\_\_\_\_\_

# ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 669.15'24:669.017.3

# ВТОРАЯ СТАДИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ α → γ В ПРОЦЕССЕ МЕДЛЕННОГО НАГРЕВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ Fe—Ni. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ДИСПЕРСНЫХ ПЛАСТИНОК γ-МАРТЕНСИТА

© 2022 г. Н. Д. Земцова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\**E-mail: zemtsova@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 05.11.2020 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 24.09.2021 г.

Проведен анализ структуры сплава Fe–Ni, формирующейся на начальном этапе преобразования внутренней структуры  $\alpha$ -кристалла в процессе нагрева. Установлен сложный многоступенчатый характер образования промежуточной многослойной мартенситной фазы ( $3R + 18R + \varepsilon$ ). Сопоставлен механизм ее формирования с известным поведением калориметрической кривой медленного нагрева метастабильного сплава Fe–32 ат. % Ni, изначально находящегося в состоянии  $\alpha + \gamma$ .

DOI: 10.31857/S0023476122020308

## введение

В основе фазовых превращений при нагреве стали лежит явление полиморфизма кристаллической решетки. Основные закономерности полиморфного превращения определяют механизм фазовых превращений при нагреве, включая механизм образования зародыша новой фазы, механизм его роста и дальнейшее динамическое превращение с повышением температуры.

Система Fe—Ni является ключевой подсистемой многих промышленных немагнитных сталей и сплавов. Закономерности образования аустенита при нагреве метастабильных сплавов на основе Fe—Ni составляют важный раздел в теории термической обработки стали [1, 2]. Необходимый уровень механических свойств достигается только в случае очень медленного нагрева стали в исходном двухфазном состоянии  $\alpha + \gamma$  – со скоростью 0.2–0.4 град/мин [2, 3]. Настоящая работа посвящена изучению эволюции структурного состояния кристаллов  $\alpha$ -мартенсита в процессе медленного нагрева.

Механизм преобразования мартенситного кристалла сплава Fe—Ni в аустенит сложный, он включает в себя несколько этапов [4—6]. В [3, 5, 6] считается экспериментально доказанным, что весь процесс обратного превращения мартенсита в аустенит  $\alpha \rightarrow \gamma$  при медленном нагреве сплавов Fe—Ni осуществляется в два этапа. В начале температурного интервала обратного превращения механизм формирования дисперсных нанокристаллов аустенита в пластинах  $\alpha$ -мартенсита ана-

логичен механизму прямого мартенситного превращения: соблюдаются те же ориентационные соотношения Курдюмова–Закса, Нишиямы или промежуточные. На этом основании они названы  $\gamma$ -мартенситом. Есть сведения, что возможно формирование дисперсной промежуточной  $\varepsilon$ -фазы в начале температурного интервала превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  [3, 7], или даже опережающее превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  [8].

На следующем, заключительном этапе в соответствии с механизмом диффузионного массивного преврашения двухфазная смесь "остаточная α-фаза + γ-мартенсит" преобразуется в глобулярный аустенит. При таком механизме формирования мелкозеренной структуры аустенита следовало бы ожидать плавного изменения физических характеристик сплава в процессе превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Однако анализ экспериментальных данных, проведенный в [9], продемонстрировал несогласованность и нелинейность изменения физических свойств на протяжении температурного интервала превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  в сплавах на основе Fe-Ni. Калориметрическая кривая (рис. 1) [10] особенно наглядно демонстрирует резко нелинейное превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  и дает возможность разделить это превращение по крайней мере на четыре этапа, различающиеся механизмом развития.

Причина аномального изменения физических характеристик раскрыта в [11]: оно обусловлено формированием крупных протяженных пластин новой фазы (III этап) в середине температурного интервала обратного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Установлено [11, 12], что они не являются  $\gamma$ -фазой, а



Рис. 1. Калориметрические эффекты, выявляемые в процессе медленного нагрева со скоростью 0.3 град/мин сплава Fe-32.5% Ni [10]: а – полная кривая, на оси ординат отложена разность температур между образцом и эталоном, 25 отн. ед. =  $0.125^{\circ}$ С; б – интервал 400– 430°С, отражающий наиболее активное формирование кристаллов промежуточной фазы, стрелками указаны температуры зарождения новых кристаллов; в – интервал 400–404°С, стрелками указаны температуры начала формирования пластин γ-мартенсита (*1*), релаксационных процессов внутри пластин γ-мартенсита (*2*), *R*-мартенсита (*3*), двойникования кристаллов промежуточной фазы по плоскости, параллельной габитусной плоскости (*4*), и под углом 120° к ней (*5*).

представляют собой промежуточную фазу (3R + + 9R) сдвигового происхождения, формирующуюся за счет энергии внутренних упругих напряжений в двухфазной матрице  $\alpha$  +  $\gamma$ -мартенсит (9R-фаза – длиннопериодная фаза мартенситного типа, 3R-фаза –  $\gamma$ -фаза, сопровождающая формирование 9R-фазы по мартенситному механизму). Поэтому вызывает сомнение фазовый состав дисперсных пластинок  $\gamma$ -мартенсита, так как их образование предшествует по температурной шкале формированию крупных протяженных пластин с промежуточным фазовым составом: промежуточная фаза (9R + 3R) не может формированье равновесной  $\gamma$ -фазы.

Более того, трактовка результатов исследования обратного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве метастабильных сплавов Fe–Ni вплоть до настоящего времени базировалась на диаграмме состояния Fe–Ni [13]. Опубликованная еще в 1979 г. диаграмма состояния [14] долгое время остается без должного внимания. Ее важной отличительной особенностью является наличие упорядоченных фаз  $L1_2$ ·Fe<sub>3</sub>Ni и  $L1_0$ ·FeNi помимо фазы FeNi<sub>3</sub>, присутствующей на всех известных в литературе диаграммах состояния Fe–Ni. Получение убедительных экспериментальных результатов, доказывающих присутствие всех этих фаз, структурными методами исследования сопряжено со многими трудностями: дифракция рентгеновских лучей и электронов малоэффективна из-за близких факторов рассеяния атомами Fe и Ni, соседствующими в периодической таблице.

В [15, 16] зарегистрированы дисперсные частицы выделившейся фазы в остаточном аустените и кристаллах мартенсита методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**). Их химический состав, отвечающий той или иной фазе (Fe<sub>3</sub>Ni, FeNi и Ni<sub>3</sub>Fe), не может быть определен методом дифракции обратно рассеянных электронов, так как диаметр электронного зонда на порядок превышает средний размер выделений, захватывая помимо частицы окружающую матрицу, состоящую из тех же химических элементов Fe и Ni. Химический состав выделяющейся фазы установлен путем логического сопоставления всех имеющихся данных в [15, 16]. Этой фазой является Fe<sub>3</sub>Ni.

Показано, что даже в процессе закалки метастабильных сплавов Fe—Ni от высоких температур из аустенитной области не удается предотвратить ее выделение. Именно поэтому в литературе главенствует мнение о наличии области "несмешиваемости" на диаграмме состояния: расслоении на составляющие с малой и высокой концентрацией никеля в структуре закаленных сплавов или наличии областей ближнего порядка в расположении атомов, что давало возможность объяснить инварные свойства сплавов.

В процессе последующего охлаждения сплава в жидком азоте (рис. 2a) частицы фазы Fe<sub>3</sub>Ni переходят в α-мартенсит, что видно на РЭМ-изображениях микроструктуры (рис. 2б). Кроме того, отметим, что структура α-пластин фрагментированно-ячеистая (рис. 2б). Размер ячеек 0.3-1.0 мкм. Границы ячеек не дислокационного, а дисклинационного происхождения. Анализ структуры мартенсита представлен в [17, 18]. Показано, что фрагментированная структура периферийной части исходных мартенситных пластин, расположенных на поверхности образца, создается в результате наложения упругих напряжений, возникающих в окружающем аустените, и имеет форму клиньев, начинающихся от межфазной границы и заканчивающихся в области мидриба. Такая структура создается в результате зарождения и движения по кристаллу частичных дисклинаций – структурных дефектов – носителей ротационных мод пластической деформации.

