

05

## Особенности формирования аустенитной структуры в критическом интервале температур при медленном нагреве сплава Fe–32%Ni

© Н.Д. Земцова

Институт физики металлов УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия  
email: zemtsova@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 26 июля 2013 г.)

Впервые методом дифракции электронов установлено, что развитие обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в процессе медленного нагрева сплава Fe–32%Ni осуществляется через формирование промежуточной парамагнитной 9R-фазы. В средней части температурного интервала обратного превращения, названного нами критическим интервалом (в котором происходит аномальное изменение физических свойств сплава), наблюдается формирование крупных протяженных пластин сдвиговым механизмом. Структура протяженных пластин: 9R с прослойками  $\gamma$ -фазы. Высокая плотность периодических дефектов упаковки в структуре 9R и высокая плотность хаотических дефектов упаковки в комплексной фазе 9R +  $\gamma$  определяют природу фазового наклепа.

### Введение

В многочисленных предшествующих работах процесс перехода из  $\alpha$ -состояния в  $\gamma$ - в метастабильных сплавах на Fe–Ni основе рассматривался исключительно как единый процесс, без формирования промежуточных фаз. Упрочнение сплавов при этом — фазовый наклеп — объясняли наследованием аустенитом повышенной плотности дислокаций от  $\alpha$ -мартенсита [1]. Однако в процессе исследования механизма и кинетики обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в метастабильных сплавах на Fe–Ni-основе [2–5] обнаружено аномальное поведение физических характеристик в средней части температурного интервала обратного превращения. Это дает основание предполагать, что в этом интервале температур формируется промежуточная фаза. Металлографически в этот период протяженностью в  $\sim 30^\circ\text{C}$  наблюдается формирование крупных протяженных пластин новой фазы на фоне исходного  $\alpha$ -мартенсита, наискось рассекающих мартенситный кристалл, слабо травящихся при металлографическом исследовании и часто располагающихся параллельно друг к другу или в виде ферм, что характерно для атермической кинетики образования. При этом магнитометрически [4,5] регистрируется наибольшая скорость образования парамагнитной фазы. Ее количество, как предполагалось, ревертированного аустенита, увеличивается в бинарном сплаве на  $\sim 75\%$ , в сплаве, легированном титаном H25XT2, на  $\sim 40\%$ . Однако в этот же период не наблюдается поглощения тепла [4–6] и уменьшения длины образца [1,2,5], которые с необходимостью должны сопровождать  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение. Это несоответствие в поведении физических характеристик сплава побудило нас исследовать внутреннюю структуру протяженных слаботравящихся пластин в сплаве H25XT2 [3]. Показано, что протяженные пластины состоят из реек чередующейся ориентации и имеют четкую кристаллографическую огранку. Однако осталась непонятной причина присутствия диффузных

полос на электронограммах, кроющаяся, вероятно, в более тонкой внутренней структуре реек, увидеть которую в сплавах Fe–Ni–Ti не удалось. Возможно, распад  $\alpha$ -фазы с выделением стабильной  $\eta$ -фазы Ni<sub>3</sub>Ti, произошедший в процессе нагрева до начала  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, усложняет их структуру. Для исключения этого настоящего структурное исследование проведено на бинарном сплаве Fe–32%Ni. В [5] магнитометрическим методом показано, что при скорости нагрева 0.3 K/min формирование парамагнитной фазы начинается с 310°C. При нагреве до 400°C развитие  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения происходит чрезвычайно медленно, в интервале 400–460°C скорость образования парамагнитной фазы увеличивается, в период 460–490°C — достигает максимального значения. Полный переход сплава в парамагнитное состояние осуществляется при 515°C. Сопоставление температурного хода калориметрической и дилатометрической кривых с кривой изменения намагниченности показало, что аномальное несогласованное изменение физических характеристик в сплаве Fe–32%Ni начинается с 460°C.

Задачей настоящей работы является исследование тонкой внутренней структуры крупных протяженных пластин новой фазы экзотермической природы, формирующихся в средней части температурного интервала  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения сдвиговым механизмом, и установление природы фазового наклепа.

### Методика эксперимента

Состав сплава и его предварительная термическая обработка описаны в [5]. Охлаждение сплава в жидком азоте и медленный отогрев на воздухе до комнатной температуры привели к формированию  $\sim 80\%$   $\alpha$ -фазы атермической морфологии. Обратное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение ( $A_5 \sim 310^\circ\text{C}$ ) осуществляли при медленном нагреве со скоростью 0.3 K/min от комнатной температуры до 400 и до 500°C, т. е. до температур ниже и выше критического интервала температур, в котором заметно изменяется

