

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'71'24:539.89

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cu–Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2024 г. А. Э. Свирид^а*, Н. Н. Куранова^а, В. Г. Пушин^а, С. В. Афанасьев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: svirid@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии изучены предмартенситные состояния и их связь с мартенситными превращениями в сплавах с эффектом памяти формы Cu–38 мас.%Zn и Cu–39.5 мас.%Zn. Выполнен анализ наблюдаемого диффузного рассеяния электронов, в том числе в экспериментах *in situ* при нагреве и охлаждении, и дефектности внутренней субструктуры аустенита и мартенсита. Основываясь на кристаллоструктурных данных, полученных в предмартенситном состоянии, предложены кристаллографические модели мартенситной перестройки $\beta_2 \rightarrow \beta_2'$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2''$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$.

Ключевые слова: медные сплавы, закалка, термоупругое мартенситное превращение, микроструктура, эффекты диффузного рассеяния и твидовый контраст, модель предмартенситного состояния

DOI: 10.31857/S0015323024070055, **EDN:** JRMZZY

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних нескольких десятков лет большое внимание уделялось изучению предмартенситных явлений и мартенситных превращений как в сталях, так и в сплавах на основе цветных металлов. Цветные сплавы, испытывающие термоупругие мартенситные превращения (ТМП), привлекают обусловленными этими превращениями эффектами памяти формы (ЭПФ), эластичностью, демпфированием и составляют особую важную группу интеллектуальных и конструкционных материалов [1–7].

Анализ влияния химического состава, внешних температурных и силовых воздействий на ТМП позволил установить температурную зависимость ТМП, морфологию и типы мартенситных фаз, свойства и ряд новых физических эффектов в сплавах с ТМП [8–11]. Кроме того, в настоящее время к традиционным экспериментальным подходам по изучению фазовых термоупругих мартенситных переходов добавились теоретические представления, основанные на построении моделей, описывающих структурно-фазовые превращения и формирование мартенситных кристаллов [12, 13].

Крайне важными остаются исследования и предпереходных предмартенситных состояний, оказывающих ключевое влияние как на особен-

ности зарождения и последующий рост мартенситных кристаллов при ТМП, так и на физико-механические свойства [2, 5, 6].

Легированные β -сплавы, атомноупорядоченные на основе сверхструктур $B2$ и $D0_3$, с ТМП и ЭПФ систем Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Al–Zn, Cu–Zn–Sn и других на их основе отличаются лучшими по сравнению с $B2$ -сплавами никелида титана тепло- и электропроводность, технологическая обрабатываемость и гораздо меньшая стоимость производства [1–4]. Монокристаллы медных сплавов обладают превосходными характеристиками ЭПФ, но в поликристаллическом состоянии они имеют неудовлетворительные пластичность, прочность, трещиностойкость и усталостную долговечность [2, 3, 14]. В частности, это обусловлено тем, что релаксация полей упругих напряжений, возникающих при эстафетной передаче деформации скольжением, двойникованием или ТМП через границы зерен, затруднена в сплавах, упорядоченных по типу $B2$ или $D0_3$, что провоцирует образование трещин на границах крупных зерен и непосредственно приводит к хрупкому интеркристаллитному разрушению.

В настоящее время пластичные сплавы Cu–Zn являются более предпочтительными для практического применения [2, 3, 14]. При кон-

центрации Zn в пределах 38–42% в них отсутствует эвтектидный распад и, как следствие, не наблюдается интеркристаллитное разрушение, позволяя использовать их в качестве интеллектуальных сплавов с ЭПФ [2, 3].

В β -сплавах Cu–Zn, как и в β -сплавах Cu–Al–Ni [15–22], кинетикой распада высокотемпературной β -фазы и температурами ТМП можно управлять посредством легирования и/или скоростью охлаждения при закалке из высокотемпературной β - или ($\alpha+\beta$)-области [2, 3, 23, 24]. Даже при быстром охлаждении неупорядоченные α - и β -фазы испытывают некоторое расслоение (с возможным обогащением β и, соответственно, обеднением α -фазы) и фазовый переход “беспорядок–порядок” с образованием новой β_2 -фазы, характеризующейся упорядоченной структурой типа *B2*. И, кроме того, начиная от температуры несколько выше комнатной (КТ), при охлаждении реализуется ТМП из ОЦК в тетрагональную *3R*, моноклинную (близкую к орторомбической) *9R* и гексагональную *2H* структуру с последовательностью “укладок” плоскостей *ABC*, *ABCB*, *SACAB* и *AB* соответственно. [2–4]. Зависимости критических температур начала прямого (M_s) и конца обратного (A_f) ТМП, а также температура T_0 , отвечающая равной концентрации α - и β -фаз в двухфазной области ($\alpha+\beta$), приведены в работах [2, 3, 24].

Ранее было также установлено, что медные β -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости C' по системе сдвига $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ и, соответственно, рост упругой анизотропии $A=C_{44}/C'$ [2, 3, 6, 22]. Однако структурные особенности метастабильного состояния этих сплавов высокоразрешающими методами электронной микроскопии и микродифракции электронов не исследованы в полной мере [2, 3, 6, 23–24]. Поэтому целью настоящей работы является исследование особенностей микроструктуры в предмартенситном состоянии и его связи с ТМП в сплавах Cu–Zn.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы Cu–38Zn и Cu–39.5Zn (здесь и далее в мас.%) были получены из компонентов Cu и Zn чистотой 99.99%. Химический состав слитков установлен методом спектрального анализа. Слитки подвергали горячей ковке в пруток сечением 10x10 мм при 700–800°C и после дополнительного отжига в печи при температуре 800°C (30 минут) закаливали в воде. Использовали оптический (ОМ) микроскоп Альтами 2С, растровый (РЭМ) и просвечивающий (ПЭМ) электронные микроскопы: Tescan Mira, Tescna G² 30

и JEM 200 CX. Анализ микроструктур и картин дифракции при низких температурах проводили в специальном держателе в ПЭМ с возможностью охлаждения образца жидким азотом.

