

МАРТЕНСИТНЫЕ ФАЗЫ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Cu–Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2024 г. Н. Н. Куранова^а, В. Г. Пушин^а, А. Э. Свирид^{а,*}, Д. И. Давыдов^а

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Используя просвечивающую и растровую электронную микроскопию, оптическую металлографию и рентгеноструктурный анализ, изучены мартенситные превращения в сплавах с эффектом памяти формы Cu–38Zn и Cu–39.5Zn (мас.%). При охлаждении образца до низких температур в колонне просвечивающего электронного микроскопа установлены особенности морфологии и тонкой структуры мартенсита и микродифракции электронов в сплавах. Определены структурные типы мартенситных фаз в сплавах Cu–38Zn: $\beta_2'(3R)$ и $\gamma_2'(2H)$ и Cu–39.5Zn: $\beta_2''(9R)$ и $\gamma_2'(2H)$. Предложены кристаллографические модели мартенситной перестройки в сплавах, основанные на анализе дифракции рентгеновских лучей и электронов, в том числе диффузного рассеяния электронов, а также дефектов упаковки внутренней субструктуры мартенсита.

Ключевые слова: $(\alpha+\beta)$ -латунь, термоупругое мартенситное превращение, просвечивающая электронная микроскопия, микроструктура, микродифракция, диффузные эффекты, закалка, эффект памяти формы

DOI: 10.31857/S0015323024080057 EDN: JWOJMS

ВВЕДЕНИЕ

Иницилируемые термоупругим мартенситным превращением (ТМП) эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость и демпфирование выделяют цветные сплавы и стали в особый отдельный класс новых практически важных конструкционных полифункциональных материалов. Сплавы с ЭПФ могут обладать целым рядом необычных и исключительно важных физических явлений, регулируемых внешними температурными, силовыми, магнитными и электрическими воздействиями [1–7].

Медные β -сплавы с ТМП и ЭПФ систем Cu–Zn, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn, Cu–Al–Ni и других, отличаются относительно низкой стоимостью производства и последующей технологической обработки, а также превосходными тепло- и электропроводностью [1–3]. При этом разработка методов первичного синтеза, включающая оптимальное легирование сплавов и последующее температурное и деформационное воздействие с целью повышения механических характеристик для разнообразного индустриального применения становится важной задачей [8].

Известно, что медные β -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости C' и рост упругой анизотропии A [2, 3, 6, 7]. Вследствие этого большие упругие напряжения концентрируются на границах зерен, что и является основной причиной повышенной хрупкости сплавов. В наших работах [9–13] было установлено существенное ослабление охрупчивания медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения размеров зерен и увеличения протяженности их границ. Особый интерес представляют исследования микроструктуры и механического поведения медных атомноупорядоченных по типу $B2(\beta_2)$ ОЦК-сплавов системы Cu–Zn, способных к ТМП [1–3, 14, 15]. Так, на диаграмме мартенситных превращений (рис. 1) представлены температурно-концентрационные зависимости критических температур начала ТМП (M_n) и так называемого взрывного мартенсита (МВ). Видно, что данные критические температуры отличает сильная концентрацион-

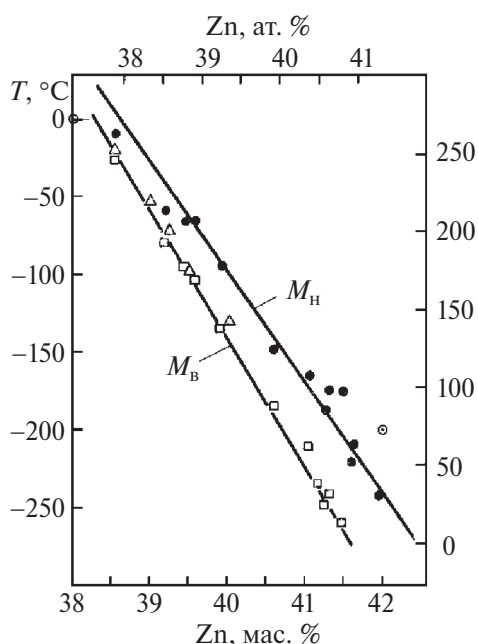


Рис. 1. Диаграмма фазовых мартенситных превращений в сплавах Cu–Zn [2].

