

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

[www.ufn.ru](http://www.ufn.ru)

ТРИБУНА УФН

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
 $\gamma$ -ФАЗЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Fe-Ni**

**Н. Д. Земцова**

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,*

*Екатеринбург, 620990 Россия*

*\*E-mail: [zemtsova@imp.uran.ru](mailto:zemtsova@imp.uran.ru)*

*В настоящей работе проведён подробный обзор литературных экспериментальных данных по характеристике микроструктур, формирующихся в процессе закалки из расплава и от температур гомогенизирующего отжига с акцентом на сплавы с Fe-Ni основой. Получено подтверждение существования однородного твердого раствора в высокотемпературном состоянии бинарных сплавов Fe-Ni и правомерность его присутствия на равновесной фазовой диаграмме состояния. Доказано, что структура зерен в однородном твёрдофазном состоянии характеризуется упругим дисклинационным сопряжением субзёрен. Показана несостоятельность “открытия нового явления”: фазового перехода «упорядочение  $\leftrightarrow$  фазовое расслоение» при изменении температуры сплава, обусловленного изменением химической связи разноимённых атомов «ионная связь  $\leftrightarrow$  ковалентная связь», – установленного методом РФЭС.*

PACS numbers: [64.60.Cn](#), [64.75.+g](#), [82.60.Lf](#)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.12.t146>

**СОДЕРЖАНИЕ**

- 1. Введение.**
- 2. Структура металлических расплавов.**
- 3. Изображения структуры сплавов на Fe-Ni основе, полученные закалкой от высоких температур.**
- 4. Выводы**

**Список литературы**

**1. Введение.** Структурное состояние бинарных металлических сплавов в высокотемпературной области, прилегающей на фазовых диаграммах к линии солидус, в литературе считают равновесной фазой, отвечающей состоянию однородного твердого раствора. Также считается общепризнанным, что в процессе резкой закалки в воду может произойти выделение частиц фазы старения и/или формирование микронеднородностей, отличающихся от среднего состава сплава, называемых кластерами локального ближнего порядка. Так как закалка сплава из высокотемпературной области (после гомогенизирующего отжига) в большинстве научных исследований, ставящих самые различные цели как для промышленного использования сплавов, так и для понимания процессов влияния внешнего воздействия на структуру сплавов является первым этапом научных экспериментов, то представляется необходимым четко удостоверится в справедливости этих общепризнанных положений. Сомнения в этом могут возникнуть после прочтения статей [1-9], в которых состояние однородного твёрдого раствора, прилегающего к линии солидус на диаграммах состояния, названо термодинамически неравновесным. Более того, в этих работах приведены “экспериментальные доказательства” для 17 сплавов, структура которых представляет собой структуру расслоения, состоящую из кластеров или зерен **одного** компонента сплава, имеющего большую массу, расположенных в окружающей обедненной матрице.

Само присутствие на равновесной фазовой диаграмме областей твердого раствора, по мнению авторов [1-9], свидетельствует *о пробелах в наших знаниях*, а не о реальном структурном состоянии исследуемых сплавов при этих температурах. Возможность формирования модулированной структуры или дисперсных частиц фазы выделения в процессе закалки сплава, красноречиво отвергается. Трактовка механизма

этого явления как спинодального процесса названа *придуманной* версией [5, 6, 7], не отвечающей критерию истинности. Оказывается, что модулированные структуры образуются в процессе выдержки сплавов при температурах, от которых осуществляется закалка. Опровергается и предложенный в [10] механизм распада пересыщенных твердых растворов при нагреве (или охлаждении) до температуры достижения сплавом минимума свободной энергии. Это означает, что области твердого раствора на фазовых диаграммах многих систем в действительности таковыми не являются [8-9].

Так как свойства сплавов определяются их микроструктурой, в настоящей работе проведен подробный обзор экспериментальных и теоретических данных, касающихся структуры расплавов и сплавов, после их кристаллизации как из расплава, так и после закалки из высокотемпературного твердофазного состояния. При этом в рамках одной статьи будет показано отсутствие указанных “пробелов в наших знаниях”.

Акцент сделан на сплавы Fe-Ni, так как автор настоящей работы с полной ответственностью может обсуждать эксперименты, выполненные на этой системе сплавов.