Для количественных измерений интенсивности диффузного рассеяния электронов использовали программное обеспечение Digital Micrograph при обработке электронограмм с применением функции нормального распределения Гаусса для построения профилей интенсивности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1а, б представлены типичные ОМ- и РЭМ-картины зеренной микроструктуры закаленных послековки сплавов Cu–38Zn и Cu–39.5Zn с размерами зерен менее 50 мкм. β -аустенит данных сплавов испытал фазовый переход “беспорядок–порядок” $\beta\rightarrow\beta_2(B2)$ ниже температур 450–470°C и выше температуры M_s [2, 3]. Многозародышевый механизм перехода образует особую субструктуру так называемых антифазных доменов (АФД) [25]. Они визуализируются появлением их границ (АФГ) на светло- и темнопольном (например, в сверхструктурном отражении 001) ПЭМ-изображениях (рис. 1в, г). Ранее нами было установлено [20], что в сплавах системы Cu–Al–Ni аустенит имеет упорядоченную по типу $D0_3$ -структуру, и при ТМП дальний атомный порядок наследуется структурой мартенсита. Это определяет их ориентационную кристаллоструктурную обратимость и фазовую термоупругость. В исследуемых сплавах Cu–Zn β_2 -аустенит является упорядоченным по типу *B2*. На рисунке 1в, г наблюдаются АФГ лабиринтной морфологии, ориентированные преимущественно по кристаллографическим плоскостям типа $\{100\}$ и $\{110\}$.

При ПЭМ-исследованиях на светло- и темнопольных изображениях *B2*-аустенита также виден полосчатый твидовый дифракционный контраст (рис. 2–4). При изменении угла наклона образца в гониометре происходит закономерное изменение дифракционных условий. Погасание твидового контраста отвечает условию $(\mathbf{g}\times\mathbf{R})=0$ (где \mathbf{g} — вектор действующего отражения в обратной решетке (ОР), \mathbf{R} — вектор смещений в атомно-кристаллической решетке) [6]. Следовой кристаллографический анализ показал, что “твид” на ПЭМ-изображениях ориентирован вдоль различных направлений, являющихся пересечениями плоскостей $\{110\}$ с плоскостью фольги. При этом твидовый контраст может быть образован пересекающимися полосами (например, на рис. 2а, б, 3б вследствие отражения с \mathbf{g} , равным 020 или 002 *B2*) или одинаково

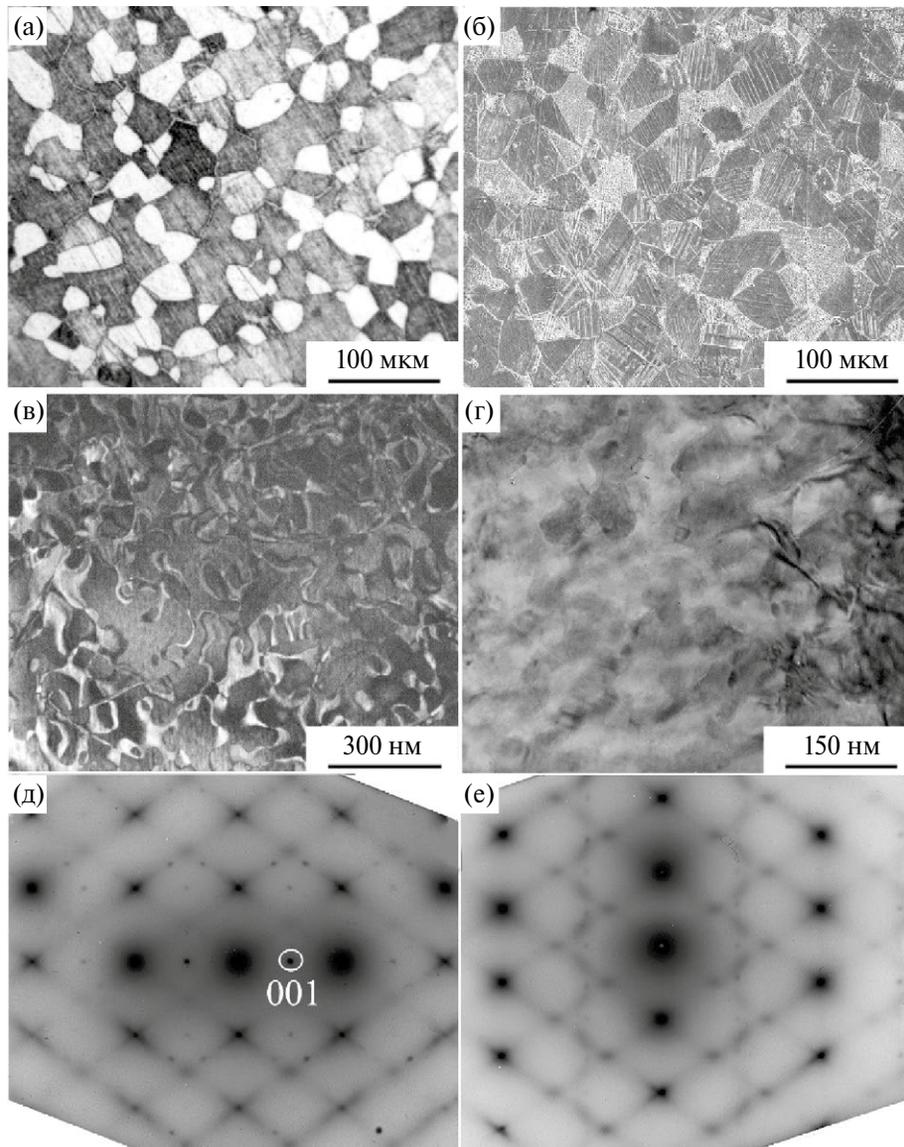


Рис. 1. ОМ (а), РЭМ (б), ПЭМ-изображения (светло- (г) и темнопольное в сверхструктурном рефлексе 001_{B2} (в)) микроструктуры и микроэлектроннограммы (с осью зоны (о.з.) $[110]_{B2}$ (д) и $[331]_{B2}$ (е)) сплавов Cu–39.5Zn (а, в, д) и Cu–38Zn (б, г, е) после закалки от 800°C , 30 мин. Исследование структуры проведено при КТ.