Частичные дисклинации, взаимодействуя с двойниковой структурой мидриба, приводят к раздроблению двойников, сдвигу и развороту их "обломков", нарушая единую двойниковую зону (рис. 2а). Структура, приведенная на рис. 2в, является результатом этого взаимодействия и никак не свидетельствует о присутствии в местах, указанных стрелками, ε-фазы, как полагалось в [3, 7, 8]. В массиве образца в условиях всестороннего растяжения со стороны остаточного аустенита фрагментированная разориентированная структура периферийной части α-кристалла становится ячеистой (рис. 2б). Контраст темнопольного изображения структуры мартенсита в просвечивающем электронном микроскопе оказывается неоднородным, отражая блочную структуру мартенситной пластины.

Согласно кристаллографическому анализу [18] границами блоков являются следы деформации, возникшие в результате релаксации упругих напряжений в двухфазной структуре  $\alpha + \gamma$ , в формировании которых определяющую роль играют ротационные моды пластической деформации. Вследствие этого границы фрагментов не являются какой-либо кристаллографической плоскостью. Об этом свидетельствует несоответствие углов разориентации кристаллических решеток двух сопряженных фрагментов и границ этих фрагментов. Отметим, что в тонких фольгах, приготовленных без разогрева в электролите (что зачастую происходит, но этому не придают значения), а следовательно, в наибольшей степени отвечающих структуре исходных массивных образцов, наблюдаются преимущественно дисклинационные развороты блоков в структуре мартенсита, т.е. их упругое сопряжение.

В настоящей работе сделана попытка хотя бы частично устранить противоречия в интерпретации экспериментальных результатов, определить структуру возможных промежуточных фаз, формирующихся в процессе превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Помимо собственных экспериментальных результатов для этого привлечены результаты многих опубликованных работ, интерпретированные автором.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе преимущественно использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) тонких фольг, так как именно этот метод позволяет определять мартенситные структуры, а также типы и величины неоднородных сдвигов во многих случаях там, где рентгеновский анализ не в состоянии обеспечить получение достаточно точных данных.

Сплав Fe–32%Ni после ковки был гомогенизирован при 1100°C в течение 48 ч и резко закален в воде. Охлаждение в жидком азоте и медленный отогрев на воздухе до комнатной температуры привели к формированию ~80%  $\alpha$ -фазы атермической морфологии. Обратное превращение  $\alpha \rightarrow$  $\rightarrow \gamma (A_{\rm H} ~ 310^{\circ}C$  [9]) осуществляли при медленном нагреве со скоростью 0.3 град/мин от комнатной температуры до различных температур в интервале 370–520°C. Охлаждение образцов до комнатной температуры осуществляли на воздухе. Исходный



Рис. 2. Изображение структуры сплава Fe–32 ат.% Ni в исходном состоянии  $\alpha + \gamma$ : а – в оптическом микроскопе, ×600 (видно искажение структуры мидриба в зоне его контакта с периферией мартенситного кристалла); б – периферийной части в РЭМ; в – зоны мидриба в ПЭМ [8].

размер образцов  $15 \times 15 \times 10$  мм. С помощью электроискровой резки, вносящей наименьшие искажения в поверхностный слой, были нарезаны из средней части образцов заготовки для фольг. После механического утонения заготовок на мелкозернистой шлифовальной бумаге до толщины 0.2 мм готовили фольги в электролите на основе ортофосфорной кислоты с добавлением хромового ангидрида и серной кислоты при напряжении 25 В.

Исследование структуры проведено в отделе электронной микроскопии испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов (ИЦ НПМ) ИФМ УрО РАН в ПЭМ JEM-200CX при действующем напряжении 160 кВ и в РЭМ Quanta-200 при комнатной температуре. Параллельное применение двух методов исследования позволило повысить надежность и информативность экспериментальных данных, установить соответствие между структурными элементами, наблюдаемыми на локальных участках фольги и в массивных образцах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  исследован и подробно представлен в [15, 16]. В настоящей работе кратко изложим механизм этого этапа.

#### Іэтап

Рост частиц фазы Fe<sub>3</sub>Ni в остаточном аустените в процессе медленного нагрева со скоростью 0.3 град/мин приводит к повышению содержания никеля в окружающем аустените и содействует

формированию зародыша прерывистой реакции  ${Fe_3Ni + \gamma - (Fe - Ni)}$  вблизи межфазной границы  $\gamma/\alpha$ . Превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  начинается путем миграшии границ остаточного аустенита в сторону мартенситных пластин и сопровождается одновременным протеканием взаимосвязанных процессов: коалесценцией частиц Fe<sub>3</sub>Ni на границах  $\gamma/\alpha$ и диффузионным переносом атомов никеля из объема мартенситных пластин к межфазным границам. Коалесценция частиц Fe<sub>3</sub>Ni, интенсивно осуществляющаяся на межфазных границах  $\gamma/\alpha$ , приводит к периодическому распределению укрупненных частиц, что обеспечивает возможность миграции участков границ, свободных от частиц Fe<sub>3</sub>Ni. Это ведет к изменению морфологии мигрирующей межфазной границы – прямолинейная граница становится изогнутой, с зубцами, направленными в сторону α-фазы. В результате возникает зубчатость межфазных границ. легко наблюдаемая и при металлографическом методе исследования. В [19] было указано, что среди нерешенных вопросов структурного механизма образования аустенита при нагреве отсутствуют даже попытки объяснить происхождение зубчатости. В [15, 16] сделана не только попытка, но и с достоверностью открыта природа ее происхождения.

В сплаве с содержанием никеля 31-32% эта прерывистая реакция превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  начинается при 310°С [9, 10], но не доходит до конца, т.е. превращение не завершается: для его полной реализации, согласно любой представленной в литературе диаграмме состояния, требуется подвод атомов никеля из массива α-пластины к мигрирующей границе, что должна обеспечивать объемная диффузия. А так как коэффициент объемной диффузии мал (на 3 порядка меньше, чем вдоль границ), на межфазных границах  $\gamma/\alpha$  формируется "буферный" слой со стороны α-фазы, обедненный никелем, более устойчивый по отношению к превращению  $\alpha \rightarrow \gamma$ , вследствие чего превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  с помощью этого прерывистого механизма прекращается. Первый этап заканчивается по достижении ~370°С (рис. 1). В итоге в у-аустените появляется высоконикелевая составляющая (до 40% Ni), сосредоточенная в области межфазных границ  $\gamma/\alpha$ , протяженность которых существенно возрастает в связи с изменением их морфологии — зубчатой вместо прямолинейной.

#### II этап

Создание буферного слоя в  $\alpha$ -фазе, обедненного никелем со стороны межфазных границ  $\alpha/\gamma$ , переводит сплав на второй этап превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ : формируются дисперсные кристаллы новой фазы внутри кристаллов мартенсита с ориентаци-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

ями, отличающимися от кристаллографической ориентации остаточного аустенита.

Если в [2] речь шла только о формировании дисперсного у-мартенсита при медленном нагреве стали в состоянии α + γ в критическом интервале температур и появлении глобулярного аустенита на завершающей стадии превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ , то в [3] помимо этого речь идет о формировании є-мартенсита при различных условиях термообработки исходного метастабильного сплава Fe-Ni в состоянии  $\alpha + \gamma$ . Обнаружение  $\varepsilon$ -фазы в сплавах Fe–Ni вызывает недоумение, так как в никелевых и никель-углеродистых аустенитных сталях с высокой энергией дефектов упаковки ε-фаза ранее никогда не наблюдалась. Рассмотрим некоторые факты, приведенные в [3, 7, 8]. Из экспериментальных данных об изменении электросопротивления и намагниченности при медленном нагреве до 400°С [3, 8, 12] следует, что объемная доля новой парамагнитной фазы не может превышать 2.5%, в то время как на темнопольном изображении структуры, приведенном на рис. 5 в [8], полученном в случае сложного рефлекса  $10\overline{1}_{\varepsilon} + 11\overline{1}_{\gamma}$ , засвеченная фаза занимает максимальный объем, охватывающий практически полностью мартенситную пластину. Такая нестыковка результатов свидетельствует о том, что расшифровка электронограммы проведена неправильно.

На электронограмме, приведенной на рис. 1 в [7], видны диффузные стержни, причина формирования которых не обсуждается. А именно их наличие дает возможность правильно провести расшифровку электронограммы. Необходимо помнить, что превращения мартенситного типа осуществляются в результате кооперативных сдвигов атомных плоскостей, следствием которых является строгая взаимная ориентация мартенситной фазы относительно исходной. Поэтому в процессе расшифровки электронограммы недостаточно определить только межплоскостные расстояния, а важно учитывать, что γ-фаза и новая промежуточная фаза образовались в результате сдвигового фазового превращения мартенситного типа.