## **2. Структура металлических расплавов.**

Надо полагать, что именно структура металлических расплавов в первую очередь определяет структуру закристаллизованного слитка. Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о структурных изменениях, происходящих в расплавах различных металлов под влиянием температуры и времени. Данные, накопленные в металлургии, показывают, что при идентичном химическом составе структура и свойства слитка зависят от типа исходных материалов и метода их введения в систему плавления. В первую очередь это связано с сохранением микроскопических неоднородностей (1 – 10 нм) в расплаве, унаследованных от исходных материалов или появляющихся при смешивании компонентов вблизи температуры ликвидус. Такие агрегаты представляют собой *дисперсную*

*фазу, обогащенную одним из компонентов, находящуюся в метастабильном равновесии с дисперсной фазой другого состава* [11]. Особенную склонность к разделению на дисперсные фазы при плавлении вблизи температуры ликвидус проявляют кристаллические структуры эвтектики, в твёрдофазном состоянии расположенные вблизи ликвидус, так называемые эвтектические расплавы. Данное утверждение основано на результатах дифракционных исследований и продемонстрировано, например, на сплавах Pb-Sb [12] и Al-Sn [13]. Прямое подтверждение метастабильной микрогетерогенности расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой получено методом малоуглового рассеяния нейтронов [14].

На основе изучения физико-химических свойств установлено присутствие микронеоднородностей в расплавах многих других систем с наличием эвтектики, отстоящей от температуры ликвидус на 200-300°C, например, в системе Au–Co [15].

Таким образом, многие системы расплавов являются гетерогенными на нанометрическом уровне, или микрогетерогенными. Но это коллоидное состояние необратимо разрушается при нагреве до определённой температуры, характерной для каждого состава исследуемого сплава, называемой в литературе критической. Судя по дифракционным данным и результатам исследования свойств, расплав переходит в состояние истинного раствора, которое остаётся стабильным во всей зоне над ликвидусом [13, 14]

Другим механизмом наблюдаемого расслоения фаз при плавлении обладают системы, состоящие из компонентов, существенно отличающихся по плотности, под действием естественной гравитации [16 - 18]. В [18] напрямую показано, что жидкость представляет собой смесь кластеров твёрдых растворов на базе тяжелых и легких компонентов расплава, распределенных по высоте по барометрическому закону, а не жидкую смесь отдельных атомов (молекулярный раствор) или взвесь “плавающих” кластеров в среде из атомов другого компонента. И в этом случае

достаточный перегрев над температурой ликвидуса (выше критической температуры) переводит расплав в термодинамически устойчивое состояние гомогенного раствора, которое сохраняется при последующем охлаждении: происходит процесс необратимой гомогенизации расплава.

Наблюдается расслоение и в системе расплавов, состоящих из компонентов с сильной химической связью, например, Ni–Al, Ni–Ti и др. В [19, 20] приведены результаты исследования расплавов Ni–Al в широком диапазоне температур. Обнаружено присутствие микрогрупп типа  $Ni_xAl$  с прочной связью Ni–Al и ГЦК-подобной структурой. Когда температура при нагреве становится выше критической, расплав также переходит из микронеоднородного состояния в равновесное.

На практике чаще приходится иметь дело с многокомпонентными сплавами. В этом случае возникновение неравновесного расплава немногим выше температуры ликвидус объясняется наследием многообразия исходных твердофазных структур, что приводит к формированию кластеров с неравномерным распределением легирующих элементов из-за энергетической неравноценности межатомного взаимодействия атомов разных элементов. Это является причиной возникновения кластеров разного состава и строения, обладающих разной устойчивостью во времени [21].

Повышение температуры расплава и в этом случае способствует его переходу в гомогенное и микрооднородное состояние. Этот переход является фазовым переходом второго рода “жидкость – жидкость”: происходит равномерное перераспределение легирующих элементов между кластерами и образование новых микрогруппировок, характеризующихся меньшими размерами и большей химической однородностью [22 - 28]. Показано, что такой переход возможен и при длительной изотермической выдержке ниже критической температуры, получивший на практике название “термовременная обработка” [29]. Таким образом, можно прийти к выводу, что такой сложный путь перехода расплава в гомогенное состояние обусловлен тем, что применяемые скорости нагрева превышают

диффузионные возможности установления равновесных структур при температурах ниже критической. Именно из-за этого образующийся расплав, связанный с потерей дальнего порядка в расположении атомов, наследует черты многочисленных ближних порядков от исходных составляющих шихты.