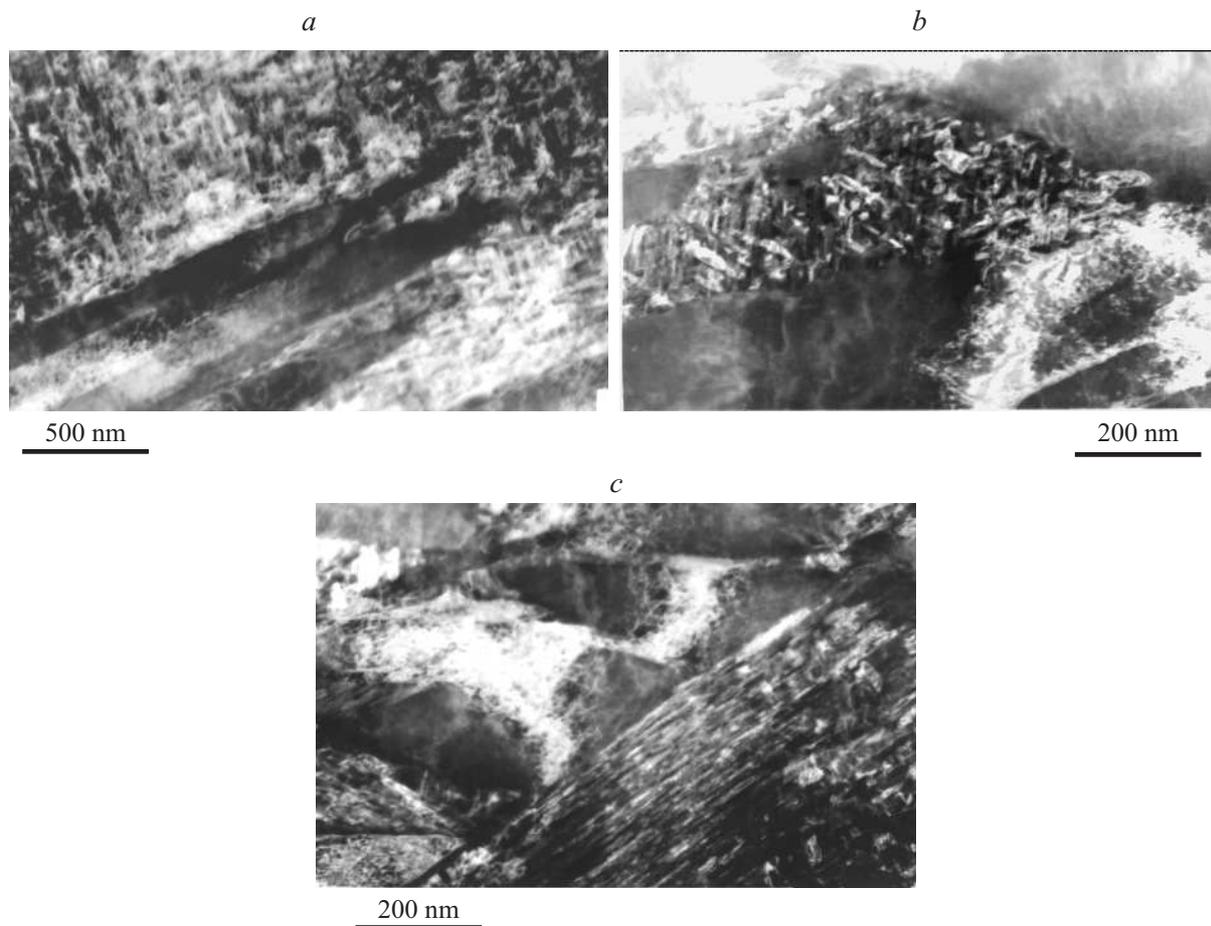


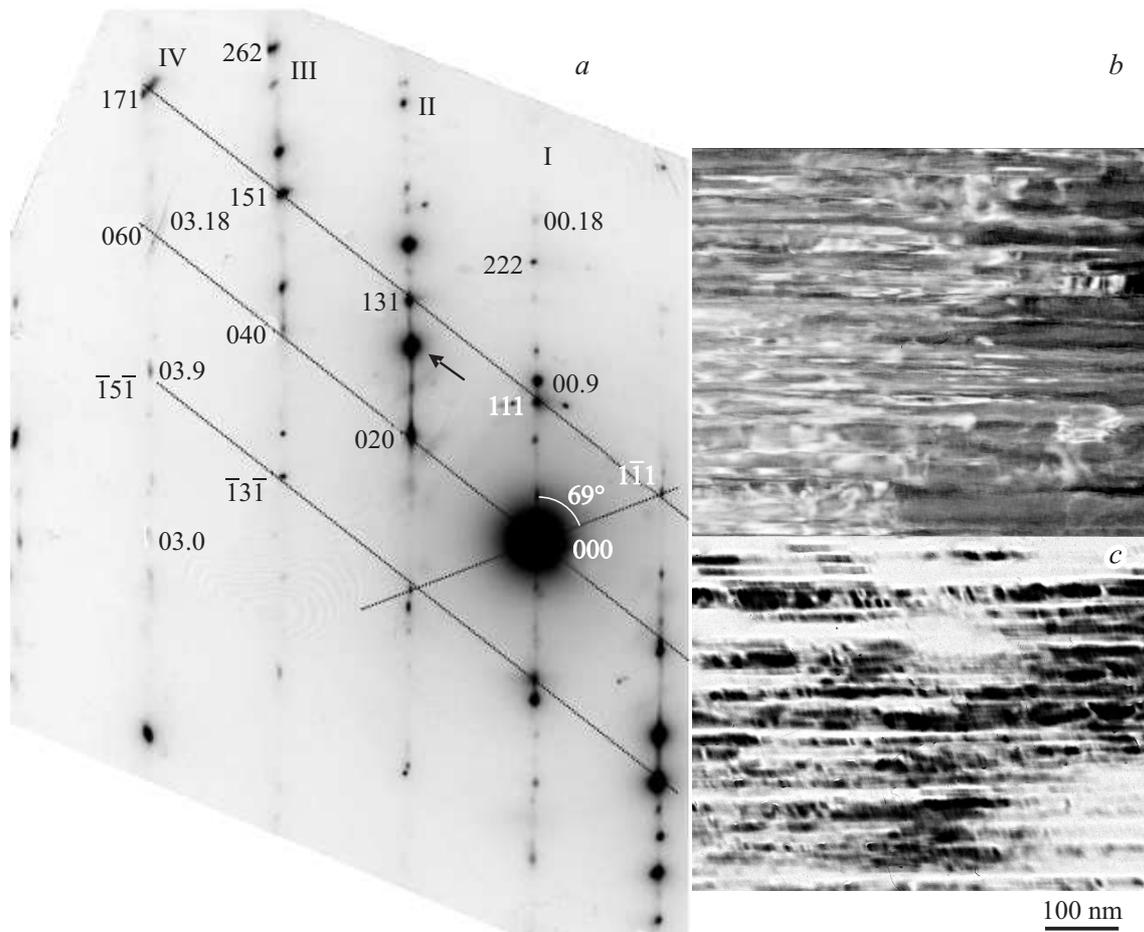
Рис. 1. Структура сплава Fe–32%Ni, сформировавшаяся в процессе медленного нагрева со скоростью 0.3 K/min до 500°C.

поведение физических характеристик сплава. Охлаждение образцов до комнатной температуры осуществляли на воздухе. Исходный размер образцов  $15 \times 15 \times 10$  mm. Электроискровой резкой, вносящей наименьшие искажения в поверхностный слой, из средней части образцов были нарезаны заготовки для фольг. После механического утонения заготовок на мелкозернистой шлифовальной бумаге до толщины 0.2 mm готовили фольги в электролите на основе ортофосфорной кислоты с добавлением хромового ангидрида и серной кислоты при напряжении 25 V. Структурное исследование провели на микроскопе JEM-200CX при действующем напряжении 160 kV.

## Результаты исследования и их обсуждение

Металлографическое и электронно-микроскопическое исследование структуры сплава Fe–32%Ni, формирующейся в процессе медленного нагрева, показало образование крупных протяженных пластин именно в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. В сплаве, испытывавшем нагрев до 400°C, крупные протяженные пластины отсутствуют, в то время как в сплавах, нагретых выше 460°C, они есть.

