

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'71'24:539.89

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cu–Al–Ni  
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2021 г. В. Г. Пушин<sup>a, b, \*</sup>, Н. Н. Куранова<sup>a, b</sup>, В. В. Макаров<sup>a</sup>, А. Э. Свирид<sup>a</sup>, А. Н. Уксусников<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 17.07.2021 г.

Принята к публикации 17.07.2021 г.

Используя методы электронной микроскопии и рентгеновского анализа в комплексе с измерениями электросопротивления и магнитной восприимчивости, получены данные об особенностях предмартенситных состояний и мартенситных превращений в сплавах с эффектом памяти формы Cu–14 мас. % Al–3 мас. % Ni и 13.5 мас. % Al–3.5 мас. % Ni. Детально, в том числе в экспериментах *in situ* при нагреве и охлаждении, исследованы особенности тонкой структуры и диффузного рассеяния электронов в сплавах. Предложена кристаллографическая модель мартенситной перестройки  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  и  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ , основанная на анализе наблюдаемого диффузного рассеяния и внутренней дефектности субструктуры мартенсита.

**Ключевые слова:** медные сплавы, закалка, термоупругое мартенситное превращение, эффект памяти формы, физические свойства, диффузные эффекты и твидовый контраст

**DOI:** 10.31857/S0015323021110115

## ВВЕДЕНИЕ

Внешние температурные, силовые, магнитные и электрические воздействия, обеспечивающие термоупругие мартенситные превращения (ТМП), позволяют реализовать целый ряд необычных и исключительно важных физических явлений в различных материалах. Обусловленные ТМП одно- или многократно циклически обратимые эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость и демпфирование выделяют интеллектуальные (или smart) сплавы в особый отдельный класс новых практически важных конструкционных полифункциональных материалов [1–6]. Недавно было обнаружено, что их отличают также гигантские калорические эффекты, включающие магнитокалорические, электрокалорические, барокалорические, эластокалорические, востребованные в эффективных экологических термо-холодильных технологиях [7–10].

Быстрое развитие современной техники и технологий диктует создание таких smart-сплавов, которые могут быть использованы в изделиях, устройствах и механизмах для широкого спектра соответствующих температурных, силовых и иных условий эксплуатации. Вместе с тем существенным недо-

статком многих поликристаллических smart-материалов (за исключением бинарных сплавов никелида титана) являются их низкая пластичность и хрупкость, которые не позволяют реализовать данные уникальные эффекты не только в циклическом многократном, но даже в однократном применении. Поэтому все более важными и пока нерешенными становятся задачи разработки методов первичного синтеза, выбора оптимального легирования и термомеханической обработки различных поликристаллических smart-материалов с целью их пластификации для разнообразного последующего индустриального применения.

Так, перспективными являются медные  $\beta$ -сплавы с ТМП и ЭПФ систем Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn и других, которые отличаются гораздо меньшей стоимостью, лучшими тепло- и электропроводностью, технологической обрабатываемостью по сравнению с теми же сплавами никелида титана [1–4]. Тем более что они в монокристаллическом состоянии демонстрируют превосходные характеристики ЭПФ. Однако в обычном крупнозернистом состоянии данные поликристаллические сплавы имеют чрезвычайно низкие пластичность, трещиностойкость, усталостную долговечность [2, 3, 11, 17]. Это не позволяет реализовать

ЭПФ, присущие их монокристаллам. При этом одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию данных сплавов с ЭПФ, является их интеркристаллитная хрупкость.

Ранее было установлено, что заметное улучшение прочностных и пластических характеристик сплавов с ЭПФ на основе никелида титана достигается при формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [12]. УМЗ-структура обеспечивается прогрессивными термометформационными технологиями с использованием ряда методов интенсивной мегапластической деформации (МПД), в том числе многопроходной прокаткой, волочением в полосу, стержни или проволоку сплавов Ti–Ni.

В наших работах [12–16] было также установлено существенное ослабление охрупчивания медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения при МПД размера зерен и увеличения протяженности их границ. Различные иные методы с использованием легирующих добавок, термообработки, быстрой закалки, порошковой металлургии и ряда других оказались безуспешными и не обеспечивали заметного измельчения зеренной структуры данных сплавов и улучшения их пластичности [11].

Наконец, следует отметить ключевую роль предмартенситных явлений не только в обеспечении термоупругих механизмов зарождения и последующего роста кристаллов мартенсита, но и, собственно, в физико-механическом поведении метастабильных сплавов при ТМП в различных условиях [1–6]. Известно, что медные  $\beta$ -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости  $C'$  и рост упругой анизотропии  $A$  [6, 17], однако они изучены далеко не в полной мере современными высоко разрешающими структурными методами электронной микроскопии и микродифракции электронов [6, 18]. Поэтому целью настоящей работы является исследование структурных особенностей предмартенситного состояния и его связи с ТМП в метастабильных сплавах Cu–Al–Ni.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были изготовлены два сплава: Cu–14% Al–3% Ni (в аустенитном состоянии при комнатной температуре, КТ) и Cu–13.5Al–3.5Ni (в мартенситном состоянии при КТ). Они были выплавлены из высококачественных компонентов Cu, Al, Ni (чистотой 99.99%). Химический состав сплавов, в мас. %, определен методом спектрального анализа. Сплав Cu–14Al–3Ni содержит 13.95% Al, 3.02% Ni, остальное Cu, сплав Cu–13.5Al–3.5Ni содержит 13.40% Al, 3.36% Ni, 0.05% Fe, остальное Cu. Слитки сплавов были подвергнуты при 1173–1273 К

горячей ковке в пруток сечением  $20 \times 20$  мм и закалке в воду от 1223 К, 10 мин. Критические температуры начала ( $M_s$ ,  $A_s$ ) и конца ( $M_f$ ,  $A_f$ ) прямого ( $M_s$ ,  $M_f$ ) и обратного ( $A_s$ ,  $A_f$ ) ТМП определяли при циклических температурных измерениях магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и электросопротивления  $\rho(T)$  со скоростью, близкой к 5 К/мин. Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). РД выполняли в монохроматизированном медном излучении  $K_\alpha$ . Использовали ПЭМ Tecnai G<sup>2</sup> 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ, РЭМ Quanta 200, оснащенный системой Pegasus, при ускоряющем напряжении 30 кВ.