ная зависимость (75°C на 1 ат.%), что согласуется с аналогичными данными, приведенными в работах [3, 14, 15]. Температурный гистерезис ТМП составляет от 10 до 50°C в зависимости от химического состава сплава и способа охлаждения. Специфической особенностью фазового состава данных медных сплавов является то, что даже при температурах $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ на диаграмме фазовых равновесий в них сохраняется двухфазное $\alpha(\text{ГЦК})+\beta(\text{ОЦК})$ -состояние. Это предполагает возможность образования двухфазного состояния ($\alpha+\beta$) не только в литых сплавах, но и при гомогенизирующем отжиге послековки.

В настоящее время имеются работы по атомистическому моделированию процессов формирования структуры и мартенситных переходов в различных сплавах с ЭПФ [16], в том числе в сплавах Гейслера [17]. Это позволяет получить дополнительную информацию о механизмах происходящих процессов с точки зрения электронной структуры и динамики кристаллической решетки. Однако работы, включающие глубокий анализ тонкой структуры, формирующейся при ТМП в сплавах системы Cu–Zn, отсутствуют. Кроме того, в данных медных сплавах современными методами электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции электронов сами мартенситные превращения почти не изучены [2, 3, 6, 14].

В нашей работе [15] установлены и подробно исследованы, в том числе с использованием *in situ* эксперимента в просвечивающем электронном микроскопе, эффекты диффузного рассеяния электронов в сплавах Cu–Zn. Были обнаружены диффузные экстрарефлексы (сателлиты) типа $1/2$, $1/3$, $1/6 \langle 110 \rangle^*$, которые обусловлены формированием промежуточных структур сдвига ПСС-I и ПСС-II в предмартенситном B2-состоянии. Показано, что они являются структурными предвестниками мартенситных фаз 3R, 9R и 2H. Целью настоящей работы является изучение структурных особенностей мартенситных фаз в данных сплавах Cu–Zn.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы Cu–38Zn и Cu–39.5Zn были выплавлены из высокочистых компонентов Cu, Zn (чистотой 99.99%). Литые слитки сплавов отжигали в печи при температуре 820°C , 4 ч, затем ковали при 800°C в прутки и закаливали в воду. Микроструктуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), используя монохроматизированное медное излучение K_{α} на дифрактометре ДРОН-3М; оптической металлографии (ОМ) на микроскопе АЛЬТАМИ; растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Mira (Чехия) с термоэмиссионным катодом. Тонкую структуру мартенсита исследовали на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) Tescnai G² 30 (Нидерланды) и JEM 200CX (Япония) при ускоряющих напряжениях 300 и 160 кВ соответственно. Для эксперимента *in situ* при отрицательных температурах образцы помещали в специальный держатель с возможностью охлаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеновские дифрактограммы представлены на рис. 2, из которых следует, что закаленные сплавы при комнатной температуре находятся в двухфазном $\alpha(\text{ГЦК})$ - и $\beta(\text{ОЦК})$ -состоянии. Количество ГЦК- и ОЦК-фаз в сплаве Cu–38Zn практически совпадает, что следует из близости интенсивностей их брэгговских отражений $111_{\text{ГЦК}}$ и $110_{\text{ОЦК}}$. Параметры элементарных ячеек составляют $a_{\text{ГЦК}}=0.3685$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2939$ нм. В сплаве Cu–39.5Zn количество α -фазы не превышает 25–35% от массовой концентрации остаточной β -фазы. Параметры элементарных ячеек: $a_{\text{ГЦК}}=0.3681$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2929$ нм. Был вычислен объемный эффект превраще-