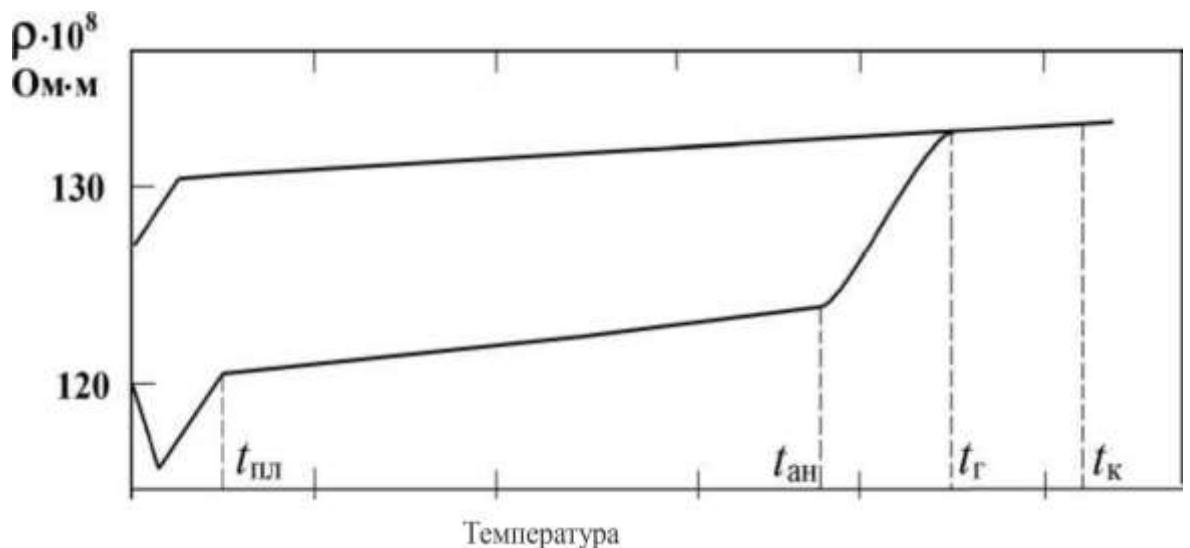
При сложном химическом составе и строении твердого материала температурный интервал между ликвидусом и равновесным состоянием расплава существенно увеличивается или требует продолжительных изотермических выдержек. Поэтому на практике применяют принудительное перемешивание расплава. Например, центробежное разделение (центрифугирование) [12, 30] и обработка расплавов мощными ультразвуковыми колебаниями, которая сопровождается развитием акустической кавитации и акустических потоков в объеме металла [31].

Расслоение расплава наблюдается и в случае систем, исходно представляющих однородный твёрдый раствор. В [32] подробно изложен механизм кристаллизации таких сплавов. При ненадлежащем режиме нагрева, например, до промежуточной температуры между солидус и ликвидус, или без достаточного перегрева расплава выше температуры ликвидус, при температуре кристаллизации получим твёрдый раствор, содержащий кластеры второго твёрдого раствора с повышенным содержанием одного из компонентов, т.е. произойдёт расслоение на два твёрдых раствора, но не на компоненты сплава. При достаточном перегреве в процессе охлаждения с любой скоростью до температуры ниже линии солидус, получим равновесный однородный твёрдый раствор.

Термодинамическое представление процесса плавления бинарных систем также не допускает расслоения на компонентные составляющие [33].

