерентности на границе обеих фаз, блокируя движение межфазных границ и вызывая неполное МП при охлаждении. Таким же образом полосы дислокаций затрудняют рост

других вариантов мартенсита в последующих термических циклах. Это объясняет изменение кинетики фазового перехода и увеличение гистерезиса между прямым и обратным МП, наблюдаемого методами ВТ и калориметрии. Как и в Mn-Cu сплавах, МП в Fe-Mn сплавах является обратимым, но не носит в отличие от Mn-Cu сплавов термоупругого характера.

4.2.4 Структура сплава Fe-26Mn-4Si до и после термоциклирования

Для сплавов Fe-15Mn и Fe-22Mn-3Si в отожженном состоянии, подвергнутых термоциклированию через интервал МП, наблюдается накопление дислокаций во всех сосуществующих фазах в результате разницы в объемах элементарной ячеек фаз до и после превращения и увеличение содержания ε -мартенсита вследствие облегчения его образования из-за повышения количества дефектов упаковки в аустените. Холодная пластическая деформация (ХПД) также приводит к увеличению плотности дислокаций, количества дефектов упаковки и содержания ε -мартенсита. В данном разделе в качестве исходного состояния Fe-26Mn-4Si сплава была выбрана ХПД со степенью деформации в 10%. Для этого состояния изучалось влияние термоциклирования.

Для анализа изменения содержания сосуществующих фаз и дислокационной субструктуры сплава Fe-26Mn-4Si со степенью деформации в 10% до и после термоциклирования образцы были измерены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР). Спектры дифракции нейтронов при 20°C образцов Fe-26Mn-4Si после холодной пластической деформации (а) и после 6 (б) и 18 (в) термоциклов показали, что во всех исследованных образцах содержится двухфазная структура: ε -мартенсит (ГПУ, A3, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$; $a \approx 2,5403 \text{ \AA}$, $c \approx 4,1136 \text{ \AA}$) и γ -аустенит (ГЦК, A1, пр. гр. $Fm\bar{3}m$; $a \approx 3,5970 \text{ \AA}$) (рис. 4. 22). После 6 термоциклов наблюдаются уменьшение интенсивности некоторых дифракционных пиков от ε -мартенсита (например, $\{10 \bar{1} 1\}$) и повышение интенсивности пиков от γ -аустенита (например, $\{111\}$).

Последующие термические циклы приводят к незначительному изменению интенсивностей пиков. Таким образом, термоциклирование приводит к уменьшению содержания ε -мартенсита в деформированных образцах. Данные дифракции нейтронов в реальном времени (*in situ*) показали, что в γ -аустените атомный объем больше на 1,5% в соответствии с ее меньшей плотностью для сплава Fe-26Mn-4Si. Для образцов Fe-26Mn-4Si в холодном пластическом состоянии увеличение ширины дифракционных пиков ε -мартенсита и γ -аустенита после термоциклирования не наблюдается в отличие от отожженных сплавов Fe-15Mn и Fe-22Mn-3Si, то есть изменение плотности дислокаций

отсутствует после термоциклирования. Это связано с насыщением процесса фазового наклепа после предварительной пластической деформации.

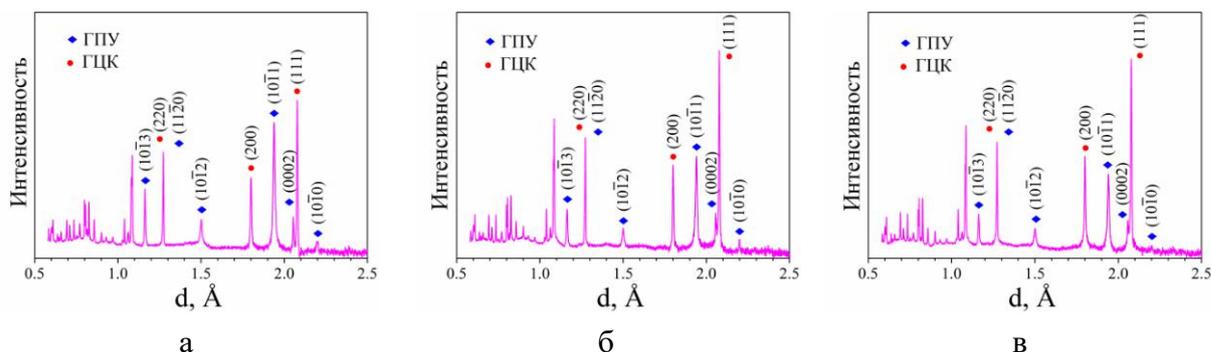


Рис. 4.22. Спектры нейтронной дифракции высокого разрешения, измеренные при 20°C на образцах Fe-26Mn-4Si после холодно-пластической деформации (а) и после последующих 6 (б) и 18 (в) термоциклов. Все дифракционные пики соответствуют ϵ -мартенситу ($P6_3/mmc$) или γ -аустениту ($Fm\bar{3}m$), для некоторых основных пиков указаны индексы Миллера.