направленными полосами (см. рис. 3а, 4а, б для отражений с \mathbf{g} , равным 011_{B2}). Размеры образованных равноосных или пластинчатых элементов тонкой структуры не превышают 10 нм в зависимости от условий дифракции (рис. 2–4). На изображениях дислокаций, особенно наклонно залегающих, отмечается усиление твидового “бусчатого” контраста (рис. 3а). Дислокационная структура выявляет предпочтительные области для зарождения мартенситных кристаллов при ТМП [5, 6].

Периодические решеточные смещения атомов приводят к образованию сателлитов на диффузных тяжах, описываемых волновыми век-

торами $\pm\mathbf{k}$ и соответствующими им векторами поляризации \mathbf{e}_k [6]. Для ОЦК-решеток показано, что моды смещений атомов описываются следующим образом:

- поперечная волна с $\mathbf{k}=1/2\langle 110 \rangle^*$, $\mathbf{e}_k \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$;
- поперечная волна с $\mathbf{k}_1=1/6\langle 110 \rangle^*$, $\mathbf{e}_k \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$;
- поперечная волна с $\mathbf{k}_2=1/3\langle 110 \rangle^*$, $\mathbf{e}_k \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ [6].

На рис. 5 построены полные спектры волн атомных смещений в \mathbf{k} -пространстве ОР изученных сплавов [6]. Периодичность диффузного рассеяния электронов и закономерные погасания и усиления твидового контраста позволяют установить их соответствие с локализованными поперечными и продольными коротко- и длинно-

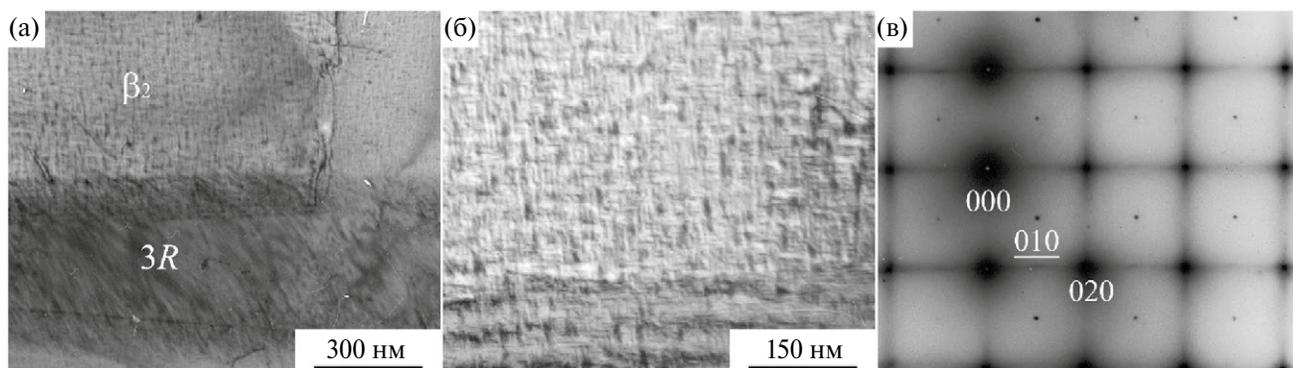


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения твидового контраста (а, б) и соответствующая микроэлектронограмма ((в) — о.з. $[100]_{\beta_2}$) двухфазного (β_2+3R)-сплава Cu–38Zn при КТ.

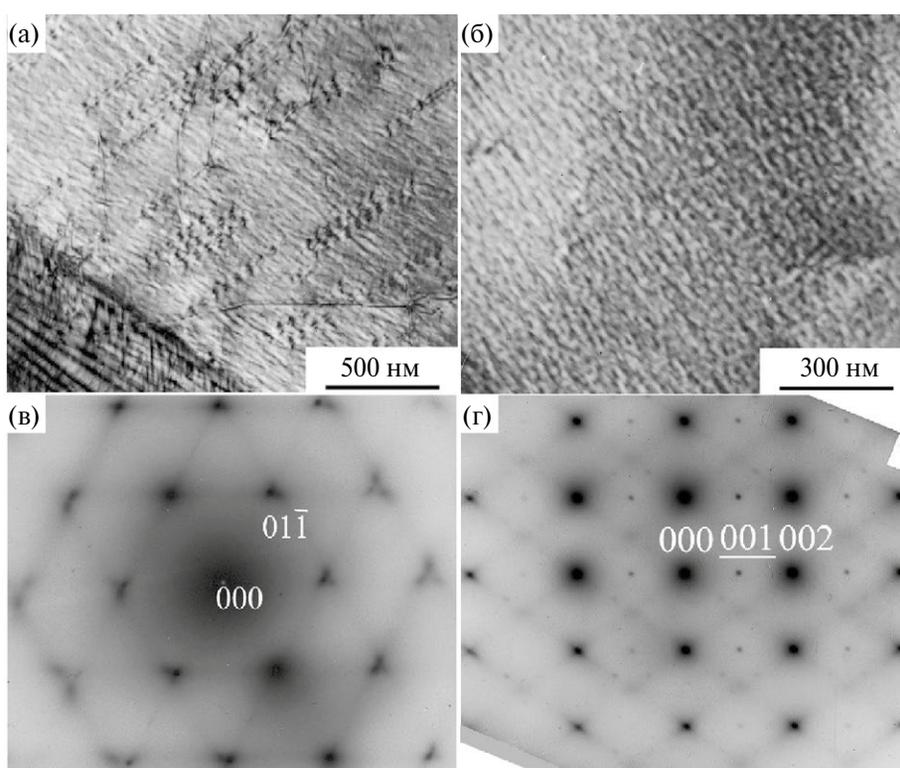


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения твидового контраста (а, б) и соответствующие микроэлектронограммы ((в) — о.з. $[111]_{\beta_2}$ и (г) — о.з. $[110]_{\beta_2}$) однофазного β_2 -сплава Cu–39.5Zn при КТ.