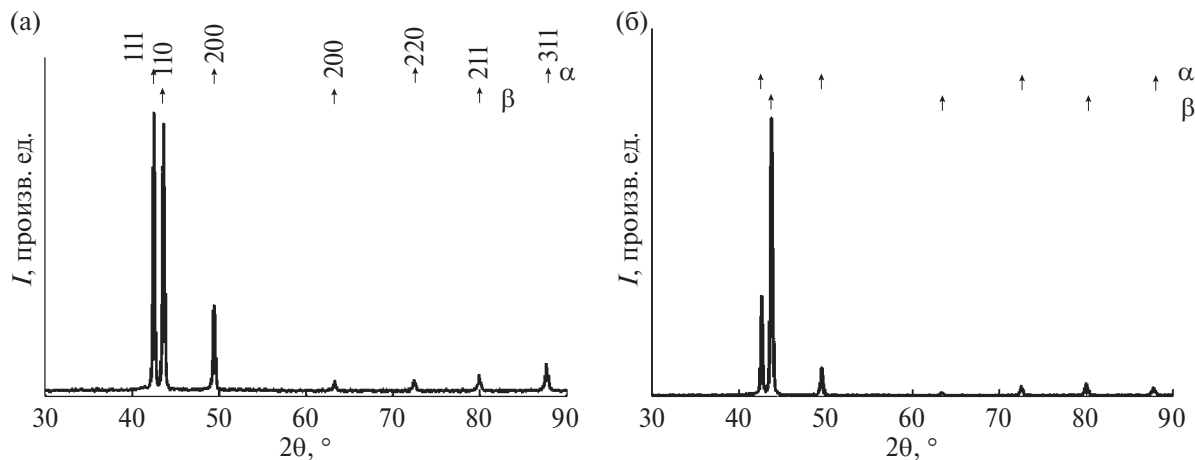


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Cu–38Zn (а) и Cu–39.5Zn (б) и соответствующие штрихдиаграммы отражений hkl α (ГЦК)- и β (ОЦК)-фаз.

ния $\Delta V/V = (V_{\text{ОЦК}} - V_{\text{ГЦК}})/V_{\text{ОЦК}}$, который составил 1.5% для сплава Cu–38Zn, и 0.75% для сплава Cu–39.5Zn.

Типичные ОМ картины зеренной микро-структуры закаленных послековки сплавов Cu–38Zn и Cu–39.5Zn приведены на рис. 3а, б. Средний размер зерен составляет менее 100 мкм.

РЭМ-изображения данных сплавов при КТ представлены на рис. 3в, г. Внутриверенная структура сплава Cu–38Zn отличается

тонкодвойникованным строением мартенсита (рис. 3в). В сплаве Cu–39.5Zn наблюдаются только отдельные плоские следы контраста, пересекающие аустенитные зерна по разным направлениям (рис. 3г, отмечен стрелкой). Можно заключить, что в соответствии с диаграммой мартенситных превращений в данных сплавах (рис. 1) сплав Cu–38Zn испытал прямое ТМП. Закаленный сплав Cu–39.5Zn остается в основном аустенитном β -состоянии при КТ, поскольку

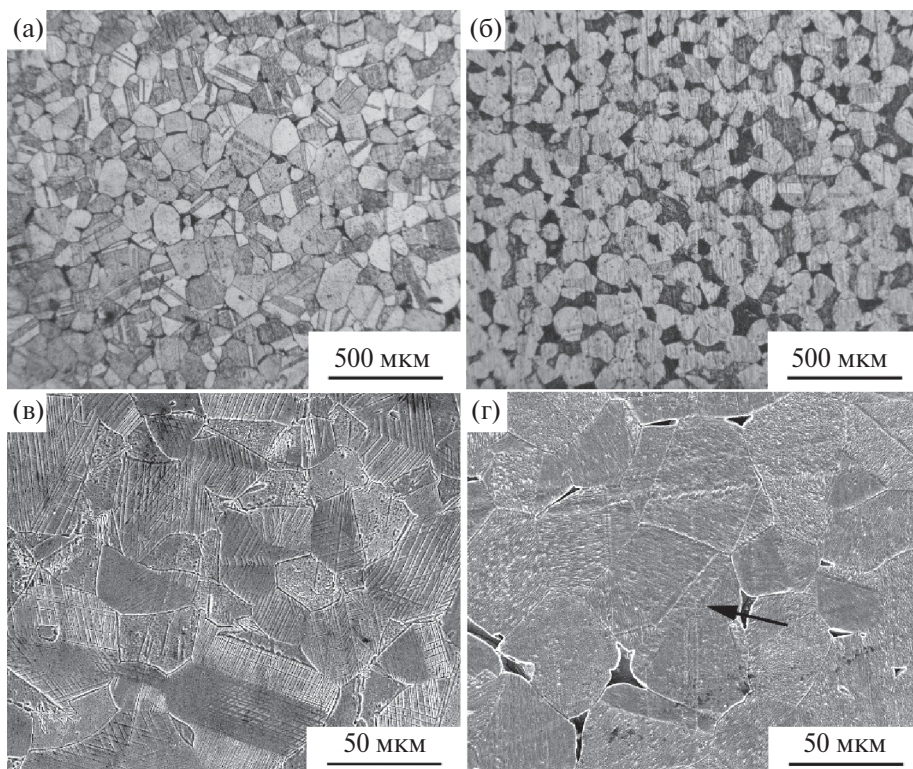


Рис. 3. ОМ (а, б) и РЭМ (в, г) сплавов Cu–38Zn (а, в) и Cu–39.5Zn (б, г) в закаленном состоянии.

