

05  
**Фазовое  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращение в сплаве Fe–Ni метеоритного происхождения под действием ударно-волнового нагружения**

© Р.Ф. Муфтахетдинова,<sup>1</sup> В.И. Гроховский,<sup>1</sup> Е.А. Козлов,<sup>2</sup>  
И.В. Хомская,<sup>1</sup> Г.А. Яковлев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Российский Федеральный Ядерный Центр —

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. акад. Е.И. Забабахина,  
456770 Снежинск, Россия  
e-mail: gizrozka91@bk.ru

(Поступило в Редакцию 21 марта 2016 г.)

Проведено микроструктурное исследование деформационных изменений и фазовых превращений в веществе железного метеорита Сихотэ-Алинь (ПАВ) после нагружения сферически сходящимися ударными волнами. Результаты, полученные методом дифракции обратно-отраженных электронов, а также данные локального химического анализа, однозначно свидетельствуют о наличии в нагруженном образце участков, претерпевших полиморфные  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ - и  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -переходы.

## Введение

Ударно-волновое нагружение позволяет экспериментально изучать деформационные явления и полиморфные превращения в металлах и сплавах при одновременном действии нескольких факторов: высокоскоростной деформации, сверхвысоких давлений и повышенных температур [1–7]. Процессы высокоскоростного ударного взаимодействия тел в космосе и в атмосфере Земли также сопровождаются возникновением высоких давлений и температур, что отражается в изменении структуры минералов [8–11]. Несмотря на значительный объем литературных данных о деформационных изменениях и полиморфных переходах при ударно-волновом нагружении в металлах, минералах и горных породах [1–17], сведения о фазовых превращениях в таких уникальных объектах, как железные метеориты немногочисленны [8,9,11,17]. Изучение фазовых переходов в веществе, сформировавшемся во взнезменных условиях под действием ударно-волновых нагрузок, вызывают особый интерес исследователей не только в области космохимии и минералогии, но и в материаловедении и физике конденсированного состояния [8–11,17].

Воздействие высокого статического и динамического давлений способствует протеканию превращений, проходящих с изменением удельного объема. В соответствии с Т-Р диаграммой в железе и сплавах на его основе происходит образование из ОЦК  $\alpha$ -фазы плотноупакованных ГПУ  $\varepsilon$ - и ГЦК  $\gamma$ -фаз [1,3–7,12–16]. В сплавах Fe–Ni с содержанием никеля 28–32 wt.% образуется  $\gamma$ -фаза, сохраняющаяся после прохождения ударной волны [1,3,5,6]. В сплавах с меньшим содержанием никеля и в чистом железе возникающие  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -фазы не фиксируются в разгруженном состоянии, превращаясь в исходную  $\alpha$ -фазу [1,5,7,12–16]. В этом случае о процессах, происходящих в сплавах при ударно-волновом сжатии и

разгрузке, судят по остаточным изменениям микроструктуры после циклов полиморфных ОЦК  $\rightarrow$  ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК и ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК превращений [7,12–16].

К настоящему времени практически отсутствуют данные по изучению механизма  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращения при взрывном нагружении таких уникальных объектов, как железные метеориты. Ранее в [8,9] была исследована исходная структура железного метеорита Сихотэ-Алинь (ПАВ), содержащего 5–7 wt.% Ni, и установлено, что вещество метеорита при вхождении в плотные слои атмосферы и при падении на Землю претерпевало ударно-волновые воздействия. В микроструктуре метеорита наблюдали следы равномерной и локализованной деформации, но изменения, связанные с образованием ГПУ  $\varepsilon$ -фазы высокого давления, не обнаружены. Поэтому представляло интерес использовать нагружение сферическими ударно-изэнтропическими волнами для создания амплитуды давления  $\geq 13$  GPa и реализации ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ перехода в веществе данного железного метеорита. Целью настоящей работы является исследование микроструктурных изменений в железном метеорите Сихотэ-Алинь (ПАВ), связанных с протеканием фазовых  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ - и  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращений под действием высокоинтенсивного взрывного нагружения.

