

## Акустическое исследование процессов старения мартенситной фазы сплавов на основе меди с эффектом памяти формы

© С.Н. Голяндин\*, К.В. Сапожников\*, С.Б. Кустов\*,\*\*

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Department de Física, Universitat de les Illes Balears, E-07122 Palma de Mallorca, Spain

E-mail: k.sapozhnikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2004 г.)

Акустическая методика применена для исследования процессов старения  $\beta'_1$ -мартенситной фазы в ряде сплавов на основе меди с эффектом памяти формы (Cu–Zn–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Al–Be), характеризующихся различной склонностью к стабилизации мартенситной фазы. Нелинейная неупругость мартенситной фазы исследована в широких интервалах температур (7–300 К) и амплитуд колебательной деформации ( $2 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ ) при частотах колебательного нагружения около 100 kHz. Показано, что эффекты старения мартенситной фазы могут включать гомогенную и гетерогенную компоненты. Гомогенная компонента связывается с изменением степени атомного порядка в объеме кристалла. Образование атмосфер точечных дефектов и локальное изменение степени атомного порядка (более интенсивное, чем в объеме кристалла) вблизи частичных дислокаций и межвариантных границ предлагаются в качестве основных гетерогенных механизмов старения мартенситной фазы. Делается вывод, что разные стабилизационные свойства исследованных сплавов связаны не только с отличающимися диффузионными свойствами закалочных точечных дефектов, но и с различным влиянием этих дефектов на степень атомного порядка и разным характером их взаимодействия с частичными дислокациями и межвариантными границами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения физических наук Российской академии наук (программа фундаментальных исследований „Когерентные акустические поля и сигналы“).

Стабильность параметров сплавов с эффектом памяти формы, в частности температур фазовых превращений, обычно является необходимым условием их практического применения. В то же время процессы старения мартенситной фазы сплавов на основе меди с эффектом памяти формы приводят к так называемой стабилизации мартенситной фазы, проявляющейся в росте температуры обратного мартенситного превращения. Различают низкотемпературный эффект стабилизации гомогенной мартенситной фазы и высокотемпературный процесс распада мартенсита на гетерогенную смесь фаз [1–4]. Считается, что стабилизация мартенситной фазы обусловлена одновременным действием нескольких механизмов [2,4–7]. Обычно рассматриваются следующие основные механизмы: 1) изменение атомного порядка (дальнего и/или ближнего) [1–9]; 2) закрепление границ мартенситных вариантов [2,4–6,8]; 3) изменения в дефектной структуре мартенсита (дефекты упаковки) [2,5,7,8,10]. Однако относительная роль каждого из этих механизмов стабилизации мартенситной фазы остается в значительной степени неопределенной.

Акустические методики, в частности методики на основе внутреннего трения (ВТ), являются весьма чувствительным инструментом исследования структурных дефектов твердых тел. Можно выделить два существенных аспекта явления стабилизации, которые способствуют эффективному применению акустических методик для исследования эволюции микроструктуры мартенситной фазы в процессе старения. Во-первых, важную роль в стабилизации играет диффузия, которая значительно

усиливается при высокой концентрации закалочных вакансий. Методики на основе ВТ позволяют детально исследовать процессы диффузии точечных дефектов и их взаимодействия с другими дефектами (см., например, [11]). Эффекты, связанные с диффузионной подвижностью точечных дефектов, закрепляющих линейные/планарные дефекты мартенситной фазы, могут быть исследованы при измерениях ВТ в широком интервале температур, в котором точечные дефекты меняют свое состояние от неподвижного до высокоподвижного. Во-вторых, предложенные механизмы стабилизации мартенсита подразумевают различное пространственное распределение „активных зон“, т.е. областей, подверженных изменениям в процессе старения. Изменение степени атомного порядка происходит во всем объеме кристалла, тогда как в случае закрепления границ и изменения дефектной структуры мартенсита „активными зонами“ являются окрестности межвариантных границ и частичных дислокаций, ограничивающих дефекты упаковки. Таким образом, с точки зрения локализации „активных зон“ в объеме кристалла механизмы стабилизации можно разделить на гомогенные и гетерогенные. Измерения нелинейного ВТ в широком диапазоне неупругих деформаций, т.е. амплитуд колебательных смещений линейных/планарных дефектов, позволяют исследовать как гомогенную, так и гетерогенную компоненту стабилизации.

В настоящей работе акустическая методика применена для исследования гетерогенных и гомогенных структурных изменений в процессе старения  $\beta'_1$ -мартенситной

фазы в ряде сплавов на основе меди с эффектом памяти формы (Cu–Zn–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Al–Be), характеризующихся различной склонностью к стабилизации мартенситной фазы. Результаты, полученные для образцов, подвергнутых старению в мартенситной фазе, сравниваются с данными для образцов, состаренных в высокотемпературной  $\beta$ -фазе. Старение в высокотемпературной  $\beta$ -фазе позволяет отжечь избыточные закалочные вакансии и тем самым подавить стабилизацию мартенситной фазы в сплавах, склонных к стабилизации. В качестве индикаторов структурных изменений использовались амплитудно-зависимое внутреннее трение (АЗВТ)  $\delta_h$  и амплитудно-зависимый дефект модуля Юнга  $(\Delta E/E)_h$ , обусловленные нелинейным колебательным движением линейных и планарных дефектов мартенситной фазы.