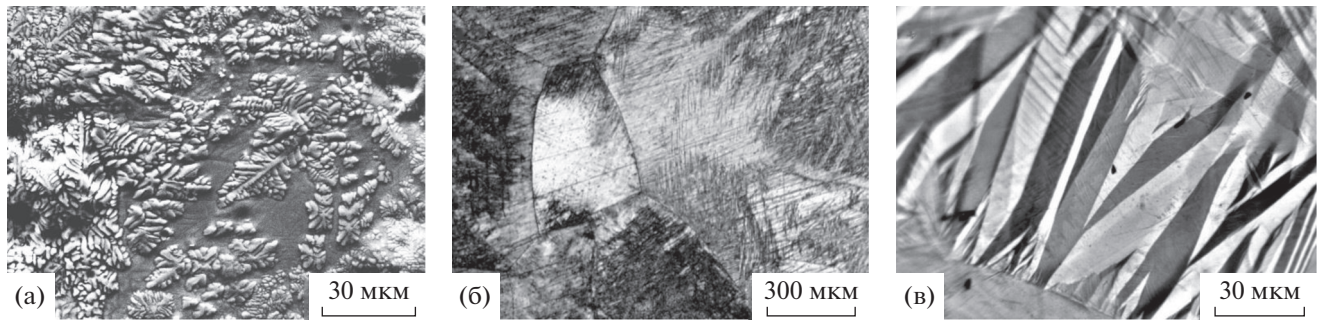
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как ранее было установлено, изученные литые и кованные медные  $\beta$ -сплавы при последующем охлаждении на воздухе испытывают распад по схеме  $\beta \rightarrow \beta_1 + \gamma_2$  (при температурах выше  $T_{ЭР}$ , близкой к 840 К) и эвтектоидный распад  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  (при температурах ниже  $T_{ЭР}$ ) (рис. 1а), что согласуется с известными данными [2, 3]. Однако их закалка после горячейковки может предотвратить эвтектоидный распад. На рис. 1б в приведенных ОМ-картинах зеренной микроструктуры  $\beta_1$ -аустенита (б) и внутризеренной пакетно-пирамидальной попарнодвойникованной морфологии мартенсита (в) закаленных сплавов Cu–13.5Al–3.5Ni и Cu–14Al–3Ni.

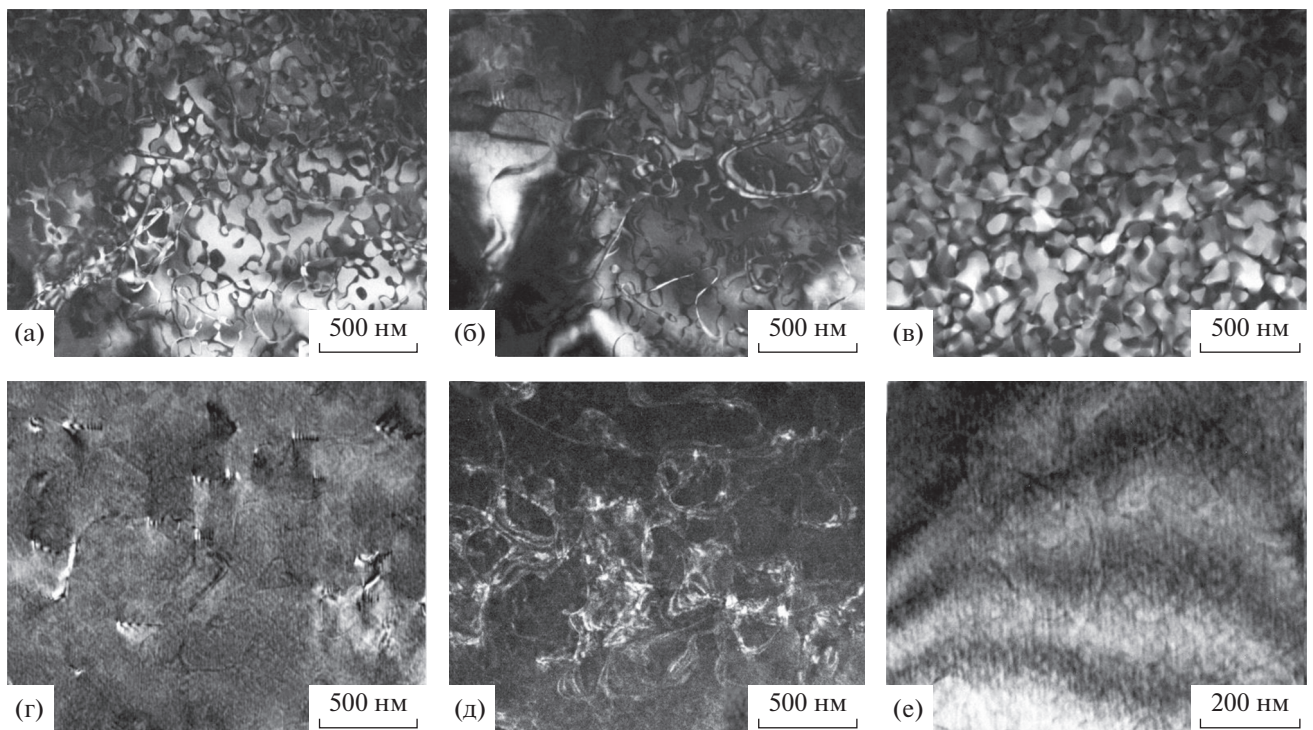
Известно, что  $\beta$ -аустенит выше  $T_{ЭР}$  и  $M_s$  успевает испытать два последовательных фазовых перехода “беспорядок–порядок” ( $\beta \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(D0_3)$ ) [2, 3]. Вследствие многозародышевого механизма перехода образуется особая субструктура так называемых антифазных доменов, визуализируемых по появлению их границ (АФГ) на темнопольных ПЭМ-изображениях в сверхструктурных при ПЭМ-отражениях (рис. 2). При этом дальний атомный порядок исходной упорядоченной аустенитной фазы наследуется структурой мартенсита, что определяет его важную роль при ТМП в реализации эффектов ориентационной кристаллоструктурной обратимости и фазовой термоупругости [1–3].