## Материал и методы исследования

Материалом исследования был фрагмент (вещество) железного метеорита Сихотэ-Алинь (ПАВ), имеющего средний химический состав (wt.%): Ni — 5.94, Co — 0.38, Cu — 0.03, P — 0.48, S < 0.28, Fe — остальное. Данный метеорит относится к классу грубых октаэдриков [11], ширина полос  $\alpha$ -фазы (камасита) Fe(Ni,Co) в нем превышает 1.3 mm [9].

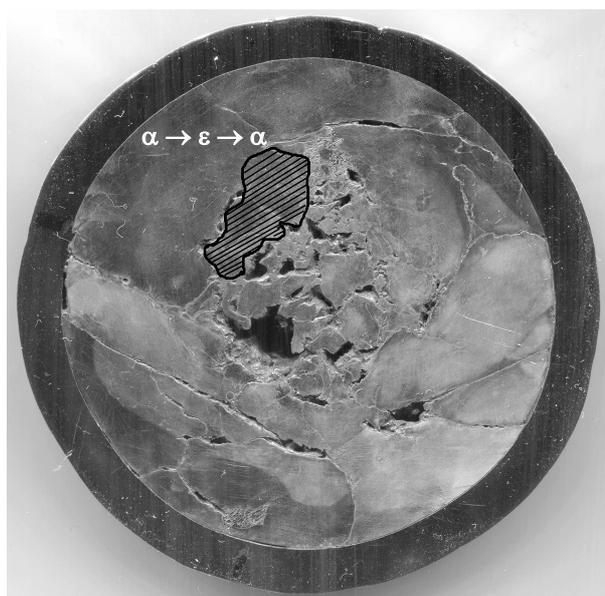
Для взрывного нагружения из фрагмента метеорита были изготовлены два шаровых образца диаметра

ми 56,09 и 50 мм. Образцы были заварены в вакууме  $10^{-3}$  Па в чехлы из нержавеющей стали 12Х18Н10Т для предотвращения взаимодействия продуктов взрыва с метеоритным веществом, после чего подвергнуты сферическому взрывному обжатию с использованием слоев взрывчатого вещества различной мощности и толщины [18,19]. Первый образец был нагружен по менее интенсивному режиму, описанному в [18], а второй — по более интенсивному режиму — [19]. Взрывные эксперименты с сохранением обжатых образцов проведены в РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск). Сферическая геометрия взрывного нагружения позволяет получить в единичном эксперименте широкий диапазон давлений и температур, и на одном образце в разных зонах по радиусу исследовать различные структурные состояния металлов и сплавов — от сильной пластической деформации и фазовых превращений в твердом состоянии до плавления или испарения при разгрузке ударно-сжатого расплава с последующей кристаллизацией или конденсацией паров в центральной полости образца [19].

После ударно-волнового нагружения образцы разрезали пополам для проведения структурных исследований. Структуру изучали на шлифах, изготовленных по стандартным методикам, после травления в 2–4 vol.% растворе  $\text{HNO}_3$  в этиловом спирте. На рис. 1 представлено меридиональное сечение сохраненного шарового образца, претерпевшего взрывное нагружение по высокоинтенсивному режиму. Микроструктурные исследования проводили на сертифицированном оборудовании научно-образовательного центра „Нанотехнологий и наноматериалов“ Уральского федерального университета: инвертированном микроскопе отраженного света Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma VP с системой микро-рентгеноспектрального анализа INCA Energy (EDS) и приставкой HKL NordlysS для регистрации дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD).

## Результаты исследований и их обсуждение

До нагружения ударными волнами железный метеорит Сихотэ-Алинь (ПАВ) имел объемную октаэдрическую макроструктуру, состоящую из широких монокристаллических полос  $\alpha$ -фазы (камасита)  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})$ , образующих так называемую видманштеттовую структуру. Монокристаллические полосы  $\alpha$ -фазы камасита содержат многочисленные выделения стержневидных фосфидов  $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$  и редкие выделения пластин роалдита  $(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N}$  [20]. В микроструктуре метеорита наблюдали следующие изменения, связанные с деформационным воздействием: равномерно распределенные дислокации, дислокационные петли, ячеистую дислокационную субструктуру, полосы скольжения, двойники, фрагментированную структуру и др. [9].