ку мартенситная температура M_n ТМП в нем близка к -70°C .

Подробные исследования, выполненные ПЭМ-методом, включая *in situ* эксперименты в приставке для охлаждения, позволили установить тонкие особенности микроструктуры мартенсита. На рис. 4 и рис. 5 представлены ПЭМ-изображения закаленного сплава Cu–38Zn при КТ. По данным расшифровки микроэлектроннограмм установлено, что в сплаве присутствует мартенсит двух структурных типов β'_2 (3R-ГЦК) и γ'_2 (2H-ГПУ) (рис. 4в, е; рис. 5 в, д, е). Из данных РД, представленных на рис. 2а, также следует, что структурные типы и межплоскостные расстояния 3R-мартенсита и α (ГЦК)-фазы совпадают. Микроструктура мартенсита характеризуется пакетной морфологией кристаллов, тонкодвойникованных по плоскостям типа $\{111\}$ ГЦК или $\{001\}$ ГПУ соответственно. При этом на микроэлектроннограммах наряду с рефлексами данных фаз наблюдаются протяженные штрихи диффузного рассеяния по $\langle 111 \rangle^*$ от тонкодвойникованной субструктуры в случае 3R-мартенсита (рис. 5в, д, е). В случае 2H-мартенсита штрихи диффузного рассеяния $\langle 001 \rangle^*$ отвечают дефектам упаковки по $\{001\}$ (рис. 4в, е).

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения закаленного сплава Cu–39.5Zn, полученные

in situ при охлаждении в колонне микроскопа до -150°C . По данным расшифровки микроэлектроннограмм видно, что сплав находится в трехфазном состоянии β_2 (B2), γ'_2 (2H) и β''_2 (9R). Ось зоны (о.з.) $\langle 111 \rangle^*$ β -матрицы отвечает плоскости микроэлектроннограммы $\{111\}^*$, на которой наблюдается соответствующие рефлексы β -матрицы, практически совпадающие с рефлексами обеих мартенситных фаз. Кроме того, в случае γ'_2 (2H)-мартенсита присутствуют дополнительные экстрарефлексы, располагающиеся в положениях типа $1/2\langle 110 \rangle^*$ (обозначены 001). В случае β''_2 (9R)-мартенсита обнаруживаются экстрарефлексы в эквидистантных положениях типа $1/3\langle 110 \rangle^*$ (обозначены 003), свидетельствуя о девятислойной упаковке 9R-мартенсита, в отличие от трехслойной упаковки 3R-мартенсита, выявленного в сплаве Cu–38Zn. Полученные результаты согласуются с известными данными рентгеновского фазового анализа [2, 3]. Обращает на себя внимание, что изменение структурного типа мартенситной фазы 3R на длиннопериодный тип 9R не влияет на наклон температурно-концентрационной зависимости критических температур мартенситного превращения в данных сплавах.