АФГ, в том числе и лабиринтной морфологии, имели преимущественную кристаллографическую огранку по плоскостям  $\{100\}$  и  $\{110\}$  кубоидных доменов (рис. 2).

Как правило, внутри них по типу “швейцарского сыра” располагались овальные более дисперсные домены в вероятной форме ромбододекаэдров с гранями по  $\{111\}$  [19]. При ПЭМ-исследовании на светло- и темнопольных изображениях аустенита наблюдали также твидовый полосчатый дифрак-



**Рис. 1.** РЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах (а) и ОМ-изображения (б, в) сплавов Cu–13.5Al–3.5Ni (а, в) и Cu–14Al–3Ni (б) в литом (а), аустенитном (б) и мартенситном (в) состояниях.



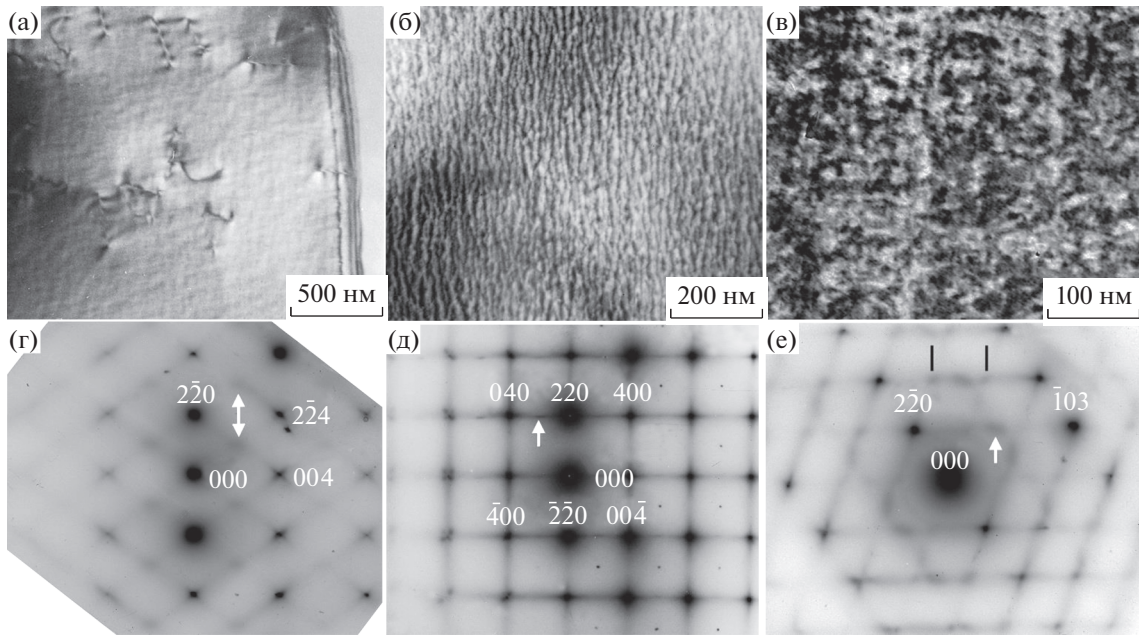
**Рис. 2.** Темнопольные ПЭМ-изображения твдогового контраста в сверхструктурных отражениях типа 200 (а–в) и структурных 220 (г–е) сплава Cu–14Al–3Ni. Ось зоны отражаемых плоскостей близкие  $[100] D0_3$ .

ционный контраст (рис. 2, 3). Твдоговый контраст закономерно погасал при определенных дифракционных условиях, задаваемых наклоном образцов в гониометре. Твид ориентирован вдоль различных кристаллографических направлений, являющихся, как показал анализ, в основном пересечениями плоскостей  $\{110\}$  с поверхностью фольги. Он имеет тонкую структуру, образованную равноосными и пластинчатыми элементами чередующегося однородного контраста, размеры которого зависят от условий дифракции (рис. 3в). На его фоне часто наблюдается контраст от дислокаций и АФГ (см. рис. 2, 3). При этом контрастность и размеры элементов твида на АФГ выше, указывая на их гетеро-

