

06

Миграция γ/α межфазных границ — начальная стадия обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при медленном нагреве метастабильного сплава Fe—32 at.% Ni

© Н.Д. Земцова

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: zemtsova@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2020 г.
В окончательной редакции 15 января 2021 г.
Принято к публикации 27 января 2021 г.

В процессе закалки метастабильных сплавов Fe—Ni инварного состава из аустенитной области происходит выделение дисперсных частиц Fe_3Ni , которые при охлаждении сплава в жидком азоте переходят в структуру α -мартенсита. Обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение при медленном нагреве начинается диффузионным (не мартенситным, как считалось вплоть до настоящего времени) механизмом посредством миграции межфазных границ γ/α , сопровождающейся коалесценцией частиц Fe_3Ni на этих границах. Периодическое распределение укрупненных частиц на межфазных границах γ/α обуславливает периодическое распределение подвижности различных участков межфазных границ. Вследствие этого происходит изменение морфологии γ/α -границ от прямолинейной к зубчатой в процессе диффузионного развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Ключевые слова: $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, мартенситные пластины, сплавы системы Fe—Ni.

DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50955.344-20

Введение

Результаты исследования фазовых и структурных превращений в сплавах системы Fe—Ni представлены во многих работах. Однако интерпретация механизма обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения до сих пор отражает многочисленные противоречия в трактовке результатов исследования. Это прежде всего обусловлено отсутствием надежно установленной равновесной диаграммы состояния Fe—Ni. Как в справочной, так и в периодической литературе приведены диаграммы состояния, коренным образом различающиеся в своей низкотемпературной области. На одних диаграммах состояние отражено присутствие только одной упорядоченной фазы FeNi_3 , на других, помимо этой фазы, указано присутствие упорядоченных фаз FeNi ($L1_0$) и Fe_3Ni ($L1_2$), или только FeNi ($L1_0$). Подробное обсуждение представленных в литературе диаграмм состояния приведено в [1]. На наш взгляд, наиболее достоверной является фазовая диаграмма, опубликованная в [2] и представленная на рис. 1, отсутствующая в справочной литературе. На этой диаграмме присутствуют области, отвечающие формированию упорядоченных фаз Fe_3Ni ($L1_2$) и FeNi ($L1_0$). Увидеть частицы этих фаз в аустените и идентифицировать их структуру электронно-микроскопически на просвет не удастся: атомы компонент сплава являются соседями в периодической таблице элементов, поэтому дифракция рентгеновских лучей и электронов оказывается неэффективной для исследования фазового разделения из-за близких факторов рассеяния. Поэтому наблюдение сверхструктурных отражений на электронограммах би-

нарных сплавов в широком диапазоне составов и после различных термообработок трактуется как результат концентрационного разупорядочения дальнего порядка в частицах Ni_3Fe из-за удаленности составов от стехиометрии. А диффузное рассеяние около брэгговских узлов обратной решетки и формирование твидового дифракционного контраста на изображениях структуры являются следствием когерентной связи частиц с решеткой матрицы.

В литературе отражено и другое мнение: авторы [3,4], зарегистрировав четкое диффузное рассеяние у узлов и между узлами обратной решетки ГЦК твердого раствора метастабильного аустенита Fe—Ni сплавов и твидовый дифракционный контраст в виде ряби [3] на электронных микрофотографиях, объяснили свои результаты измененной тонкой структурой аустенита — с наличием флюктуационных волн смещений вследствие нестабильности ГЦК-решетки вблизи температуры начала мартенситного превращения. Это заключение базировалось на обнаруженных усилениях интенсивности и протяженности областей диффузного рассеяния при охлаждении образцов. Кроме того, исследуя структуру аустенита бинарных сплавов с содержанием никеля в области концентраций 30—90% Ni, они наблюдали на изображениях структуры, снятых при комнатной температуре, более интенсивный твидовый контраст в сплавах с меньшим содержанием никеля. Наиболее слабой интенсивностью была для сплава H50 и чистого никеля, что поддерживает их трактовку о наличии предмартенситного эффекта именно в метастабильных Fe—Ni-сплавах. Этот же экспериментальный факт отмечен в [5]. Авторы [6]

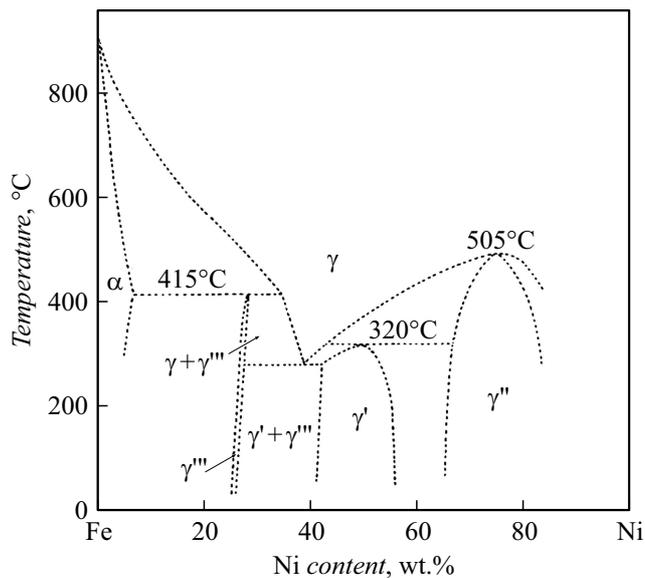


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма Fe–Ni, построенная на основании структурных методов исследования и опубликованная в [2]; γ'' — Ni₃Fe (*L*₁₂); γ' — FeNi (*L*₁₀); γ''' — Fe₃Ni (*L*₁₂).

утверждают, что твидовая микроструктура не является предмартенситным эффектом, но и не высказывают четкой причины, а только предполагают наличие колебаний состава или порядка в матрице исследуемых сплавов для объяснения наблюдаемых дифракционных эффектов.