## 1. Методика эксперимента

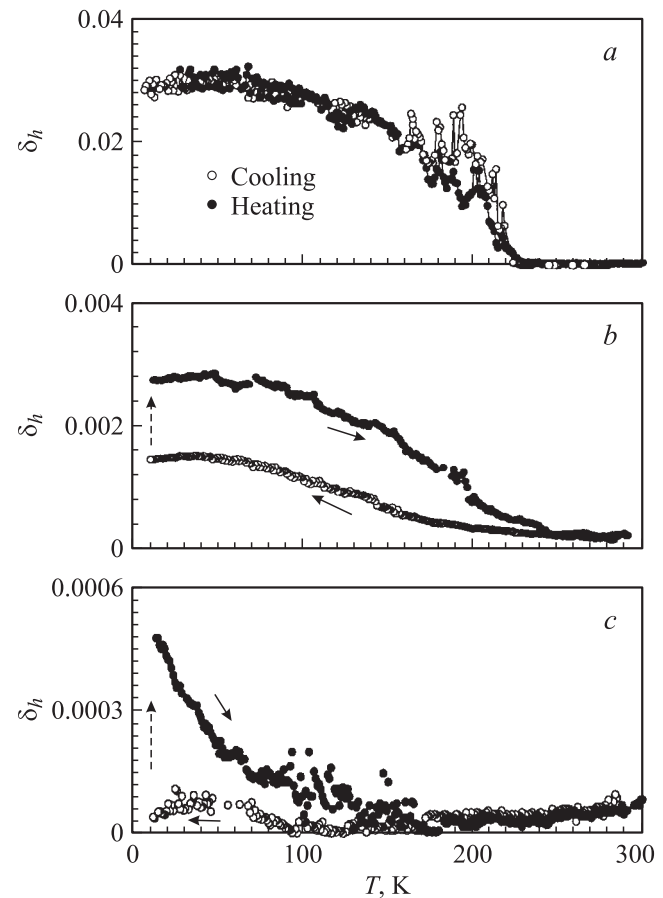
Исследовались монокристаллы сплавов Cu–26.4 wt.% Zn–3.8 wt.% Al, Cu–13.2 wt.% Al–4.0 wt.% Ni и Cu–10.5 wt.% Al–0.5 wt.% Be в  $\beta'_1$ -мартенситной фазе (температура начала мартенситного превращения  $M_s = 308, 360$  и  $372$  K соответственно). Образцы гомогенизировались в течение 1800 s при 1073 K (Cu–Zn–Al), 900 s при 1173 K (Cu–Al–Ni), 900 s при 1123 K (Cu–Al–Be), после чего производилась их закалка с последующим старением в мартенситной или высокотемпературной  $\beta$ -фазе. Старение в мартенситной фазе осуществлялось при комнатной температуре. Образцы сплава Cu–Al–Ni закалялись в воду при комнатной температуре, после чего подвергались длительному старению в мартенситной фазе либо отжигались в течение 14400 s в масляной ванне при 473 K. Образцы сплава Cu–Zn–Al закалялись в ледяную воду и подвергались старению в мартенситной фазе либо немедленно после закалки помещались в кипящую воду, где отжигались в течение 5400 s при 373 K (up-quenching). Образцы сплава Cu–Al–Be подвергались либо прямой закалке в воду при комнатной температуре с последующим старением мартенситной фазы, либо ступенчатой закалке (step-quenching): закалка в масло при 438 K и отжиг там в течение 2700 s с последующей закалкой в воду при комнатной температуре.

Компьютерно-управляемая система [12], основанная на ультразвуковой резонансной методике составного пьезоэлектрического осциллятора, была использована для возбуждения продольных колебаний образцов в виде стержня и измерения температурных и амплитудных зависимостей ВТ и динамического модуля Юнга на ультразвуковых частотах около 100 kHz. Измерения проводились при термоциклировании в интервале температур 7–300 K со скоростью изменения температуры  $\sim 0.03$  K/s. Температурные зависимости одновременно регистрировались для двух значений амплитуды колебательной деформации, попадавших в амплитудно-независимый и амплитудно-зависимый диапазоны амплитудной зависимости ВТ и динамического модуля Юнга.

Это позволяло получать температурный спектр АЗВТ как разницу между двумя измеренными спектрами ВТ. В том же термоцикле можно было проводить (при произвольных температурах) измерения зависимостей ВТ и динамического модуля Юнга от амплитуды колебательной деформации в диапазоне  $2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$ . Измерения амплитудных зависимостей производились как при возрастании амплитуды колебаний, так и при ее последующем убывании.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены температурные спектры АЗВТ для образцов трех исследованных сплавов, подвергнутых старению в мартенситном состоянии, измеренные в термоцикле охлаждение–нагрев. Для сплава Cu–Al–Ni

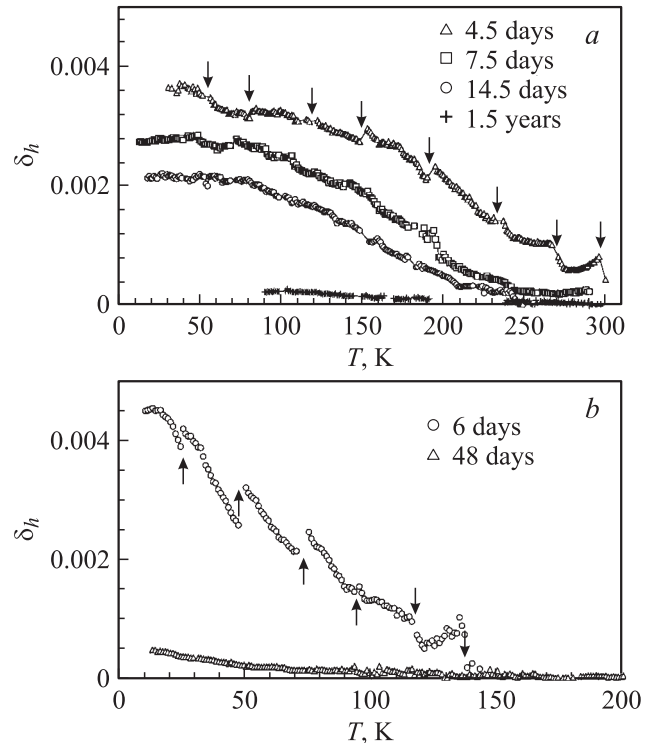


**Рис. 1.** Температурные зависимости амплитудно-зависимой части декремента колебаний образцов сплавов Cu–Al–Ni (a), Cu–Zn–Al (b) и Cu–Al–Be (c), подвергнутых после закалки старению в мартенситном состоянии в течение года (a), 7.5 дней (b), 48 дней (c), измеренные при охлаждении и последующем нагреве. Амплитудно-зависимый декремент колебаний регистрировался при амплитуде колебательной деформации  $3 \cdot 10^{-5}$  (a),  $5 \cdot 10^{-5}$  (b),  $2 \cdot 10^{-5}$  (c). Вертикальные штриховые стрелки при низких температурах (b, c) показывают рост амплитудно-зависимого внутреннего трения при измерении амплитудной зависимости внутреннего трения до максимальной амплитуды колебательной деформации  $2 \cdot 10^{-4}$ .