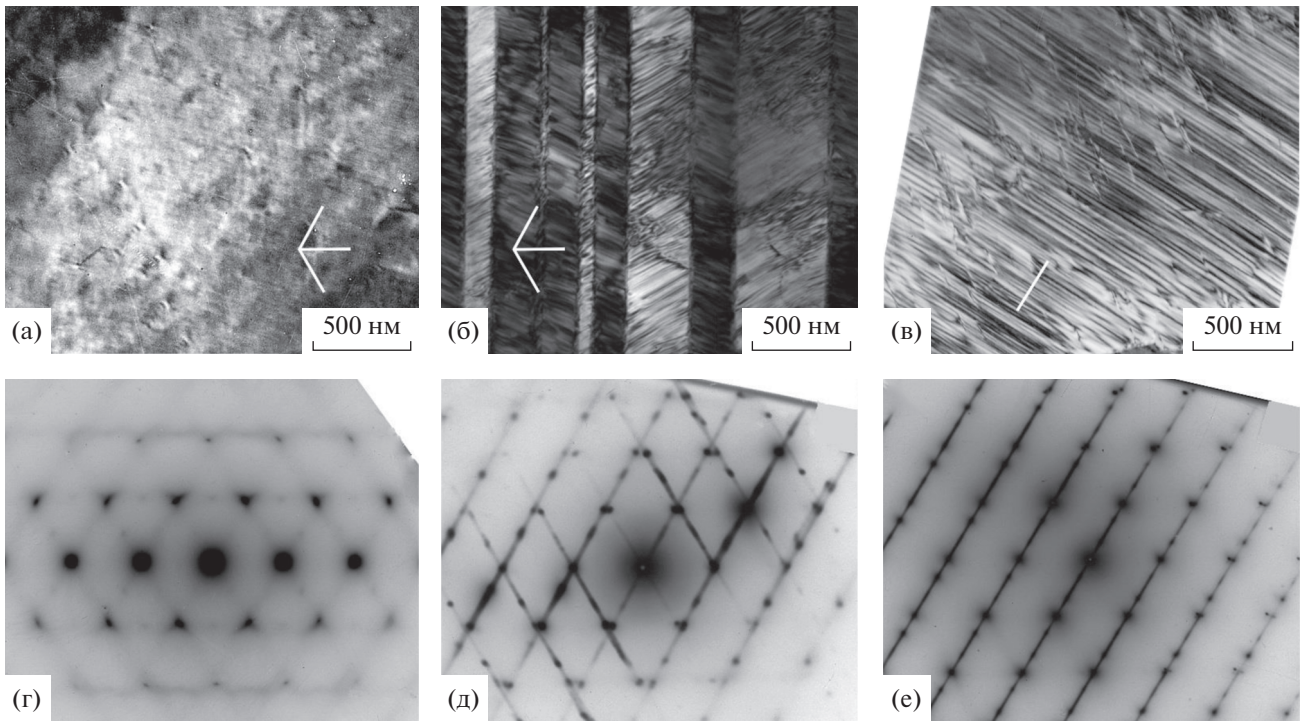
генную локализацию вдоль данных когерентных сверхструктурных субграниц (рис. 3д). Подобное усиление твдогового контраста было отмечено и на изображениях дислокаций, как наклонных, так и горизонтально залегающих (рис. 3г, 3е).

На микроэлектронограммах наряду с брэгговскими отражениями обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния, реконструкция которого в обратной решетке выявляет расположение плоских диффузных слоев  $\{111\}^*$ , проходящих через все узлы  $hkl$ , исключая центральный узел  $000$  (рис. 4, 5) [6, 18]. Распределение интенсивности диффузного рассеяния в этих слоях  $\{111\}^*$  неоднородно и закономерно изменяется в





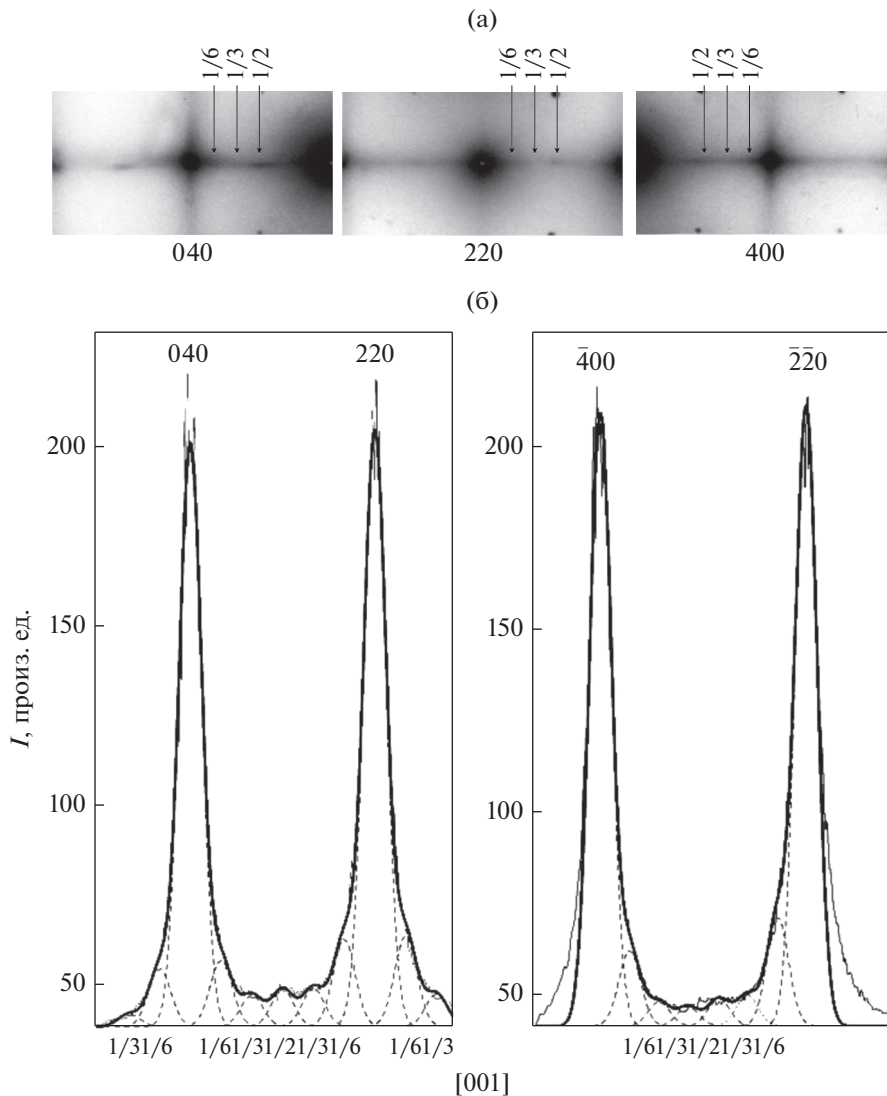
**Рис. 3.** Темнопольные ПЭМ-изображения в структурных отражениях типа 220 деформационного твдидового контраста (а–в) в  $\beta_1$ -аустените сплава Cu–14Al–3Ni и соответствующие микроэлектронogramмы, оси зон (д) [001], (г) [110], (е) [331]  $D0_3$ . Наблюдения при 450 К (а, г) и при комнатной температуре (КТ) (б, в, д, е).