Фазы мартенситного происхождения чаще всего имеют не свободную от дефектов структуру: образованию мартенситных фаз сопутствует образование хаотически расположенных дефектов упаковки, необходимых для аккомодации фаз при мартенситном превращении. Присутствие таких дефектов вызывает отклонение в расположении дефектов упаковки от периодического, что приводит к уширению дифракционных пятен [20]. С увеличением количества нарушений в периодическом распределении дефектов упаковки дифракционные пятна сильно расширяются, соединяются между собой, образуя сплошную диффузную полосу интенсивности. Таким образом, если на электронограмме наблюдаются диффузные ЗЕМЦОВА



**Рис. 3.** Изображение структуры сплава [2, 3]: а – Fe–30 ат. % Ni после медленного нагрева фазы  $\alpha + \gamma$  до 500°C; б – H26XT1 после частичного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  в изотермических условиях при 540°C; в – соответствующая электронограмма (выделены ячейки осей зон [110]<sub> $\alpha$ </sub> и [41 1]<sub> $\gamma$ </sub>); г – распределение ориентаций  $\gamma$ -фазы (полюсы {200}<sub> $\gamma$ </sub>) после цикла превращений  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$  в координатах исходной  $\gamma$ -фазы (идентичное для обеих структур).

полосы, равноотстоящие друг от друга и имеющие одинаковое направление, то все они обусловлены присутствием хаотически расположенных дефектов упаковки в структуре фазы одной кристаллографической ориентации, и при расшифровке электронограммы это надо учитывать.

Основываясь на природе формирования диффузных стержней на электронограмме, заключаем, что рефлексы образовавшейся фазы каждой ориентации расположены на соответствующем диффузном стержне, возникшем именно из-за хаотически расположенных дефектов упаковки в структуре этой фазы. В [7] рефлексы  $100_{\epsilon}$  и  $10\overline{1}_{\epsilon}$ приписаны различным осям зон: [001], и [121], соответственно. Но эти рефлексы расположены на одном диффузном стержне, поэтому согласно кристаллографии мартенситного превращения [21] должны принадлежать одной оси зоны. Следовательно, расшифровка электронограммы в [7] проведена неправильно. Кроме того, не определена ориентационная связь ε- и γ-фаз, которая могла бы свидетельствовать об их сдвиговом происхождении. Более того, в данном случае у-фаза также образовалась мартенситным механизмом. Поэтому однотипные рефлексы  $0\overline{2}0_{\gamma}$  и  $200_{\gamma}$ , отвечающие одной ориентации мартенситного кристалла, не могут лежать на одном диффузном стержне: наличие оси зоны  $[00\overline{1}]_{\gamma}$  не соответствует действительности. Эта электронограмма и соответствующее изображение структуры будут расшифрованы ниже. Интерпретация рефлекса  $1\overline{10}_{\nu}$ как сверхструктурного неправильная.

Формирование дисперсных кристаллов новой парамагнитной фазы в процессе медленного нагрева установлено и признано многими исследователями [4–6, 11, 12]. В [4] дисперсная фаза в пластинах α-мартенсита обнаружена методом реплик, в связи с чем четко не определена ее кристаллическая решетка и оказывается невозможным определение ее ориентационной связи с решеткой α-мартенсита. Априори считается, что фаза является аустенитом. Наиболее достоверно в этой работе установлено, что в пределах одной мартенситной пластины возникает от двух до шести ориентаций аустенита. Наиболее часто встречаются пластинки новой фазы четырех ориентаций.

Однако существенно позже в [2, 3, 22] описана возможность формирования 24 ориентаций дисперсного  $\gamma$ -мартенсита, зарождающегося внутри одного кристалла  $\alpha$ -мартенсита. Показано, что после цикла  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -превращений полюсы {200}<sub> $\gamma$ </sub> ориентированного различным образом дисперсного тонкого пластинчатого аустенита в стереографическом треугольнике исходного аустенита располагаются в расчетных областях (очерчены линиями), разрешенных ориентационными соотношениями Курдюмова–Закса (рис. 3). Сделан вывод, что при нагреве в одном  $\alpha$ -кристалле наблюдаются все  $\gamma$ -ориентации без ограничения, которые допускаются мартенситным ориентационным соотношением.

Отметим, что электронограмма (рис. 3в) [2, 3, 22], расчет которой позволил высказать эту чрезвычайно важную информацию, получена для структур сплавов H30 и H26XT1 (рис. 3а, 3б). Принимая во внимание увеличение представленных изображений и диаметр электронного пучка ~1 мкм, можно заключить, что картина микродифракции получена для всей структуры, включающей не одну пластину мартенсита: между двух пластин первого порядка располагается несколько пластин второго и, может быть, даже третьего порядка. Поэтому утверждение о формировании пластин новой фазы со множеством ориентаций вплоть до 24 в одной пластине  $\alpha$ -фазы является ошибоч-



Рис. 4. Структура α-пластины\_после медленного нагрева до 380°С: а – модулированная структура, возникшая в результате сдвига плоскостей (110) или (110); б – увеличенный фрагмент структуры с другим направлением сдвига плоскостей; в – соответствующая электронограмма, направление расщепления сателлитов отклоняется от [110] на угол ~20°; г, д – схема контракционного смещения плоскостей типа (110) в направлении диагонали куба ОЦК-решетки [28], среднее положение в исходном состоянии (г) и соответствующее структуре плоскости контакта ГШК- или ГПУ-решеток с ОЦК-решеткой исходной фазы (д); е – РЭМ-изображение модулированной структуры в кристалле α-мартенсита.

ным, но сам факт сдвигового формирования дисперсных пластин доказан (рис. 3в), так как их ориентации подчиняются мартенситным ориентационным соотношениям и регистрируемые рефлексы располагаются в разрешенных областях стереографического треугольника (рис. 3г).

Формирование дисперсных кристаллов новой фазы в пластинах α-мартенсита при медленном нагреве со скоростью 0.3 град/мин обнаружено в [11, 12, 23] в сплавах Fe-32 ат. % Ni и Fe-25% Ni-1% Сг-2% Ті. В настоящей работе методом ПЭМ тонких фольг исследована структура мартенситных пластин после медленного нагрева начиная от 370°С. В структуре α-пластин обнаружена строгая периодическая полосчатость (рис. 4а), а на соответствующей электронограмме (рис. 4в) -

сателлиты, расположенные эквидистантно около каждого рефлекса α-фазы. Ось зоны [110]<sub>α</sub>. Расположение сателлитов отклоняется от  $[1\overline{1}0]$  на угол ~20°. Около нулевого пятна проведена линия, параллельная линии расположения сателлитов. На участках структуры α-фазы с измененной ориентацией изменяется и ориентация плоскостей модулированной структуры: периодическая полосчатость наблюдается в других плоскостях {110} – (011) и/или (101). Этот экспериментальный факт отмечен на рис. 4а стрелками, для удобства показан в увеличенном масштабе на рис. 4б.

Из физики твердого тела известно [24, 25], что сателлиты являются отражением модулированной структуры в расположении фазы старения: периодического распределения выделяющихся фаз при распаде твердого раствора на две фазы, которые отличаются концентрацией и параметром решетки. Такой тип распада называют спинодальным. Индивидуальные рефлексы от отдельных фаз не наблюдаются, так как весь раствор рассеивает когерентно. Сателлиты формируются около основных рефлексов, соответствующих однофазной структуре. Период такой модулированной структуры ~100-200 Å и сопровождается появлением упругих напряжений. В анизотропных твердых растворах энергия упругих напряжений зависит от кристаллографического направления. Поэтому наибольшая скорость роста наблюдается в определенных кристаллографических направлениях, а возникающая модулированная структура привязана к определенным кристаллографическим осям.

Основное отличие спинодального распада от превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  в том, что в первом случае предполагается выделение изоморфной фазы, весьма близкой по параметру к исходной, с небольшим изменением, например появлением тетрагональности. Во втором случае реализуется фазовое превращение с изменением типа кристаллической решетки, но первой стадией этого процесса, что продемонстрировано в настоящем исследовании, также является формирование модулированной структуры путем контракционного смещения плоскостей {110}. Направление и величина контракционных смещений определяются стремлением атомов уплотниться и занять энергетически более выгодные положения на начальной стадии формирования новой мартенситной фазы: происходят тепловые колебания плоскостей {110} в направлении диагонали куба (110).