(рис. 1, *a*) в показанном термоцикле (как при нагреве, так и при охлаждении) производились измерения амплитудной зависимости ВТ. Для других сплавов показаны термоциклы, в которых измерения амплитудной зависимости ВТ при охлаждении не проводились, и высокоамплитудное акустическое возбуждение образцов при низкой температуре (около 10 К) в процессе измерения амплитудной зависимости ВТ приводило к росту величины АЗВТ, так как максимальная амплитуда колебательной деформации превышала величину, стабилизируемую при измерении температурного спектра АЗВТ во время охлаждения. Этот эффект показан вертикальной стрелкой на рис. 1, *b* и *c*. Отметим, что высокоамплитудное возбуждение сплава Cu–Zn–Al при низкой температуре меняло величину АЗВТ, но не меняло характера температурной зависимости АЗВТ. Несколько отличное поведение наблюдалось для сплава Cu–Al–Be, для которого высокоамплитудное возбуждение при низкой температуре приводило не только к росту величины АЗВТ, но и к изменению характера температурной зависимости АЗВТ, измеряемой при последующем нагреве. АЗВТ сплава Cu–Al–Be быстро убывало при нагреве начиная от температур  $\sim 15$  К, демонстрируя низкотемпературную стадию возврата после высокоамплитудного возбуждения, отсутствующую в сплавах Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni. Температурные зависимости АЗВТ сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni обнаруживают одинаковые особенности: атермическое поведение при низких температурах сменяется отрицательной температурной зависимостью (уменьшение АЗВТ с ростом температуры,  $d\delta_h(T)/dT < 0$ ) при температурах выше 70 К. Отметим, что, несмотря на качественно подобный характер температурных зависимостей, уровни АЗВТ существенно различны. Как показано далее, это различие обусловлено старением сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be в мартенситной фазе.

Влияние длительности старения в мартенситном состоянии на температурные зависимости АЗВТ сплавов Cu–Zn–Al (*a*) и Cu–Al–Be (*b*) показано на рис. 2. Видно, что старение в мартенситном состоянии приводит к подавлению АЗВТ в широком интервале температур. Каждое измерение амплитудной зависимости ВТ в процессе термоциклирования влияет на величину АЗВТ в том температурном интервале, где наблюдается отрицательная температурная зависимость АЗВТ. Этот эффект показан на рис. 2 стрелками. Отметим, что в низкотемпературном интервале атермического поведения АЗВТ только первое измерение амплитудной зависимости ВТ влияет на его величину.

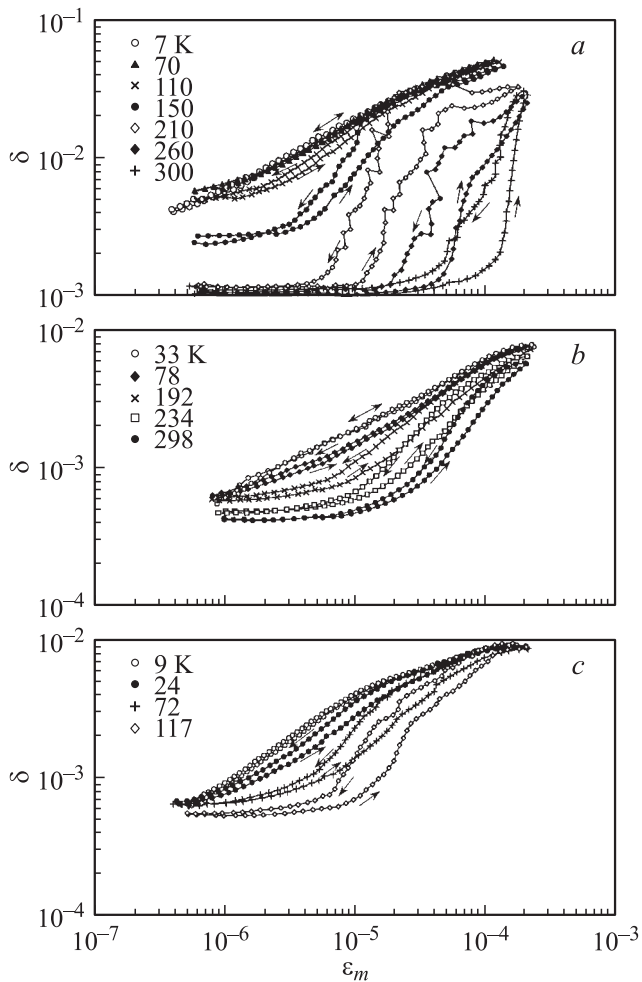
На рис. 3 представлены амплитудные зависимости ВТ, измеренные при различных температурах в процессе нагрева одновременно с показанными выше температурными спектрами АЗВТ сплавов Cu–Al–Ni (рис. 1, *a*), Cu–Zn–Al (рис. 2, *a*, 4.5 дня старения) и Cu–Al–Be (рис. 2, *b*, 6 дней старения). Видно, что в диапазоне атермического поведения АЗВТ при низких температурах амплитудные зависимости ВТ, измеренные при



**Рис. 2.** Влияние длительности старения в мартенситном состоянии на температурные зависимости амплитудно-зависимой части декремента колебаний образцов сплавов Cu–Zn–Al (*a*) и Cu–Al–Be (*b*), измеренные при нагреве. Амплитудно-зависимый декремент колебаний регистрировался при амплитуде колебательной деформации  $5 \cdot 10^{-5}$  (*a*) и  $2 \cdot 10^{-5}$  (*b*). Стрелки показывают изменение величины амплитудно-зависимого внутреннего трения при измерении амплитудной зависимости внутреннего трения до максимальной амплитуды колебательной деформации  $2 \cdot 10^{-4}$ .