Подробное электронно-микроскопическое исследование структуры проведено на образце, испытывавшем медленный нагрев со скоростью 0.3 K/min до 500°C. Сплав при этом не испытал полного превращения в аустенитное состояние ( $A_f = 515^\circ\text{C}$ ), и в нем присутствуют все структурные составляющие, образовавшиеся на различных стадиях превращения: дисперсные кристаллы, названные в [7] „ $\gamma$ -мартенситом“, крупные протяженные пластины и глобулярный аустенит. На рис. 1 приведена структура, сформировавшаяся в образце. В центре рис. 1, *a* расположена крупная протяженная пластина. Она представляется состоящей из нескольких рядом расположенных пластинок, каждая из которых, однородная по своей внутренней структуре, заканчивается острым клином. Структура окружающей матрицы неоднородна. Результаты предшествующих работ [3,7–9] свидетельствуют о том, что окружающая протяженные пластины матрица представляет собой двухфазную смесь: остаточная  $\alpha$ -фаза и „ $\gamma$ -мартенсит“. Такая двухфазная структура, формирующаяся в процессе нагрева в нижней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, отчетливо видима в электронном микроскопе, представлена на рис. 1, *b* в центре снимка. Она представляет собой видманштеттову структуру с



**Рис. 2.** Тонкая внутренняя структура пластины новой фазы и ее микродифракционная картина: *a* — электронограмма. Индексы рефлексов ГЦК-фазы проставлены слева от диффузных стержней. Справа от первого и четвертого диффузных стержней проставлены индексы отражений новой фазы —  $9R$ . *b* — светлопольное изображение структуры, *c* — темнопольное изображение структуры — в рефлексе, указанном стрелкой.

правильно расположенными дисперсными пластинами „ $\gamma$ -мартенсита“ внутри исходных пластин  $\alpha$ -фазы. Отметим, что размеры этих дисперсных кристаллов в сотни раз превышают размеры дисперсных кристаллов, сформировавшихся при медленном нагреве до  $400^\circ\text{C}$ .

Остановимся подробнее на характеристике внутренней структуры протяженных пластин. На рис. 1, *c* хорошо видно различие внутренней структуры в рядом расположенных пластинках, составляющих крупную протяженную пластину. Слева расположенная пластинка имеет однородную структуру, видны лишь контуры экстинкции, свидетельствующие о наличии достаточно высокого уровня упругих когерентных напряжений. В правой пластинке разрешается тонкая внутренняя структура, проявляющаяся полосчатым контрастом, параллельным ее габитусу. На рис. 2, *a, b* приведены структура этой пластинки при большем увеличении и соответствующая ей электронограмма. Отличительной особенностью электронограммы, снятой исключительно с области, характеризующейся полосчатым контрастом, является наличие параллельных равноотстоящих диффузных стержней и

расположение рефлексов от фаз исключительно на этих стержнях. Расчет показал, что в структуре присутствует искаженная ГЦК-фаза, рефлексы которой проиндексированы слева от диффузных полос в кубической системе координат. Угол между рефлексами  $111$  и  $1\bar{1}1$  составляет  $69^\circ$ , в то время как теоретическое значение, соответствующее идеальной ГЦК-решетке,  $70.5^\circ$ . Пунктиром обозначены места расположения ее рефлексов. Видим, что рефлекс  $111$  располагается чуть ниже пунктирной линии, а рефлекс  $1\bar{1}1$  чуть выше ее. Различие в межплоскостных расстояниях  $d_{111}$  и  $d_{1\bar{1}1}$  составляет 3%, а наибольшее  $d_{111}$  превышает межплоскостное расстояние  $d_{111}$   $\gamma$ -фазы (аустенита, полученного закалкой сплава H32 от  $1100^\circ\text{C}$ ) на 4%. Таким образом, ГЦК-фаза, присутствующая в структуре пластин новой фазы, находится в упруго напряженном растянутом состоянии и характеризуется моноклинным искажением кристаллической решетки.

Обратим внимание, что кроме рефлексов, принадлежащих искаженной ГЦК-фазе, видна система дополнительных рефлексов, которые не принадлежат ни

ГЦК-, ни ОЦК-структурам. Расположение дополнительных рефлексов на диффузных стержнях, соединяющих рефлексы матричной фазы, автору приходилось видеть при изучении структуры сплава 45Г17Ю3 [10]. Эти дополнительные рефлексы и диффузные стержни были обусловлены присутствием в структуре марганцовистой стали  $\epsilon'$ -мартенсита, характеризующегося многослойной кристаллической решеткой.

На основании этой аналогии можно предположить, что новая фаза в сплаве Fe–32%Ni также имеет многослойную плотноупакованную решетку.

Такие структуры образуются в процессе превращения мартенситного типа путем сдвига целых атомных плоскостей в течение короткого промежутка времени на расстояния, не превышающие межатомные. Это приводит к появлению в структуре дефектов упаковки ДУ. Их периодическое расположение обуславливает образование новой фазы, характеризующейся гексагональной или ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки. Если ДУ формируются через каждый (111) слой атомов, образуется гексагональная структура. Если плотность их распределения ниже, формируется та или иная ромбоэдрическая структура. Экспериментальное определение типа образовавшейся решетки устанавливается по расположению рефлексов на электронограммах вокруг оси, параллельной направлению гексагональной оси  $c$ . Если рефлексы расположены симметрично относительно нулевого диффузного стержня (его направление параллельно оси  $c^*$  обратной решетки новой фазы), то кристалл имеет гексагональную симметрию. Если рефлексы расположены асимметрично, то кристалл принадлежит к ромбоэдрической симметрии [11].

В нашем случае — в сплаве Fe–32%Ni, так же как и в случае стали 45Г17Ю3, — фаза характеризуется ромбоэдрической симметрией, так как ее рефлексы на соседних диффузных полосах расположены под разными брэгговскими углами, т.е. асимметрично относительно диффузного стержня, проходящего через нулевое пятно (рис. 2, *a*). Из электронограммы видно, что между соседними рефлексами ГЦК-структуры (020) и (131) находится 2 отчетливо видимых рефлекса новой фазы и третий рефлекс, расположенный около рефлекса 020 в направлении к рефлексу 131. Более отчетливо он виден вблизи симметричного рефлекса  $0\bar{2}0$ .

Используя соотношение  $N = 3n$  [11], где  $N$  — количество плотноупакованных слоев в элементарной ячейке ромбоэдрической структуры и  $n$  — число рефлексов многослойной фазы между двумя соседними рефлексами базовой ГЦК-структуры, находим, что  $N = 3 \times 3 = 9$ . Следовательно, структура новой фазы, сформировавшаяся при медленном нагреве сдвиговым механизмом в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения, имеет 9R-многослойную кристаллическую решетку. Это, в свою очередь, позволяет сказать, что периодические дефекты упаковки расположены в каждой третьей плоскости (111)<sub>ГЦК</sub>. Напомним, что в нашем случае происходит совместное образование мартенситным механизмом искаженной ГЦК-фазы и новой

длиннопериодной фазы. Известно, что ориентировка решетки R-фазы относительно решетки  $\gamma$ -фазы выражается соотношением