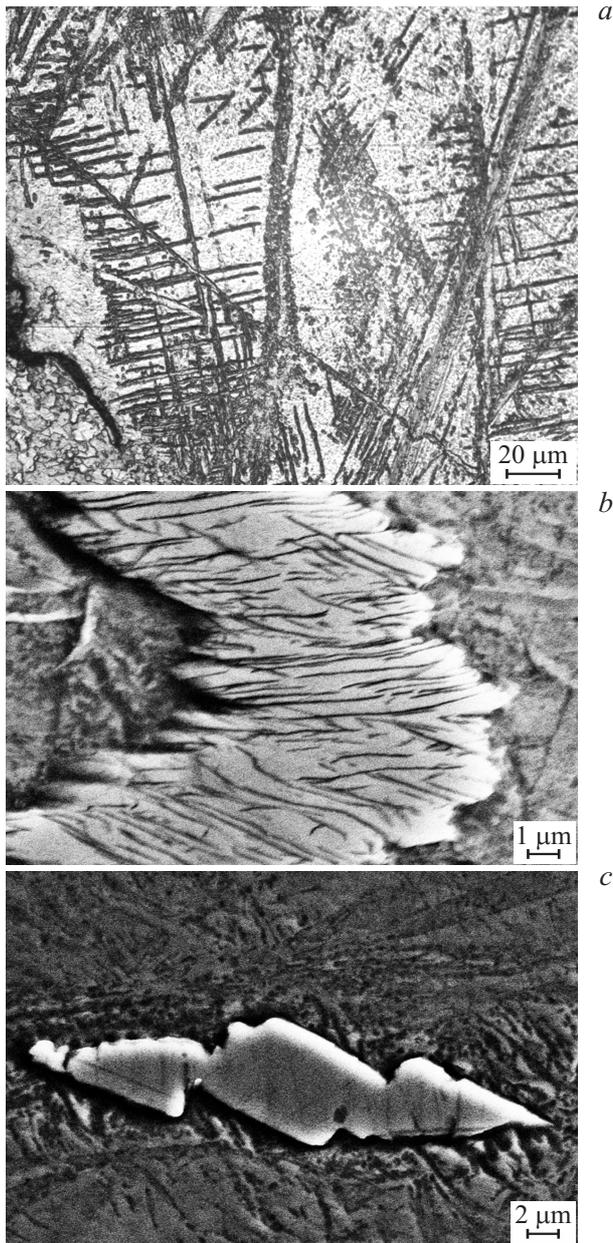


**Рис. 1.** Меридиональное сечение образца, претерпевшего взрывное нагружение по высокоинтенсивному режиму. Выделена область с пластинчатой структурой.

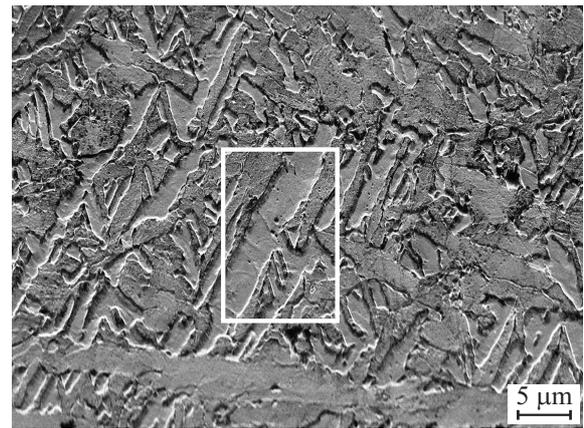
После взрывного нагружения в шаровых образцах видны структурные изменения, вызванные высокоскоростной деформацией равномерной и локализованной, а также следы локализованного разрушения (рис. 2). В матричной  $\alpha$ -фазе камасите  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})$  наблюдали увеличение плотности дислокаций, количества полос скольжения и деформационных двойников (рис. 2, а), по сравнению с исходным до нагружения состоянием. Кроме того обнаружили области сильного локализованного течения и локальную деформацию включений стержневидных фосфидов  $(\text{FeNi})_3\text{P}$  и пластин роалдита  $(\text{FeNi})_4\text{N}$  (рис. 2, б) в  $\alpha$ -матрице. На включениях стержневидных фосфидов  $(\text{FeNi})_3\text{P}$  хорошо заметны следы хрупкого локализованного разрушения (рис. 2, с). В образцах наблюдали отдельные области контактного плавления и кристаллизации расплава, связанные с локальным повышением температуры вследствие локализации деформации на границе камасит  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})$ /фосфид  $(\text{FeNi})_3\text{P}$  [17].