Расчет [7] полной энергии сплавов Fe–Ni в ходе мартенситного ОЦК- и ГЦК-превращения, осуществляемого с помощью деформации Бейна, показал, что ГЦК- и ОЦК-решетки сплава при мартенситном превращении сохраняют механическую устойчивость: этим состоянием соответствуют минимумы энергии, разделенные энергетическим барьером. Температурная зависимость модулей упругостей γ -фазы также не подтверждает потерю механической устойчивости решетки аустенита вблизи точки Ms [8,9].

Таким образом, в литературе до сих пор представляются самые противоречивые данные о природе выделяющейся фазы или ее отсутствии в сплавах Fe–Ni инварного состава, твидового контраста на изображениях структуры и диффузного рассеяния на электронограммах.

Такое разночтение результатов исследований предотвратило бы наличие надежной равновесной диаграммы состояния Fe–Ni. Поэтому необходимо искать пути создания равновесной структуры и способы ее идентификации. Известно, что прерывистая реакция в условиях медленного нагрева ведет к формированию равновесных для данной температуры фаз [10]. В работах [11–15] зарегистрировано развитие $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при медленном нагреве метастабильных сплавов на базе Fe–Ni, находящихся в исходном $\alpha + \gamma$ -состоянии, посредством миграции межфазных границ γ/α , что эквивалентно

прерывистой реакции $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения (рис. 2). Так как использование этого явления будет основным для получения равновесной структуры, приведем известные экспериментальные результаты обнаружения прерывистой реакции. Колонии прерывистой реакции отчетливо видны в микроструктуре сплавов Fe–Ni–Ti благодаря выделению интерметаллида Ni₃Ti (рис. 2, *a*) [11,12]. В [13] зарегистрирован рельеф вдоль межфазной границы бинарного сплава Fe–Ni, что не является свидетельством мартенситного механизма формирования ревертированного аустенита, так как образование аустенита из α -фазы по любому механизму будет сопровождаться рельефом на предварительно полированном шлифе из-за разницы в удельном объеме этих фаз (рис. 2, *b*). В бинарных сплавах в [14] на интерференционном микроскопе отчетливо показана реализация $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения механизмом прерывистой реакции (рис. 2, *c*). В [15,16] демонстрируется ярко выраженная изогнутость межфазных границ γ/α . Но какова структура областей прерывистой реакции в метастабильных бинарных Fe–Ni сплавах? В настоящей работе будут рассмотрены результаты исследования автора по данному вопросу. Исходным состоянием сплава является двухфазное $\alpha + \gamma$, полученное охлаждением исходных аустенитных образцов в жидком азоте.

1. Материал и методика исследования

Сплав Fe–32 at.% Ni изготовлен из высокочистых компонентов. Содержание углерода не превышает 0.01%. После гомогенизации при 1100°C в течение 48 h сплав резко закален в воде. Полученная структура рентгенографически характеризуется как аустенитная. Электроискровой резкой изготовлен образец размером 10 × 10 × 15 mm. Охлаждение в жидком азоте и медленный отогрев на воздухе до комнатной температуры привели к формированию ~ 80% α -фазы линзовидной морфологии. Затем образец, помещенный в вакуированную ампулу, был нагрет со скоростью 0.3°/min до 400°C. Охлаждение образца до комнатной температуры проведено вместе с отключенной печью. Электроискровой резкой, вносящей наименьшие искажения в поверхностный слой, образец разрезан на две части и из средней части 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.

Поверхность реза второй части образца шлифовали на мелкозернистой шлифовальной бумаге. Электрополировку и электротравление массивного образца для изучения структуры в сканирующем микроскопе проводили в электролите: 90% ледяной уксусной кислоты и 10% хлорной кислоты при напряжении 100 V. Исходная температура электролита 5°C. Получение четкого

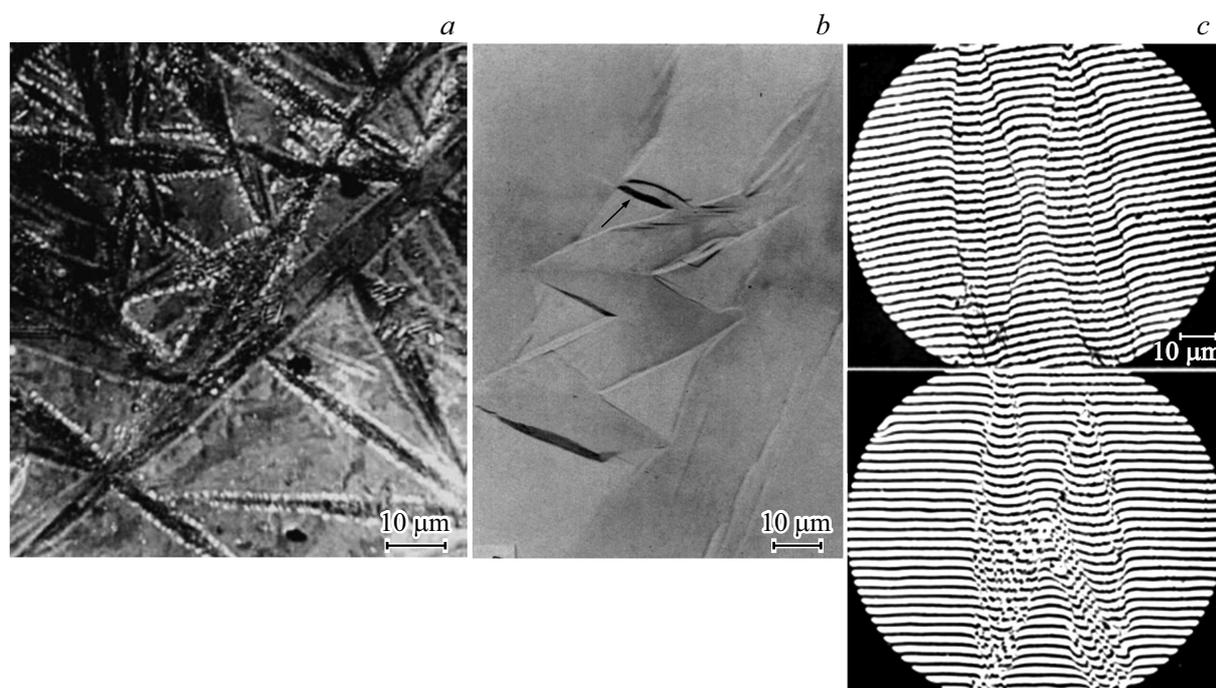


Рис. 2. Металлографически наблюдаемая оторочка межфазных γ/α -границ, формирующаяся в процессе медленного нагрева на начальной стадии развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения путем диффузионного развития прерывистой реакции: *a* — в сплаве Fe–Ni–Ti; *b, c* — в сплавах Fe–Ni инварного состава, зарегистрированная в [5] (*b*) и в [4] (*c*).