возрастании и последующем убывании амплитуды колебаний, совпадают. При температурах, соответствующих отрицательной температурной зависимости АЗВТ, наблюдается амплитудный гистерезис ВТ (несовпадение амплитудных зависимостей ВТ, измеренных при возрастании и последующем убывании амплитуды колебаний), усиливающийся с ростом температуры.

Амплитудные зависимости ВТ исследованных сплавов, подвергнутых термообработкам в различных режимах, измеренные при низких температурах (в диапазоне атермического поведения АЗВТ), приведены на рис. 4. Показаны результаты не первых измерений, поэтому влияние высокоамплитудного возбуждения на величину АЗВТ (амплитудный гистерезис ВТ) отсутствует. Следует отметить, что при низких температурах амплитудно-независимый фон ВТ не обнаруживается во всем исследованном диапазоне амплитуд колебаний и суммарный измеренный декремент практически совпадает с его амплитудно-зависимой частью:  $\delta \cong \delta_h$ . Наибольший интерес представляет сравнение данных для образцов, подвергнутых старению в мартенситной фазе, с данными, полученными для образцов, состаренных в

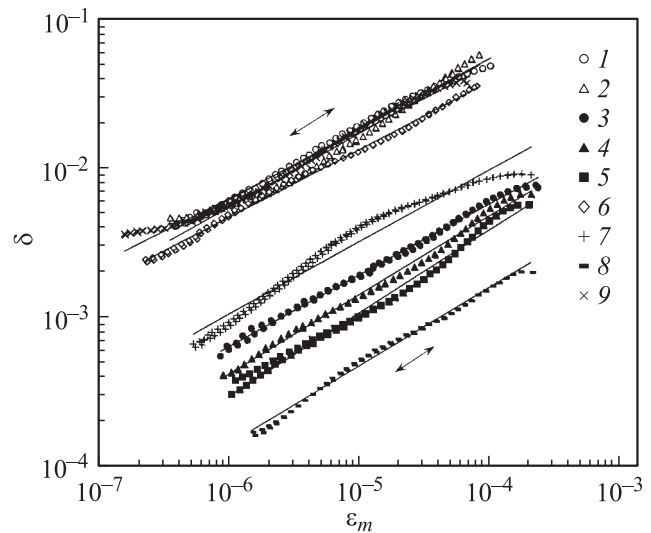


**Рис. 3.** Зависимости декремента колебаний образцов сплавов Cu–Al–Ni (a), Cu–Zn–Al (b) и Cu–Al–Be (c), подвергнутых после закалки старению в мартенситном состоянии в течение года (a), 4,5 дней (b), 6 дней (c), от амплитуды колебательной деформации, измеренные при различных температурах в процессе нагрева. Стрелки показывают направление изменения амплитуды колебаний при измерениях.

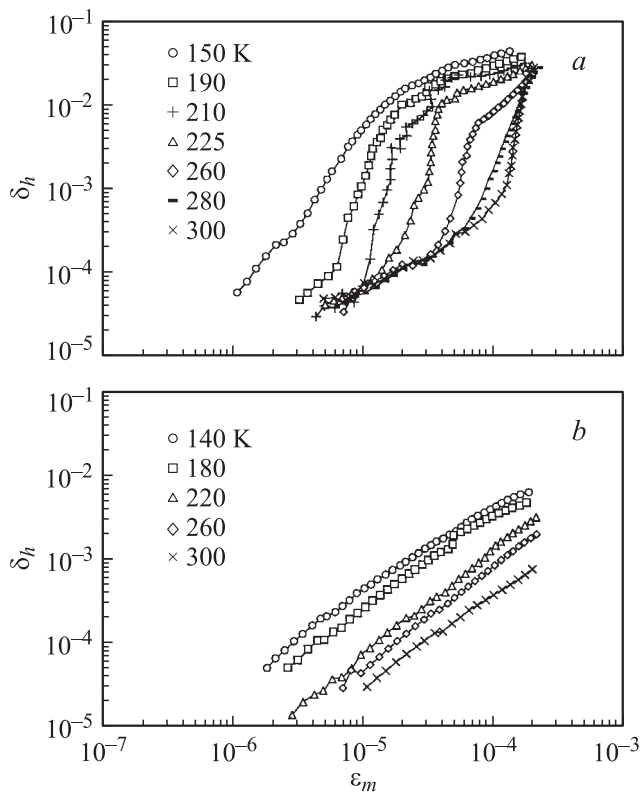
высокотемпературной  $\beta$ -фазе. Все зависимости можно разделить на две группы. Сплав Cu–Al–Ni (независимо от термообработки) и сплавы Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be, состаренные в высокотемпературной  $\beta$ -фазе, образуют группу материалов, имеющих при низких температурах высокий уровень АЗВТ, практически не зависящий от типа материала (кривые 1, 2, 6, 9). Сплавы Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be, подвергнутые старению в мартенситной фазе, при низких температурах характеризуются гораздо более низкой величиной АЗВТ и зависимостью от длительности старения в мартенситной фазе (кривые 3–5 для Cu–Zn–Al и кривые 7, 8 для Cu–Al–Be). Все зависимости достаточно хорошо аппроксимируются степенными функциями  $\delta_n \propto \varepsilon_m^n$  с показателем степени  $n$ , практически не зависящим от типа сплава и термообработки и лежащим в пределах 0,45–0,55. Таким образом, старение сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be в мартенситной фазе

приводит к значительному и приблизительно пропорциональному подавлению низкотемпературного АЗВТ во всем исследованном диапазоне амплитуд колебаний.