С помощью EBSD анализа было определено распределение ϵ и γ -фаз и их содержание для сплава Fe-26Mn-4Si после ХПД (а) и после 6 (б) и 18 (в) циклов (рис. 4.23). В соответствии с данными дифракции нейтронов (рис. 4.22), структура всех образцов после разной термической обработки состоит из пластин ϵ -мартенсита и остаточного γ -аустенита. Содержание ϵ -мартенсита заметно уменьшается после 6 циклов *нагрев-охлаждение*, последующее термоциклирование приводит к незначительному уменьшению содержания ϵ -мартенсита (Табл. 4.3). После термоциклирования, изменение количества ϵ -фазы в деформированном сплаве Fe-26Mn-4Si обратно отожженному сплаву Fe-22Mn-3Si. Причина в том, что предварительная деформация способствует образованию мартенситных кристаллов.

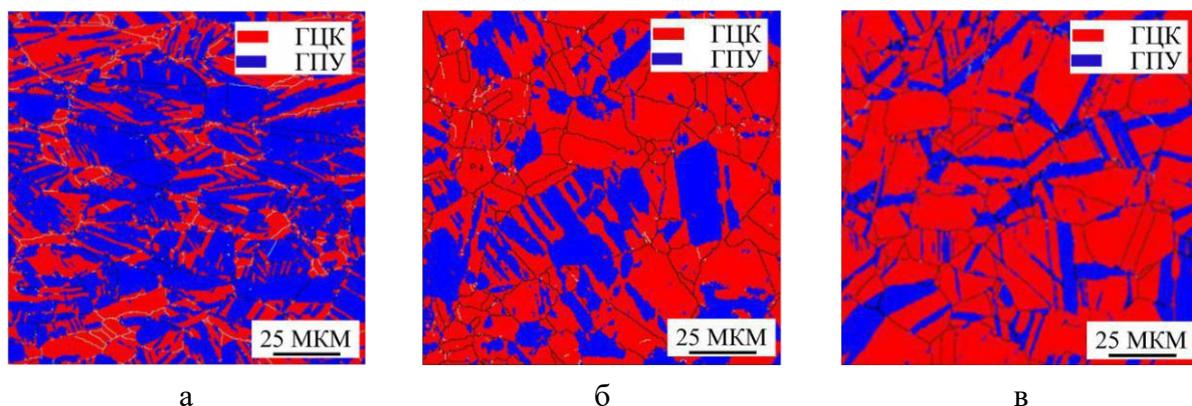


Рис. 4.23. EBSD анализ фазового распределения для сплава Fe-26Mn-4Si после холодной пластической деформации (а) и после 6 (б) и 18 (в) термоциклов. Красный цвет - γ -аустенит с ГЦК решеткой, синий - ϵ -мартенсит с ГПУ решеткой.

Таблица 4.3. Влияние числа термоциклов на содержание ϵ -фазы в сплаве Fe-26Mn-4Si после холодной пластической деформации.

Fe-26Mn-4Si	содержание ϵ -фазы, %
ХПД	57
ХПД + 6 циклов	30
ХПД + 18 циклов	25

Микроструктура сплава Fe-26Mn-4Si в разном состоянии, полученная методом ПЭМ, показана на рис. 4.24. В структуре остаточного аустенита наблюдаются большое количество двойников, некоторые из которых отмечены на рис. 4.24а. Почти вертикальные пластины двойников на рис. 4.24а расположены в центральной пластине γ -аустенита. Соответствующая область дифракции электронов состоит из рефлексов ϵ -мартенсита и γ -аустенитной матрицы (рис. 4.24б). Оси зоны взяты $[2\bar{1}\bar{1}0]$ для ϵ -мартенсита и $[1\bar{1}0]$ для γ -аустенита, соответственно. На рис. 4.24б показано ориентационное соотношение между ϵ -мартенситом и γ -аустенитом, то есть $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\epsilon} // [1\bar{1}0]_{\gamma}$ и $(0002)_{\epsilon} // (111)_{\gamma}$. Темнопольное изображение так же свидетельствует о присутствии двойников и γ -аустенитной пластины (рис. 4.24в).