изображения структуры в сканирующем микроскопе требует глубокого травления, обеспечивающего заметный рельеф на поверхности шлифа. Поэтому время электро-травления составляло не менее 1 min. Для уменьшения разогрева образца в зоне контакта с электролитом он непрерывно быстро перемещался. Непосредственно после электропроцедуры образцы промывали в спирте или ацетоне для предотвращения окисления их поверхности.

Исследование структуры проведено в отделе электронной микроскопии испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов (ИЦ НПМ) ИФМ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 и на микроскопе JEM-200CX при действующем напряжении 160 kV при комнатной температуре.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Экспериментальное доказательство присутствия выделений упорядоченной фазы Fe_3Ni в остаточном аустените

На рис. 3, *a* представлена структура сплава после его охлаждения в жидком азоте. Межфазные границы γ/α кристаллографически ровные, без изгибов и выступов.

Магнитометрическим методом определена температура начала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при нагреве со скоростью $0.3^\circ/\text{min}$ [15]. Она равна 310°C . На рис. 3, *b* представлена структура образца, сформировавшаяся в процессе нагрева до 400°C . При большем увеличении

отчетливо видна изогнутость межфазных границ γ/α (рис. 3, *c, d*). Следовательно, изменение морфологии межфазных границ γ/α произошло в процессе миграции этих границ.

На рис. 3, *c* весьма любопытной представляется „лесенка“, расположенная в центральной части рисунка. Ее природу, на наш взгляд, помогает понять рис. 3, *e*, заимствованный из работы [16]. На этом рисунке отчетливо видны зубцы на межфазной границе γ/α , глубоко врезающиеся в массив мартенситной пластины. На нашем рисунке также видны зубцы (указаны стрелками), торцы которых и формируют „лесенку“ в структуре остаточного аустенита, расположенного несколько выше мартенситной пластины и под достаточно большим углом, четко свидетельствуя о том, что миграция границы γ/α происходит не полностью, а отдельными периодически расположенными участками. Структуру такой „лесенки“ можно было бы наблюдать на плоскости, пересекающей структуру, представленную на рис. 3, *e*, под углом 90° , проекция которой показана штриховой линией (в нижней левой части рисунка).

На рис. 3, *d* структура образца представлена при достаточно большом увеличении, что дает возможность увидеть отдельные частицы, расположенные на следах скольжения остаточного аустенита (указано стрелкой). Всестороннее сжатие участков остаточного аустенита в момент осуществления $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, приведшее к пластическому деформированию, существенно изменяет энергетическое состояние частиц, обеспечивая в