**Рис. 4.** Темно- (а) и светлопольные (б, в) ПЭМ-изображения деформационного твдидового контраста  $\beta_1$ -аустенита (а) и ДУ мартенсита  $\gamma_1'$  (б) и  $\beta_1'$  (в) сплава Cu–13.5Al–3.5Ni и соответствующие микроэлектронogramмы (г–е) с осью зоны, близкой [111]  $D0_3$ . Наблюдения при 450 К (а, г) и при КТ (б, в, д, е).

зависимости от положения в обратной решетке. Более интенсивно рассеяние вблизи рефлексов, чем между ними. Рассеяние отсутствует (за исключением случаев двойной дифракции), когда

дифракционный вектор  $g$  направлен параллельно плоскости диффузного слоя (вектор  $g$  принадлежит данным плоскостям, проходящим через центр обратной решетки). Наиболее интенсивные диффуз-

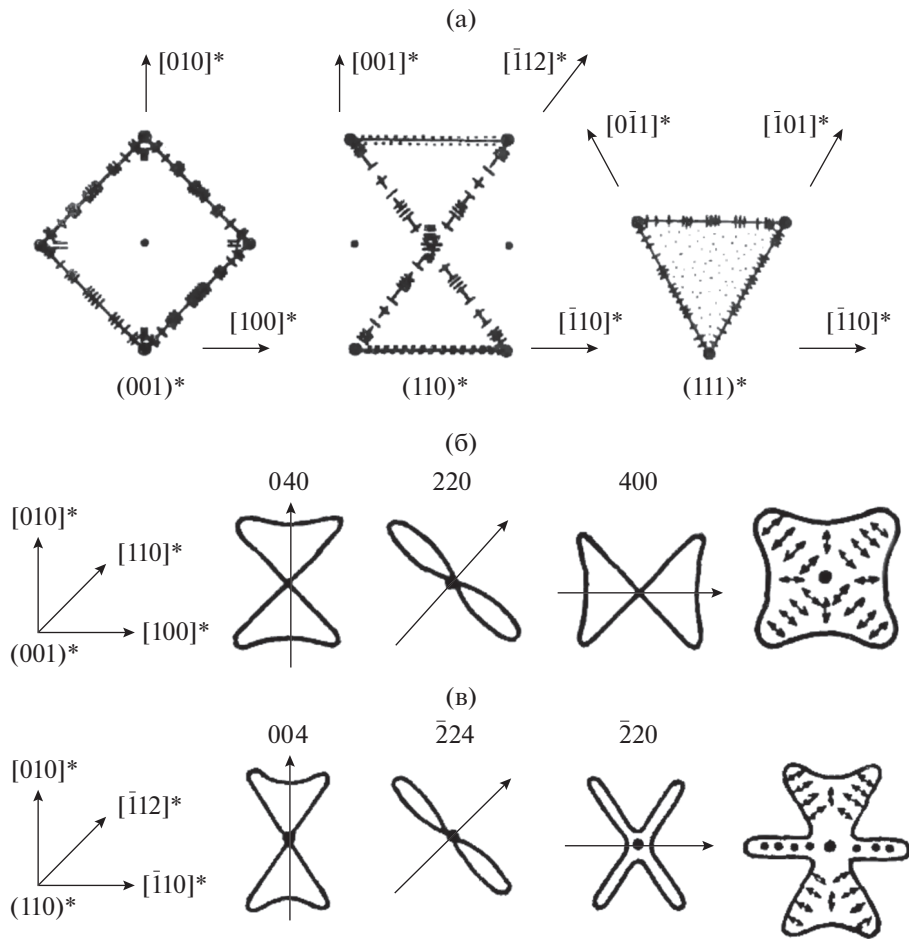


**Рис. 5.** Фрагменты микроэлектрограммы с осью зоны  $[001]$  с диффузными эффектами (а) и профили интенсивности при сканировании диффузного рассеяния вдоль тяжей с спутниками типа  $1/6 \langle 220 \rangle$ ,  $1/3 \langle 220 \rangle$ ,  $1/2 \langle 220 \rangle$  (б). Сплошные тонкие линии представляют собой экспериментальные профили интенсивности, которые были получены с помощью программного обеспечения Digital Micrograph при обработке электрограмм. Сплошные жирные линии представляют собой профили, рассчитанные с использованием функции Гаусса в рамках программы Origin для основных отражений. Штриховые линии представляют рассчитанные профили для спутников типов  $1/6 \langle 220 \rangle$ ,  $1/3 \langle 220 \rangle$ ,  $1/2 \langle 220 \rangle$ . Обозначены брэгговские отражения типа 400 и 220.