Особенности поведения амплитудно-зависимой части ВТ сплавов Cu–Al–Ni и Cu–Zn–Al, состаренных в мартенситном состоянии, в процессе нагрева при температурах 140–300 К отображены на рис. 5. Для сплава Cu–Zn–Al (рис. 5, b) наблюдается одна стадия амплитудной зависимости ВТ, наклон которой в логарифмических координатах практически не зависит от температуры. Влияние температуры выражается в непрерывном пропорциональном подавлении АЗВТ сплава Cu–Zn–Al во всем исследованном диапазоне амплитуд колебаний. Подавление АЗВТ сплава Cu–Al–Ni с ростом температуры происходит более сложным образом, начинаясь при малых амплитудах колебаний и затем постепенно распространяясь на высокоамплитудный диапазон (рис. 5, a). При этом формируется трехстадийная амплитудная зависимость ВТ: умеренный рост ВТ при низких амплитудах колебаний; резкий рост при промежуточных амплитудах; переход к слабой амплитудной зависимости при высоких амплитудах колебаний. Особо отметим, что после того, как низкоамплитудная стадия амплитудной зависимости ВТ сформировалась, величина АЗВТ на



**Рис. 4.** Зависимости декремента колебаний образцов сплавов Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be, подвергнутых различным термообработкам, от амплитуды колебательной деформации, измеренные при низких температурах. Показаны результаты повторных измерений, для которых наблюдалось совпадение зависимостей, измеренных при возрастании и последующем убывании амплитуды колебаний. Зависимости аппроксимированы степенными функциями. 1 — Cu–Al–Ni, 1 год старения в  $\beta'_1$ -фазе,  $T = 7$  К; 2 — Cu–Al–Ni, состаренный в  $\beta$ -фазе,  $T = 7$  К; 3 — Cu–Zn–Al, 4,5 дня старения в  $\beta'_1$ -фазе,  $T = 33$  К; 4 — Cu–Zn–Al, 7,5 дней старения в  $\beta'_1$ -фазе,  $T = 10$  К; 5 — Cu–Zn–Al, 14,5 дней старения в  $\beta'_1$ -фазе,  $T = 14$  К; 6 — Cu–Zn–Al, состаренный в  $\beta$ -фазе,  $T = 8$  К; 7 — Cu–Al–Be, 6 дней старения в  $\beta'_1$ -фазе,  $T = 9$  К; 8 — Cu–Al–Be, 48 дней старения в  $\beta'_1$ -фазе,  $T = 10$  К; 9 — Cu–Al–Be, состаренный в  $\beta$ -фазе,  $T = 9$  К.



**Рис. 5.** Амплитудно-зависимая часть декремента колебаний образцов сплавов Cu–Al–Ni (*a*) и Cu–Zn–Al (*b*), подвергнутых после закалки старению в мартенситном состоянии в течение года (*a*) и 7.5 дней (*b*), измеренная при различных температурах в процессе нагрева от температур  $\sim 10$  К. Показаны ветви амплитудных зависимостей внутреннего трения, измеренные при возрастании амплитуды колебаний.

этой стадии не меняется с последующим ростом температуры, происходит только увеличение протяженности низкоамплитудной стадии в сторону более высоких амплитуд колебательной деформации.

### 3. Обсуждение результатов

Ответственными за нелинейную неупругость  $\beta'_1$ -мартенситной фазы могут быть частичные дислокации, ограничивающие дефекты упаковки в плоскости базиса, и границы мартенситных вариантов. Поскольку заключения о механизмах старения мартенситной фазы, которые сделаны в данной работе (см. далее), могут быть отнесены к обоим типам структурных дефектов, нет необходимости уточнять тип дефектов, ответственный за анализируемую нелинейную неупругость. Тем не менее отметим, что имеется ряд свидетельств в пользу дислокационного механизма неупругости [13–15].

Исследуемые сплавы обладают различными стабилизационными свойствами: сплав Cu–Al–Ni не склонен к стабилизации мартенсита при комнатной температуре [16], тогда как в сплавах Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be старение мартенситной фазы после прямой закалки

в мартенсит приводит к ее выраженной стабилизации [1,2,4–9,15,17], для подавления которой используются специальные термообработки с отжигом в высокотемпературной  $\beta$ -фазе. Причина такого различия остается предметом исследований. Считается, что оно обусловлено различной интенсивностью диффузионных процессов [16], в частности различной диффузионной подвижностью закалочных вакансий [8,18]. Авторы [19] полагают также, что различные стабилизационные свойства связаны с разной концентрацией закалочных вакансий. Данные акустических исследований позволяют сравнить диффузионные свойства точечных дефектов в исследованных сплавах.