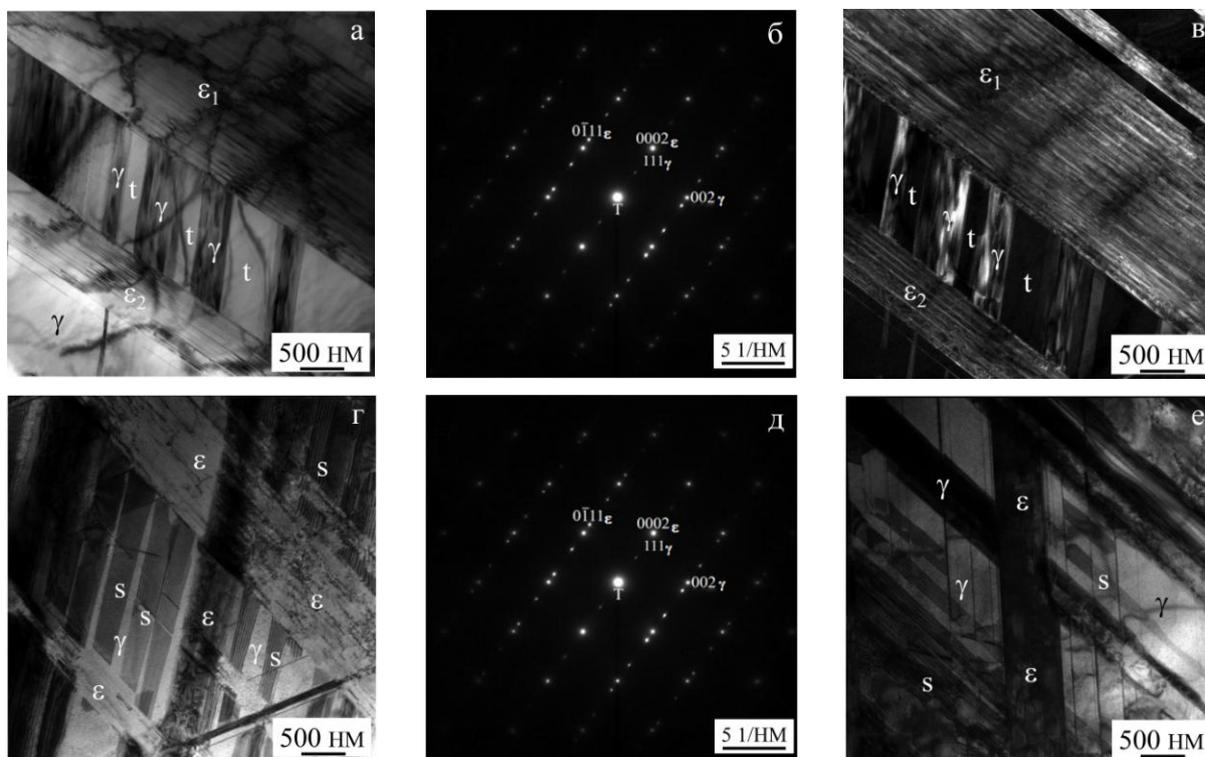


Рис. 4.24. Микроструктура, полученная методом ПЭМ сплава Fe-26Mn-4Si в разном состоянии: (а), (б) и (в) после холодной пластической деформации, и после (г) и (д) 6 циклов, (д) 18 циклов. Буквой Т обозначен двойник; Буквой S - дефект упаковки.

На рис. 4.24а дефекты упаковки в структуре холодно-деформированного сплава не наблюдаются. Однако, в других областях можно наблюдать отдельные дефекты упаковки, количество которых невелико по сравнению с количеством после нескольких циклов нагрева и охлаждения. Так после 6 (рис. 4.24г) и 18 циклов (рис. 4.24е) наблюдаются значительно большее количество дефектов упаковки в аустенитной матрице. Следует отметить, что сплав Fe-26Mn-4Si, подвергнутый холодной прокатке или термоциклированию, имеет схожее структурное состояние: пластины ϵ -мартенсита, дефекты упаковки и двойники в аустенитной матрице. Однако, объемная доля ϵ -мартенсита в γ -матрице в различных состояниях различна.

После анализа структуры Fe-26Mn-4Si сплава до и после термоциклирования изменение твердости было исследовано. Наблюдается увеличение твердости образцов Fe-22Mn-3Si и Fe-26Mn-4Si в предварительном отожженном состоянии с термоциклированием через температуру МП (рис. 4.25). Причина в том, что увеличение плотности дислокаций, внутренних напряжений и объемной доли ϵ -мартенсита приводит к увеличению твердости после термоциклирования.

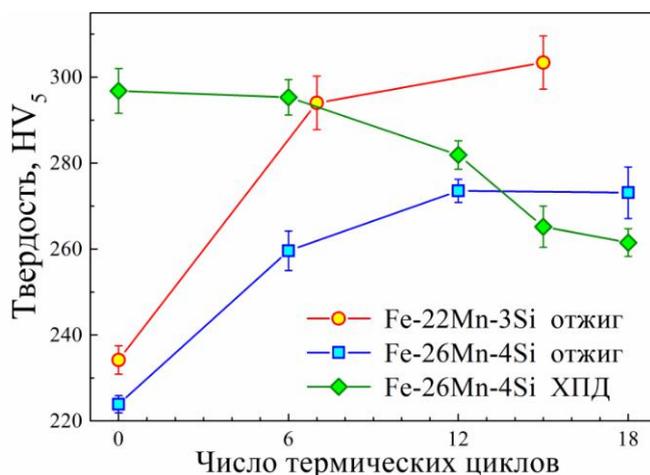


Рис. 4.25. Изменение твердости в зависимости от термоциклирования для сплава Fe-22Mn-3Si после отжига при 1000°C в течение 24 ч и сплава Fe-26Mn-4Si после ХПД и после отжига при 900°C в течение 10 мин.

А твердость образцов Fe-26Mn-4Si после холодно-пластической деформации падает с увеличением числа термоциклов. По результатам использования дифракции нейтронов и EBSD уменьшение твердости сплава ХПД Fe-26Mn-4Si сплава с увеличением числа термоциклов обусловлено уменьшением объемной доли ϵ -мартенсита. Аналогичный результат для сплава Fe-23Mn наблюдался в работе [19]. Таким образом, изменение твердости сплавов системы Fe-Mn после термоциклирования сильно зависит от исходного состояния: после отжига твердость растет, а после деформации – падает.

Выводы по главы 4

1. С применением комплекса методов физического материаловедения определена последовательность фазовых переходов 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.