Еще раз подчеркнем, что дополнительные штрихи диффузного рассеяния вдоль

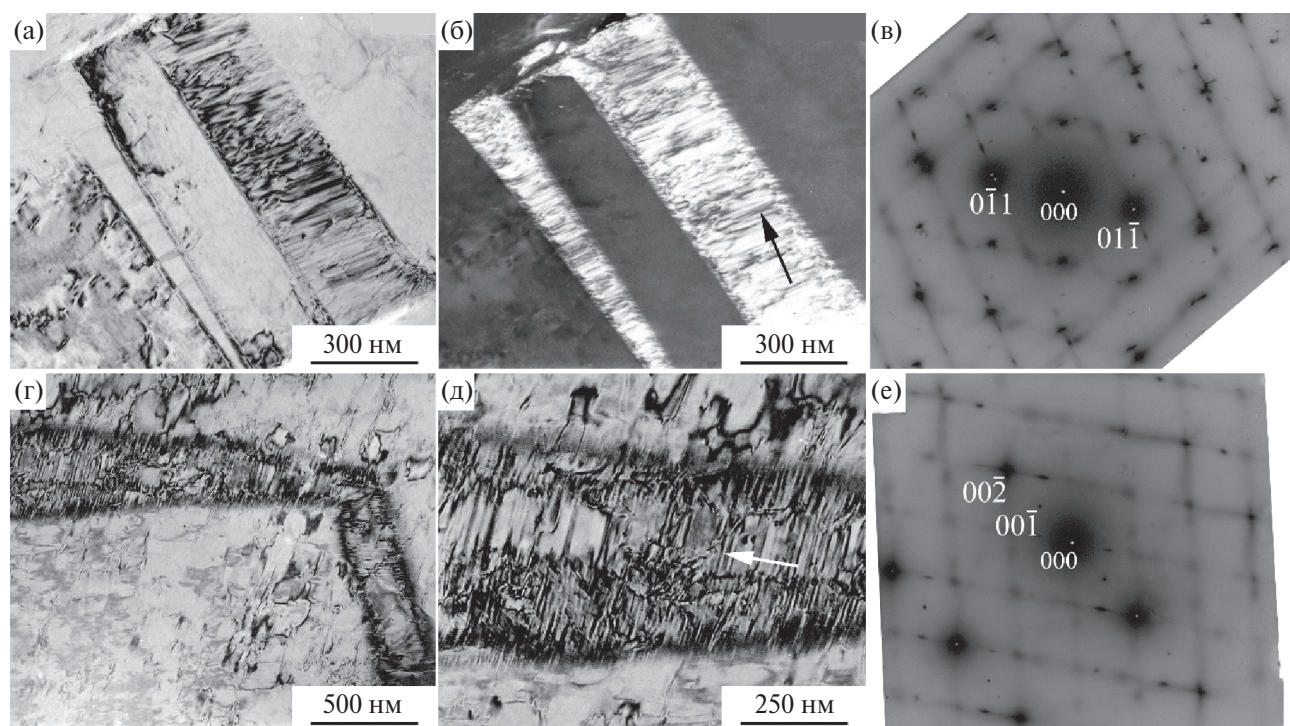


Рис. 4. Светло- (а, г, д) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения γ'_2 (2H) мартенсита и соответствующие микроэлектроннограммы с осями зон (о.з.) в индексах аустенитной β -матрицы, близкими $[311]$ (в) и $[310]$ (е) в сплаве Cu–38Zn при КТ.