Кроме того, во втором шаровом образце, нагруженном по более интенсивному режиму [19], в матричной  $\alpha$ -фазе камасите  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})$  обнаружена область с необычными пластинчатыми кристаллами. Положение этой области отмечено на рис. 1. Изображение микроструктуры области, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, представлено на рис. 3. Видно, что анализируемая область состоит из кристаллов пластинчатой формы шириной  $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$  и длиной  $3\text{--}15\ \mu\text{m}$ . Кристаллы вытянуты вдоль четырехшести направлений, т.е. образуются структуры, отличающиеся от двойников. Пластинчатые кристаллы располагаются параллельно друг другу или пересекаются. Зачастую в местах пересечения наблюдается смещение

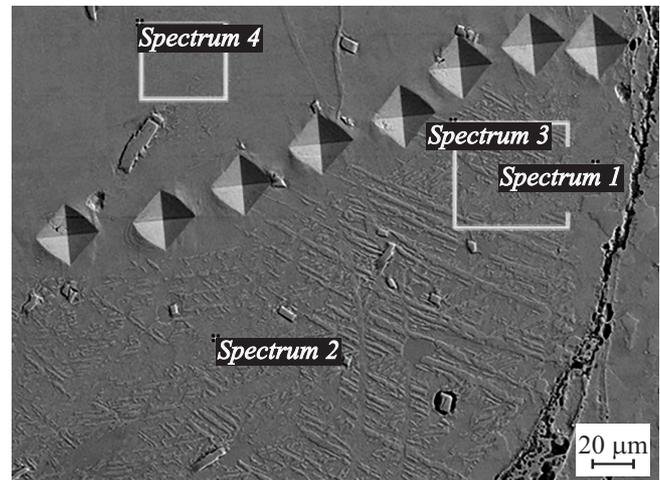
кристаллов, свидетельствующее о мартенситном механизме  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращения. Эти наблюдения согласуются с результатами работ [1,5,7,12,16], в которых показано образование подобных сдвиговых пластин  $\varepsilon$ -фазы в железе и железо-никелевых сплавах с содержанием никеля 5–10 wt.% после нагружения ударными волнами с давлением выше критического. После прохождения ударной волны пластинчатые кристаллы претерпевают обратное  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращение. Поэтому представляло



**Рис. 2.** Структурные изменения в метеорите при деформационном воздействии ударных волн с амплитудой давления менее 13 GPa: *a* — деформационные двойники в исходной  $\alpha$ -фазе камасите Fe(Ni,Co), *b* — линии скольжения в пластине роалдита (FeNi)<sub>4</sub>N, *c* — локализованное разрушение хрупкой пластины фосфида (FeNi)<sub>3</sub>P.



**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение области с пластинчатой структурой после ударно-волнового нагружения образца, рамкой отмечен участок съемки методом EBSD.



**Рис. 4.** Участки проведения EDS: 1–3 — пластинчатая структура, 4 — исходная  $\alpha$ -фаза (камасит).

интерес выполнить локальный химический и кристаллографический анализы областей, претерпевших полиморфные  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ - и  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -переходы.