ные тяжи в обратной решетке располагаются вдоль нерадиальных направлений  $\langle 110 \rangle^*$ . Дополнительным свидетельством повышенной интенсивности тяжей по  $\langle 110 \rangle^*$  является их визуализация в виде диффузных пятен, когда тяжи располагаются в обратной решетке под углом к плоскости дифракции и “прокалывают” сферу Эвальда. Эти “проколы” обусловлены наличием наклонных тяжей по  $\langle 110 \rangle^*$  как вблизи брэгговских рефлексов, так и между ними (например,  $1/2 \langle 112 \rangle^*$  в сечениях обратной решетки  $\{110\}^*$ ,  $\{311\}^*$  или  $\{210\}^*$ ). Типичной особенностью эффектов диффузного рассеяния при увеличении угла дифракции также является

сохранение их достаточно большой интенсивности по сравнению с ослабляющимися брэгговскими рефлексами. Такое рассеяние имеет место уже при температурах наблюдения *in situ* выше  $M_s$  на 100–150 К (рис. 3, 4).

По мере приближения к  $M_s$  интенсивность тяжей по  $\langle 110 \rangle^*$  нарастает и, кроме того, что наиболее важно, по качественной и количественной оценке на них усиливаются экстра-рефлексы (или спутники) в положениях обратной решетки, близких  $1/2 \langle 110 \rangle^*$ ,  $1/3 \langle 110 \rangle^*$ ,  $1/6 \langle 110 \rangle^*$ , а на тяжах по  $\langle 112 \rangle^*$  –  $1/2 \langle 112 \rangle^*$ ,  $1/3 \langle 112 \rangle^*$  (рис. 5). На данной спутничной стадии длиннопериодной модуляции кри-



**Рис. 6.** 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.

сталлической решетки выделяется несколько решеточных волн смещений атомов, описываемых волновыми векторами  $\pm k$ , со своими векторами поляризации  $e_k$ . В соответствии с экспериментальными данными установлены следующие моды смещений атомов: – поперечная волна с  $k = 1/2\langle 110 \rangle^*$ ,  $e_k$  параллелен  $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ ; – поперечная волна с  $k_1 = 1/6\langle 110 \rangle^*$ ,  $e_k$  параллелен  $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ ; – поперечная волна с  $k_2 = 1/3\langle 110 \rangle^*$ ,  $e_k$  параллелен  $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ .

Считаем, что рассматривать как самостоятельную поперечную волну с  $k = 1/3\langle 112 \rangle^*$  не следует, так как она является суперпозицией двух волн с  $k$ , равными  $\langle 1/3 \ 1/3 \ 0 \rangle^*$  и  $\langle 1/3 \ 0 \ 1/3 \rangle^*$  (порождая на дифракционной картине сателлиты типа  $1/3\langle 211 \rangle^*$ ). Двусмысленные обстоятельства природы диффузных эффектов типа  $1/2\langle 112 \rangle^*$  мы уже обсуждали ранее.

Таким образом, типичные черты наблюдаемого деформационного твидового контраста и диф-

фузного рассеяния электронов – его периодичность, закономерные погасания и усиления – дают возможность отождествить их с локализованными поперечными и продольными коротко- и длинноволновыми смещениями атомов, достаточно периодически искажающими исходную кристаллическую решетку. Спектры волн атомных смещений в  $k$ -пространстве обратной решетки приведены на рис. 6. Интерпретация полученных данных позволяет построить физическую модель реальной микроструктуры и ее эволюцию, а также установить ее важную роль в механизме зарождения ТМП в сплавах Cu–Al–Ni.

В сплавах с ОЦК-решеткой рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев  $\{111\}^*$  обусловлено коротковолновыми акустическими, преобладающими в спектре колебаний нескоррелированными смещениями плотноупакованных по  $\langle 111 \rangle$  цепочек атомов друг относительно друга. При предмартенситном размягчении модулей упругости, особенно  $C'$  [6, 17], амплитуды и кор-



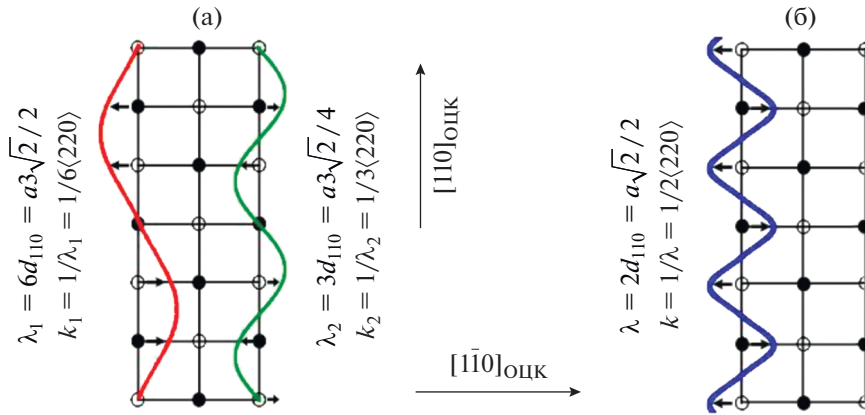


Рис. 7. Схемы перетасовочных смещений, обеспечивающих преобразования кубической решетки  $DO_3$  по типу ПСС-I (а) и ПСС-II (б).