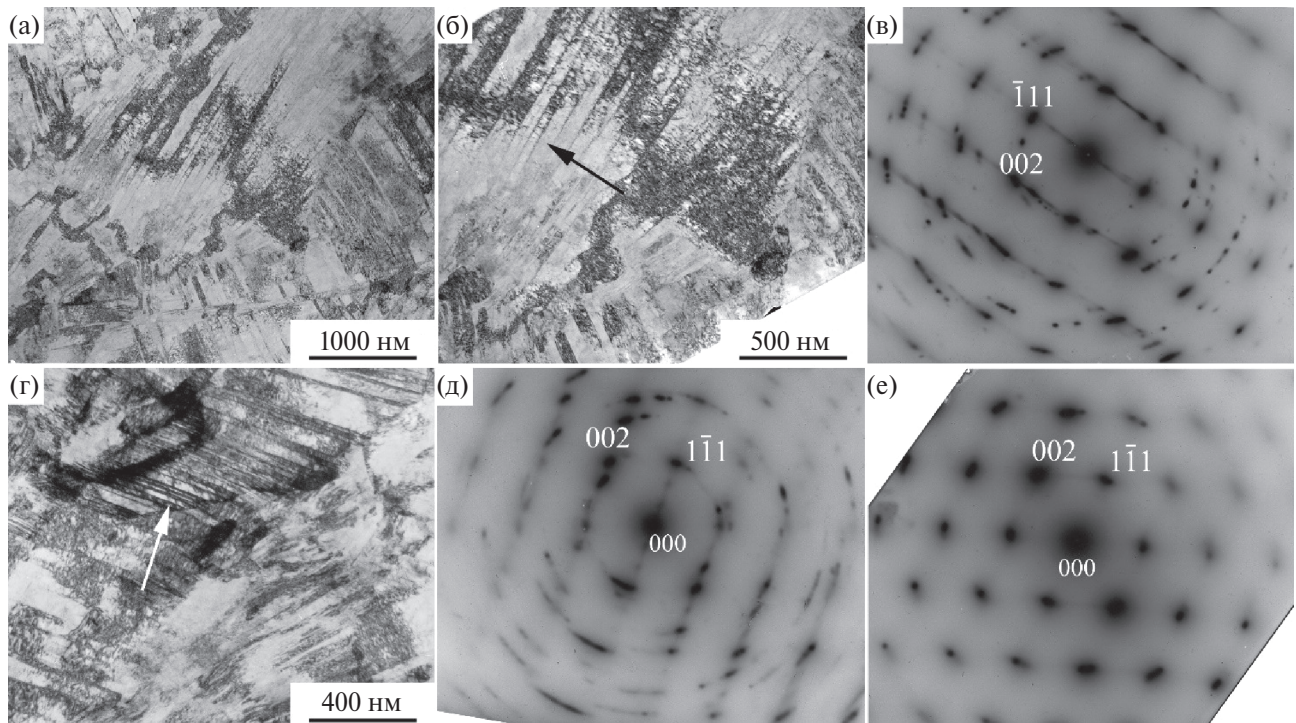


Рис. 5. Светлопольные ПЭМ-изображения (а, б, г) двойнированного $\beta'_2(3R)$ -мартенсита и соответствующие микроэлектронogramмы (в, д, е) с о.з. $[110]^*$ в индексах $3R(\Gamma\text{ЦК})$ -мартенсита в сплаве Cu–38Zn при КТ. Стрелками отмечены направления $\langle 111 \rangle$, перпендикулярные тонким двойникам в $3R$ -мартенсита.

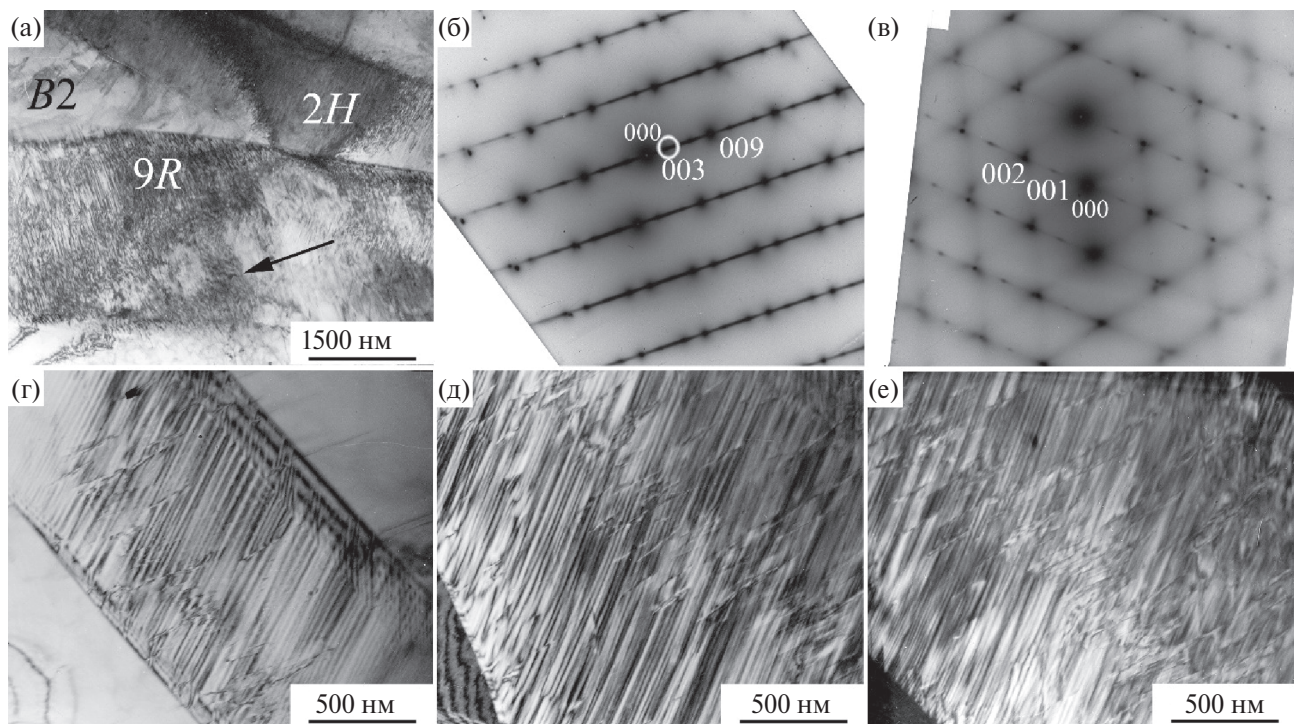


Рис. 6. Светло- (а, г, д) и темнопольные (е) ПЭМ-изображения и соответствующие микроэлектронogramмы с о.з. $[111]^*$ в индексах аустенитной β_2 -матрицы (б – о.з. $[010]^*$ $9R$ -мартенсита, в – о.з. $[010]^*$ $2H$ -мартенсита) мартенсита в сплаве Cu–39.5Zn при -150°C .