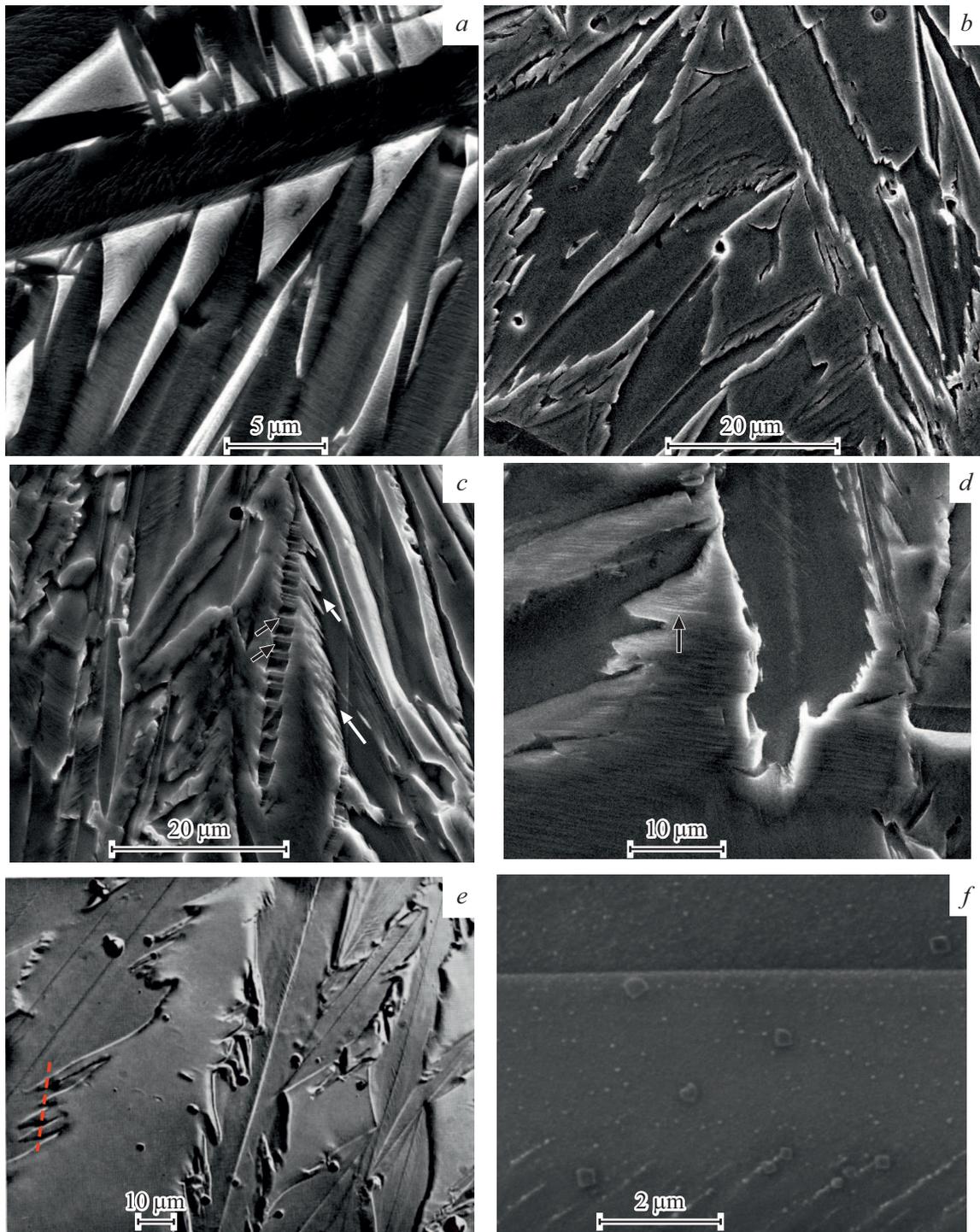


Рис. 3. Изображение структуры сплава Fe–32 at.% Ni в сканирующем электронном микроскопе: *a* — после охлаждения в жидком азоте межфазные γ/α -границы исключительно ровные; *b-d, f* — после медленного нагрева до 400°C γ/α -границы приобрели „зубчатую“ морфологию; *c* — белыми стрелками указаны зубцы, сформировавшие „лесенку“, черными — частицы, расположенные на границах „зубцов“; *d* — видны частицы, расположенные на следах скольжения в остаточном аустените, указаны стрелкой; *f* — изображение области, приграничной к межфазной границе γ/α , в нижней части рисунка — крупные частицы фазы Fe₃Ni, расположенные в ревертированном аустените; *e* — структура сплава Fe–29 at.% Ni, заимствованная из работы [16], оптическая микрофотография, пунктиром внизу слева указана проекция плоскости, на которой была бы видна „лесенка“, сформированная торцами „зубцов“.

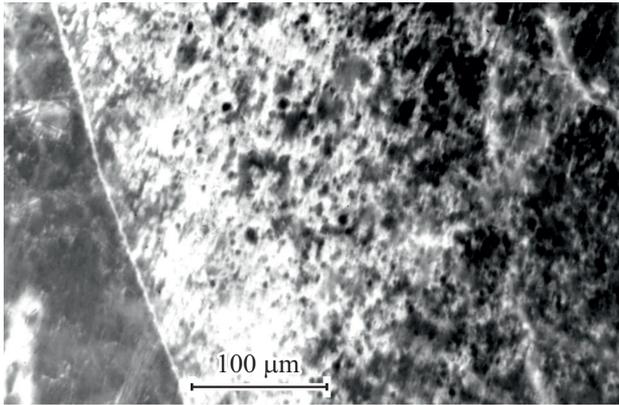


Рис. 4. Изображение структуры сплава в просвечивающем электронном микроскопе, видны черные частицы выделившейся фазы, перешедшие в структуру мартенсита.

процессе последующего нагрева коагуляцию тех из них, которые оказались расположенными на следах скольжения за счет растворения частиц в окружающей матрице. Естественно, расти будет только та фаза, удельный объем которой меньше удельного объема матрицы — аустенита. Следуя приведенной диаграмме состояния, этой фазой может быть упорядоченная фаза, содержащая в большей степени атомы меньшего радиуса. Это атомы железа, а фаза — Fe_3Ni (L_2).

Следы скольжения не доходят до межфазной границы γ/α . Следовательно, область, не содержащая следов скольжения, образовалась в процессе миграции границы γ/α , и является областью ревертированного аустенита, сформировавшегося на начальном этапе развития обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Эту область при еще большем увеличении демонстрирует рис. 3, *f*. Межфазная граница разделяет мартенсит, расположенный вверху рисунка (из-за большей травимости выглядит более темным) и аустенит — внизу. В мартенсите также видны дисперсные частицы фазы, выделившиеся в процессе закалки сплава из аустенитной области и перешедшие в мартенсит при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении в процессе охлаждения сплава в жидком азоте. В аустените, в области ревертированного аустенита, прилегающей к межфазной границе (рис. 3, *f*), видны существенно более крупные частицы выделившейся фазы в сравнении с частицами как расположенными на следах скольжения, так и внутри мартенситной пластины. Такие крупные частицы могли образоваться только вследствие прерывистой коагуляции частиц выделившейся фазы в процессе развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, так как она (прерывистая коагуляция) значительно эффективнее процесса коагуляции, протекающего в объеме материала [17–20].

Чаще всего области прерывистого распада, как и прерывистой коагуляции характеризуются ламельной структурой: наблюдается чередование пластинчатой или волокнистой структуры фазы выделения с пластинками матрицы, обедненной легирующим элементом.

В нашем случае видны не ламели, а крупные квадратной формы частицы фазы выделения. Такой характер выделения возможен только в случае выделений с решеткой, изоморфной решетке матрицы. Более того, даже при таком характере выделений ранее демонстрировались частицы γ' -фазы округлой формы в сплавах 36НХТЮ и 36НХТ2Ю2, по химическому составу близкие к Ni_3Ti [10]. Отличие в химическом составе выделений и матрицы приводило к возникновению контраста из-за различия их структурных факторов [21]. В нашем случае выделяющиеся частицы приобретают даже кубическую форму, что возможно благодаря незначительному различию параметров решеток матрицы и выделений [1,2], и когерентной или квазикогерентной связи. Невозможность визуализации частиц фазы выделения при электронно-микроскопическом исследовании структуры бинарных метастабильных аустенитных сплавов в просвечивающем микроскопе свидетельствует о весьма близких значениях структурных факторов матрицы и выделения, что вновь подтверждает выделение фазы состава Fe_3Ni , в наименьшей степени отличающейся от состава матрицы. Увидеть эти частицы на просвет удастся внутри пластин мартенсита при сильно действующем рефлексе α -фазы (рис. 4).