волновыми смещениями атомов, искажающими исходную аустенитную кристаллическую решетку [6]. Качественно они согласуются с аналогичными спектрами для $D0_3$ сплавов Cu–Al–Ni. Анализ этих данных важен для выявления структурного механизма зарождения ТМП в сплавах Cu–Zn, а также их реальной микроструктуры. Коротковолновые акустические смещения плотноупакованных по $\langle 111 \rangle$ цепочек атомов друг относительно друга в спектре тепловых колебаний (рис. 5а) в ОЦК-сплавах обуславливают рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев

$\{111\}^*$ [6]. В согласии с [5] по мере размягчения модулей упругости, особенно C' [6, 22], амплитуды и корреляции таких своеобразных линейных дефектов типа смещений атомов нарастают прежде всего для плотноупакованных плоскостей $\{110\}$. Диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжелей по $\langle 110 \rangle^*$ тогда, когда амплитуда и корреляции смещений цепочек атомов в плотноупакованных плоскостях $\{110\}$ выше, чем смещений плоскостей друг относительно друга [6].

Характер твидового контраста может быть описан ближним порядком смещений атомов

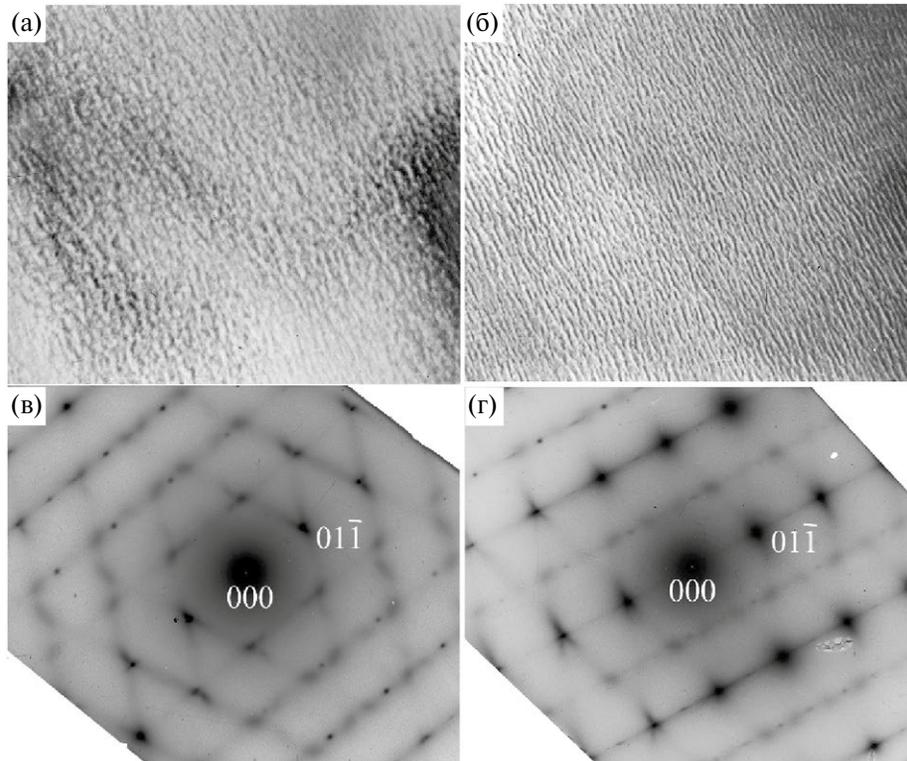


Рис. 4. Светлопольные ПЭМ-изображения твдиового контраста (а, б) и соответствующие микроэлектронграммы ((в) — о.з. $[711]_{B2}$ и (г) — о.з. $[311]_{B2}$) однофазного β_2 -сплава Cu–39.5Zn при -100°C .

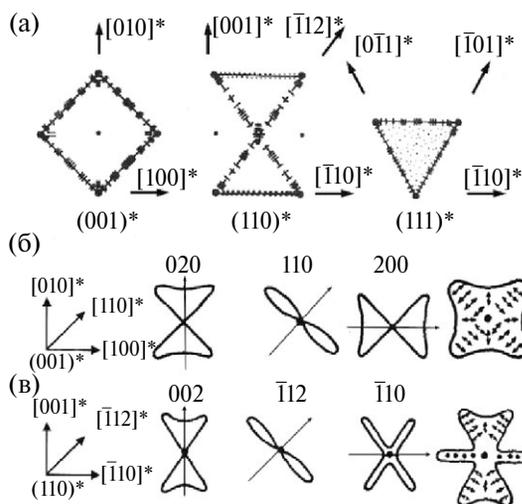


Рис. 5. Спектры волн атомных смещений в виде плоских поперечных сечений $(001)^*$, $(110)^*$, и $(111)^*$ обратного k -пространства (а) и в окрестности узлов обратной решетки в плоскостях $(001)^*$ и $(110)^*$ (б, в). Проекция e_k для k волн повышенной амплитуды и, следовательно, более интенсивного диффузного рассеяния показаны точками, стрелками или штрихами.