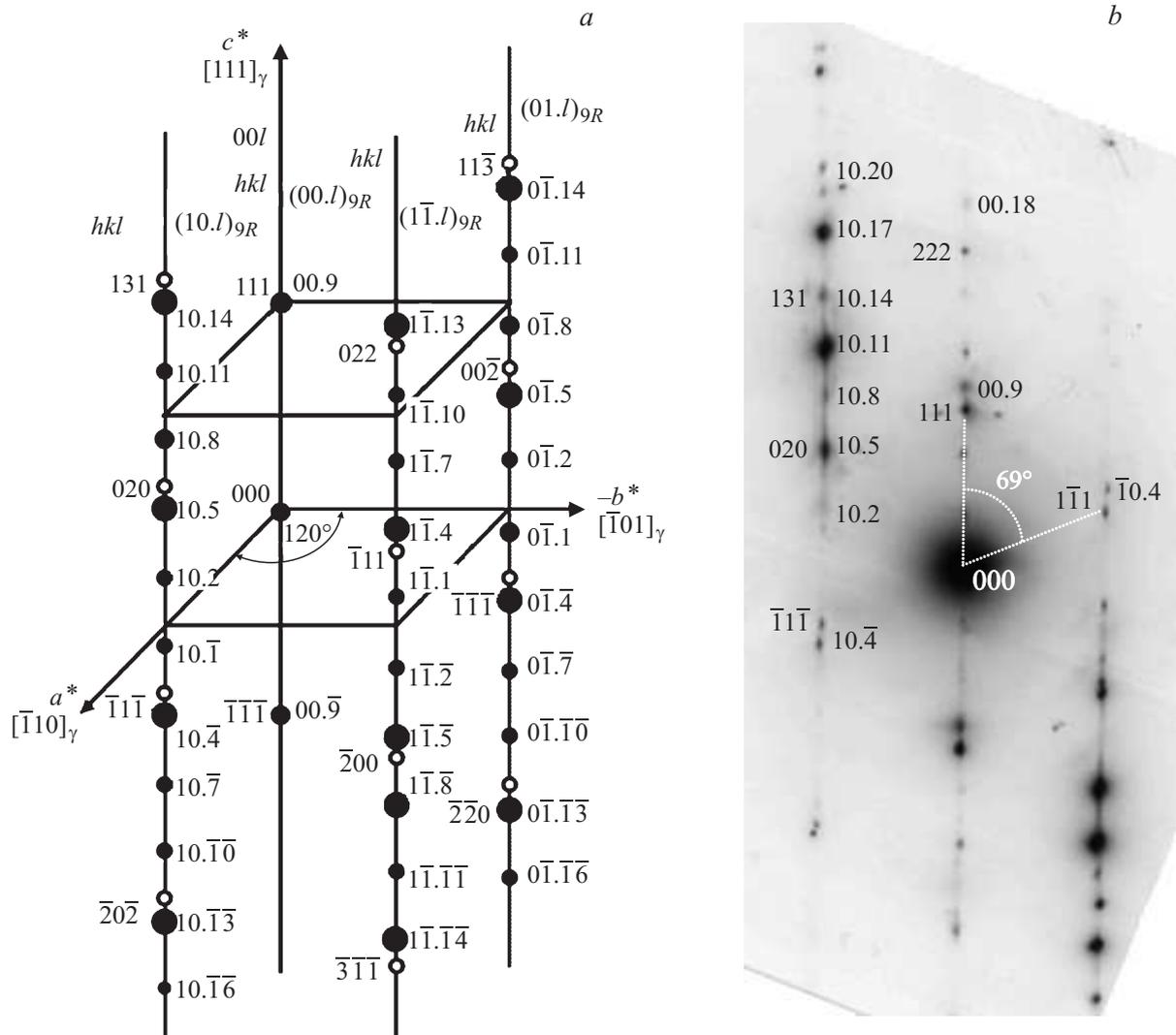
$$(0001)_R \parallel (111)_\gamma; \quad [11\bar{2}0]_R \parallel [\bar{1}10]_\gamma,$$

в котором плотноупакованные плоскости и направления с наибольшей линейной плотностью атомов обеих решеток параллельны. Такие ориентационные соотношения характерны для мартенситных превращений, когда исходные и мартенситные фазы имеют плотноупакованные решетки.

Для определения индексов отражающих плоскостей ГЦК-матрицы и фазы с многослойной решеткой можно представить их обратные решетки в гексагональных осях, поскольку в этой системе координат изображаются кубическая, гексагональная и многие другие многослойные структуры. За ось  $c^*$  выбираем направление  $[111]_{\text{ГЦК}}$ , за оси  $a^*$  и  $-b^*$  направления  $[\bar{1}10]_{\text{ГЦК}}$  и  $[\bar{1}01]_{\text{ГЦК}}$ . При таком выборе координатных осей узлы ГЦК-структуры образуют обратную решетку ромбоэдрической симметрии, тройная ось которой совпадает с направлением  $[111]_{\text{ГЦК}}$ . Все узлы обратной ГЦК-структуры располагаются вдоль прямых, параллельных оси  $c^*$ , и имеют постоянные индексы  $h$  и  $k$  и переменный  $\ell$ . Следовательно, обратную решетку ГЦК-структуры можно рассматривать в гексагональных осях в виде ромбоэдрической решетки, состоящей из узловых рядов 3 типов: I тип —  $00.\ell$ , II тип —  $10.\ell$ ,  $20.\ell$ ,  $h0\ell$  и III тип —  $11.\ell$ .

Для ромбоэдрической структуры в обратном пространстве также получается пространственная решетка ромбоэдрической симметрии. Она имеет тройную ось симметрии, совпадающую с осью  $c^*$ , и состоит из тех же трех групп узловых рядов. Узлы рядов первой группы попадают в базисную плоскость. Узлы рядов II и III групп не попадают в базисную плоскость. Расположение рефлексов на следующем IV стержне для ромбоэдрических решеток должно быть идентичным расположению рефлексов на I стержне. Именно это мы и наблюдаем на электронограмме рис. 2, *a*. Кроме того, в силу существующих ориентационных соотношений узлы от многослойных структур должны располагаться на тех же узловых прямых, на которых находятся рефлексы от ГЦК-решетки. И это мы тоже наблюдаем на электронограмме.