Зародыши прерывистой реакции всегда имеют двухфазную структуру. Одной из фаз является фаза выделения. Другой — рекристаллизованная матрица, которой в данном случае является ревертированный аустенит. Зародыши ревертированного аустенита, согласно любой из представленных в литературе диаграмм состояния, должны иметь повышенное содержание никеля. На основании этого остается заключить, что фаза выделения должна быть обеднена никелем в соответствии с законом сохранения материи. Вновь, этой фазой может быть только упорядоченная фаза Fe_3Ni . Именно благодаря выделению частиц Fe_3Ni , содержащих 25 at.% Ni, становится возможным флюктуационное формирование γ -зародыша критического размера с содержанием никеля $\sim 40\%$.

Таким образом, в настоящей работе показано исключительно методом логического сопоставления полученных результатов с твердо установленными закономерностями развития фазовых превращений, что фазой выделения в остаточном аустените при нагреве до 400°C является фаза Fe_3Ni . Это заключение подтверждается экспериментальными результатами многих исследователей, обнаруживших выделение упорядоченной фазы в аустените метастабильных сплавов Fe–Ni с содержанием Ni от 27 до 36% [1] и служит достаточным дополнительным основанием для представления фазовой диаграммы Fe–Ni (рис. 1) как равновесной.

2.2. Механизм миграции межфазных γ/α -границ

Необходимым условием осуществления как прерывистого распада, так и прерывистой коагуляции является

миграция границ. Для ее реализации необходимо наличие дополнительной движущей силы, помимо химической. В качестве такой дополнительной силы может выступать: 1) энергия искажений кристаллической решетки матрицы, обусловленная закалкой и предварительно прошедшим непрерывным распадом, освобождающаяся в процессе рекристаллизации; 2) повышенная поверхностная энергия границ зерен, уменьшающаяся в процессе рекристаллизации деформированного материала или собирательной рекристаллизации [22–25]. В этом случае миграция границ является ведущим процессом в осуществлении прерывистой реакции, а ее граница является выпуклой. Есть данные, что дополнительной движущей силой может служить уменьшение межфазной поверхностной энергии частиц, выделившихся на границе [26,27]. Но и в этом случае авторы приводят схему, на которой граница прерывистого распада имеет выпуклую форму.

Согласно имеющимся термодинамическим расчетам [28], вогнутая форма мигрирующей границы между частицами не должна приводить к развитию прерывистого распада, а лишь к образованию локализованных выделений фазы на границах зерен.

Однако эти представления относятся к системам, где первичным процессом зарождения и роста колоний прерывистого распада является миграция межзеренной границы. Но это не всегда так: в структуре сплавов Fe–Ni–Ti экспериментально зарегистрирована вогнутая форма границ между пластинами η -фазы [29,30]. Такой вид прерывистого распада обнаружен в матрице, полученной при высокотемпературном отжиге, претерпевшей собирательную рекристаллизацию, характеризующуюся малоугловой разориентацией крупных зерен. Частица η -фазы, выделившаяся на границе зерен при последующем отжиге, прорастает в одно из них, создает искажения в решетке зерна, являющиеся причиной рекристаллизации, осуществляемой миграцией границы зерна, в которое проросла частица. Возникает зародыш прерывистого распада. В процессе развития прерывистого распада пластинки η -фазы выступают впереди фронта превращения и в своем росте опережают движущую границу колонии, оставаясь ведущей фазой. Аналогичный факт отмечен в [31].

Но в процессе развития обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в бинарном Fe–Ni-сплаве, реализуемом при медленном нагреве, мартенситный кристалл, начиная с определенной температуры, теряет свою устойчивость, тем самым обеспечивает дополнительную движущую силу для развития прерывистой реакции коалесценции частиц Fe_3Ni , сопровождаемых формированием ревертированного аустенита. Этот факт свидетельствует о том, что граница прерывистой реакции должна быть выпуклой, а ведущей фазой должен быть ревертированный аустенит.

Скорость диффузии на мигрирующей границе приблизительно в три раза превышает скорость диффузии на стационарной границе. Поэтому развитие

комбинированной прерывистой реакции коагуляции частиц + формирования ревертированного аустенита начнется с момента начала развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Благодаря ускоренной диффузии вдоль γ/α -границ происходит коалесценция частиц Fe_3Ni , попадающих на мигрирующую границу из α -фазы в процессе нагрева и последующего отжига сплава, ведущая к практически периодическому их расположению на границах. Так как параметры решеток фаз на всем протяжении составов сплавов Fe–Ni различаются весьма незначительно [2], поверхностная энергия частиц невелика. Благодаря процессу коалесценции суммарная поверхностная энергия частиц, расположенных на межфазной границе, уменьшается. Более способными к росту окажутся те частицы, которые изначально имеют когерентную или квазикогерентную связь со структурой межфазной границы. Границы γ/α оказываются способными оторваться от частиц и продвигаться вглубь α -пластин, содержащих дисперсные частицы Fe_3Ni , которые и должны коагулировать. Развивается комбинированная прерывистая реакция $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Эта реакция в условиях медленного нагрева ведет к формированию равновесных для данной температуры фаз [10]: за фронтом миграции должен оставаться ревертированный аустенит, обогащенный никелем, и крупные частицы выделившейся фазы Fe_3Ni .

Участки границы, свободные от частиц, оказываются в наиболее благоприятных условиях для миграции: обладают наибольшей подвижностью в сравнении с местом контакта с частицей, где требуется повышенная дополнительная движущая сила для преодоления упругих когерентных напряжений. Поэтому граница γ/α вблизи частицы начинает мигрировать позже, с более высокой температуры нагрева. Мигрирующая граница в центральной части между частицами выпучивается, обуславливая формирование „зубчатой“ морфологии межфазных границ (рис. 3, с).