На рис. 4 представлен участок образца, содержащий как область с пластинчатой структурой (спектры 1–3), так и соседнюю область без следов  $\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращений (спектр 4). Граница между анализируемыми областями отмечена отпечатками микротвердости. Результаты локального химического анализа, выполненного с помощью микрорентгеноспектрального метода (EDS), показывают, что содержание Ni в пластинчатых кристаллах, претерпевших  $\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращения, находится в пределах 5.4–5.7 wt.% и соответствует составу исходной  $\alpha$ -фазы камасита Fe(Ni,Co). После переполитровки образца с участка  $12 \times 18 \mu\text{m}^2$ , содержащего область со следами  $\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращений, была проведена съемка методом дифракции обратноотраженных электронов

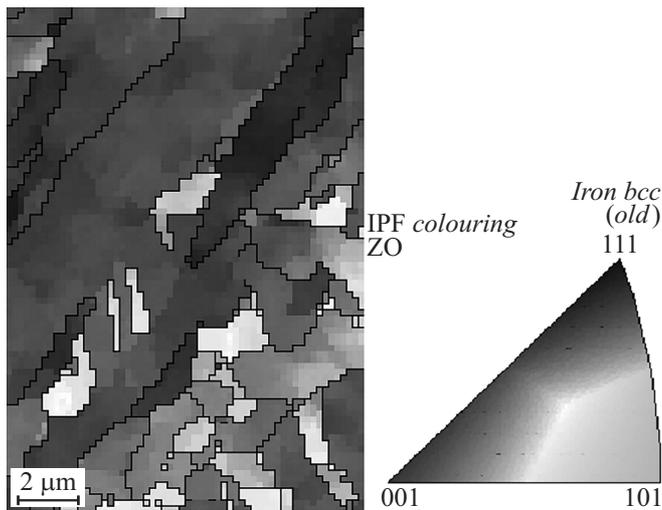


Рис. 5. Ориентационная EBSD-карта участка метеорита, претерпевшего ОЦК → ГПУ → ОЦК превращения.

(EBSD) с шагом съемки  $0.2\ \mu\text{m}$  и получена кристаллографическая информация (рис. 5). Фазовая карта продемонстрировала тот факт, что вся область съемки имеет ОЦК решетку, соответствующую камаситу  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni},\text{Co})$ . На рис. 5 приведена ориентационная карта анализируемой области. Видно, что отдельные структурные элементы, претерпевшие цикл  $\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращений, имеют различные ориентировки. Ориентировки возникающих  $\alpha$ -пластин отличаются от ориентировки исходной  $\alpha$ -фазы камасита  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})$ , т.е. обратное превращение идет не по тем путям, по которым происходило прямое  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращение [7,12–14,16]. Отметим, что в участках между пластинчатыми кристаллами сохраняется исходная ориентация фазы  $\alpha$ -камасита  $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})$ . Подобная структура характерна для железа и сплавов на его основе, претерпевших  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращение при нагружении ударными волнами, где  $\varepsilon$ -фаза представляет собой гексагональную модификацию упаковки [1,5,7,12,16]. В [14] при помощи техники наносекундной рентгеновской дифракции *in situ* при динамическом нагружении был уточнен механизм  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -перехода в железе. Прямые наблюдения при ударном сжатии показали, что происходит смещение атомов в плоскостях (110) путем простого одноосного сжатия ОЦК решетки вдоль направления [001], что приводит к получению псевдогексагональной структуры, а затем „перетасовка“ чередующихся атомных плоскостей (110) формирует ГПУ структуру. После прохождения ударной волны  $\varepsilon$ -фаза претерпевает обратное ГПУ → ОЦК превращение.

## Заключение

Ключевым вопросом данной работы является анализ поведения вещества метеоритного происхождения при

ударном нагружении. Методами оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, включающими локальный химический и кристаллографические анализы, исследованы микроструктурные изменения и фазовые превращения в железном метеорите Сихотэ-Алинь (ПАВ), содержащем 5–7 wt.% Ni, под действием высокоинтенсивного взрывного нагружения. Показано, что при воздействии сферического взрывного обжатия в сплаве Fe-Ni метеоритного происхождения в областях, где давление превышает 13 GPa, может происходить  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращение. После прохождения ударной волны пластинчатые кристаллы претерпевают обратное  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращение. Установлено, что характер и распределение по радиусу шарового образца дефектов деформационного происхождения и областей со следами  $\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -превращений обусловлены геометрией ударно-волнового воздействия и исходной макро- и микроструктурой метеорита.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Грант № 15-35-21164 мол\_a\_вед.