В соответствии с правилами погасания для ромбоэдрических решеток дифракционные максимумы возникают только от тех плоскостей  $hkl$ , индексы которых, отнесенные к гексагональным осям, удовлетворяют условию:  $-h + k + \ell = 3n$ . Поэтому в узловом ряду  $10.\ell$  с постоянными  $h$  и  $k$  присутствует только 1/3 всевозможных узлов. Соседние узлы отличаются друг от друга на величину  $\ell = +3$ . Это позволяет приписать индексы рефлексам новой фазы на электронограмме, представленной на рис. 2, *a*, которые проставлены с правой стороны диффузного стержня на рис. 3, *b*. На диффузном стержне, проходящем через нулевой рефлекс, кроме них видны рефлексы двойного отражения, расположенные с той же периодичностью, что и рефлексы 9R-фазы. Это является еще одним свидетельством тому, что рефлекс,



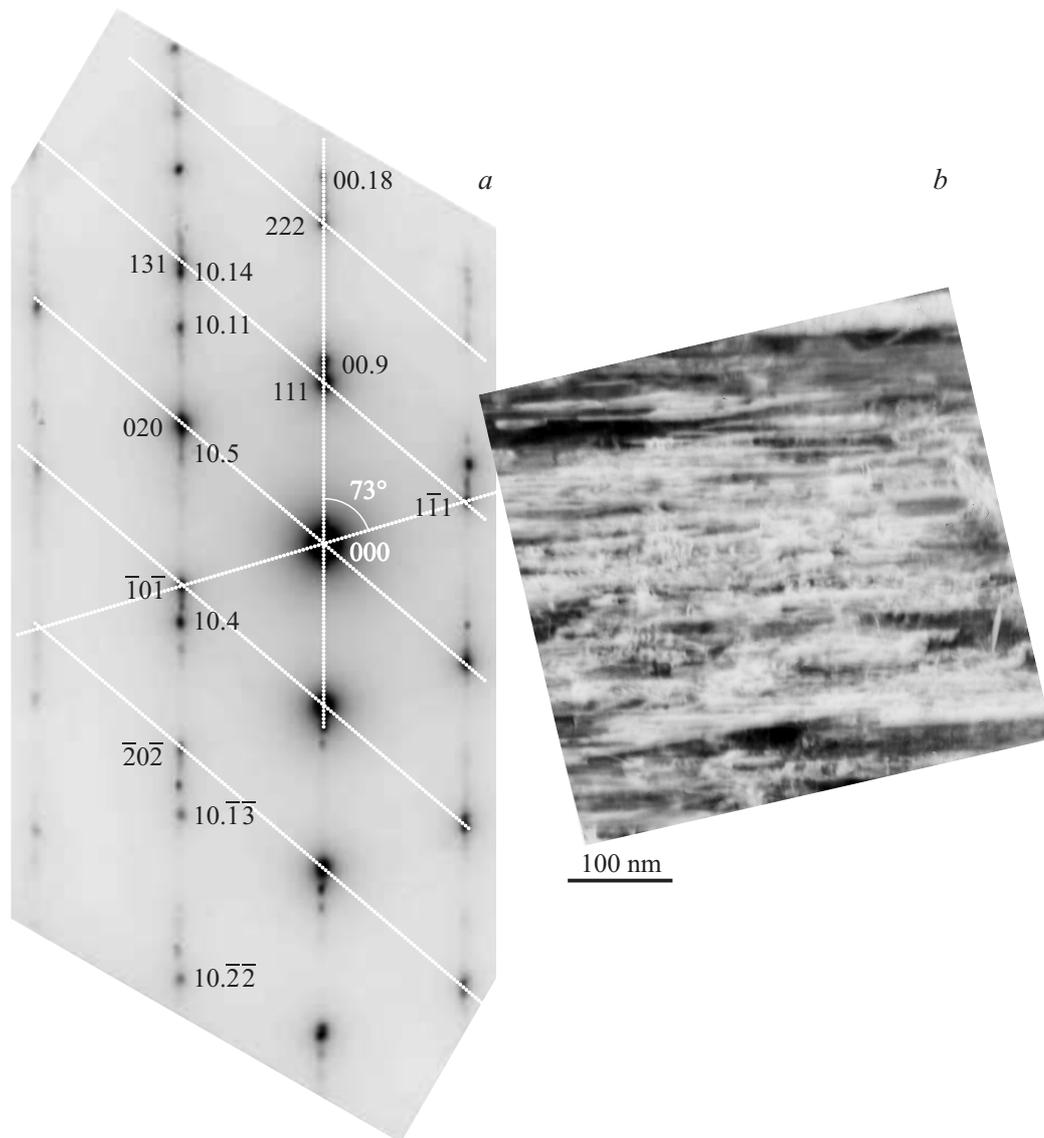
**Рис. 3.** *a* — обратная решетка 9R-фазы из [11], *b* — электронограмма от крупной пластины со структурой, характеризующейся однородным полосчатым контрастом. С левой стороны диффузного стержня проставлены индексы отражающих плоскостей  $\gamma$ -фазы в кубической системе координат, с правой — индексы плоскостей 9R-фазы в гексагональной системе координат. Индексы отражающих плоскостей 9R-фазы в сплаве Fe–32%Ni точно соответствуют индексам левой грани обратной решетки 9R-фазы, взятой из [11].

обозначенный индексами 00.9, создан отражением от кристаллической решетки 9R-фазы.

Подробное ознакомление с обратными решетками многослойных кристаллических решеток различных фаз, представленными в [11], показало, что расшифровка приведенной на рис. 3, *b* электронограммы может быть уточнена путем сравнения с обратной решеткой 9R-фазы (рис. 3, *a*), построенной для мартенситной фазы в сплавах Cu–Si [12]. Ось  $c^*$  проходит через нулевое пятно и совпадает с направлением нормали к плоскости  $(111)\gamma$ . Осями  $a^*$  и  $-b^*$  выбраны направления  $[\bar{1}10]\gamma$  и  $[\bar{1}01]\gamma$ .

Теперь проведем сравнение левой грани обратной решетки 9R-фазы с электронограммой, приведенной на рис. 3, *b*. Диффузные полосы на электронограмме параллельны оси  $c^*$ . Рефлексы искаженной ГЦК- и 9R-фаз лежат на этих диффузных полосах. Расположение

рефлексов 9R-фазы на первой слева диффузной полосе тождественно расположению узлов на левом ребре обратной решетки. Но рефлексы ГЦК-фазы оказались несколько смещенными от положений, указанных на рис. 3, *a*. Рефлекс  $131\gamma$  лежит ниже рефлекса  $10.14_{9R}$ , рефлексы  $020\ell$  и  $10.5_{9R}$  практически совпадают, а рефлекс  $1\bar{1}\bar{1}$  лежит заметно выше рефлекса  $10.4_{9R}$ . Расстояние между рефлексами  $00.9$  и  $00.\bar{9}$  немного отличается от расстояния между однотипными рефлексами (т.е. рефлексами с третьими индексами, отличающимися на 18)  $10.14$  и  $10.\bar{4}$ , расположенными на узловом ряду слева. Неточное совпадение этих расстояний обусловлено искаженностью решетки 9R-фазы, вызванной присутствием хаотических дефектов упаковки ХДУ, образование которых всегда сопровождает развитие мартенситного превращения. Данный экспериментальный факт находит-