(БПС). С БПС [6] связывают атомные смещения, локализованные в нанобластях, структура и симметрия которых не совпадает со структурой

исходной матрицы, судя по эффектам диффузного рассеяния [5–7]. Пространственное расположение и периодический характер сопряжения этих нанобластей с матрицей определяет длинноволновую модуляцию смещений и, соответственно, вид диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений (см. рис. 5б, в). Спектр волн с векторами k и e_k в окрестности узлов обратной решетки описывает как длинноволновые, так и коротковолновые смещения (см. рис. 5б, в). Наличие продольных волн смещений типа $\langle 100 \rangle_k^*$, $\langle 100 \rangle_e^*$ ответственно за продольную бейновскую дисторсию [6].

Следующей при внутрифазовой трансформации структуры аустенита является стадия появления длиннопериодных наномодулированных промежуточных структур сдвига (ППС), развивающаяся при охлаждении сплавов ниже некоторой температуры $T_{нс}$. На дифракционной картине эта стадия фиксируется по появлению спутников типа “1/6”, “1/3” и “1/2” и названа стадией слабо несоизмерных спутников (нс) [6]. Выделяют ПСС-I для спутников типа “1/6” и “1/3” и ПСС-II для спутников типа “1/2” (рис. 1–6) [20]. Схематическое изображение спутнитной стадии, характеризуемой упорядоченными ПСС-I и ПСС-II, которая следует за БПС,

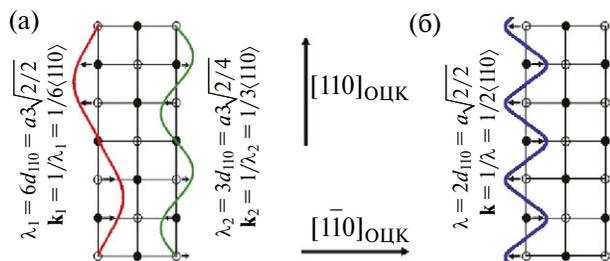


Рис. 6. Схемы перетасовочных смещений, обеспечивающих преобразование кубической решетки $B2$ по типу ПСС-I (а) и ПСС-II (б) в сплавах Cu–Zn.

представлено на рис. 6. Вместе с тем структура таких метастабильных сплавов в среднем должна сохранять исходную кубическую симметрию.

Количественный цифровой анализ интенсивности диффузного рассеяния для микроэлектроннограмм в двух сечениях $(100)^*$ и $(111)^*$, фрагменты которых представлены на рис. 7а, б, описывает сателлиты типа “1/6”, “1/3” и “1/2”, ответствен-

ные за появление ПСС-I и ПСС-II. Отметим, что сплошные жирные линии на рис. 7в, г представляют собой профили интенсивности диффузного рассеяния электронов, рассчитанные с использованием функции Гаусса.

Таким образом, электронно-микроскопические данные и кристаллографические варианты перестройки структур показывают, что возрастает локальная неустойчивость решетки аустенита. Появляющиеся локальные нанобласти смещенных атомов отличаются от исходной структуры при сохранении с ней когерентной связи и приближаются к структуре мартенситных фаз [6, 15]. Важно, что экспериментально по микроэлектроннограммам было установлено появление рефлексов типа $001 \beta_2''(9R)$ и $001 \gamma_2'(2H)$ образующихся мартенситных кристаллов фаз β_2'' и γ_2' на месте сателлитов типа “1/3” и “1/2” (см. рис. 8, 9). Это подтверждает предлагаемый структурный механизм ТМП (рис. 10). Кроме того, видно, что при зарождении и росте