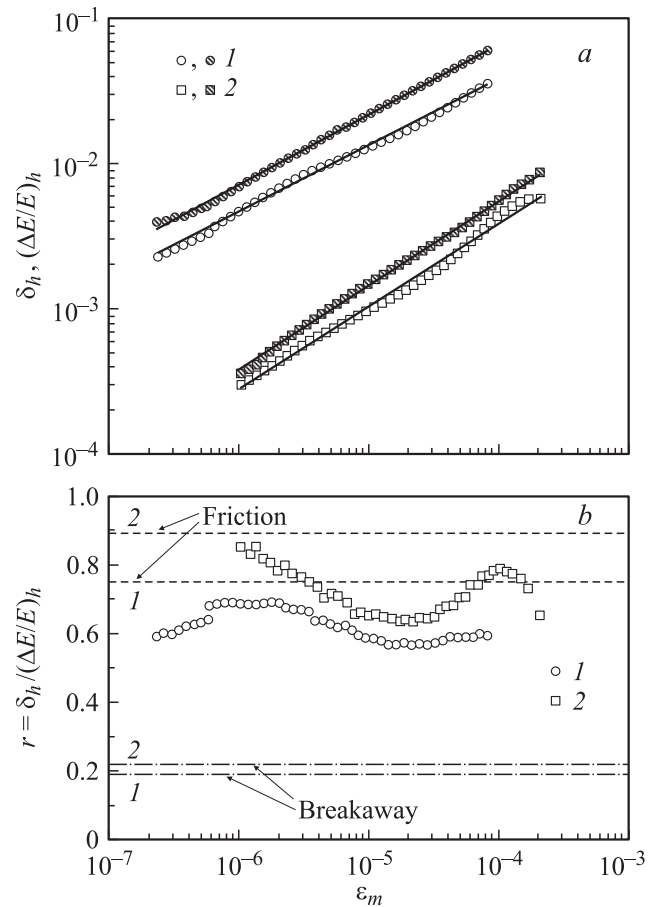
3.1. Температурный диапазон подвижности закалочных точечных дефектов в мартенситной фазе. Особенностью поведения АЗВТ во всех исследованных сплавах, которая характеризует температурный диапазон подвижности точечных дефектов, является наличие диапазона отрицательной температурной зависимости АЗВТ. Подобное поведение наблюдалось ранее [15,20–23] и получило следующее объяснение. Термоциклирование поливариантных образцов медных сплавов в  $\beta'_1$ -мартенситной фазе приводит к генерации значительных термических напряжений вследствие анизотропии теплового расширения мартенситных вариантов, поэтому температурная зависимость АЗВТ в мартенситной фазе определяется конкуренцией процессов микропластического деформирования и динамического деформационного старения. Отрицательная температурная зависимость АЗВТ (рис. 1,2) наблюдается в том температурном интервале, в котором закалочные точечные дефекты диффундируют к частичным дислокациям и межвариантным границам, уменьшая их подвижность тем сильнее, чем выше температура [15,21–23]. Диффузионная подвижность точечных дефектов является также причиной временной зависимости ВТ, которая при измерениях амплитудной зависимости ВТ приводит к появлению амплитудного гистерезиса ВТ в области температур, где  $d\delta_h(T)/dT < 0$  (рис. 3). Локальное возмущение атмосфер подвижных точечных дефектов при измерениях амплитудной зависимости ВТ приводит также к изменению величины АЗВТ, регистрируемой в температурных спектрах при фиксированном значении амплитуды (рис. 2). При низких температурах, когда закалочные точечные дефекты неподвижны, АЗВТ  $\beta'_1$ -мартенситной фазы обнаруживает атермическое поведение (рис. 1), наблюдавшееся нами ранее [15,21]. Важно отметить, что температурные диапазоны атермического поведения и отрицательной температурной зависимости АЗВТ одинаковы в сплавах Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni (рис. 1, *a, b*). Следовательно, температурный диапазон диффузионной подвижности закалочных точечных дефектов в этих сплавах одинаков, несмотря на их различные стабилизационные свойства. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об отсутствии однозначной связи между диффузионной подвижностью закалочных точечных дефектов и стабилизацией мартенсита. В сплаве Cu–Al–Be диффузионная подвижность

точечных дефектов обнаруживается при гораздо более низких температурах (рис. 1–3), чем в сплавах Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni. Природе низкотемпературной диффузионной подвижности точечных дефектов в сплаве Cu–Al–Be будет посвящена отдельная работа.

3.2. Гомогенные процессы старения мартенситной фазы. Как отмечалось выше, отрицательная температурная зависимость АЗВТ свидетельствует об откреплении частичных дислокаций и межвариантных границ от атмосфер точечных дефектов под действием термических напряжений. При низких температурах (в диапазоне атермического поведения АЗВТ) точечные дефекты неподвижны. В этих условиях измерения амплитудной зависимости ВТ позволяют исследовать влияние гомогенных процессов старения мартенситной фазы на подвижность частичных дислокаций и межвариантных границ. Для этого необходимо убедиться, что при низких температурах линейные/планарные дефекты, движение которых обуславливает АЗВТ, действительно оказываются свободными от атмосфер точечных дефектов.

Во-первых, об этом свидетельствует поведение амплитудного гистерезиса ВТ при низких температурах. Первое измерение амплитудной зависимости ВТ при низких температурах сопровождается амплитудным гистерезисом ВТ, поскольку суперпозиция термических и высоких колебательных напряжений приводит к дополнительному откреплению частичных дислокаций и межвариантных границ от атмосфер точечных дефектов [15]. Повторные измерения в том же диапазоне амплитуд колебаний полностью воспроизводимы (рис. 4), что указывает на стабильность дефектной структуры при низких температурах.

Во-вторых, информацию о характере движения носителей амплитудно-зависимой неупругости можно получить при совместном исследовании АЗВТ и дефекта модуля Юнга, определив величину отношения амплитудно-зависимых декремента и дефекта модуля Юнга  $r = \delta_h / (\Delta E/E)_h$ . Эта величина принимает разные значения для различных моделей амплитудно-зависимой неупругости. Считается, что когда точечные дефекты неподвижны и не сегрегированы на дислокациях, неупругость описывается моделью нелокализованного трения, а в случае закрепления дислокаций точечными дефектами реализуется модель отрыва дислокаций от одного ряда точек закрепления [11]. На рис. 6, а показаны одновременно измеренные амплитудно-зависимые части ВТ и дефекта модуля Юнга для образцов сплава Cu–Zn–Al в стабилизированном состоянии и после отжига в  $\beta$ -фазе, подавляющего стабилизацию. Как отмечалось выше, при низких температурах неупругость мартенситной фазы остается преимущественно амплитудно-зависимой при минимальных исследованных амплитудах. Это затрудняет непосредственное определение амплитудно-независимого модуля Юнга. При построении амплитудной зависимости дефекта модуля Юнга на рис. 6 значения амплитудно-независимого модуля



**Рис. 6.** Амплитудно-зависимые части декремента колебаний (светлые символы) и дефекта модуля Юнга (темные символы) (а), а также их отношение  $r = \delta_h / (\Delta E/E)_h$  (б) для образцов сплава Cu–Zn–Al, подвергнутых после закалки старению в  $\beta$ -фазе (1) и в мартенситной фазе в течение 14,5 дней (2), измеренные при температурах  $\sim 10$  К. Показаны ветви амплитудной зависимости, измеренные при возрастании амплитуды колебаний. Зависимости декремента колебаний и дефекта модуля Юнга аппроксимированы степенными функциями. Штрихпунктирные и штриховые линии (б) показывают величины отношения  $r$ , определенные для этих степенных функций по соотношениям моделей отрыва и трения соответственно.