Этот процесс происходит спонтанно, без совершения работы для образования зародыша новой фазы, т.е. без преодоления энергетического барьера. Об этом свидетельствует весьма малое отклонение калориметрической кривой в интервале температур 330–380°С от горизонтали (рис. 1).

В [26], где представлена теория превращения  $O \amalg K \rightarrow \Gamma \Pi Y$  и  $O \amalg K \rightarrow \Gamma \amalg K$  в металлах и сплавах с ОЦК-решеткой с экспериментальным подтверждением методом исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей при понижении температуры образца, получены те же закономерности превращения: также вначале формируется модулированная структура, обусловленная колебанием плоскостей типа (110) в направлении диагонали куба  $[1\overline{1}0]$ . Поэтому можно считать, что начало превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  (ОЦК  $\rightarrow \Gamma$ ЦК) в бинарных метастабильных сплавах Fe-Ni при нагреве соответствует теории, предложенной в [26]. На рис. 4г, 4д приведена схема, демонстрирующая контракционное смещение плоскостей (110): кристалл стремится как можно плотнее упаковаться,

выбрать зазоры между атомами и обеспечить максимальное число касаний шаров. На рис. 4г изображены две соседние плоскости такого типа при исходной температуре, причем ракурс таков, что одна из них находится точно в плоскости чертежа, а другая за ней. На рис. 4д показаны эти же плоскости в случае формирования кристаллов новой фазы. Из сравнения рисунков видно, что плоскости слегка вытянулись в горизонтальном направлении, слегка сжались в вертикальном направлении, превратившись в плотноупакованные, и сдвинулись друг относительно друга. Плоскость (011) рыхлой (не плотноупакованной) ОЦК-решетки при превращении ОЦК  $\rightarrow NR$ , ОЦК  $\rightarrow NH$  или ОЦК  $\rightarrow \gamma$  трансформируется в базисную плоскость гексагональной призмы (0001), структура которой эквивалентна (111)<sub>гик</sub> (*N*означает число плотноупакованных слоев в элементарной ячейке многослойных решеток ромбоэлрических R или гексагональных H структур). Таким образом, формирование кристаллов новой фазы начинается со сдвигового контракционного смещения плоскостей типа (110) в направлении

[110]. В ОЦК-решетке таких семейств шесть, поэтому может возникнуть только шесть ориентаций новой фазы, а не 24. Действительно, в эксперименте никогда не наблюдается более шести вариантов разориентированных нанокристаллов в одном  $\alpha$ -кристалле. Именно такое смещение плоскостей ведет к уменьшению удельного объема  $\alpha$ -фазы, что и требуется для превращения ее рыхлой решетки (ОЦК-фазы) в более плотную решетку новой дисперсной фазы мартенситной природы. Такая картина начала превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве обнаружена впервые.

Зарегистрированное отклонение на 20° плоскостей (110) от строгого направления [110] совместимо с требованием симметрии расположения атомов в базисной плоскости {0001}  $\varepsilon$ - или *R*-фаз и обусловлено помимо тетрагональности решетки мартенсита полем упругой деформации блочной структуры  $\alpha$ -фазы. По данным [27] такое угловое отклонение может достигать ~35°.

При благоприятной ориентации кристалла мартенсита на поверхности образца можно увидеть модулированную структуру и в РЭМ (рис. 4е). Она наблюдается как чрезвычайно дисперсная, полосчатая, с направлением, не совпадающим с направлением двойников превращения в мидрибе. Ее нечеткая прямолинейность обусловлена присутствием частиц фазы Fe<sub>3</sub>Ni.

На рис. 5 в наиболее благоприятном отражающем положении находится область дисклинационного разворота нескольких блоков мартенситной пластины. Ось зоны α-фазы [111]. На электронограмме видны по крайней мере две системы сателлитов, расположенных только около рефлексов α-матрицы практически в одном на-



Рис. 5. Структура области дисклинационного разворота в образце, испытавшем медленный нагрев до  $380^{\circ}$ С: ось зоны  $\alpha$ -фазы [111], ее ячейка отмечена сплошными линиями, около рефлексов  $\alpha$ -фазы видны две системы сателлитов, расположенные практически в одном направлении (точечная прямая около нулевого рефлекса, рефлекс второй системы сателлитов обозначен стрелкой). Наиболее интенсивные рефлексы *R*' и *R*'' отвечают двум ориентациям частиц промежуточной фазы. Их ячейки отмечены пунктирной и точечной линиями.

правлении. Наиболее четкий рефлекс второй системы сателлитов указан стрелкой. Следовательно, модулированная структура формируется только в матрице, не искаженной упругими напряжениями. Интенсивные рефлексы отвечают двум ориентациям частиц промежуточной фазы, сформировавшимся в области дисклинационного разворота. Ее рефлексы не отвечают ни  $\gamma$ -, ни  $\varepsilon$ -фазе. Обозначим их *R*.

Все три указанные кристаллические решетки имеют общее направление  $[1\overline{1}0]$ , что свидетельствует об ориентационной связи матрицы с частицами обеих ориентаций, различающихся углом разворота по отношению к направлению [110]. В области дисклинационного разворота, характеризующегося существенной кривизной решетки и повышенной запасенной внутренней энергией, происходит непосредственное зарождение частиц промежуточной фазы, без предварительного формирования модулированной структуры. На калориметрической кривой этому процессу соответствует интервал ~370-400°С (рис. 1). С повышением температуры происходит зарождение частиц новой фазы и внутри блоков α-кристалла.

На рис. 6а, 6б приведена структура мартенситной пластины, сформировавшаяся в процессе медленного нагрева до 400°С. Ячеистая структура мартенсита четко видна благодаря различающемуся контрасту отдельных блоков (рис. 6б). Но в отличие от рис. 4 в блоках, отмеченных стрелками

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

(сверху), видны две пересекающиеся системы полос, или две модулированные структуры, сформированные плоскостями  $(0\overline{1}1)_{\alpha}$  (след этих плоскостей лежит в ~ $[\overline{2}11]$ , отмечен пунктирной линией) и  $(\overline{1}01)_{\alpha}$  (след этих плоскостей лежит в ~ $[1\overline{2}1]$ , отмечен штрихпунктирной линией). Модулированная структура в нижнем блоке слабо различима. В других блоках наиболее предпочтительными могут оказаться другие плоскости {110}, испытывающие тепловые колебания и последующую стабилизацию. Угол между направлениями полосчатости — двух систем модулированной структуры — равен углу между линиями расположения сателлитов на электронограмме и отлича-

ется от угла между направлениями  $[0\overline{1}\,1]_{\alpha}$  и  $[10\overline{1}\,]_{\alpha}$ на незначительный угол ~5°. Этот экспериментальный факт доказывает взаимообусловленность модулированных систем полос на изображении структуры и расположения сателлитов на электронограмме.

В зоне дисклинационного разворота блоков (рис. 6б) регулярная полосчатость не наблюдается. Видны отдельные короткие разнонаправленные штрихи, являющиеся дисперсными кристаллами новой промежуточной фазы: в упругом поле дисклинационного разворота блоков процесс зарождения промежуточной фазы на пути реализации обратного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  оказывается облегченным. На электронограмме этой фазе, по-видимому, отвечают рефлексы, расположенные вблизи α-рефлексов и связанные с ними диффузным тяжем. Это свидетельствует о сдвиговом механизме зарождения новой фазы, ее рефлексы не отвечают у-фазе, обозначены как *R*рефлексы. Так как модулированная структура в сплаве Н32 наблюдается впервые, приведем изображение структуры, на котором также видны по крайней мере две системы пересекающихся модулированных структур (рис. 6в).