## Список литературы

- [1] Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals / Ed. by M.A. Meyers, L.E. Murr. N.Y.-L.: Plenum Press, 1981. 512 p.
- [2] Козлов Е.А., Литвинов Б.В., Абакишин Е.В., Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Казанцева Н.В., Талуц Г.Г. // ФММ. 1995. Т. 79. Вып. 6. С. 113–127.
- [3] Теплов В.А., Счастливец В.М., Козлов Е.А., Яковлева И.Л., Табатчикова Т.И., Карькина Л.Е. // ФММ. 2001. Т. 92. Вып. 4. С. 97–106.
- [4] Разоренов С.В., Гаркушин Г.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 77–82.
- [5] Fowler C.M., Minshall F.S., Zukas T.G. In: Response of Metals to High Velocity Deformation. N.Y.-L.: Interscience Publishers Inc., 1960. P. 275–308.
- [6] Зельдович В.И., Хомская И.В., Дерibas А.А., Киселев А.Н. // ФММ. 1985. Т. 60. Вып. 1. С. 101–108.
- [7] Зельдович В.И., Хомская И.В., Грязнов Е.Ф., Демчук К.М., Мартемьянов А.Н., Соболенко Т.М., Тесленко Т.С. // ФММ. 1990. Т. 69. Вып. 1. С. 151–158.
- [8] Kozlov E.A., Teplov V.A., Kuzina M.S., Grokhovsky V.I. // Abst. XXXII Lunar and Planetary Science Conf. (LPSC-2001). Houston, USA, 2001. P. 1057.
- [9] Гроховский В.И., Козлов Е.А., Карькина Л.Е., Теплов В.А. // ФММ. 2001. Т. 91. Вып. 3. С. 72–80.
- [10] Козлов Е.А., Сазонова Л.В. // Петрология. 2012. Т. 20. Вып. 4. С. 371–382.
- [11] Buchwald V.F. Handbook of Iron Meteorites. Their History, Distribution, Composition and Structure. Univ. California Press, 1975. Vol. 1–3. 1418 p.
- [12] Bowden H.G., Kelly P.M. // Acta Met. 1967. Vol. 15. N 9. P. 1489–1500.
- [13] Giles P.M., Longebach M.N., Marder A.R. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. N 11. P. 4290–4295.

- [14] Kalantar D.H., Belak J.F., Collins G.W., Colvin J.D., Davies H.M., Eggert J.H., Germann T.C., Holian B.R., Kadau K., Londahl P.S., Meyers M.A., Rosolankova K., Wark J.S. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 075502-1–075502-4.
- [15] Добрымыслов А.В., Козлов Е.А., Талуц Н.И. // ФММ. 2008. Т. 106. Вып. 5. С. 548–560.
- [16] Wang S.J., Sui M.L., Chen Y.T., Lu Q.H., Ma E., Pei X.Y., Li Q.Z., Hu H.B. // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 01086-1–01086-6.
- [17] Муфтахетдинова Р.Ф., Гроховский В.И., Яковлев Г.А., Козлов Е.А., Дегтярев А.А. // Письма о материалах. 2015. Т. 5. Вып. 1. С. 110–114.
- [18] Kozlov E.A., Zhukov A.V. In: High Pressure Science and Technology / Ed. by S.C. Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M. Ross. AIP. N.Y., 1994. P. 977–980.
- [19] Козлов Е.А., Елькин В.М., Литвинов Б.В., Коваленко Г.В., Бондарчук Г.Г., Теплов В.А., Дегтярев М.В., Чащухина Т.Н., Воронова Л.М. // ФММ. 1997. Т. 83. Вып. 2. С. 116–127.
- [20] Уйтмина К.А., Grokhovsky V.I., Karabanalov M.S. // Meteoritics and Planetary Science Supplement. 2010. P. 5067.