2. С увеличением числа термоциклов количество α' фазы в отожженном сплаве Fe-15Mn резко уменьшается, а количество ε фазы сильно возрастает, регулярного изменения количества γ аустенита не наблюдается по данным дифракции нейтронов высокого разрешения. После 15 термических циклов в этом сплаве почти нет α' фазы (1%), 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 отожженном сплаве Fe-22Mn-3Si количество ε мартенсита также растет в процессе термических циклов, соответственно количество γ аустенита падает. Однако, после термоциклирования изменение количества обеих фаз в деформированном сплаве Fe-26Mn-4Si противоположно отожженному сплаву Fe-22Mn-3Si. Причина в том, что предварительная деформация способствует образованию мартенситных кристаллов в сплаве Fe-26Mn-4Si. После термоциклирования уменьшение содержания ε мартенсита в деформированном сплаве Fe-26Mn-4Si приводит к уменьшению твердости.

3. 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, связанными с микродеформацией. 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 $\sim 1,4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. 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.

4. В образцах Fe-22Mn-3Si в отожженном состоянии и после 12 термоциклов в γ фазе 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.

5. С увеличением числа термических циклов наблюдается увеличение гистерезиса между прямым и обратным мартенситными превращениями в исследованных сплавах Fe-Mn, что связано с фазовым наклепом, то есть образованием новых дислокаций. Образование большого количества дислокаций блокирует межфазные границы и затрудняет фазовое превращение при нагреве и охлаждении. По причине того, температуры мартенситных превращений сдвигаются в область более низких (прямое мартенситное превращение) и высоких (обратное мартенситное превращение) температур, требуются дополнительное переохлаждение/перегрев для протекания сдвигового превращения. При фазовом переходе образование 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), приводящими к большому несоответствию решетки.

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. Г.В. Курдюмов, Бездиффузионные мартенситные превращения в сплавах // ЖТФ. 1948. Т. 18. №8. С. 999.
2. Г.В. Курдюмов, Л.Г. Хандрос, О "термоупругом" равновесии при мар-тенситных превращениях // ДАН СССР. Химия. 1949. Т. 66. №2. С. 211214.
3. В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин, Мартенситные превращения. - М.: Физматлит, 2009.
4. В.А. Удовенко, Г.В. Маркова, Р.Н. Ростовцев, Сплавы системы Mn-Cu. Структуры, свойство: Монография/ Тула: Гриф и К, 2005.
5. Q.C. Tian, F. Yin, T. Sakaguchi, K. Nagai, Reverse transformation behavior of a prestrained MnCu alloy, Acta Mater. 54 (2006) 1805-1813.
6. Yan, N. Li, F. Xu, Y. Zhang, The strengthening effect of spinodal decomposition and twinning structure in MnCu-based alloy, Mater. Sci. Eng. A 618 (2014) 205-209.
7. I.G. Ritchie, K.W. Sprungmann, M. Sahoo, Internal friction in sonoston – a high damping Mn/Cu – based alloy for marine propeller applications, J. Phys. 46 (1985) 409-412.
8. B.A. Ross, D.C. Van Aken, H. Lin, Damping behavior of incramute modified by the addition of erbium to eliminate room temperature aging, Scripta Metall. 23 (1989) 2085-2090.
9. Q.F. Fang, X.J. Jin, The basic principles and applications of internal friction and mechanical spectroscopy, Shang hai: Shang hai jiao tong university press. 2014, 336-337 (in Chinese).
10. J.B. Li, Y.C. Zhou, New materials science and application technology, Beijing: Tsinghua University Press. 2004, pp. 156-174 (in Chinese).
11. G.V. Holsten, Phase Transformations and Microstructural Evolution in Aged Mn-Cu-Based Alloys, Master Thesis, Naval Postgraduate School, Monterey CA, June 1990.
12. B.O. Nittono, T. Satoh, Y. Koyama, Cubic--Tetragonal Transformation and Reversible Shape Memory Effect in Manganese-Copper Alloys, Trans. Jpn. Inst. Met. 22 (1981) 225-236.
13. J.H. Smith, E.R. Vance, Decomposition of gamma-phase manganese copper alloys, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4853-4858.
14. N. Cowlam, G. Bacon, L. Gillott, Changes in cell dimensions at the martensitic transformation in γ Mn-Cu alloys, J. Phys. F: Met. Phys. 7 (1977) 315-319.
15. Е.С. Ключева, Кинетика старения и изменения функциональных свойств сплавов системы Mn-Cu, диссертация К.Т.Н. Тульский государственный университет, 2018.
16. G.I. Nosova, Formation of the thermodeformational properties of Mn-Cubased alloys having the two-way shape memory effect, Russ. Metall. 4 (2008) 336-341.
17. Y.Q. Wu, F.X. Yin, K. Hono, The decomposed γ -phase microstructure in a Mn–Cu–Ni–Fe