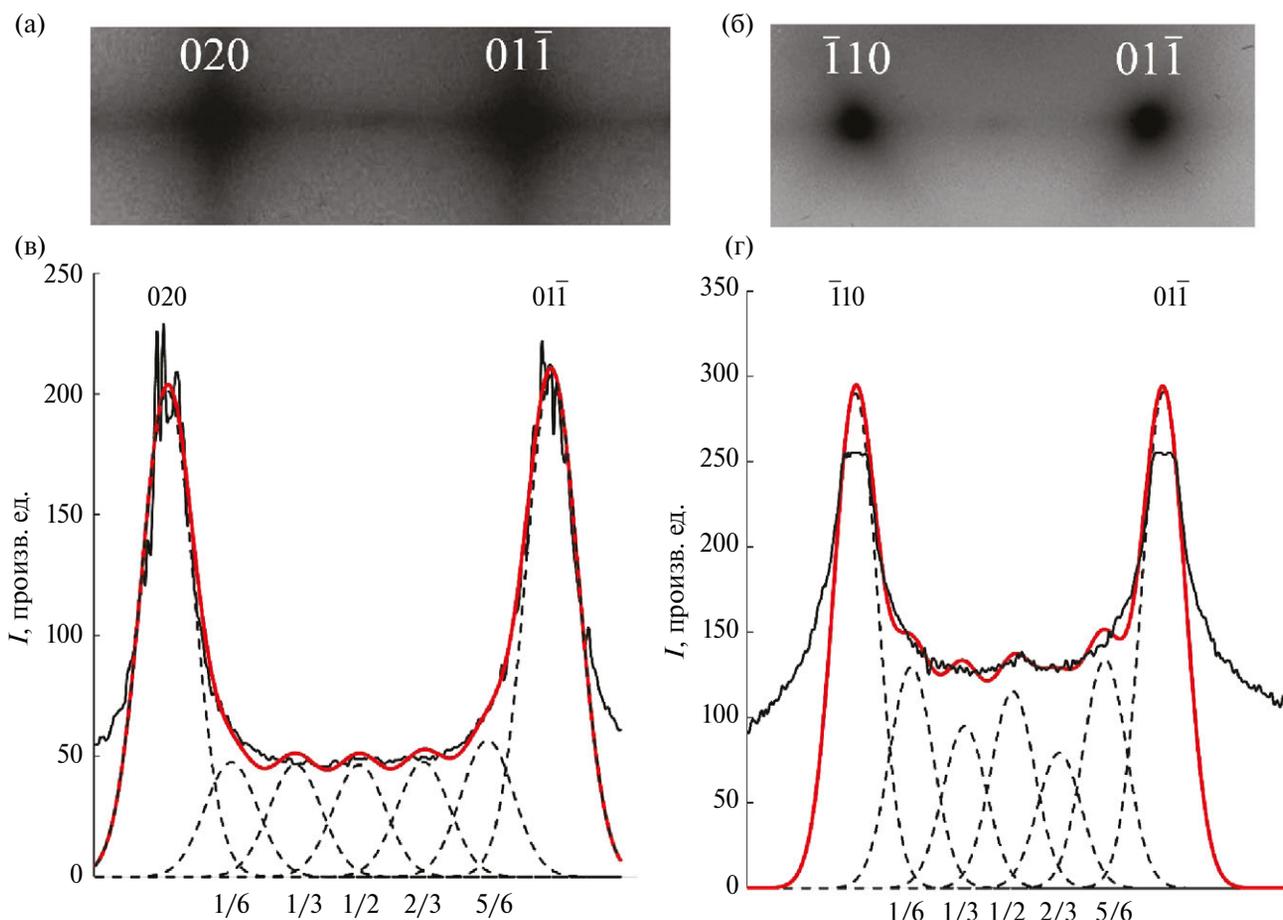


Рис. 7. Профили интенсивности при сканировании диффузного рассеяния вдоль нерадиальных тяжей с сателлитами типа $1/6 \langle 110 \rangle^*$, $1/3 \langle 110 \rangle^*$, $1/2 \langle 110 \rangle^*$ на микроэлектроннограммах с о.з. $[100]_{B2}$ Cu–38Zn (а) и о.з. $[111]_{B2}$ сплава Cu–39.5Zn (б). Сплошные тонкие черные линии представляют профили интенсивности, сплошные жирные линии — профили, рассчитанные с использованием функции Гаусса, штриховые линии представляют собой рассчитанные профили для сателлитов типа $1/6 \langle 110 \rangle^*$, $1/3 \langle 110 \rangle^*$, $1/2 \langle 110 \rangle^*$.

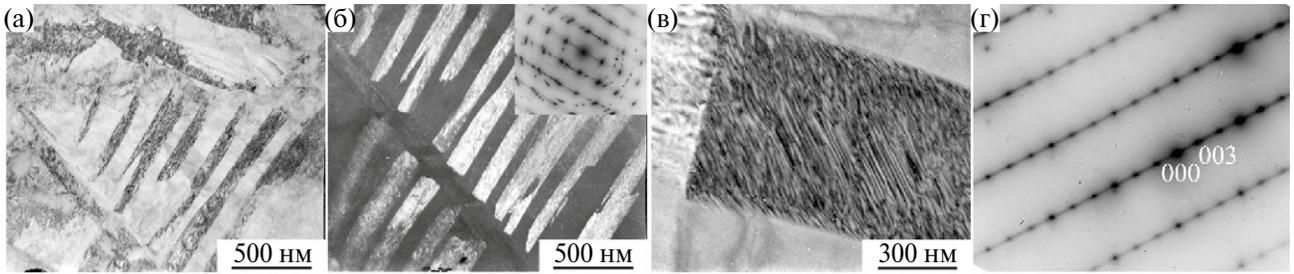


Рис. 8. Светло- (а, в) и темнопольное (б) в рефлексе $3R$ двойника (с о.з. $[010]_{3R}$, близкой $[\bar{1}11]_{B2}$) изображения микро-структуры двойникового $\beta_2'(3R)$ (а, б) и длиннопериодного $\beta_2''(9R)$ (в, г) мартенсита и соответствующие микроэлектроннограммы ((б) — на вставке, (г) — о.з. $[010]_{2H}$, близкой $[111]_{B2}$) сплава Cu–38Zn.