выбирались таким образом, чтобы получить в области малых амплитуд степенную зависимость дефекта модуля Юнга, подобную амплитудной зависимости декремента. В основных моделях дислокационной амплитудно-зависимой неупругости величина  $r$  в случае степенной амплитудной зависимости ВТ и дефекта модуля Юнга не зависит от амплитуды колебаний и определяется только показателем степени  $n$ :  $r = 4n/(n+2)$  [24–26] для модели трения и  $r = n/(n+2)$  [26] для модели отрыва (отметим, что акустические измерения позволяют получить значения „истинного“ модуля упругости, для которого соотношения между  $r$  и  $n$  имеют более сложный вид, чем приведенные соотношения для „секущего“ модуля упругости, однако при малых  $n$  эти соотношения дают практически совпадающие значения  $r$  [26]). На

рис. 6, *b* представлены экспериментальные амплитудные зависимости величины  $r$ , а также теоретические значения  $r$ , рассчитанные для степенных функций, аппроксимирующих экспериментальные амплитудные зависимости ВТ и дефекта модуля Юнга, для стабилизированного и нестабилизированного состояний сплава Cu–Zn–Al. В соответствии с теоретическими моделями экспериментальные значения  $r$  практически не меняются в широком диапазоне амплитуд колебаний. Видно, что независимо от состояния сплава экспериментальная величина  $r$  хорошо согласуется с теоретическим значением, полученным для модели трения, и не согласуется со значением для модели отрыва. Таким образом, несмотря на значительное различие уровней АЗВТ в стабилизированном и нестабилизированном сплавах, амплитудные зависимости ВТ и дефекта модуля Юнга, измеренные при низких температурах, соответствуют модели трения, т. е. обусловлены движением линейных/планарных дефектов через упругие поля точечных дефектов, равномерно распределенных в объеме кристалла. Следовательно, как в стабилизированном, так и в нестабилизированном сплаве при низких температурах происходит открепление носителей амплитудно-зависимой неупругости от атмосфер точечных дефектов.

Рис. 4 показывает, что низкотемпературное АЗВТ является высоким и практически не зависит от типа материала, когда стабилизация мартенситной фазы подавлена (кривые 1, 2, 6, 9 на рис. 4). Старение мартенситной фазы в сплавах, подверженных стабилизации мартенсита, приводит к подавлению низкотемпературного АЗВТ, тем более сильному, чем продолжительнее старение (кривые 3–5 для Cu–Zn–Al и кривые 7, 8 для Cu–Al–Be на рис. 4). При этом степенной вид амплитудных зависимостей ВТ остается практически неизменным, т. е. старение вызывает пропорциональное подавление АЗВТ в широком диапазоне амплитуд колебаний (смещений линейных/планарных дефектов). Данный факт указывает на то, что процесс, приводящий к подавлению низкотемпературного АЗВТ, происходит гомогенно в объеме кристалла. Таким гомогенным процессом может быть изменение степени атомного порядка (дальнего и/или ближнего). В литературе рассматриваются различные механизмы изменения ближнего атомного порядка, приводящего к увеличению напряжения, необходимого для переориентации мартенситных вариантов [3,4,27,28]. Представляется, что обнаруженное гомогенное подавление низкотемпературного АЗВТ при старении мартенситной фазы обусловлено одним из этих механизмов. Отметим, что в сплаве Cu–Al–Ni гомогенного подавления подвижности носителей неупругой деформации не наблюдается в отличие от сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Be. Это позволяет утверждать, что в сплаве Cu–Al–Ni гомогенного изменения степени атомного порядка в результате старения при комнатной температуре не происходит.

3.3. Гетерогенные процессы старения мартенситной фазы. Переход частичных дислокаций и межвариантных границ из открепленного

состояния (при температурах ниже 70 К) в закрепленное в процессе нагрева позволяет исследовать гетерогенные структурные изменения, связанные со взаимодействием этих дефектов с подвижными точечными дефектами. Полученные данные (рис. 5) демонстрируют существенное различие в механизмах формирования закрепляющих атмосфер точечных дефектов для сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni.

Трехстадийная амплитудная зависимость ВТ, формирующаяся при нагреве сплава Cu–Al–Ni (рис. 5, *a*), наблюдалась для  $\beta'_1$ -мартенситной фазы различных сплавов на основе меди [15,22,23,29]. Она получила следующее объяснение. Низкоамплитудная стадия плавного роста ВТ обусловлена движением частичных дислокаций внутри протяженных атмосфер точечных дефектов. Прорыв частичных дислокаций через атмосферы и их колебания вне атмосфер при дальнейшем увеличении амплитуды колебаний приводят к стадии резкого роста ВТ, сменяющейся стадией слабой амплитудной зависимости ВТ при высоких амплитудах. Анализ, проведенный в работе [15], позволил сделать вывод, что при постоянной плотности носителей неупругой деформации уровень АЗВТ на низкоамплитудной стадии определяется концентрацией точечных дефектов в атмосферах: чем выше плотность атмосфер, тем ниже уровень АЗВТ при постоянном значении амплитуды. Неизменность величины АЗВТ на низкоамплитудной стадии в сплаве Cu–Al–Ni (после того как эта стадия сформировалась в процессе нагрева) указывает на то, что в данном сплаве формируются атмосферы с насыщенной концентрацией точечных дефектов [22]. Дальнейшее старение приводит только к увеличению размера атмосфер (сдвигу второй и третьей стадий амплитудной зависимости ВТ к более высоким амплитудам колебаний).

Одностадийная амплитудная зависимость ВТ, наблюдаемая в сплаве Cu–Zn–Al (рис. 5, *b*), отражает движение частичных дислокаций внутри протяженных атмосфер точечных дефектов без прорыва за пределы атмосфер (подробнее см. [15]). Непрерывное уменьшение подвижности частичных дислокаций с ростом температуры на стадии движения внутри атмосфер указывает на непрерывный рост концентрации точечных дефектов в атмосферах. Можно предположить, что оно связано также с локальным изменением степени атомного порядка вблизи частичных дислокаций, более интенсивным, чем гомогенное изменение степени порядка в объеме кристалла [15]. Причинами такого более интенсивного изменения степени атомного порядка могут быть более высокая концентрация подвижных закалочных дефектов в атмосферах и более интенсивная диффузия вблизи частичных дислокаций и межвариантных границ [29]. Таким образом, гетерогенные процессы старения мартенситной фазы могут включать в себя образование атмосфер точечных дефектов и локальное изменение степени атомного порядка вблизи частичных дислокаций и межвариантных границ (более интенсивное, чем в объеме кристалла).