Повышение температуры медленного нагрева до 430°С (рис. 7) приводит к формированию на фоне модулированной структуры отдельных самостоятельных частиц новой фазы внутри исходных пластин α-фазы. На темнопольном изображении структуры [7], полученном в случае сложного рефлекса, указанного стрелкой (рис. 7а, вставка), в настоящей работе проведены линии, параллельные протяженности частиц. Одинаковые линии отображают малоугловую разориенташию частиц, сформировавшихся внутри мартенситного кристалла. Разными линиями обозначены направления диффузных стержней на электронограмме, формирующихся вследствие высокой плотности хаотических дефектов упаковки, возникающих в процессе мартенситного механизма формирования новой фазы. Отметим, что каждый диффузный стержень на электронограмме



**Рис. 6.** Изображение структуры мартенситной пластины, сформировавшейся в процессе медленного нагрева до 400°С: а – электронограмма, ось зоны [111]<sub> $\alpha$ </sub>, видны две системы сателлитов (направления отмечены штрихпунктирной и пунктирной линиями), рефлексы *R*-фазы связаны тяжем с рефлексами  $\alpha$ -фазы; б – две модулированные структуры, сформированные плоскостями ( $\overline{101}_{\alpha}$  и ( $0\overline{11}_{\alpha}$ , следы которых отвечают расположению сателлитов около рефлексов  $\alpha$ -фазы на электронограмме, указаны соответствующими линиями; *R*-фаза в форме штрихов видна в области дисклинационного разворота; в – две модулированные структуры, отвечающие другой ориентации фольги.

также разделяется на несколько стержней, что особенно хорошо видно на увеличенном изображении рефлекса на нижней вставке к рис. 7в. Пренебрегая этим малоугловым рассеянием, укажем, что направления диффузных стержней на электронограмме и соответствующие направления протяженности дисперсной фазы ортогональны.

Предполагаемая в [7] є-фаза, так же как и уфаза, формируется в α-матрице мартенситным механизмом. Таков же механизм формирования *R*-фазы. Фазы ү, є и *R* называют политипами. Кристаллическая структура политипов отличается только порядком чередования некоторых атомных плоскостей, в то время как структура самих плоскостей (взаимное расположение атомов) остается одинаковой для различных политипов одного и того же вещества. Механизм формирования ε- и *R*-фаз в ГЦК γ-матрице на атомном уровне представлен в монографии [21]. Подробно описанные оригинальные методы исследования таких структур, особенности их дифракционной картины и расчета использованы в настоящей работе и послужили основой для интерпретации результатов электронно-микроскопического исследования обратного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  в сплавах Fe–Ni. Приведем их краткое описание.

Для наглядности геометрии перестройки кристаллических решеток при переходах ГЦК  $\rightarrow$  9*R* и  $\Gamma \amalg K \to \epsilon$  представим их в гексагональной установке осей (рис. 8). На рис. 8а, 8б показаны три элементарные ячейки ү-фазы с последовательностью плоскостей АВС... и одна элементарная ячейка 9*R*-структуры с последовательностью плоскостей АВСВСАСАВ.., ориентированные друг относительно друга в соответствии с экспериментально установленными ориентационными соотношениями:  $(111)_{\Gamma IIK} (0001)_R$ ,  $[10\overline{1}]_{\Gamma IIK} [11\overline{2}0]_R$  – плотноупакованные плоскости и плотноупакованные направления, лежащие в этих плоскостях, параллельны. Из сравнения расположения атомов в этих структурах следует, что они различаются между собой только порядком чередования плотноупакованных плоскостей А, В и С. 9*R*-решетка состоит из трех "пакетов" плоскостей, которые имеют ГЦК-последовательность, причем все "пакеты" сдвинуты друг относительно друга на вектор Бюргерса частичной дислокации a/6 (112). Видим, что получить 9*R*-структуру из ГЦК-решетки можно путем сдвига пачек толщиной в три



**Рис.** 7. Электронограммы (а, в) и структура (б) сплава Fe–32% Ni после закалки на мартенсит, превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при медленном нагреве до 430°C со скоростью 0.2 град/мин [7]: а – выделены сетки рефлексов от осей зон [134]<sub> $\alpha$ </sub> и [001]<sub> $\gamma$ </sub>; б – темнопольное изображение в составном рефлексе (отмечен стрелкой на (а) и его расшифровка на вставке внизу; в – повтор (а) с расшифровкой, на вставке вверху – группа рефлексев, отмеченная белой стрелкой, мелким пунктиром обозначена ось зоны  $\alpha$ -фазы [011]<sub> $\alpha$ </sub> (на изображении проведены линии, параллельные протяженности частиц, на электронограмме показано направление диффузных стержней, на вставке внизу отображена их малоугловая разориентация, соответствующая разориентации мартенситных кристаллов). Узловой ряд обратной решетки 18*R*-фазы, светлыми точками указано положение узлов ГЦК-фазы, штрихом – положение рефлексе 100  $\varepsilon$ -фазы (г).

слоя (111) в направлении  $\langle 112 \rangle$  на расстояние *а*/ $\sqrt{6}$ . Такие сдвиги приводят к появлению деформационных дефектов упаковки. Следовательно, превращение ГЦК  $\rightarrow 9R$  можно рассматривать как появление периодических дефектов упаковки после каждого третьего слоя (111)<sub>ГПК</sub>.

Если периодические сдвиги осуществляются после каждого второго слоя (111)<sub>ГЦК</sub> (рис. 8в), реализуется превращение ГЦК  $\rightarrow \varepsilon$ , формируется фаза гексагональной симметрии;  $\varepsilon$ -фазу обозначают как 2*H*. Если, наоборот, периодические сдвиги реализуются с большим периодом, например через шесть слоев, то формируется 18*R*-фаза. В общем случае многослойную решетку *R*-фазы обозначают как *NR*, где *N* означает число кубических слоев в элементарной ячейке *R*-фазы. Достоверность модели структуры 18*R*-фазы как ГЦК-решетки с периодическими сдвигами после

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

каждого шестого слоя (111)<sub>ГЦК</sub> подтверждена расчетом дифракционной картины вдоль оси  $c^*$  обратной решетки [28, 29]: на единичном периоде ГЦК-структуры из-за периодических дефектов упаковки возникают шесть дополнительных максимумов.

Отметим, что в ГПУ  $\varepsilon$ -структуре могут располагаться периодические дефекты упаковки, переводящие гексагональные слои в кубические. В зависимости от частоты их расположения формируются фазы 4*H*, 6*H*, 12*H* и т.д., которые обозначаются как *NH*, где *N* означает число гексагональных слоев в элементарной ячейке *H*-фазы.

Для удобства расшифровки электронограмм, регистрирующих  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - (2*H*) или *R*-фазы, также используют обратные решетки в гексагональной установке осей. Для интерпретации экспериментальных результатов настоящей работы, посвя-



**Рис. 8.** Схема образования из ГЦК-решетки (а) плотноупакованных 9*R*- (б) и є-структур (в) в гексагональной установке осей [21]. Совместные обратные решетки ГЦК-структуры (светлые точки): г – є-мартенсита; д – 9*R*-мартенсита, сплошной линией выделена 1/9 элементарной ячейки; е – 18*R*-мартенсита. Размер точек пропорционален величине структурного фактора.

щенной исследованию превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  в метастабильных сплавах Fe-Ni, в которых образующаяся дисперсная фаза всегда сопровождается образованием ү-фазы, приведем совместные обратные решетки ү-фазы с каждой из предполагаемых фаз  $\varepsilon$ , 9*R* и 18*R* в гексагональной установке осей (рис. 8г-8е). Весьма полезной окажется и сравнительная схема расположения узлов вдоль рядов 10ℓ, находящихся в плоскости (010) многослойных NH- и NR-решеток относительно узлов 3*R* γ-решетки (рис. 9a, 9б): по мере увеличения числа слоев в элементарных ячейках узлы вдоль рядов 10 и соответствующие им рефлексы на электронограммах располагаются чаще в обеих *NH*- и *NR*-фазах. Но любая *NH*-структура дает отражение 100, в то время как этот рефлекс отсутствует на дифракционной картине NR.

Кроме того, облегчает расшифровку электронограмм экспериментальный, проверенный расчетом факт: если очень сильные максимумы находятся около отражений ГЦК-решетки, то структура является в основном "кубической", слегка испорченной гексагональными слоями, и, наоборот, если сильные рефлексы расположены около отражений ГПУ-решетки, то структура состоит в основном из гексагональных слоев с небольшим количеством кубических.