реляции таких своеобразных линейных дефектов атомных смещений постепенно нарастают прежде всего в плотноупакованных плоскостях  $\{110\}$ .

Если корреляции смещений атомов в этих плоскостях выше, чем плоскостей друг относительно друга, диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей по  $\langle 110 \rangle^*$ . Судя по характеру твдого контраста, в большей мере атомные смещения локализованы в нанобластях, а их искаженная структура и симметрия может быть описана ближним порядком смещений атомов (БПС) [6, 12]. При этом анализ малоуглового диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений и его погасаний позволяет определить длинноволновые (в пределе однородные) смещения атомов (см. рис. 6б, 6в). Они, как и коротковолновые, могут быть описаны спектром волн векторами  $k$  и  $e_k$  в окрестности узлов обратной решетки. Здесь обращает на себя внимание наличие продольных волн смещений типа  $\langle 100 \rangle^*$ ,  $\langle 100 \rangle^*$ , ответственных за продольную бейновскую дисторсию.

Когда при охлаждении сплавов на дифракционной картине появляются спутники ниже некоторой температуры  $T_{nc}$ , начинается новый этап внутрифазовой трансформации структуры аустенита, обозначенный нами как стадия слабо несоизмеримых спутников. Это в основном спутники типа “1/6”, “1/3” и “1/2”, соответствующие длиннопериодным модулированным наноструктурам сдвига, промежуточные субструктуры сдвига ПСС-I (для спутников типа “1/6” и “1/3”) и ПСС-II (для спутников типа “1/2”) (рис. 3–5) [12]. Спутниковая стадия выделяется как самостоятельное состояние, сменяющее БПС и характеризующее попарно упорядоченными промежуточными субструктурами сдвига (рис. 7). Вместе с тем, поскольку существуют все кристаллографически эквивалентные варианты дисторсионных нанодоменов (ориентационных и антифазных), расположенных по объему аустенитной фазы статистически, структу-

ра таких метастабильных сплавов в среднем сохраняет исходную кубическую симметрию.

По дифракционным данным внутренняя дисторсия и локальная симметрия ПСС-доменов отличаются от исходной симметрии аустенита и, очевидно, приближаются к структуре будущих мартенситных фаз, насколько это возможно при сохранении когерентной связи в условиях специфики прогрессирующей локальной неустойчивости решетки аустенитной фазы и ее ангармонизма [6, 12]. Экспериментально этот структурный механизм ТМП, во-первых, подтверждается тем, что рефлексы образующихся мартенситных кристаллов фаз  $\beta'_1$  и  $\gamma'_1$  на микроэлектронограммах располагаются на месте спутников типа 1/3 и 1/2 (см. рис. 4). Во-вторых, при их зарождении и росте возникает большое количество планарных хаотических дефектов упаковки (ДУ), параллельных базисной плоскости типа (001) для обеих  $\beta'_1$ - и  $\gamma'_1$ -мартенситных фаз. Появление ДУ обусловлено многозародышевым механизмом образования кристаллов из нанодоменов ПСС-I и ПСС-II (см. схемы на рис. 7, 8). При этом наблюдаются характерные особенности эффекта контраста (рис. 4б, 4в) и диффузного рассеяния в виде четких сплошных штрихов через мартенситные брэгговские рефлексы (рис. 4д, 4е).

В кристаллоструктурном смысле ПСС-домены являются особыми “неклассическими” нанозародышами (со структурой, неидентичной структуре как аустенитной, так и будущих мартенситных фаз) и могут играть роль реальных физических центров зарождения кристаллов мартенсита. Тогда при определенной синхронизации однородной дисторсии типа Бейна и поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру нанодоменов ПСС-I волнами типа  $1/6$  и  $1/3\langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_c$ , в том числе при их возможной суперпозиции (рис. 7а), может быть реализована перестройка в