- alloy studied by HRTEM and 3D atom probe, *Scripta Mater.* 46 (2002) 717–722.
18. C. Capdevila, M.M. Aranda, R. Rementeria, J. Chao, E. Urones-Garrote, J. Aldazabal, M.K. Miller, Strengthening by intermetallic nanoprecipitation in Fe–Cr–Al–Ti alloy, *Acta Mater.* 107 (2016) 27-37.
 19. S.A. Briggs, P.D. Edmondson, K.C. Littrell, Y. Yamamoto, R.H. Howard, C.R. Daily, K.A. Terrani, K. Sridharan, K.G. Field, A combined APT and SANS investigation of α' phase precipitation in neutron-irradiated model FeCrAl alloys, *Acta Mater.* 129 (2017) 217-228.
 20. С.Б. Наумов, Легирование сплавов марганец-медь с целью повышения их демпфирующей способности в разных условиях эксплуатации, диссертация К.Т.Н. Сибирский государственный технологический университет, 1999.
 21. S.G. Zuo, F. Xiao, T. Fukuda, Orientation dependence of damping behavior in a Mn-Cu shape memory alloy, *Scripta Mater.* 170 (2019) 95-98.
 22. Z.Y. Zhong, W.B. Liu, N. Li, J.Z. Yan, J.W. Xie, D. Li, Y. Liu, X.C. Zhao, S.Q. Shi, Mn segregation dependence of damping capacity of as-cast M2052 alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 660 (2016) 97-101.
 23. Z.C. Jiang, S.B. Zhang, Q.C. Tian, P.G. Ji, F. Yin, Phenomenological representation of mechanical spectroscopy of high damping MnCuNiFe alloy, *Mater Sci Technol* 36 (2020) 743-749.
 24. K. Tsuchiya, H. Sato, S. Edo, K. Marukawa, M. Umemoto, Effect of aging on martensitic transformation in γ -MnCu alloy, *Materials Science and Engineering A285* (2000) 353-356.
 25. Бичинашвили А. И., Винтайкин Е. З., Литвин Д. Ф., Удовенко В. А. Рентгеновское исследование. ГЦК-ГЦТ превращения в сплавах марганец-медь//ФММ, 1976.-Т. 41, В. 1.-С. 130-136.
 26. Г.А. Кувшинов, Дилатометрическое исследование кинетики старения метастабильного γ -Mn-Cu / Г.А. Кувшинов, Ю.Ф. Максимов // Теплофизика конденсированных сред. - М.: Наука, 1985. - С. 43-46.
 27. F.X. Yin, Y. Ohsawa, A. Sato, K. Kawahara, Phase decomposition of the austenite phase in a Mn-30at%Cu alloy during aging, *Acta Mater.* 48 (2000) 1273-1282.
 28. Ю.К. Фавстов, Ю.Н. Шульга, А.Г. Рахштадт. Металловедение высокодемпфирующихся сплавов. - М.: Металлургия, 1980. - 272 с.
 29. K. Sugimoto, T. Mori, S. Shiode, Effect of Composition on the Internal Friction and Young's Modulus in γ Phase Mn-Cu Alloys, *Metal Sci.* 7 (1973) 103-108.
 30. F.X. Yin, K. Nagai, K. Watanabe, K. Kawahara, The Damping Behavior of Ni Added Mn–Cu Damping Alloys, *Mater. Trans.* 44 (2003) 1671 - 1674.

31. Г.А. Башенко, Е.З. Винтайкин, Влияние никеля на расслоение и мартенситное превращение в сплавах Mn-Cu// ФММ. - 1993. - Т. 75 . - Вып. 1. - С. 106-110.
32. В.Л. Виноградова, Магнито-структурное превращение и функциональные свойства высокомарганцевых сплавов системы Mn-Cu, диссертация К.Т.Н. Тульский государственный университет, 2002.
33. D.V.Lebedev, D.M.Baitin, A.Kh.Islamov, A.I.Kuklin, V.Kh.Shalguev, V.A.Lazov, V.V.Isaev-Ivanov. Analytic model for determination of parameters of helical structures in solution by small angle scattering: comparison of RecA structures by SANS. FEBS Letters 537 (2003) 182–186.
34. А.С. Андреева, А.И. Фоменков, А.Х. Исламов, А.И. Куклин, О.Е. Филиппова, А.Р. Хохлов, Гидрофобная агрегация в микрофазно расслоенном геле гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты, Высокомолек. соед., Сер. А. 2005, т.47, №2, с. 338–347.
35. О.А. Банных, В.М. Блинов, А.И. Куклин, В.А. Семенов, В.В. Сумин, А.В. Тамонов. Изучение распада азотистого аустенита сплава X24A методами рассеяния нейтронов. Металлы, №5, с.55–59, 2002.
36. Y-K. Lee, Effects of nitrogen on $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation and damping capacity of Fe-16%Mn-X%N alloys. J. Mater. Sci. Lett. 21 (2002) 1149-1151.
37. N.H. Neo, J.W. Nam, Y.-U. Neo, S.-J. Kim, Grain boundary embrittlement by Mn and eutectoid reaction in binary Fe–12Mn steel, Acta Mater. 61 (2013) 4022-4034.
38. J.S. Kim, S.Y. Shin, J.E. Jung, J.Y. Park, Y.W. Chang, Effects of tempering temperature on microstructure and tensile properties of Fe–12Mn steel, Mater. Sci. Eng. A 640 (2013) 171-179.
39. И.Б. Медов, Демпфирующие порошковые железомарганцевые сплавы со структурой ϵ -мартенсита, диссертация К.Т.Н. Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина, 1989.
40. J-S. Kim, J.B. Jeon, J.E. Jung, K-K. Um, Y.W. Chang, Effect of deformation induced transformation of ϵ -martensite on ductility enhancement in a Fe-12Mn steel at cryogenic temperatures, Met. Mater. Int. 20 (2014) 41-47.
41. I.R. Souza Filho, M.J.R. Sandim, R. Cohen, L.C.C.M. Nagamine, H.R.Z. Sandim, D. Raabe, Magnetic properties of a 17.6 Mn-TRIP steel: Study of strain-induced martensite formation, austenite reversion, and athermal α' -formation, J. Magn. Mater. 473 (2019) 109-118.
42. X. Li, L.Q. Chen, Y. Zhao, R.D.K. Misra, Influence of manganese content on ϵ -/ α' -martensitic transformation and tensile properties of low-C high-Mn TRIP steels, Mater. Des. 142 (2018) 190-202.