На рис. 9в приведена схема расположения рефлексов в плоскости (100) 18*R*-фазы. Отметим, что рефлексы *R*-фазы расположены несимметрично как относительно  $c^*$ -оси, так и относительно  $b^*$ -оси. Поэтому, если в мартенситных пластинах произошло двойникование по плоскостям (100), (010), (110) или (001), то на электронограммах это отразится в формировании сдвоенных реВТОРАЯ СТАДИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\alpha \rightarrow \gamma$ 



**Рис. 9.** Схема расположения узлов вдоль рядов  $10\ell$ , находящихся в плоскости (010) для решеток:  $a - 3R(\gamma) + NH$ ; б - 3R + NR. Штриховыми линиями отмечено положение узлов ГЦК- и ГПУ-структур. (в) Схема расположения рефлексов на электронограмме вдоль рядов типа  $01\ell$  в плоскости (100)<sub>NR</sub> обратной ромбоэдрической *N*-слойной решетки в гексагональной установке осей.

флексов. Рефлексы є-мартенсита располагаются симметрично относительно этих осей (рис. 9а), поэтому двойникование не приведет к раздвоению рефлексов.

Используя эти данные, вернемся к расшифровке электронограммы на рис. 7а. На рис. 7в показана электронограмма с расшифровкой, проведенной в настоящей работе. Видны диффузные стержни трех направлений (отмечены различными линиями), свидетельствующие о наличии хаотически расположенных дефектов упаковки в структуре дисперсных кристаллов мартенситной фазы. Система параллельных равноотстоящих стержней одного направления сформирована дисперсными кристаллами также одного соответствующего направления.

След габитусной плоскости дисперсных кристаллов мартенситной фазы ортогонален соответствующим диффузным стержням, что следует из сопоставления рис. 76 и 7в и объясняется ортогональностью прямых и обратных решеток (рис. 8). Определить тип *R*-фазы по приведенной электронограмме достаточно сложно из-за неблагоприятной ориентации по отношению к пучку электронов. Надежное определение типа кристаллической решетки формирующейся фазы возможно в том случае, когда ее плотноупакованные плоскости совпадают с направлением первичного пучка электронов и узловой ряд 10ℓ находится в плоскости экрана. Однако многие косвенные свидетельства позволяют это сделать.

Наиболее отчетливо видны диффузные стержни, направление которых отмечено линией. Наличие малоугловой разориентации в системе этих стержней видно на увеличенном изображении рефлекса, отмеченного черной стрелкой и представленного на вставке внизу. На вставке вверху в увеличенном масштабе представлена группа рефлексов, обозначенная белой стрелкой, расположенная на нулевом (проходящем через пятно 000) стержне, отвечающем узловому ряду 00 воратной решетки многослойных фаз в гексагональной установке осей. Расчет показал, что слабый рефлекс, расщепленный в азимутальном направлении, отвечает  $d_{011}$   $\alpha$ -фазы и отражает искаженность матрицы модулированной структурой, возникшей вследствие контракционных смещений плоскостей {110} на начальной стадии формирования более плотной структуры. Вместе с рефлексом  $\overline{2}00$ , имеющим форму размытой дуги, он образует ячейку обратной решетки α-фазы с осью зоны  $[01\overline{1}]_{\alpha}$ , обозначенную на электронограмме мелким пунктиром. Рядом с рефлексом 011<sub>α</sub> на электронограмме располагаются три рефлекса с близким межплоскостным расстоянием d, причем один из них расположен ближе к нулевому пятну, чем два других. Эти рефлексы отвечают трем структурным составляющим: у-фазе и двум *R*-фазам с небольшой разориентацией. Рефлекс у-фазы не отражает разориентацию дисперсных пластин, так как один и тот же рефлекс  $1\overline{1}\overline{1}_{\gamma}$  принадлежит обоим стержням. Следовательно, рефлекс, не расщепленный из-за малой разориентации дисперсных пластин, характеризует межплоскостное расстояние  $d_{111}$  ү-фазы и отвечает большему значению d. Поэтому в данном случае ГЦК у-фаза не является самой плотноупакованной структурой. Аналогичный экспериментальный факт установлен и для  $\gamma$ -фазы, входящей в структуру крупных протяженных пластин, формирующихся на III этапе обратного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  [11, 12].

Вблизи рефлекса  $1\overline{11}_{\gamma}$  (и на обоих тяжах) с обеих сторон располагаются интенсивные рефлексы многослойной фазы. Следовательно, они принадлежат *R*-фазе. Согласно рис. 9б эти рефлексы скорее всего сформированы 18*R*-структурой. Отметим, что каждый рефлекс *R*-фазы размыт вдоль диффузного стержня. Такой эффект может возникнуть только вследствие двойникования ромбоэдрической решетки, приводящего к раздвоению рефлексов на диффузном стержне из-за несимметричности их расположения относительно нулевого стержня (рис. 9в). Этот экспериментальный факт подтверждает присутствие помимо  $\gamma$ -фазы областей с ромбоэдрической решеткой внутри кристаллов  $\gamma$ -мартенсита.

С правой стороны электронограммы приведен узловой ряд обратной решетки 18*R*-структуры, расположенный параллельно диффузному стержню в соответствующем масштабе: горизонтальные линии показывают идентичность расположения рефлексов 200, 111 и 311 у-фазы. Сопоставив расположение рефлексов многослойной фазы на электронограмме и в узловом ряду, видим соответствие и одинаковую величину промежутков между рефлексами и их проекцией на узловой ряд. Поэтому с большой достоверностью можно заключить, что многослойная мартенситная фаза отвечает 18*R*-структуре. Таким образом, из анализа приведенной электронограммы следует, что ориентация искаженной α-матрицы соответствует оси зоны  $[01\overline{1}]$ , базисные плоскости  $(111)_{\gamma}$  и (001)18*R* формируются в плоскости  $(011)_{\alpha}$ . Строгая параллельность плоскостей (011)<sub>а</sub> и (111)<sub>у</sub> отсутствует:  $(011)_{\alpha} \sim ||(111)_{\gamma}||(001)_{18R}$ . Ориентации  $\alpha$ и ү-фаз, указанные на рис. 7а, ошибочны.

Обратим внимание на рефлекс, расшифрованный как сверхструктурный  $\overline{1}\,10_{\gamma}$  на электронограмме (рис. 7а). Регистрации этого рефлекса в [7, 8] придается большое значение: он свидетельствует о протекании диффузионного процесса перераспределения атомов никеля между  $\alpha$ -матрицей и кристаллами  $\gamma$ -мартенсита, ведущего к их обогащению никелем и формированию упорядоченной  $L1_0$ -фазы. Но такой процесс привел бы к искажению огранки дисперсных частиц формирующейся фазы, чего не наблюдается даже при нагреве до более высоких температур.

Расположение этого рефлекса строго отвечает структуре  $\varepsilon$ -фазы. Он находится в базисной плоскости обратной решетки  $\gamma + \varepsilon$  (рис. 8г), на пересечении диффузного стержня 10 $\ell$  с базисной плоскостью (001). Его проекция на узловой ряд (отмечена штрихом), расположенная несколько выше

рефлекса  $10\overline{1}$  18*R*-фазы, отвечает рефлексу  $100_{\epsilon}$ , проиндексированному благодаря совместному рассмотрению обратных решеток, представленных на рис. 8г и 8е. Таким образом, в структуре мартенситных дисперсных кристаллов промежуточной многослойной фазы, сформировавшихся при 430°C, присутствуют слои  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - и 18*R*-фаз.

Имеющийся наиболее удовлетворительный к настоящему времени экспериментальный результат приведен на рис. 10а: пучок электронов почти параллелен базисной плоскости {001}<sub>в</sub>. Изображение структуры получено для образца сплава Fe-31ат. %Ni в состоянии  $\alpha + \gamma$ , испытавшего медленный нагрев до 470°С. Соответствуюшая электронограмма приведена на вставке. В увеличенном масштабе она воспроизведена на рис. 10б, где лучше видна периодичность расположения рефлексов на диффузных стержнях. Между рефлексами  $220_{\gamma}$  и  $11\overline{1}_{\gamma}$  находятся шесть рефлексов. Используя соотношение N = 3n [21], где N – количество плотноупакованных слоев в элементарной ячейке ромбоэдрической структуры и *n* – число рефлексов многослойной фазы между двумя соседними рефлексами ГЦК-решетки, находим, что  $N = 3 \times 6 = 18$ . Следовательно, структура дисперсной фазы, сформировавшейся при медленном нагреве сдвиговым механизмом в начале температурного интервала обратного превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ , имеет многослойную кристаллическую 3R + 18R-решетку. На схеме (рис. 10в) приведены расшифровка ее рефлексов и соответствующая ориентация, что позволило определить количество слоев в элементарной ячейке *R*-фазы. Рефлексы  $1\overline{1}25_{18R}$  и  $1\overline{1}7_{18R}$  имеют максимальную интенсивность и располагаются в обратной решетке γ-фазы вблизи отражений 220, и 111, соответственно. Это позволило проиндексировать остальные рефлексы 18*R*-фазы, отмеченные на схеме штрихами.