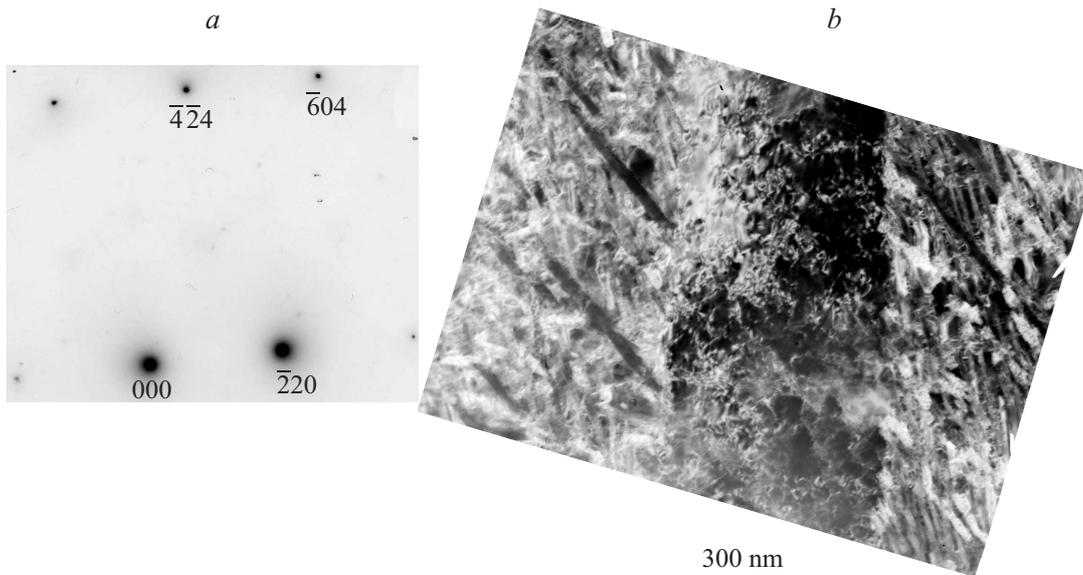
**Рис. 4.** Электронограмма (*a*) и соответствующая структура (*b*) крупного протяженного кристалла, сформировавшегося в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Индексы интенсивных отражений 9R-фазы проставлены справа от диффузных стержней, индексы ГЦК-фазы — слева.

ся в согласии с теорией влияния ХДУ на дифракционную картину [11]: считается установленным, что во всех случаях ХДУ приводят к расширению дифракционных максимумов, а для ГЦК-кристаллов и структур ромбоэдрической симметрии — к смещению некоторых пятен и линий. Это смещение некоторых дифракционных максимумов и обуславливает неточное попадание рефлексов ГЦК-фазы на одну прямую (рис. 2, *a*) и неточное соответствие расстояний между однотипными рефлексами на микродифракционной картине 9R-фазы.

На изображении структуры (рис. 2, *b*) виден чередующийся полосчатый контраст от дефектов упаковки, расположенный в среднем через три плотноупакованных слоя  $(00.1)_R$ . Именно из пакетов атомных плоскостей с ГЦК-последовательностью такой толщины и состоит структура новой фазы. Темнопольное исследование

структуры новой фазы подтвердило, что структура реек с полосчатым контрастом не является исключительно 9R-фазой. На рис. 2, *c* приведена структура, полученная в рефлексе 10.11 9R-фазы. Этот рефлекс максимально удален от рефлексов ГЦК-фазы, что позволяет с уверенностью говорить о получении изображения, точно соответствующего изображению 9R-фазы. На приведенном изображении структуры видно, что незасвеченными остаются тонкие прослойки, разделяющие участки с полосчатым контрастом. Это дает основание говорить, что образующаяся мартенситная фаза состоит из чередующихся пластинок 9R- и искаженной ГЦК-фаз (обозначим последнюю — 3R), причем видно их когерентное сопряжение.

Для большей убедительности приведем структуру еще одной крупной протяженной пластины (рис. 4). Структу-



**Рис. 5.** Структура крупного протяженного кристалла: *a* — электронограмма, ось зоны  $[223]_{3R}$ ; плоскости  $\{223\}$  с плоскостями  $\{111\}$  находятся под углами  $11.42^\circ$ ,  $65.16^\circ$  и  $81.95^\circ$ ; *b* — не наблюдается разрешения внутренней речной структуры внутри протяженного кристалла.

ра этой пластины имеет приблизительно ту же кристаллографическую ориентацию. Проведенная индексация отражающих плоскостей и в этом случае соответствует индексам обратной решетки на рис. 3, *a*. И так же, как и в предыдущем случае, необходимо отметить искаженность решеток ГЦК- и  $9R$ -фаз. Угол между плоскостями  $\{111\}$   $\gamma$ -фазы в данном случае составляет  $\sim 72.5^\circ$ , а величины межплоскостных расстояний  $d_{\{111\}}$  искаженной ГЦК-фазы и  $d_{(111)}$   $\gamma$ -фазы (полученной закалкой от  $1100^\circ\text{C}$ ) имеют такое же различие, как и в первом примере. Таким образом, в сравнении с кристаллической решеткой исходного аустенита сплава Fe–32%Ni решетка ГЦК-фазы, образовавшейся сдвиговым механизмом, оказывается в существенно растянутом состоянии, причем наибольшее растяжение испытывают плоскости  $\{111\}$ , непараллельные базисным плоскостям  $9R$ -структуры.

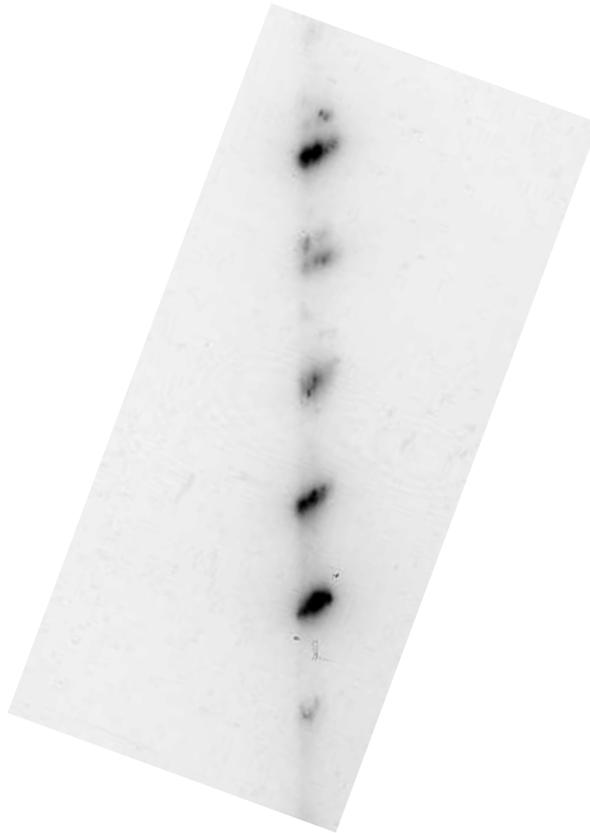
Четко регистрируется также различие межплоскостного расстояния  $d_{111}$  ГЦК-фазы и  $d_{00,9}$   $9R$ -фазы. Определенное по электронограмме значение  $c_0 = d_{00,9} 9R = 1.87 \text{ \AA}$ . В элементарной ячейке  $9R$ -многослойной структуры находится 9 плотноупакованных слоев, поэтому  $c = 9d_{00,9} 9R = 16.83 \text{ \AA}$ . Так как расстояние между диффузными стержнями на электронограмме одинаковое, то и параметры  $a$  и  $b$  одинаковые и могут быть определены по расстоянию между диффузными стержнями:  $a = b = 2.42 \text{ \AA}$ .