43. Л.В. Лабзова, Закономерности структурообразования и формирования эффекта памяти формы в сплавах системы Fe(95-x)–Mn(x)–Si5 (x=23...30 ат. %), диссертация К.Т.Н. Тульский государственный университет, 2011.
44. Z.M. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off, *Nature* 534 (2016) 227-230.
45. M. Wanga, M.X. Huang, Abnormal TRIP effect on the work hardening behavior of a quenching and partitioning steel at high strain rate, *Acta Mater.* 188 (2020) 551-559.
46. X. Li, L. Chen, Y. Zhao, X. Yuan, R.D. Kumar Misra, Influence of original austenite grain size on tensile properties of a high-manganese transformation-induced plasticity (TRIP) steel, *Mater. Sci. Eng. A* 715 (2018) 257-265.
47. B.C. De Cooman, High Mn TWIP steel and medium Mn steel, *Automot. Steels* (2017) 317-385.
48. L. Meng, X. Zhang, Effects of Cold Rolling Deformation on Microstructure and Damping Capacity of a Fe-Mn-Cr-Co-Si Alloy, *Mater. Res.* 22 (2019) 1-11.
49. R. Rana Atta ur, J. Daniel, H. Thorsten, M. Shahid, A. Waqas, Types, DSC Thermal Characterization of Fe-Mn-Si based Shape Memory Smart Materials and their Feasibility for Human Body in Terms of Austenitic Start Temperatures, *J. Eng. Technol.* 8 (2019) 185-206.
50. 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.
51. I.R. Souza Filho, A. Kwiatkowski da Silva, M.J.R. Sandim, D. Ponge, B. Gault, H.R.Z. Sandim, D. Raabe, Martensite to austenite reversion in a high-Mn steel: Partitioning-dependent two-stage kinetics revealed by atom probe tomography, in-situ magnetic measurements and simulation, *Acta Mater.* 166 (2019) 178-191.
52. H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani, Degradable metallic biomaterials: design and development of Fe–Mn alloys for stents, *J. Biomed. Mater. Res. A* 93 (2010) 1-11.
53. D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, Taylor & Francis, Boca Raton, United States of America, 1992.
54. Y.H. Wen, H.B. Peng, D. Raabe, I. Gutierrez-Urrutia, J. Chen, Y.Y. Du, Large recovery strain in Fe-Mn-Si-based shape memory steels obtained by engineering annealing twin boundaries, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4964.
55. S. Shin, M. Kwon, W. Cho, I.S. Suh, B.C. De Cooman, The effect of grain size on the damping capacity of Fe-17 wt%Mn, *Mater. Sci. Eng. A* 683 (2017) 187 - 194.
56. K.K. Jee, M.C. Shin, W.Y. Jang, S.H. Baik, C.S. Choi, Damping capacity in Fe–Mn based alloys, *Scripta Mater.* 37 (1997) 943–948.

57. J-H. Jun, C-S. Choi, Change in stacking-fault energy with Mn content and its influence on the damping capacity of the austenitic phase in Fe–high Mn alloys, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3421–3425.
58. I.R. Souza Filho, M.J.R. Sandim, R. Ponge, H.R.Z. Sandim, D. Raabe, Strain hardening mechanisms during cold rolling of a high-Mn steel: Interplay between submicron defects and microtexture, *Mater. Sci. Eng. A* 754 (2019) 636-649.
59. H.J. Li, D. Dunne, N. Kennon, Factors influencing shape memory effect and phase transformation behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 273-275 (1999) 517-523.
60. X.B. Wang, J.V. Humbeeck, B. Verlinden, S. Kustov, Thermal cycling induced room temperature aging effect in Ni-rich NiTi shape memory alloy, *Scripta Mater.* 113 (2016) 206-208.
61. L.M. Guerrero, P.L. Roca, F. Malamud, A. Baruj, M. Sade, A Short Review on the Effect of Cr on the fcc–hcp Phase Transition in Fe–Mn-Based Alloys, *Shap. Mem. Superelasticity* 6 (2020) 202-212.
62. Y.-K. Lee, Relationship between austenite dislocation density introduced during thermal cycling and Ms temperature in an Fe-17 wt pct Mn alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 33 (2002) 1913-1917.
63. P. Marinelli, A. Baruj, A.F. Guillermet, M. Sade, Lattice parameters of metastable structures in quenched Fe-Mn alloys. Part II: hcp phase, *Z. Metallkd.* 92 (2001) 489-493.
64. N. Stanford, D.P. Dunne, Effect of Si on the reversibility of stress-induced martensite in Fe-Mn-Si shape memory alloys, *Acta Mater.* 58 (2010) 6752-6762.
65. A.V. Shuitcev, R.N. Vasin, X.M. Fan, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, L. Li, I.S. Golovin, Y.X. Tong, Volume effect upon martensitic transformation in $Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf_{20}$ high temperature shape memory alloy, *Script Mater.* 178 (2020) 67–70.
66. А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, И.С. Головин, Аномальное протекание $\alpha \rightarrow \gamma$ фазового перехода в железе: результаты in situ нейтронного дифракционного эксперимента, *Письма в ЖЭТФ* 107 (2018) 583-589.
67. A. Baruj, H.E. Troiani, M. Sade, A.F. Guillermet, Effects of thermal cycling on the fcc–hcp martensitic transformation temperatures in the Fe–Mn system II. Transmission electron microscopy study of the microstructural changes, *Philos. Mag. A* 80 (2000) 2537-2548.
68. Y.K. Lee, S.H. Baik, J.C. Kim, C.S. Choi, Effects of amount of ϵ martensite, carbon content and cold working on damping capacity of an Fe-17% Mn martensitic alloy, *J. Alloy. Comp.* 355 (2003) 10–16.
69. G.H. Kim, Y. Nishimura, Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, H.R. Jung, C.Y. Kang, I.S. Kim,