Такая „зубчатая“ морфология границ усиливается в продолжение развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения с повышением температуры, так как для продвижения границы — формирования ревертированного аустенита — необходима доставка никеля из глубины мартенситного кристалла. Средняя часть мигрирующего участка, глубже проникшая в тело мартенситного кристалла, в большей степени обеспечивается никелем и оказывается способной продвигаться дальше. Длина пути доставки никеля, осуществляемая объемной диффузией, оказывается существенно различной для участков границы между частицами и вблизи их. Различие увеличивается с повышением температуры, приводит к ярко выраженной зубчатой морфологии межфазных границ γ/α .

Происходящее перераспределение атомов никеля между α - и γ -фазами за счет объемной диффузии никеля приводит к формированию вблизи мигрирующей границы обедненного никелем слоя со стороны α -фазы. При этом температура обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в постепенно обедняющемся никелем слое, согласно

равновесной диаграмме состояния Fe–Ni, будет повышаться; соответственно движущая сила обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения — уменьшаться. И это обеднение, в большей степени происходящее в областях границы, приближенных к укрупненным частицам, уменьшает дополнительную движущую силу прерывистой реакции в этих местах, содействует формированию зубчатой морфологии межфазных границ γ/α .

Таким образом, происхождение „зубчатости“ межфазных границ γ/α на начальной стадии развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения обуславливают следующие факторы:

- 1) присутствие частиц избыточной фазы в структуре α -фазы;
- 2) коалесценция частиц на межфазных границах, ведущая к их периодическому расположению;
- 3) различие в величине дополнительной движущей силы, необходимой для начала развития прерывистой реакции вблизи частицы и между частицами;
- 4) создание обедненного никелем слоя вблизи мигрирующей границы, возрастание различия в степени обеднения вблизи частиц и между частицами из-за различия в длине путей доставки никеля к этим участкам;
- 5) пропорциональное уменьшение движущей силы $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения из-за повышения температуры A_5 в различных участках обедненного никелем слоя вблизи мигрирующей границы.

Развитие прерывистой реакции на большую глубину произойдет для средней части участка, поначалу свободной от частиц фазы выделения, характеризующейся большей подвижностью, так как только к нему более продолжительное время будет доставляться необходимое количество атомов никеля из глубины мартенситной пластины. Вследствие этого межфазные границы приобретают зубчатую морфологию. С развитием комбинированной прерывистой реакции $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения подвод атомов никеля, осуществляемый объемной диффузией, окажется недостаточным для формирования обогащенного никелем ревертированного аустенита, миграционная способность межфазных границ уменьшится, вследствие чего уменьшится и коэффициент граничной диффузии. Это приведет к подавлению процесса прерывистой коалесценции частиц на межфазных границах. Последние окажутся покрытыми сплошной сеткой частиц Fe_3Ni , видимых на границах „ступенек лесенки“, являющихся границами зубцов ревертированного аустенита (на рис. 3, с черными стрелками указаны границы зубцов ревертированного аустенита).

Проекция торцов зубчатой структуры ревертированного аустенита хорошо видна на рис. 5. Тонкие узкие „ступеньки“ ревертированного аустенита полностью рассекают мартенситную пластину, включая мидриб. На их границах отчетливо видны частицы Fe_3Ni . Таким образом, комбинированная прерывистая реакция $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения не может привести к полному завершению процесса $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Ее развитие оказывается подавленным, так как помимо коагуляции

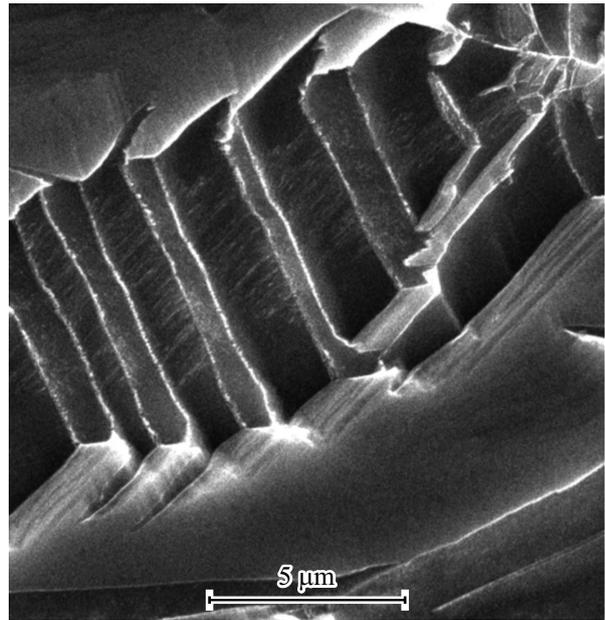


Рис. 5. Проекция торцов зубчатой структуры ревертированного аустенита с частицами фазы Fe_3Ni на их границах.

частиц необходимо формирование аустенита, обогащенного никелем. Только в условиях постоянной подпитки межфазных границ никелем, диффундирующим из объема мартенситной пластины, может развиваться самоподдерживающийся процесс $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Однако в условиях непрерывного увеличения диффузионного пути атомов никеля из объема пластины α -фазы к межфазным γ/α -границам каждый из мигрирующих отрезков уменьшается по своей протяженности, и с увеличением времени его миграции пройденный путь рисует на плоскости форму зубца, а вся мигрирующая граница становится зубчатой. Превращение протекает все менее интенсивно, и процесс затухает со временем.

Диффузия по межфазным границам γ/α , процесс коагуляции частиц на этих границах и подпитка атомами никеля границ из объема пластин α -фазы, обеспечивающие миграцию межфазных границ в условиях реализации комбинированной прерывистой реакции $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, представляют единый автокаталитический процесс.

На наш взгляд, в настоящей работе представлен вполне убедительный, обоснованный экспериментом вывод о типе выделяющейся фазы Fe_3Ni ($L1_2$). Все известные экспериментальные результаты: понижение температуры начала мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения M_s после облучения закаленного сплава или после отжига при температурах ниже $500^\circ C$ (ниже температуры разупорядочения фазы Fe_3Ni), увеличение предела текучести аустенита после таких обработок, появление парамагнитного пика в резонансных спектрах ядерного гамма-резонанса обусловлены именно выделением дисперсной фазы Fe_3Ni в аустените [1].