Насыщение плотности атмосфер точечных дефектов в сплаве Cu–Al–Ni можно объяснить, если предположить, что атмосферы образованы не закалочными вакансиями, а такими комплексами точечных дефектов (включающими в себя закалочные вакансии), между которыми существует отталкивающая сила [22]. Это приводит к тому, что вакансии не коагулируют и не аннигилируют в результате взаимодействия с частичными дислокациями и межвариантными границами, а сохраняются в атмосферах. Такое предположение позволяет объяснить стабильность закалочных вакансий в мартенситной фазе сплава Cu–Al–Ni и различное поведение сплавов Cu–Al–Ni и Cu–Zn–Al в экспериментах по измерению электросопротивления и аннигиляции позитронов [18].

#### 4. Выводы

1) Процессы, сопровождающие старение мартенситных фаз, могут анализироваться с точки зрения их локализации в объеме кристалла. Гомогенная компонента старения обусловлена изменением атомного порядка в объеме кристалла. Гетерогенные процессы старения связаны с наличием линейных и планарных дефектов в мартенситных фазах и могут включать как закрепление этих дефектов подвижными точечными дефектами, так и локальное изменение атомного порядка вблизи линейных/планарных дефектов (более интенсивное по сравнению с однородным).

2) Разные стабилизационные свойства исследованных сплавов связаны не только с отличающимися диффузионными свойствами закалочных точечных дефектов, но и с различным влиянием этих дефектов на степень атомного порядка и разным характером их взаимодействия с частичными дислокациями и межвариантными границами.

#### Список литературы

- [1] A. Abu Arab, M. Ahlers. *Acta Met.* **36**, 2627 (1988).
- [2] M.H. Wu, C.M. Wayman. *Mater. Sci. Forum* **56–58**, 553 (1990).
- [3] K. Otsuka, X. Ren. *Mater. Sci. Eng. A* **312**, 207 (2001).
- [4] M. Ahlers, J.L. Pelegrina. *Mater. Sci. Eng. A* **356**, 298 (2003).
- [5] G. Scarsbrook, J.M. Cook, W.M. Stobbs. *Metall. Trans. A* **15**, 1977 (1984).
- [6] T. Suzuki, R. Kojima, Y. Fujii, A. Nagasawa. *Acta Met.* **37**, 1, 163 (1989).
- [7] Y. Nakata, O. Yamamoto, K. Shimizu. *Mater. Trans. JIM* **34**, 5, 429 (1993).
- [8] M. Chandrasekaran, E. Cesari, J. Wolska, I. Hurtado, R. Stalmans, J. Dutkiewicz. *J. Phys. IV (France)* **5**, Coll. C2, C2-143 (1995).
- [9] K. Marukawa, K. Tsuchiya, Y. Arai. *J. Phys. IV (France)* **5**, Coll. C8, C8-841 (1995).
- [10] M. Zhu, D.Z. Yang, C.L. Jia. *Metall. Trans. A* **20**, 1631 (1989).
- [11] G. Gremaud. *Mater. Sci. Forum* **366–368**, 178 (2001).
- [12] G. Gremaud, S. Kustov, Ø. Bremnes. *Mater. Sci. Forum* **366–368**, 652 (2001).
- [13] S.B. Kustov, S.N. Golyandin, I. Hurtado, J. Van Humbeeck, R. De Batist. *J. Phys. IV (France)* **5**, Coll. C8, C8-943 (1995).
- [14] S.B. Kustov, J. Van Humbeeck, I. Hurtado, S.N. Golyandin, R. De Batist. *M<sup>3</sup>D III: Mechanics and Mechanisms of Material Damping* / Ed. A. Wolfenden and V.K. Kinra. ASTM Spec. Tech. Publ. № 1304. ASTM, Philadelphia (1997). P. 94.
- [15] S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, E. Cesari, J. Van Humbeeck, R. De Batist. *Acta Mater.* **50**, 3025 (2002).
- [16] E. Cingolani, J. Van Humbeeck, M. Ahlers. *Metall. Mater. Trans. A* **30**, 493 (1999).
- [17] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, M. Morin. *Scripta Mater.* **46**, 817 (2002).
- [18] Y. Kong, B. Jiang, T.Y. Hsu, B. Wang, T. Wang. *Phys. Stat. Sol. (a)* **133**, 269 (1992).
- [19] B. Kostrubiec, J. Rasek, R. Wiśniewski, H. Morawiec. *Solid State Phenomena* **89**, 287 (2003).
- [20] M. Morin, G. Guénin. *Mater. Sci. Forum* **56–58**, 499 (1990).
- [21] S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, J. Van Humbeeck, R. De Batist. *Acta Mater.* **46**, 5117 (1998).
- [22] K. Sapozhnikov, S. Golyandin, S. Kustov, J. Van Humbeeck, R. De Batist. *Acta Mater.* **48**, 1141 (2000).
- [23] S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, M. Morin. *Scripta Mater.* **43**, 905 (2000).
- [24] С.Б. Кустов. Автореф. канд. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л. (1989).
- [25] A.B. Lebedev, S.B. Kustov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **136**, K85 (1993).
- [26] А.Б. Лебедев. *ФТТ* **41**, 1214 (1999).
- [27] K. Marukawa, K. Tsuchiya. *Scripta Met. Mater.* **32**, 77 (1995).
- [28] J.A. Giampaoli, J.L. Pelegrina, M. Ahlers. *Acta Mater.* **46**, 10, 3333 (1998).
- [29] K. Sapozhnikov, S. Golyandin, S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, M. Morin. *J. Phys. IV (France)* **112**, 557 (2003).