Известно, что процесс  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения протекает с уменьшением объема. Так как параметры решетки  $9R$ -фазы уменьшаются в сравнении с межплоскостными расстояниями неискаженной ГЦК-решетки аустенита, то ее образование в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения не нарушает этой общей закономерности. Одновременное формирование по мартенситному механизму  $3R$ -фазы, находящейся в услови-

ях серьезного упругого растяжения (ее кристаллическая решетка на  $\sim 4\%$  больше исходной, свойственной отожженному аустениту) замедляет процесс уменьшения объема при  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, когда ее формирование протекает наиболее интенсивно. Именно этот процесс ответственен за перегиб на dilatометрической кривой  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, снятой при скорости нагрева  $0.3 \text{ K/min}$  исследуемого сплава H32 [1,4]. Более ярко ступеньку на dilatометрической кривой видно при исследовании сплава, легированного титаном [2].

Приведенные на рис. 3, *b* и 4, *a* электронограммы оказались наиболее удачными, так как хорошее качество электронограмм получается в случае такой ориентации многослойной структуры, когда плоскости залегания ДУ параллельны направлению пучка электронов, и узловой ряд  $10.l$  находится в плоскости экрана. Более того, хорошо разрешенные рефлексы от  $9R$ -фазы в данном случае расположены в области средних углов отражения  $45\text{--}60^\circ$  на участке между рефлексами  $\{200\}$  и  $\{311\}$ , что обеспечивает четкое разрешение рефлексов на дифракционной картине и также облегчает расшифровку электронограммы.

Однако получить классическую электронограмму с одинаковым распределением интенсивности во всех ее секторах не удается. Небольшой наклон фольги в электронном микроскопе приводит к переходу расположения рефлексов повышенной интенсивности в другие брэгговские углы, а не к получению симметричной по интенсивности дифракционной картины. Получение таких несимметричных электронограмм обусловлено, по-видимому, сохранением повышенного уровня упругих напряжений в матрице или, что представляется более вероятным,



**Рис. 6.** Увеличенное изображение второго диффузного стержня, взятое с электронограммы, приведенной на рис. 2, а.

возникновением упругих напряжений и высокой плотности хаотических дефектов упаковки, которые всегда сопутствуют образованию мартенситных фаз. Именно их наличие вызывает расширение дифракционных максимумов новой фазы настолько, что они соединяются между собой, образуя сплошные диффузные полосы.

Попытка получить симметричную по распределению интенсивности электронограмму с очень тонких участков фольги (расположенных на краю отверстия), которые, на наш взгляд, должны характеризоваться пониженным уровнем упругих напряжений, не привела к успеху: обнаружено еще большее смещение рефлексов многослойной решетки относительно рефлексов  $3R$ -фазы.

При отклонении плотноупакованных плоскостей  $\{111\}3R$  от первичного пучка электронов разрешение рефлексов на электронограммах снижается, дифракционный полосчатый контраст на изображении структуры представляется менее четким.

При большом отклонении плотноупакованных плоскостей  $\{111\}3R$  от первичного пучка электронов (рис. 5) на изображении структуры вообще не наблюдается полосчатый контраст, а на электронограмме отсутствуют диффузные стержни.

Многочисленное приготовление фольг из образца, предварительно уже утоненного при изготовлении первой фольги, обнаружило, что зачастую увидеть структуру крупных протяженных пластин с однородным поло-

сатым контрастом не удастся. По-видимому, релаксационные явления внутри пластин разыгрываются в процессе вылеживания тонкого образца при комнатной температуре, ведущие к образованию дисперсных рекристаллизованных зерен со структурой  $(9R + 3R)$  иной ориентации внутри крупных пластин. Возможно, что изменение структуры крупных пластин может происходить при промывании фольг в холодной воде.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать еще один важный вывод. Обратим внимание на второй диффузный стержень электронограммы рис. 2, а. Его увеличенное изображение представлено на рис. 6. Видно многократное расщепление этого стержня и азимутальное вследствие этого размытие расположенных на нем рефлексов. Такое расщепление диффузных стержней отражает неомогенность матрицы, в которой произошло формирование крупных протяженных пластин. Это не исходная неомогенность структуры, а возникшая в ней вследствие перераспределения атомов никеля между исходным  $\alpha$ -мартенситом и дисперсными кристаллами „ $\gamma$ -мартенсита“ до формирования крупных протяженных пластин новой фазы. Ранее процесс перераспределения атомов был обнаружен экспериментально в нижней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения посредством мессбауэровского [13,14] и магнитометрического [1] методов исследования, которые являются интегральными методами и

не могут конкретно свидетельствовать в структурном аспекте о месте протекания этого явления. Более того, имеется утверждение [6], что перераспределение атомов никеля происходит в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, о чем свидетельствует экспериментально зарегистрированное выделение тепла. Наше структурное исследование показывает, что перераспределение атомов никеля реализуется на стадии роста дисперсных кристаллов „ $\gamma$ -мартенсита“, когда наиболее интенсивно возможно протекание диффузионного процесса перераспределения никеля на мигрирующей  $\gamma/\alpha$  межфазной границе. Процесс перераспределения опережает по температурной шкале формирование крупных протяженных пластин, что проявляется на тонкой структуре дифракционных картин ( $9R + 3R$ )-фазы.

## Заключение

На основании проведенного анализа литературных данных, результатов расшифровки микродифракционных картин и их сравнения с обратной решеткой  $9R$ -фазы, формирующейся в сплаве Cu–Si, делаем вывод: в сплаве Fe–32%Ni в средней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения бездиффузионно формируется мартенситная фаза релаксационной природы, характеризующаяся многослойной кристаллической  $9R$ -решеткой. Электронно-микроскопическое исследование на просвет тонких фольг при большом разрешении подтверждает 9-слойную структуру решетки новой фазы.