На этой же электронограмме видны диффузные стержни, расположенные еще в двух направлениях. На каждом из них видны дополнительные рефлексы, не принадлежащие α- или γ-фазам, отражающие многослойную мартенситную фазу. Но из-за большего отклонения базисных плоскостей {001} *R*-фазы от первичного пучка электронов разрешение снизилось. На соответствующем изображении структуры видим также три различающиеся ориентации протяженных пластин промежуточной мартенситной фазы и четвертую ориентацию, представленную поперечным сечением, имеющим округлую форму. Таким образом, в структуре одной α-пластины зарегистрирована промежуточная фаза четырех ориентаций стержневидной формы.

Отметим, что след габитусной плоскости протяженных стержней (указан стрелкой) паралле-



**Рис. 10.** Изображение частиц промежуточной фазы, образовавшейся в сплаве Fe–31 ат. % Ni в процессе медленного нагрева со скоростью 0.2 град/мин до 470°C (на вставке – электронограмма) [8], увеличенная электронограмма (б) и схема ее расшифровки (в).

лен следу плоскости двойникования внутри стержней, расположенных под большим углом к плоскости рисунка (указан белой стрелкой). Следовательно, двойникование происходит по базисной плоскости  $(001)_{R} ||(111)_{\gamma}$ .

На рис. 11а [3] представлена структура сплава после нагрева до 480°С со скоростью 0.2 град/мин. Обращают на себя внимание четкая полосчатость, параллельная габитусу пластинок дисперсного у-мартенсита, которая отражает его многослойную решетку, созданную периодическим расположением дефектов упаковки, и периодически расположенные в них аккомодационные двойники. Формирование двойниковых прослоек произошло по плоскостям, совпадающим с плоскостью габитуса мартенситных кристаллов  $(00\ell)_{18R} \| (111)_{\gamma}$ , как и в предыдущей структуре (рис. 10). Такой же тип двойникования присутствует на рис. 11б (указан штрихпунктирными линиями). Отметим, что двойникование происходит и по другой системе. На рис. 11а проведены линии, первая параллельна габитусу кристалла у-мартенсита, вторая – плоскости двойникования второй системы (воспроизведены на вставке). Угол между ними точно соответствует 120°. Это дает основание полагать, что двойникование произошло по плоскости (100) фазы 3R + 18R, так как угол между плоскостями (100) и  $(0\overline{1}0)$  именно 120° (рис. 8e).

Следовательно, аккомодационное двойникование фазы 3R + 18R реализуется как по базисным плоскостям ( $00\ell$ ), так и по плоскостям (010), (100) или (110). Этот экспериментальный факт представлен впервые для NR-фазы. Двойникование этого типа также приведет к раздвоению рефлексов на электронограмме, но с разворотом не на 180°, а на 120°С. Поэтому рефлексы приобретут вид наклонного штриха. Это видно на рис. Зв и 10б. На электронограмме (рис. 3в) помимо окружностей, на которых располагаются рефлексы, прямыми отрезками указаны области, демонстрирующие периодически расположенные рефлексы в прямолинейном ряду, отражающие промежуточную фазу с многослойной 18*R*-решеткой (базисная плоскость которой ориентирована параллельно пучку электронов), испытавшей двойникование по плоскости (11ℓ).

В [21] на основании собственного экспериментального исследования и анализа литературных данных высказана гипотеза, что многослойные мартенситные фазы возникают только в сплавах, имеющих ограниченную область гомогенности твердого раствора и испытывающие вследствие этого гомогенный распад. Если сплав представляет собой однородный твердый раствор, то при прямом мартенситном превращении образуется фаза с ГПУ-решеткой, и необходимые для превращения сдвиги происходят после каждого второго плотноупакованного слоя {111}<sub>ГПК</sub>.



**Рис. 11.** Аккомодационное двойникование дисперсных кристаллов 18R-фазы, сформировавшихся в сплаве Fe-32% Ni при медленном нагреве со скоростью 0.2 град/мин до: а  $-480^{\circ}$ С, по плоскостям, параллельным габитусу кристалла (штрихпунктирные линии) и непараллельным ему [3] (угол  $120^{\circ}$  между габитусом 18R-фазы и плоскостью двойникования); б  $-450^{\circ}$ С по плоскостям, параллельным и непараллельным габитусу кристалла.

В рассматриваемом случае в  $\alpha$ -матрице присутствуют мелкодисперсные, порядка нескольких периодов кристаллической решетки, частицы фазы Fe<sub>3</sub>Ni, распределенные беспорядочно по всему объему  $\alpha$ -кристалла, создающие в матрице упругие напряжения. Они оказывают тормозящее влияние на сдвиги атомных плоскостей, с помощью которых должна образоваться ГПУ-решетка. В результате при фазовом переходе плотноупакованные плоскости сдвигаются без строго определенного порядка, возникает мартенситная фаза с несколькими структурами: є и 18*R*.

Таким образом, гипотеза о возможности формирования многослойных решеток только в негомогенных сплавах, содержащих частицы избыточной фазы или характеризующихся расслоением, высказанная в [21], нашла подтверждение в настоящей работе.

Предложенный в [21] механизм формирования многослойных решеток мартенситных фаз относится к случаю, когда матрицей является ГЦК-структура. В рассматриваемом случае промежуточная фаза мартенситного происхождения формируется в ОЦК-матрице. Поэтому встает вопрос о причине присутствия ГЦК-фазы в структуре дисперсных кристаллов промежуточной фазы, равновесной для данной системы метастабильных сплавов Fe—Ni. Выскажем следующую гипотезу.

Известно, что переход одной фазы в другую сопровождается скачкообразным изменением внутренней энергии, энтропии и объема, а также поглощением или выделением соответствующего количества тепла. Этому правилу соответствует калориметрическая кривая начиная с 380°С: она становится "зубчатой" (рис. 1). Амплитуда зубчиков увеличивается и становится максимальной в интервале наиболее активного формирования дисперсных кристаллов новой фазы: 400–430°С. На рис. 16 в увеличенном масштабе (растянутом вдоль шкалы температур) приведен этот участок калориметрической кривой, демонстрирующий сложный ступенчатый (периодический) характер изменения структуры α-кристаллов. На этом участке видны восемь резких минимумов, демонстрирующих поглощение тепла (рис. 1б). Поведение калориметрической кривой межлу двумя минимумами обсудим на примере интервала 400-404°С (рис. 1в). Он состоит из пяти ступенек, обозначенных цифрами. Первый минимум отражает образование новой фазы, требующей наибольшей затраты энергии: это ГЦК-фаза (у). Повышенная энергия когерентных напряжений релаксирует посредством периодических сдвигов атомных плоскостей (111) в у-фазе, что ведет к выделению тепла – наблюдается резкий всплеск на калориметрической кривой. Создаются условия для развития фазового превращения внутри дисперсных пластин – для формирования участков є-структуры. Это вторая ступень на калориметрической кривой, демонстрирующая необходимый подвод тепла извне (нагрев сплава) и затем его последующее поглощение, но меньшее, чем на первой ступени. Затем опять небольшой подвод тепла и его поглощение с образованием 18*R*структуры – третья ступень. Большое различие значений свободной энергии  $\alpha$ - и ( $\gamma + \varepsilon + R$ )-фаз при температуре превращения способствует развитию двойникования как механизма аккомодационной деформации, поскольку зарождение двойников возможно при высоком уровне напряжений (порядка 1/20 модуля сдвига) и предварительной аккумуляции значительной упругой энергии [30]. Поэтому в образовавшейся сложной структуре промежуточной фазы происходит релаксационное двойникование по плоскостям, параллельным габитусу кристаллов, - это четвертая ступень, и, наконец, релаксационное двойникование по одной из систем плоскостей, составляющей с габитусной плоскостью 120°, — пятая ступень.