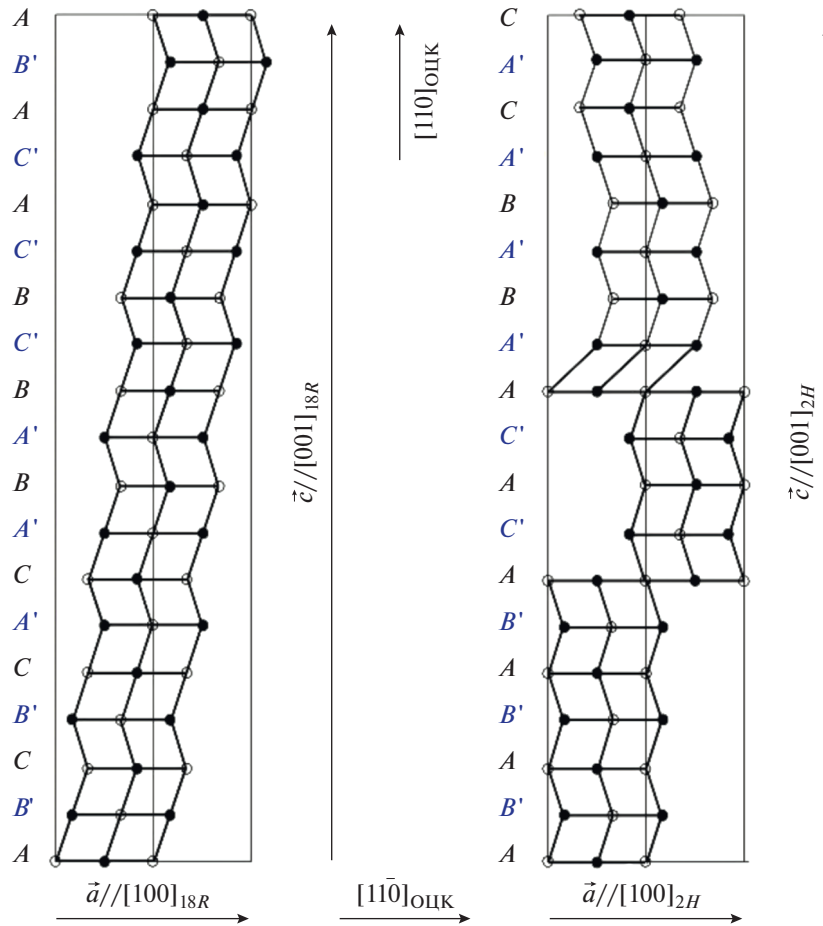


Рис. 8. Схемы перестройки кристаллической решетки типа  $D0_3 \rightarrow 18R$  (а) и  $D0_3 \rightarrow 2H$  мартенсита (б).

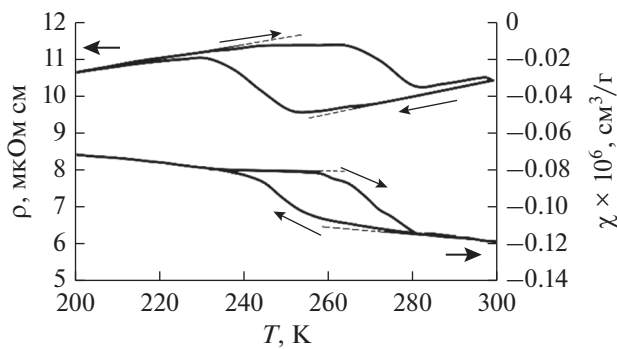


Рис. 9. Температурные зависимости  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  сплава Cu–14Al–3Ni после закалки от 1223 К в воде в термодиаграмме “охлаждение от КТ до 90 К – нагрев до КТ”.

реальную структуру мартенсита  $\beta'_1$  ( $18R$ ) в изучаемых сплавах (см. рис. 8а). А при сочетании соответствующей однородной дисторсии Бейна с модой периодических перетасовочных смещений типа удвоения  $1/2\langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$ , формирующих структуру нанодоменов ПСС-II (рис. 7б), кристаллографически задается тренд на перестройку

$\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  ( $2H$ ) (рис. 8б). Очевидно, что при этом локальные нарушения идеальной укладки по базисной плоскости порождают ее различные “сбои” в виде ДУ.

В заключение отметим, что при измерении температурных зависимостей  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  в термодиаграммах “охлаждение от КТ до 90 К – нагрев до КТ” были определены не только петли гистерезиса ТМП (табл. 1), но и обнаружены предмартенситные отклонения зависимостей от линейности в преддверии ТМП, как прямого, так и обратного в интервале 10–20 К (рис. 9).

Кроме того, как уже отмечали, исследованные в работе метастабильные по отношению к ТМП медные сплавы отличает низкая величина модуля

Таблица 1. Критические температуры  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  сплава Cu–14Al–3Ni

Метод измерений	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К
$\rho(T)$	250	235	265	280
$\chi(T)$	250	240	265	280



$C'$  и, соответственно, высокая анизотропия упругих модулей  $A = C_{44}/C'$  (12–13 единиц) [17]. Тогда как, например, для упругоизотропных низкомолекулярных и пластичных сплавов никелида титана величина  $A$  составляет всего 1–2 единицы [6, 12]. Аномально большая упругая анизотропия определяет доминирование в предмартенситном состоянии локализованных нанодоменов БПС и ПСС по типу  $\langle 110 \rangle^*$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle^*$  и, соответственно, специфическую морфологию нанодоменов, визуализируемых по твидовому контрасту, а также кристаллографию сдвиговой трансформации при ТМП по единственному каналу атомных смещений перетасовочного типа  $\{110\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ . Вместе с тем возможны вариации длиннопериодической сдвиговой модуляции типа “утроения” и “удвоения”, что отвечает двум мартенситным фазам  $\beta'_1$  (18R) и  $\gamma'_1$  (2H).

## ВЫВОДЫ

1. В работе впервые подробно исследованы с использованием *in situ* просвечивающей электронной микроскопии эффекты диффузного рассеяния электронов и обнаружены диффузные экстрарефлексы (сателлиты) типа  $1/2$ ,  $1/3$ ,  $1/6 \langle 110 \rangle^*$ , обусловленные образованием в предмартенситном состоянии промежуточных длиннопериодных структур типа ПСС-I и ПСС-II, являющихся структурными предвестниками мартенситных фаз.

2. Предложен кристаллографический механизм зарождения и роста мартенсита  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  и  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  в этих сплавах, основанный на анализе эффектов диффузного рассеяния и твидового контраста возникающих в предмартенситном состоянии, и внутренних дефектов мартенситной субструктуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” № АААА-А18-118020190116-6) и совместной лаборатории ИФМ УрО РАН и УрФУ. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарны А.В. Королеву за проведение магнитных измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perkins J. (Ed.) Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London.: UK, 1975. 583 p.
- Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
- Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.

- Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys; Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
- Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- 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.
- 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.
- Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\delta T$  using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
- 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.
- 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.
- Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.J. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
- Otsuka K., Wayman C.M., Kubo H. Diffuse Electron Scattering in  $\beta$ -phase alloys. Met. Trans. A. 1978. V. 9A. P. 1075–1085.
- Глезер А.М., Молотилев Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 168 с.