предложены реальные механизмы перестройки кристаллической решетки типа $B2 \rightarrow 3R(ABC)$, $B2 \rightarrow 9R(ABCBCACAB)$ и $B2 \rightarrow 2H(AB)$, представленные в виде схем на рис. 7.

ВЫВОДЫ

В работе были детально исследованы микроструктура, морфология и пространственная пакетная организация кристаллов термоупругих мартенситных фаз в медных $B2$ -сплавах $Cu-38Zn$ и $Cu-39.5Zn$.

1. Обнаружено, что в сплаве $Cu-38Zn$ образуются две мартенситные фазы типа $3R$ и $2H$. Тогда как в сплаве $Cu-39.5Zn$, в котором имеет место низкотемпературное ТМП, образуются кристаллы длиннопериодного $3R/9R$ -мартенсита наряду с гексагональным мартенситом типа $2H$. Длиннопериодность определяет появление экстрарефлексов типа 003 (утроения $1/3 \langle 110 \rangle^*$) на микроэлектроннограммах. Внутреннюю структуру всех мартенситных фаз характеризует большое количество планарных хаотических дефектов упаковки.

2. Предложен кристаллографический механизм зарождения и роста термоупругого мартенсита $\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2'(3R)$, $\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2''(9R)$, и $\beta_2(B2) \rightarrow \gamma_2'(2H)$ на основе проведенных микроструктурных исследований.

Постановка задачи, синтез сплавов, исследования, посвященные изучению фазовых превращений, аустенитных и мартенситных структур сплавов $Cu-38Zn$ и $Cu-39.5Zn$ методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции, и обсуждение их результатов, выполнены А.Э. Свиридом и Д.И. Давыдовым за счет средств Российского научного фонда (проект РНФ № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл.).

ПЭМ-исследования *in situ* выполнены Н.Н. Курановой и В.Г. Пушиным 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. Москва: Наука, 1980. 205 с.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути 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. London, UK: Butterworth-Heinemann, 1990.
5. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
6. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпериодные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава $Cu-14 \text{ мас.}\%Al-4 \text{ мас.}\%Ni$ с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
12. 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 осадке // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
13. 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 β -сплавов $Cu-Al-Ni$ // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
14. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures // Acta Met. 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.

15. Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Пушин В.Г., Афанасьев С.В. Особенности структуры метастабильных сплавов на основе Cu–Zn с эффектом памяти формы // ФММ. 2024. Т. 125. № 7. С. 821–830.
16. 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.
17. Razumov I., Gornostyrev Yu. Role of magnetism in lattice instability and martensitic transformation of Heusler alloys // Metals. 2023. V. 13. P. 843.

MARTENSITE PHASES IN Cu–Zn METASTABLE ALLOYS WITH THE SHAPE MEMORY EFFECT

N. N. Kuranova¹, V. G. Pushin¹, A. E. Svirid^{1,*}, and D. I. Davydov¹

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

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

The martensitic transformations in Cu–38Zn and Cu–39.5Zn (wt %) alloys with shape memory effect have been studied using a combination of transmission and scanning electron microscopy, optical metallography, and X-ray diffraction analysis. The cooling of the specimen to low temperatures in the transmission electron microscope column has revealed the features of martensite morphology and fine structure, as well as electron microdiffraction in the alloys. The structural types of martensite phases $\beta_2'(3R)$ and $\gamma_2'(2H)$ have been identified in Cu–38Zn alloys, as well as $\beta_2''(9R)$ and $\gamma_2'(2H)$ – in Cu–39.5Zn alloys. The proposed crystallographic models of martensitic rearrangement in alloys are based on an analysis of X-ray and electron diffraction, including diffuse electron scattering, as well as based on the packing defects of the internal substructure of martensite.

Keywords: $\alpha + \beta$ brass, thermoelastic martensitic transformation, transmission electron microscopy, microstructure, microdiffraction, diffuse effects, quenching, shape memory effect