- Effects of ϵ -martensite and dislocations behavior by thermo-mechanical treatment on Fe-Cr-Mn damping alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 521–522 (2009) 368–371.
70. Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, I-S. Kim, Training effect on damping capacity in Fe-20 mass% Mn binary alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2019) 138-145.
71. S-M. Lee, S-J. Lee, S. L. Jae-Hoon Nam, Y-K. Lee, Tensile properties and deformation mode of Si-added Fe-18Mn-0.6C steels, *Acta Mater.* 144 (2018) 738–747.
72. I. Nikulin, T. Sawaguchi, K. Ogawa, K. Tsuzaki, Effect of γ to ϵ martensitic transformation on low-cycle fatigue behaviour and fatigue microstructure of Fe–15Mn–10Cr–8Ni– x Si austenitic alloys, *Acta Mater.* 105 (2016) 207-218.
73. J.H. Choi, M.C. Jo, H. Lee, A. Zargaran, T. Song, S.S. Sohn, N.J. Kim, S. Lee, Cu addition effects on TRIP to TWIP transition and tensile property improvement of ultra-high-strength austenitic high-Mn steels, *Acta Mater.* 166 (2019) 246-260.
74. S-J. Lee, Y. Sun, H. Fujii, Stacking-fault energy, mechanical twinning and strain hardening of Fe-18Mn-0.6C-(0, 1.5)Al twinning-induced plasticity steels during friction stir welding, *Acta Mater.* 148 (2018) 235-248.
75. H-Y. Yu, S-M. Lee, J-H. Nam, S-J. Lee, D. Fabrègue, M-H. Park, N. Tsuji, Y-K. Lee, Post-uniform elongation and tensile fracture mechanisms of Fe-18Mn-0.6C-xAl twinning-induced plasticity steels, *Acta Mater.* 131 (2017) 435-444.
76. E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castill, Understanding martensite and twin formation in austenitic steels: A model describing TRIP and TWIP effects, *Acta Mater.* 128 (2017) 120-134.
77. S. Curtze, V.T. Kuokkala, Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate, *Acta Mater.* 58 (2010) 5129-5141.
78. K-T Park, K.G. Jin, S.H. Han, S.W. Hwang, K Choi, C.S. Lee, Stacking fault energy and plastic deformation of fully austenitic high manganese steels: Effect of Al addition, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 3651-3661.
79. H.Y. Sun, B. Giron-Palomares, W.H. Qu, G. Chen, H. Wang, Effects of Cr addition and cold pre-deformation on the mechanical properties, damping capacity, and corrosion behavior of Fe-17%Mn alloys, *J. Alloys Compd.* 803 (2019) 250-259.
80. M. Murakami, H. Otsuka, H.G. Suzuki, S. Matsuda, In: *Proceedings of the international conference on martensitic transformations (ICOMAT'86)*; 1986. p. 985–90.
81. T. Maki, K. Tsuzaki, In: *Proceedings of the international conference on martensitic transformations (ICOMAT '92)*; 1992. p. 1151.
82. J. Martínez, G. Aurelio, G.J. Cuello, S.M. Cotes, J. Desimoni, Structural properties of FCC

and HCP phases in the Fe–Mn–Si system: A neutron diffraction experiment, *Mater. Sci. Eng. A* 437 (2006) 323-327.

83. S. Prokoshkin, Y. Pustov, Y. Zhukova, R. Kadirov, S. Dubinskiy, V. Sheremetyev, M. Karavaeva, Effect of Thermomechanical Treatment on Functional Properties of Biodegradable Fe-30Mn-5Si Shape Memory Alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 52 (2021) 2024-2032.

84. Z.C. Zhou, C.E. Wen, H. Yang, Y.J. Yan, Low frequency damping capacity in a strained Fe-Mn-Si alloy, *phys. Status Solidi A* 207 (2010) 338-343.

85. И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов. – М. : Металлургия, 1973. – 295 с.

86. B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, *Acta Mater.* 142 (2018) 283-362.

87. В.В. Палачева, Влияние состава и режимов термической обработки сплавов на основе системы Fe-Ga, диссертация К.Т.Н. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 2019.

88. A.I. Kuklin, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy, Scientific Reviews: Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument, *Neutron News* 16 (2005) 16-18.

89. A. Balagurov, D. Balagurov, et al., High-resolution neutron Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor: A new concept, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 436 (2018) 263-271.

90. ГОСТ 2999-75 Металлы и сплавы Методы измерений твердости по Виккерсу – М.ИПК изд-во стандартов, 1976.

91. A. Wolfenden, V. Kinra, M3d III: Mechanics and Mechanisms of Material Damping, American Society for Testing and Materials, 1997. pp. 365-382.