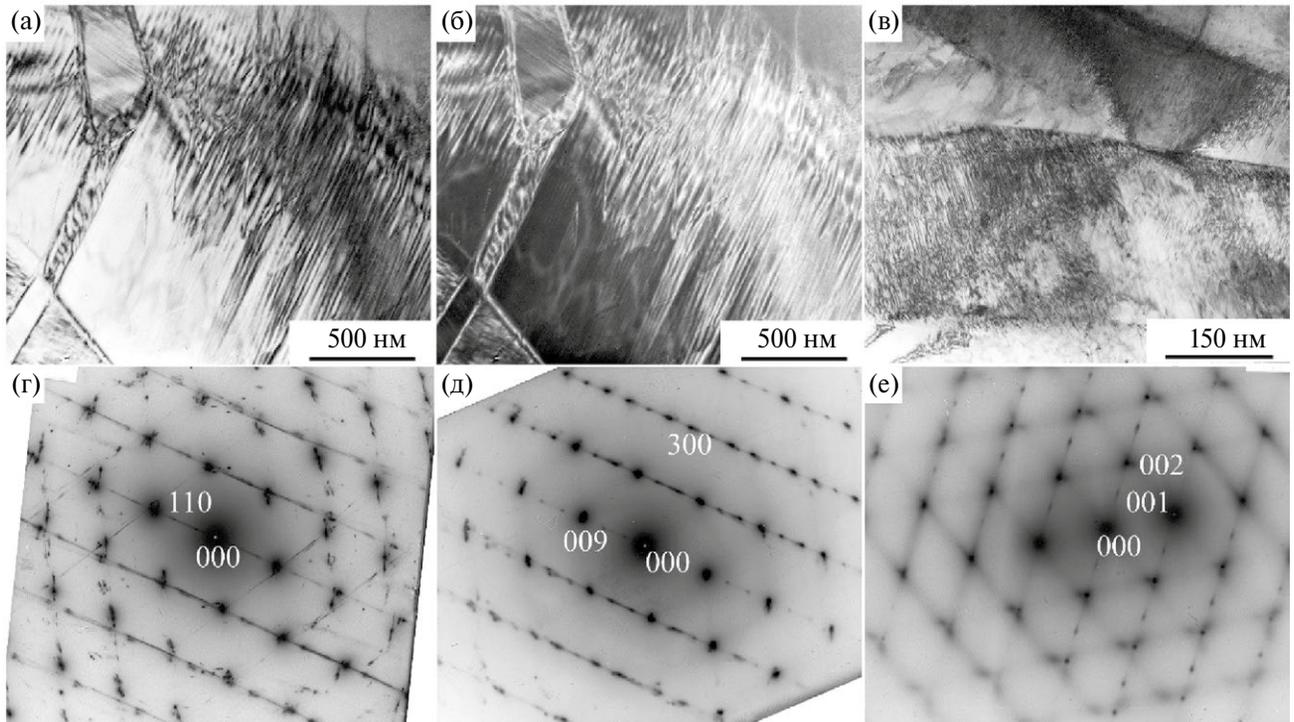


Рис. 9. Светло- (а, в) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения микроструктуры орторомбического $\beta_2''(9R)$ (а, б, г, д) и гексагонального $\gamma_2'(2H)$ мартенсита (в, е) и соответствующие микроэлектроннограммы (с о.з. $[010]_{9R}$ (г, д), близкой $[111]_{B2}$, и о.з. $[010]_{2H}$ (е)) сплава Cu–39.5Zn. Наблюдения при температуре -150°C .

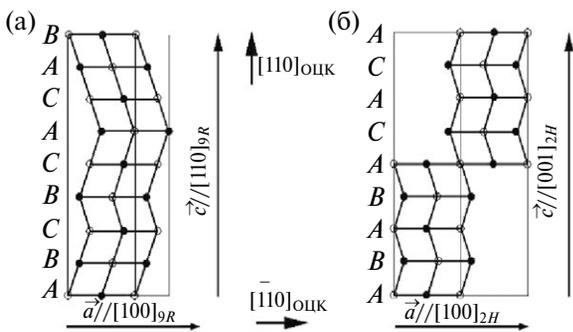


Рис. 10. Схемы перестройки кристаллической решетки типа $B2 \rightarrow 3R(ABC)$, $B2 \rightarrow 9R$ (а) и $B2 \rightarrow 2H(AB)$ мартенсита (б) в сплавах Cu–Zn.

мартенситных кристаллов возникает большое количество $\beta_2'(3R)$ двойников в сплаве Cu38Zn или планарных хаотических дефектов упаковки, параллельных базисной плоскости типа $\{001\}$, в сплаве Cu39.5Zn для всех β_2' -, β_2'' - и γ_2' -мартенситных фаз. На рис. 9 характерные особенности диффузного рассеяния от дефектов упаковки видны в виде четких сплошных штрихов через мартенситные брэгговские рефлексы.

Следовой кристаллоструктурный анализ позволил определить ориентационные соотношения обнаруживаемых аустенитной и мартенситных фаз: $(110)B2 \parallel (001)3R \parallel (001)9R \parallel (001)2H$; $[\bar{1}12]B2 \parallel [100]3R \parallel [100]9R \parallel [100]2H$.

Очевидно, что появление дефектов упаковки обусловлено многозародышевым механизмом образования кристаллов из нанодоменов ПСС-I и ПСС-II (см. схемы на рис. 6, 10).

Важно что, ПСС-домены являются особыми “неклассическими” нанодоменами (со структурой, неидентичной структуре как аустенитной, так и будущих мартенситных фаз), становясь центрами зародышеобразования кристаллов мартенсита. В изучаемых сплавах может быть реализована перестройка в реальную структуру мартенсита по трем различным каналам: $\beta_2 \rightarrow \beta_2'(3R)$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2''(9R)$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'(2H)$ (см. рис. 8, 9). При синхронизации однородной дисторсии типа Бейна и поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру в нанодоменах ПСС-I волнами типа $1/6$ и $1/3 \langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$ (включая их возможную суперпозицию), задается перестройка $\beta_2 \rightarrow \beta_2'(3R)$ и $\beta_2 \rightarrow \beta_2''(9R)$ (рис. 6а). А при сочетании соответствующей однородной дисторсии Бейна с модой периодических перетасовочных смещений типа $1/2 \langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$, формирующих структуру нанодоменов ПСС-II (рис. 6б), кристаллографически задается перестройка $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'(2H)$ (рис. 9в, е).

При этом, очевидно, имеют место локальные нарушения идеальной укладки по базисной плоскости, что вызывает различные “сбои” в чередовании слоев в виде дефектов упаковки, кристаллографически интерпретируемые как нано/субмикрослойки типа $(3R/9R)$ или $(9R/2H)$ [2, 7].

Известно, что сплавы Cu–Zn, метастабильные по отношению к ТМП, имеют низкие значения модуля сдвига C' по сравнению с C_{44} и, соответственно, высокие значения анизотропии упругих модулей $A=C_{44}/C'$ (~9 единиц) [2, 3, 6]. Поэтому доминируют локализованные нанодомены БПС и ПСС по типу $\langle 110 \rangle_k$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle_e$ и, соответственно, специфическая морфология нанодоменов, определяя кристаллографию сдвиговой трансформации при ТМП по единственному каналу атомных смещений двойникового (для $\beta_2'(3R)$) или перетасовочного (для $\gamma_2'(2H)$) типа $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Варианты длиннопериодической сдвиговой модуляции возможны по типу “ушестирения”, “утроения” и “удвоения”, что отвечает в сплаве Cu–38Zn мартенситной фазе $\beta_2''(9R)$, а в сплаве Cu–39.5Zn — $\beta_2''(9R)$ и $\gamma_2'(2H)$ (рис. 10).