$9R$ -фаза, сформировавшаяся в сплаве H32 как промежуточная фаза в процессе осуществления обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при повышенных температурах, тождественна структуре  $9R$ -фазы, формирующейся в сплаве Cu–Si в процессе пластической деформации при комнатной температуре, то есть в условиях приложенных внешних напряжений, и не образующейся при охлаждении. Эта же фаза в сплаве Cu–Si появляется и при нагреве в районе 300–400°С.

Однако привычнее думать, что мартенситное превращение, в том числе с образованием многослойных структур, реализуется только при низких температурах, в процессе охлаждения сплавов [15,16]. Нишияма [15] подчеркивает важность отсутствия диффузионных явлений в процессе реализации такого фазового превращения и подвергает сомнению образование мартенситной фазы в сплаве Cu–Si из-за ее возможного формирования при 350°С, когда диффузионные процессы не подавлены. Авторы работы [12] настаивают на мартенситном механизме формирования  $9R$ -фазы в сплаве Cu–Si. За основной довод своей точки зрения они принимают неизменность параметра кристаллической решетки.

В сплавах Cu–40–42 at.% Zn образование многослойных  $9R$ -решеток зарегистрировано при 250–400°С и названо бейнитным фазовым превращением. Но и в данном случае кристаллография бейнитного и мартенситного превращений совпадает в пределах погрешности эксперимента [17].

На наш взгляд, образование многослойных мартенситных фаз и при повышенных температурах можно рассматривать как исключительно сдвиговый процесс без участия диффузии металлических атомов. Движущей силой их формирования является запасенная энергия упругих напряжений в двухфазной матрице или энергия внешних напряжений. Этот процесс аналогичен механическому двойникованию, исключительно сдвиговому процессу, протекающему без участия диффузии. Элементарным актом этих процессов является один и тот же процесс сдвига атомных слоев друг относительно друга. В процессе увеличения объемной доли дисперсных кристаллов „ $\gamma$ -мартенсита“ в структуре  $\alpha$ -фазы сплава Fe–32%Ni увеличивается уровень упругих искажений. Свободная энергия исходной двухфазной матрицы  $F_{in}$  возрастает настолько, что разность свободных энергий  $\Delta F = F_{mm} - F_{in}$ , где  $F_{mm}$  — свободная энергия многослойной мартенситной фазы, становится отрицательной. Поэтому для системы  $\alpha + \gamma$ -мартенсит становится выгодным образовать фазу с другой кристаллической решеткой бездиффузионным мартенситным механизмом. В таких превращениях определяющим является уменьшение внутренней энергии системы, обусловленное изменением симметрии кристаллической решетки, а не скоплением частичных дислокаций типа  $a/6(112)$  в каждой третьей плоскости  $(111)_{ГЦК}$  и формированием вследствие этого периодических дефектов упаковки. Новая образовавшаяся промежуточная фаза является парамагнитной и, как показали дальнейшие исследования, вплоть до температуры 515°С остается основной структурной составляющей в объеме сплава. Высокая плотность периодических дефектов упаковки и хаотических дефектов упаковки в структуре  $9R$ -фазы является определяющей в механизме фазового наклепа.

## Выводы

1. Образование слоистой структуры ( $9R + 3R$ )-фазы при повышенных температурах в сплаве Fe–32%Ni является исключительно сдвиговым процессом без участия диффузии атомов. Его движущей силой является запасенная энергия упругих напряжений в двухфазной матрице. Определяющим является уменьшение внутренней энергии системы за счет формирования фазы с измененной симметрией кристаллической решетки.

2. Четко установлено смещение некоторых дифракционных максимумов мартенситной многослойной структуры относительно максимумов неискаженных решеток ГЦК- и  $9R$ -фаз, что свидетельствует о высоком уровне упругих когерентных напряжений и наличии хаотических дефектов упаковки в структуре пластин ( $9R + 3R$ ).

3. Экспериментально зарегистрировано уменьшение расстояния между плоскостями  $(111)_{ГЦК}$ , переходящими в базисные  $(00.9)_{9R}$  в процессе формирования многослойной мартенситной  $9R$ -фазы. В противовес этому тонкие прослойки  $3R$ -фазы между пластинками  $9R$ -фазы характеризуются повышенным значением параметра

кристаллической решетки и ее моноклинным искажением. Прогрессивное увеличение доли  $(9R + 3R)$ -фазы при нагреве в условиях повышающихся температур ответственно за формирование ступеньки на дилатометрических кривых.

4. Формирование  $9R$ -фазы и ее устойчивость до температуры полного перехода сплава в парамагнитное состояние определяют природу фазового наклепа.

5. Получено подтверждение методом микродифракционного анализа, что перераспределение атомов никеля между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами осуществляется в нижней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения до начала образования крупных протяженных пластин.

## Список литературы

- [1] Мальшев К.А., Сагарадзе В.В., Сорокин И.П., Земцова Н.Д., Теплов В.А., Уваров А.И. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железо-никелевой основе. М.: Наука. 1982. 260с.
- [2] Земцова Н.Д., Ануфриева Е.И. // ФММ. 2007. Т. 104. № 6. С. 594–604.
- [3] Земцова Н.Д., Кабанова И.Г., Ануфриева Е.И. // ФММ. 2008. Т. 105. № 1. С. 23–40.
- [4] Земцова Н.Д., Еремина М.А., Завалишин В.А. // ФММ. 2012. Т. 113. № 5. С. 1–15.
- [5] Земцова Н.Д. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 00.
- [6] Kessler H., Pitsch W. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1968. В. 39. Н. 3. S. 223–231.
- [7] Сагарадзе В.В. Мартенситные превращения. ИСОМАТ-77. Киев: Наукова думка, 1978. С. 257–260.
- [8] Горбач В.Г., Измайлов Е.А., Панпанза И.С. // ФММ. 1972. Т. 34. Вып. 6. С. 1238–1241.
- [9] Измайлов Е.А., Горбач В.Г. Мартенситные превращения. ИСОМАТ-77. Киев: Наукова думка, 1978. С. 264–268.
- [10] Дерягин А.И., Завалишин В.А., Земцова Н.Д. и др. // ФММ. 1992. № 11. С. 124–130.
- [11] Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. Киев: Наук. думка, 1984. 240 с.
- [12] Лысак Л.И., Устинов А.И. // ДАН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 339–341.
- [13] Шабашов В.А., Заматовский А.Е., Пилюгин В.П. // ФММ. 2009. Т. 108. № 5. С. 504–512.
- [14] Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Юрчиков Е.Е., Савельева А.В. // ФММ. 1977. Т. 44. С. 1060–1070.
- [15] Nishiyama Z. Martensitic transformation. // NY: Acad. press, 1978. 417 p.
- [16] Кассан-Оглы Ф.А., Архипов В.Е., Шестаков А.Е. // ФММ. 2010. Т. 109. № 6. С. 608–624.
- [17] Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. Пер. с англ. М.: Наука, 1980. 205с.