92. L.A. Feigin, D. I. Svergun, Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum Press, New York, 1987 (335 P.).

93. J.K. Percus, G.J. Yevick, Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates, *Phys. Rev.* 110 (1958) 1 -13.

94. N.W. Ashcroft, J. Lekner, Structure and Resistivity of Liquid Metals, *Phys.Rev.* 145 (1966) 83-90.

95. <https://github.com/scattering-central/FISH>.

96. S.J. Campbell, P. Wells, Neutron scattering from MnCu alloys near the critical composition: effects of stress and aging, *J. Phys. F: Metal Phys.* 8 (1978) 2593-2608.

97. N. Cowlam, A.M. Shamah, A diffraction study of γ -Mn-Cu alloys, *J. Phys. F: Metal Phys.* 11 (1981) 27-43.

98. K. Reimann, R. Würschum, Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by x-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7186-7192.
99. T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, A. Borbély, The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 992-1002.
100. L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár, Stacking faults and twin boundaries in fcc crystals determined by x-ray diffraction profile analysis. *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023512.
101. S.G. Sheverev, G.V. Markova, V.V. Sumin, In situ neutron diffraction study of internal stresses in 60%Mn – 40%Cu alloy introduced by ageing, *Solid State Phenomena* 137 (2008) 163-168.
102. K. Tsuchiya, H. Sato, S. Edo, K. Marukawa, M. Umemoto, Correlation between fcc–fcc transition behavior and spinodal decomposition in γ -MnCu alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 181–185.
103. J. San Juan, R.P. Perez-Saez, Transitory effects, in: R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud (Eds.), *Mechanical Spectroscopy Q-1 2001 with Applications to Materials Science*, Trans Tech Publications, Switzerland. 2001, pp. 416-437.
104. J. Zhang, C. Somsen, T. Simon, X.D. Ding, S. Hou, S. Ren, X.B. Ren, G. Eggeler, K. Otsuka, J. Sun, Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: A new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys, *Acta Mater.* 60 (2012) 1999-2006.
105. Y.-K. Lee, C.-S. Choi, Driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation and stacking fault energy of γ in Fe-Mn binary system, *Metall. Mater. Trans. A* 31 (2000) 355-360.
106. J.-H. Jun, D.-K. Kong, C.-S. Choi, The influence of Co on damping capacity of Fe–Mn–Co alloys, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1419-1425.
107. G.D. Bokuchava, I.V. Papushkina, V.I. Bobrovskii, N.V. Kataeva, Evolution in the Dislocation Structure of Austenitic 16Cr-15Ni-3Mo-1Ti Steel Depending on the Degree of Cold Plastic Deformation, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 9 (2015) 44-52.
108. V.V. Palacheva, A. Emdadi, F. Emeis, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, S.V. Divinski, G. Wilde, I.S. Golovin, Phase transitions as a tool for tailoring magnetostriction in intrinsic Fe-Ga composites, *Acta Mater.* 130 (2017) 229-239.
109. G.K. Williamson, R.E. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philos. Mag. A*

(1955) 34-46.

110. R.K. Gupta, T.R. Anantharaman, An X-ray diffraction study of deformation in h.c.p. rare-earth metals, *Journal of the Less Common Metals*, 25 (1971) 353-360.

111. B.B. He, B. Hu, H.W. Yen, G.J. Cheng, Z.K. Wang, H.W. Luo, M.X. Huang, High dislocation density-induced large ductility in deformed and partitioned steels, *Science* 357 (2017) 1029-1032.

112. S.L. Wong, M. Madivala, U. Prah, F. Roters, D. Raabe, A crystal plasticity model for twinning- and transformation-induced plasticity, *Acta Mater.* 118 (2016) 140-151.

113. M. Murasova, L. Duprezb, J.V. Humbeeck, Quantification of ϵ -martensite after thermocycling in Fe-(17-25)Mn alloys, *International Journal of Materials Research*, 99 (2008) 1352-1357.

114. S.N. Kulkov, Y.P. Mironov, Martensitic transformation in NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 359 (1995) 165-169.

115. M.A. Azeem, D. Dye, In situ evaluation of the transformation behaviour of NiTi-based hightemperature shape memory alloys, *Intermetallics* 46 (2014) 222–230.

116. R. Drevet, Y. Zhukova, P. Malikova, S. Dubinskiy, A. Korotitskiy, Y. Pustov, S. Prokoshkin, Martensitic Transformations and Mechanical and Corrosion Properties of Fe-Mn-Si Alloys for Biodegradable Medical Implants, *Metall. Mater. Trans. A* 49 (3) (2018) 1006-1013.

117. M.S. Andrade, R.M. Osthues, G.J. Arruda, The influence of thermal cycling on the transition temperatures of a Fe-Mn-Si shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 273-275 (1999) 512-516.

118. A. Baruj, A.F. Guillermet, M. Sade, Effects of thermal cycling and plastic deformation upon the Gibbs energy barriers to martensitic transformation in Fe-Mn and Fe-Mn-Co alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 273-275 (1999) 507-511.

119. J.H. Jun, Y.K. Lee, J.M. Kim, K.T. Kim, W.J. Jung, Different Damping Dependences on Volume Fractions of Thermal and Deformation-induced ϵ Martensites in an Fe-Mn Alloy, *Key Eng. Mater.* 319 (2006) 79-84.

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.