ВЫВОДЫ

В работе впервые подробно исследованы твидовый контраст и диффузное рассеяние электронов в сплавах Cu–Zn с кристаллической решеткой типа $B2$ методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии с использова-

нием температурных приставок для нагрева или охлаждения в колонне микроскопа.

1. Установлено, что в исследованных сплавах кристаллоструктурными предвестниками мартенситных фаз $3R$, $9R$ и $2H$ в предмартенситном $B2$ -состоянии являются длиннопериодные промежуточные наноструктуры сдвига двух типов ПСС-I и ПСС-II. Это следует из появления диффузных экстрарефлексов (сателлитов) типа $1/2$, $1/3$, $1/6 \langle 110 \rangle^*$ на картинах микроэлектроннограмм.

2. Обнаружено, что в менее легированном сплаве Cu–38Zn при ТМП образуются $\beta_2'(3R)$ и $\gamma_2'(2H)$ мартенситные фазы, тогда как в сплаве Cu–39.5Zn дополнительно выявляется длиннопериодный мартенсит $\beta_2''(9R)$.

3. Определены ориентационные соотношения аустенитной и мартенситных фаз в сплавах, наследуемые от их предпереходного состояния: $(110)B2 \parallel (001)3R \parallel (001)9R \parallel (001)2H$; $[\bar{1}12]B2 \parallel [100]3R \parallel [100]9R \parallel [100]2H$.

4. На основе анализа эффектов диффузного рассеяния и твидового контраста в предмартенситном состоянии, а также внутренних дефектов мартенситных структур предложены кристаллографические механизмы зарождения и роста мартенсита $\beta_2 \rightarrow \beta_2'$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ в сплаве Cu–38Zn и $\beta_2 \rightarrow \beta_2''$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ в сплаве Cu–39.5Zn. Наноструктурное состояние в преддверии ТМП наследуется указанными мартенситными фазами.

Результаты исследований, посвященные изучению фазовых превращений, аустенитных и мартенситных структур сплавов Cu–38Zn и Cu–39.5Zn методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, получены А.Э. Свиридом за счет средств Российского научного фонда (проект РНФ № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН).

Результаты ПЭМ-исследований, посвященные изучению, анализу и цифровому моделированию диффузного рассеяния в предпереходном аустенитном состоянии сплавов, получены Н.Н. Курановой, В.Г. Пушиным и С.В. Афанасьевым в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Структура”, №Г.р. № 122021000033-2).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perkins J. Ed. Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London: UK, 1975. 583 p.

2. *Варлимонт Х., Дилей Л.* Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
3. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С.* Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
4. *Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M.* (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990. 512 p.
5. *Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В.* Никелид титана: Структура и свойства. Москва: Наука, 1992. 160 с.
6. *Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.* Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
7. *Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г.* Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.
8. *Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A.* Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
9. *Planes A., Mañosa L., Acet M.* Magnetocaloric effect and its relation to shapememory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 233201.
10. *Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I.* Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δT using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.
11. *Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A.* Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.
12. *Волков А.Е., Иночкина И.В.* Модель обратимой памяти формы мартенситного типа в материалах с термоупругим превращением // Вестник ТГУ. 1998. Т. 3. С. 231–233.
13. *Razumov I., Gornostyrev Yu.* Role of magnetism in lattice instability and martensitic transformation of Heusler alloys // Metals. 2023. V. 13. P. 843.
14. *Dasgupta R.* A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
15. *Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A.* Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. V. 12. P. 2616–2640.
16. *Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В.* Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
17. *Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В.* Влияние температуры изотермической осадки на структуры и свойства сплава Cu–14 мас.% Al–4 мас.% Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
18. *Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В.* Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
19. *Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н.* Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu–Al–Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
20. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Свирид А.Э., Уксусников А.Н.* Электронно-микроскопическое исследование метастабильных сплавов на основе Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1196–1204.
21. *Pushin V.G., Kuranova N.N., Svirid A.E., Uksusnikov A.N., Ustyugov Y.M.* Design and Development of High-Strength and Ductile Ternary and Multicomponent Eutectoid Cu-Based Shape Memory Alloys: Problems and Perspectives // Metals. 2022. V. 12. P. 1289 (32 pages).
22. *Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I.* Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
23. *Hornbogen E.* The effect of variables on martensitic transformation temperatures // Acta Met. 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.
24. *Otsuka K., Wayman C.M., Kubo H.* Diffuse Electron Scattering in β -phase alloys // Met. Trans. A. 1978. V. 9A. P. 1075–1085.
25. *Глезер А.М., Молотилов Б.В.* Упорядочение и деформация сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 168 с.

A STUDY OF STRUCTURE OF METASTABLE Cu–Zn ALLOYS WITH SHAPE MEMORY EFFECT

A. E. Svirid^{1,*}, N. N. Kuranova¹, V. G. Pushin¹, and S. V. Afanas'ev¹

¹*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: svirid@imp.uran.ru*

Methods of transmission and scanning electron microscopy are used to study premartensitic states and their relation to martensitic transformations in the alloys Cu–38 wt% Zn and Cu–39.5 wt% Zn with shape memory effect. Analysis of the observed diffraction scattering of electrons is carried out, including in situ experiments at heating and cooling and the defect condition of the internal substructure of austenite and martensite. The crystallographic models of martensitic transitions $\beta_2 \rightarrow \beta_2'$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2''$, and $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ are proposed based on the crystallographic data obtained in the premartensitic state.

Keywords: copper alloys, quenching, thermoelastic martensitic transformation, microstructure, effects of diffraction scattering and tweed contrast, model of premartensitic state