Релаксационные процессы являются необходимой составляющей превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ . В противном случае возрастающий уровень упругих когерентных напряжений привел бы к стабилизации структуры, препятствовал зарождению новых пластин  $\gamma$ -мартенсита в  $\alpha$ -матрице.

С повышением температуры нагрева после релаксационных процессов внутри кристаллов дисперсной промежуточной фазы, возникших в первую очередь, понижается устойчивость α-матрицы, создаются условия для зарождения пластинок γ-мартенсита второй очереди и их роста в сопровождении релаксационных явлений. Затем наступает третья очередь зарождения и роста новых пластин промежуточной фазы и т.д. В данном случае зарегистрировано восемь таких "очередей" (рис. 16).

Число этих "очередей" не бесконечно. В  $\alpha$ -матрице аккумулируется высокий уровень упругих когерентных напряжений. Предел текучести сплава превышает предел текучести исходного состояния в 2 раза [3]. Превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  по этому механизму прекращается.

Последующая релаксация упругих напряжений происходит путем формирования крупных протяженных пластин новой фазы, выявляемых металлографически, слабо травящихся на фоне исходного α-мартенсита и часто располагающихся параллельно друг другу или в виде ферм, что характерно для атермической кинетики образования [11, 12, 31]. Отсутствие резкого минимума в районе температур 440-450°С, обусловленного поглощением тепла при зарождении крупных протяженных пластин, связано, вероятно, со скоростью нагрева образца, оказавшейся большой для его регистрации. Преобладающее выделение тепла, сопровождающее релаксационные явления в структуре крупных протяженных пластин [31]. перекрывает узкий интервал их зарождения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сопоставление структуры, формирующейся в образцах метастабильных сплавов Fe–Ni, изначально находящихся в состоянии  $\alpha + \gamma$ , в процессе медленного нагрева со скоростью ~0.3 град/мин с поведением калориметрической кривой, показало сложный многоступенчатый процесс формирования дисперсной промежуточной мартенситной фазы в начале температурного интервала преобразования исходной  $\alpha$ -фазы.

Преобразование α-кристалла в процессе медленного нагрева в метастабильных сплавах Fe—Ni начинается с формирования модулированной структуры посредством контракционного смещения плоскостей типа (110) в направлении [110]. Этот процесс является безактивационным, про-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

исходит без затраты энергии и реализуется в сплавах Fe-31-32 ат.%Ni в интервале температур 370-400°C. Этот экспериментальный факт представлен впервые.

Зарождение и рост частиц промежуточной мартенситной фазы начинаются в областях дисклинационного разворота блоков  $\alpha$ -мартенсита, характеризующихся повышенной энергией упругих внутренних напряжений, и происходит в интервале 380—400°С.

Частицы промежуточной мартенситной фазы внутри блоков α-мартенсита формируются на фоне модулированной структуры. Габитус частиц совпадает с плоскостями типа (110)<sub>α</sub>, создавшими модулированную структуру. Плоскостей типа (110) в ОЦК-решетке шесть. Поэтому возможно формирование только шести различных ориентаций частиц промежуточной мартенситной фазы. Анализ показал, что структура фазы отвечает  $\gamma + \varepsilon +$ + 18 R. На основе анализа периодической, ступенчатой калориметрической кривой высказано предположение, что зарождение дисперсных кристаллов начинается с зарождения пластинок у-мартенсита, испытывающих релаксацию когерентных упругих напряжений посредством периодических сдвигов, ведущих последовательно к формированию внутри пластинок є- и 18*R*-областей. Более полная релаксация упругих напряжений в структуре дисперсных кристаллов промежуточной фазы осуществляется путем двойникования как по базисной плоскости, параллельной габитусу, так и по плоскостям, составляющим с ней угол 120°.

Таким образом, по завершении второго этапа превращения  $\alpha \to \gamma$  тонкая сложная внутренняя структура дисперсных частиц  $\gamma$ -мартенсита состоит из пластинок  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ - и 18*R*-фаз, претерпевающих совместное релаксационное двойникование.

Экспериментальные результаты настоящей работы служат еще одним подтверждением гипотезы, высказанной в [21], что формирование многослойных решеток мартенситных фаз происходит только в исходно негомогенных структурах и сводится к запрету части сдвигов плотноупакованных плоскостей  $\{111\}_{\Gamma ILK}$ . Дисперсные выделения фазы Fe<sub>3</sub>Ni, переходя в структуру  $\gamma$ -мартенсита, создают упругие напряжения, которые тормозят сдвиги атомных плоскостей, с помощью которых должна бы образоваться ГПУ-решетка. Происходит блокировка сдвигов в тех или иных плоскостях скольжения, в результате чего возникают структуры с различным числом слоев в элементарной ячейке.

В настоящей работе впервые установлено формирование промежуточной длиннопериодной мартенситной фазы с самого начала преобразования мартенситного кристалла при нагреве. Требуются дополнительные целенаправленные работы для получения четких микродифракционных картин с ориентацией плоскостей типа  $\{110\}_{\alpha}$  параллельно падающему пучку электронов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме "Структура" (№ АААА-А18-118020190116-6).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Садовский В.Д. Структурная наследственность в стали. М.: Металлургия, 1973. 205 с.
- Малышев К.А., Сагарадзе В.В., Сорокин И.П. и др. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе. М.: Наука, 1982. 260 с.
- 3. *Сагарадзе В.В., Уваров А.И.* Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
- Горбач В.Г., Измайлов Е.А., Панпанза И.С. // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 34. Вып. 6. С. 1238.
- 5. Сагарадзе В.В., Малышев К.А., Васева Ю.А., Смирнов Л.В. // Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 37. Вып. 5. С. 1051.
- 6. Сагарадзе В.В., Малышев К.А., Счастливцев В.М. и др. // Физика металлов и металловедение. 1975. Т. 39. Вып. 6. С. 1239.
- 7. Кабанова И.Г., Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., Данильченко В.Е. // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. № 4. С. 404.
- Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., Кабанова И.Г. и др. // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 7. С. 704. https://doi.org/10.7868/S0015323014070080
- 9. Земцова Н.Д. // ЖТФ. 2014. Т. 59. № 8. С. 1150. https://doi.org/10.21883/000000000
- Kessler H., Pitsch W. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1968.
  B. 39. H. 3. S. 223.
- 11. *Земцова Н.Д.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 412.
  - https://doi.org/10.7868/S0023476114020295
- 12. Земцова Н.Д. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 8. С. 46. https://doi.org/10.21883/000000000
- 13. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: Физматлит, 1962. 982 с.

- 14. Chamberod A., Laugier J., Penisson J. M. // J. Magn. Magn. Mater. 1979. V. 10. № 2–3. P. 39.
- 15. Земцова Н.Д. // Успехи физ. наук. 2018. С. 1103. https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038298
- 16. Земцова Н.Д. // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 7. С. 1139. https://doi.org/10.21883/JTF.2021.07.50955.344-20
- 17. Земцова Н.Д. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 5. С. 710. https://doi.org/10.21883/JTF.2017.05.44443.1837
- 18. Земцова Н.Д. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 6. С. 856. https://doi.org/10.7868/S0023476114020295
- Садовский В.Д. // Сб. Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов. М.: Наука, 1976. С. 5.
- 20. *Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Яковлева И.Л.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия. 2016. Т. 16. № 2. С. 55. https://doi.org/10.14529/met160208
- Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. Киев: Наук. думка, 1984. 240 с.
- 22. Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Danilchenko V.E., L'Heritier P. // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 337. P. 146.
- 23. Земцова Н.Д., Кабанова И.Г., Ануфриева Е.И. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 1. С. 23.
- 24. Скрипов В.П., Скрипов А.В. // УФН. 1979. Т. 128. № 2. С. 193.
- 25. Чуистов К.В. // Металлофизика. 1970. Вып. 32. С. 38.
- 26. Кассан-Оглы Ф.А., Найш В.Е., Сагарадзе И.В. // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 65. № 3. С. 481.
- 27. Кащенко М.П., Чащина В.Г. // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 10. С. 1011. https://doi.org/10.7868/S001532301510006X
- 28. *Мирзаев Д.А., Рушиц С.В. //* Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 37. № 5. С. 912.
- 29. Пилянкевич Е.А., Устинов А.И., Чуистов К.В. // Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 5. С. 881.
- Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1980. 384 с.
- Земцова Н.Д. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 93. https://doi.org/10.7868/S0023476116040275