Таким образом, скорость уменьшения свободной энергии на первом этапе развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения контролируется двумя процессами: одним, происходящим на границе раздела фаз; вторым — происходящим внутри мартенситных пластин.

Результатом является возникновение зубчатости межфазных границ, легко наблюдаемой и при металлографическом методе исследования. В.Д. Садовский в [32] писал, что среди нерешенных вопросов структурного механизма процесса образования аустенита при нагреве отсутствуют даже попытки объяснить происхождение зубчатости. В настоящей работе сделана не только попытка, но и с достоверностью открыта природа ее происхождения в метастабильных сплавах на основе Fe–Ni.

2.3. О тетрагональности мартенсита в Fe–Ni-сплавах

К настоящему времени отсутствует четкое понимание природы тетрагональности железоникелевого мартенсита.

Для сплавов Fe–Ni–Ti четко продемонстрирована и теоретически объяснена природа тетрагональности свежобразованного мартенсита, полученного охлаждением аустенита в жидком азоте. Эти сплавы не удается закалить из аустенитной высокотемпературной области с сохранением однофазного состояния. В аустените всегда присутствуют дисперсные когерентно связанные с решеткой аустенита частицы γ' -фазы Ni₃Ti, упорядоченные по типу $L1_2$ [33–35]. При охлаждении эти частицы с гранцентрированной решеткой и с ориентировкой исходного аустенита переходят в структуру мартенсита, сохраняя когерентность. Так как гранцентрированная кубическая решетка частиц представляет собой в то же время объемно-центрированную тетрагональную с отношением осей $\sqrt{2}$, то при сохранении когерентности эти частицы должны вызывать упругую тетрагональную деформацию объемно-центрированной α -решетки. Суперпозиция полей статических смещений от когерентных частиц, унаследованных мартенситом из аустенита, проявляется на опыте в тетрагональном искажении кристаллической решетки мартенсита.

Величина упругой деформации материала частиц зависит не только от различия формы и параметров элементарных ячеек γ' -фазы и мартенсита, но и от соотношения модулей упругости этих фаз [7–9]. Известно, что степень тетрагональности решетки мартенсита в сплавах Fe–Ni–Ti достигает значения $c/a = 1.04$ из-за присутствия прочных частиц γ' — Ni₃Ti.

Частицы меди, унаследованные мартенситом в сплавах Fe–Cu, не являются эффективными центрами сдвига в мартенсите и не создают тетрагональности [35]. В отличие от частиц γ' -фазы они оказывают слабое воздействие на характеристики мартенситного превращения, так как имеют существенно меньшие значения упругих постоянных по сравнению с железоникелевым аустенитом.

Частицы Fe₃Ni, выделяющиеся в аустените в процессе закалки бинарных сплавов Fe–Ni инварного состава, также переходят в структуру мартенсита в процессе охлаждения в жидком азоте и сохраняют когерентную связь с его решеткой. Модуль упругости фазы Fe₃Ni больше модуля упругости частиц меди, именно поэтому они искажают решетку мартенсита. Степень тетрагональности мартенсита Fe–Ni-сплавов невелика: 1.004 [36]. Но как в сплавах Fe–Ni, так и в сплавах Fe–Cu остаточный аустенит имеет когерентную связь с решеткой мартенсита. Поэтому связывать наличие тетрагональности мартенсита в сплавах Fe–Ni исключительно с когерентными напряжениями на межфазных границах γ/α , как это делают авторы [36], неубедительно. В противном случае, было бы зарегистрировано тетрагональное искажение решетки мартенсита и в сплавах Fe–Cu.

Тетрагональность решетки мартенсита в сплавах Fe–Ni является еще одним свидетельством справедливости фазовой диаграммы Fe–Ni, представленной на рис. 1 и опубликованной в [2], и свидетельствует о справедливости теоретического расчета стабильности ОЦК- и ГЦК-фаз по отношению к мартенситным превращениям в ГЦК и ОЦК соответственно. Только решетки с тетрагональным искажением ОЦТ и ГЦТ оказываются нестабильными по отношению к мартенситным превращениям [12]. А доказанное выделение фазы Fe₃Ni в процессе закалки аустенита метастабильных сплавов Fe–Ni и сохранение этих выделений в пластинах α -фазы в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения вносят тетрагональные искажения в ГЦК- и ОЦК-решетки метастабильных Fe–Ni-сплавов, тем самым свидетельствуя об отсутствии формирования предмартенситного состояния в метастабильных сплавах Fe–Ni при охлаждении.

Выводы

1. Экспериментально доказано выделение фазы Fe₃Ni в аустените бинарных сплавов Fe–Ni инварного состава.
2. Экспериментально обоснована справедливость фазовой диаграммы Fe–Ni, представленной на рис. 1, опубликованной в работе [2], не представленной в справочной литературе.
3. Показано, что на начальном этапе $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение развивается механизмом комбинированной прерывистой реакции посредством миграции межфазных границ γ/α , диффузионная подвижность которых становится возможной благодаря коагуляции частиц Fe₃Ni на границах γ/α и диффузионной доставкой атомов никеля из объема мартенситных пластин к межфазным границам.
4. Контролирующее влияние двух фазовых превращений на скорость развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения — одного, происходящего на границе раздела фаз, второго — внутри мартенситных пластин — определяет зубчатую морфологию межфазных границ γ/α .

5. Тетрагональность кристаллической решетки безуглеродистого железоникелевого мартенсита обусловлена присутствием когерентно связанных с ней частиц Fe_3Ni в бинарных сплавах Fe—Ni инварного состава.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН, тема „Структура“, № АААА-А18-118020190116-6.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.Д. Земцова. УФН, **188** (10), 1103 (2018). DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038298> [N.D. Zemtsova. Physics — Uspekhi, **61** (10), 1000 (2018). DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.02.038298>]
- [2] A. Chamberod, J. Laugier, J.M. Penisson. J. Magn. Magn. Mater., **10** (2–3), 139 (1979).
- [3] Ю.Д. Тяпкин, В.Г. Пушин, Р.Р. Романова, Н.Н. Буйнов. ФММ, **41** (5), 1040 (1976). [Yu.D. Tyapkin, V.G. Pushin, R.R. Romanova, N.N. Buinov Phys. Met. Metallogr., **41** (5), 1040 (1976).]
- [4] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. *Предпереходные явления и мартенситные превращения* (УрО РАН, Екатеринбург, 1998)
- [5] G. Hausch, H. Warlimont. Acta Met., **21** (4), 401 (1979).
- [6] M. Robertson, C.M. Wayman. Phil. Mag. A, **48** (4), 629 (1983).
- [7] Д.А. Мирзаев, Е.А. Каблиман, А.А. Мирзоев. ФММ, **113** (8), 816 (2012). [D.A. Mirzaev, E.A. Kabliman, A.A. Mirzoev. Phys. Met. Metallogr., **113** (8), 774 (2012). DOI: [10.1134/S0031918X12080078](https://doi.org/10.1134/S0031918X12080078)]
- [8] K. Salama, G.A. Alers. J. Appl. Phys., **39** (10), 4857 (1968).
- [9] В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин. *Мартенситные превращения* (Физматлит, М., 2009)
- [10] В.Ф. Суховаров. *Прерывистое выделение фаз в сплавах* (Наука. СО, Новосибирск, 1983)
- [11] Н.Д. Земцова, Е.И. Старченко. ФММ, **50** (3), 655 (1980). [N.D. Zemtsova, E.I. Starthenko. Phys. Met. Metallogr., **50** (3), 600 (1980).]
- [12] Н.Д. Земцова, Е.И. Ануфриева. ФММ, **104** (6), 594 (2007). [N.D. Zemtsova, E.I. Anufrieva. Phys. Met. Metallogr., **104** (6), 571 (2007). DOI: [10.1134/S0031918X07120058](https://doi.org/10.1134/S0031918X07120058)]
- [13] H. Keßler, W. Pitsch. Arch. Eisenhüttenwesen, **38** (4), 321 (1967).
- [14] S. Jana, C.M. Wayman. Trans. Met. Soc. AIME., **239**, 1187 (1967).
- [15] Н.Д. Земцова. ЖТФ, **84** (8), 46 (2014). [N.D. Zemtsova. Tech. Phys., **59** (9), 1150 (2014). DOI: [10.1134/S1063784214080295](https://doi.org/10.1134/S1063784214080295)]
- [16] R.L. Patterson, C.V. Wayman. Acta Met., **14** (3), 347 (1966).
- [17] А.Д. Коротаев, Л.С. Бушнев, А.Т. Протасов, А.Н. Тюменцев, Л.С. Пшенина. Изв. вузов. Физика, **1**, 108 (1970). [A.D. Korotaev, L.S. Bushnev, A.T. Protasov, A.N. Tyumentsev. Izv. Vuzov. Physica, **1**, 108 (1970).]
- [18] I.D. Livingston, I.W. Cahn. Acta Met., **22**, 495 (1974).
- [19] E. Hornbogen, G. Pottermann. Z. Metallkd., **59** (10), 814 (1968).
- [20] G.R. Speich. Trans. Met. Soc. AIME, **227** (3), 518 (1963).
- [21] М. Эшби, Л. Браун. В кн.: *Прямые методы исследования дефектов в кристаллах*, под ред. А.М. Елистратова. (Мир, М., 1965), с. 109.
- [22] W. Gruhl, H. Kramer. Metall., **12**, 707 (1958).
- [23] C.S. Smith. Trans. ASM., **45**, 533 (1953).
- [24] Ю.А. Скаков, К.В. Варли, Г.С. Миловзоров. Изв. АН СССР. Сер. физ., **34**, 1570 (1970). [Yu.A. Skakov, K.V. Varli, G.K. Milovzorov. Izv. AN SSSR. Ser. Physica, **34**, 1570 (1970).]
- [25] R.A. Fornelle, J.B. Clark. Met. Trans., **3**, 2757 (1972).
- [26] K.N. Tu, D. Turnbull. Acta Met., **17**, 1263 (1969).
- [27] K.N. Tu. Met. Trans., **3**, 2769 (1972).
- [28] H.J. Aaronson, H.B. Aaron. Met. Trans., **3**, 2743 (1972).
- [29] Н.Д. Земцова, К.А. Малышев. ФММ, **37** (6), 1209 (1974). [N.D. Zemtsova, K.A. Malyshev. Phys. Met. Metallogr., **37** (6), 1209 (1974).]
- [30] Н.Д. Земцова, К.А. Малышев. В сб.: *Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов*, под ред. О.С. Иванова, Р.М. Софроновой. (Наука, М., 1976), с. 138.
- [31] B.R. Clark, F.V. Pikerling. J. Iron Steel Inst., **205** (1), 70 (1967).
- [32] В.Д. Садовский. В сб.: *Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов*, под ред. О.С. Иванова, Р.М. Софроновой. (Наука, М., 1976), с. 5.
- [33] Л.П. Гунько, В.В. Кокорин. ДАН СССР, **240** (1), 72 (1978). [L.P. Gun'ko, V.V. Kokorin. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **240** (1), 72 (1978).]
- [34] Л.П. Гунько, Ю.Н. Коваль, Л.Е. Козлова, В.В. Кокорин, И.А. Осипенко. ФММ, **53** (2), 326 (1982). [L.P. Gun'ko, Yu.N. Koval', L.E. Kozlova, V.V. Kokorin, I.A. Osipenko. Phys. Met. Metallogr., **53** (2), 326 (1982).]
- [35] В.В. Кокорин. *Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах* (Киев: Наук. думка, 1987)
- [36] В.И. Бондарь, В.Е. Данильченко, В.А. Охрименко. ФММ, **66** (1), 157 (1988). [V.I. Bondar', V.Ye. Danil'chenko, V.A. Okhrimenko. Phys. Met. Metallogr., **66** (1), 146 (1988).]