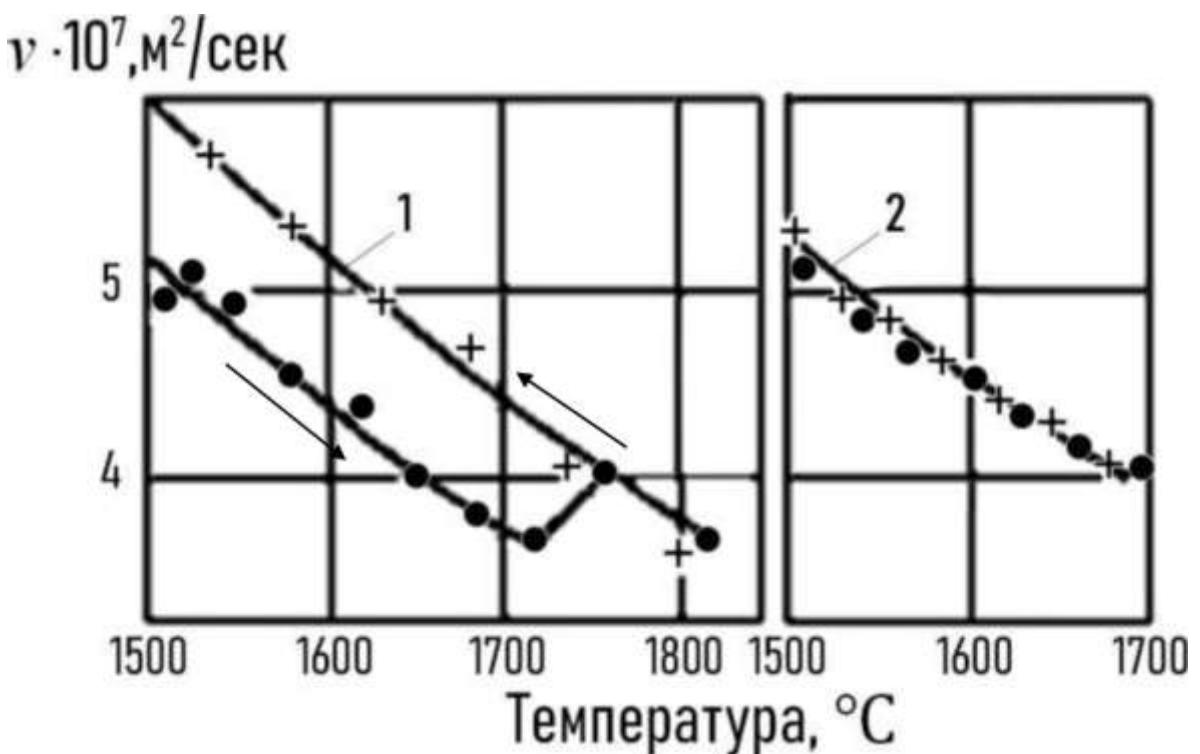
В заключение воспроизведем в качестве схемы изменение электросопротивления  $\rho$  от температуры, приведенное в [34], наглядно демонстрирующую изменение свойств расплавов в процессе нагрева. После плавления на температурном участке  $t_{\text{пл}} - t_{\text{ан}}$  электросопротивление

незначительно возрастает в связи с увеличением амплитуды колебаний атомов и большим рассеянием электронов проводимости. При дальнейшем нагреве выше  $t_{\text{ан}}$  электросопротивление резко возрастает, что связано с интенсивной перестройкой структуры расплава и переходом ее в равновесное состояние. Заканчивается этот процесс при температуре полигистерезиса  $\rho$  нагрева и охлаждения ( $t_r$ ). Однако стабильность вновь образованной структуры расплава наступает только после нагрева металла до критической температуры ( $t_k$ ). Впечатляющей оказалась численная характеристика изменения электросопротивления: фазовый переход «твердое-жидкое» сопровождается «размытием» дальнего порядка и увеличением электросопротивления на 3-4%, а скачок  $\rho$  при нагреве расплава выше  $t_{\text{ан}}$  составляет 6-8%, что свидетельствует о существенном изменении структуры ближнего порядка в интервале температур  $t_{\text{ан}} - t_k$ .



**Рис. 1.** Полигистерезисы удельного электросопротивления ( $\rho$ ) жаропрочного никелевого сплава [34].

Относительно структурного состояния расплавов в системе бинарных сплавов Fe-Ni автором найдена только одна работа [35]. На рис. 2 воспроизведена зависимость кинематической вязкости  $\nu$  расплава Fe-36Ni от температуры.



**Рис. 2.** Кинематическая вязкость  $v$  расплава Fe-36Ni в зависимости от температуры нагрева (●) и охлаждения (+)  
а) до 1800°C; б) до 1700 °C [35].

Обратите внимание: виды зависимостей двух различных свойств:  $\rho$  на рис. 1 и  $v$  на рис. 2а, – качественно подобны. Также, как изменение  $\rho(t)$ , полите́рм кинематической вязкости  $v = f(t)$  образца, перегретого до 1800°C, имеет две специфические особенности. Первая: аномальный участок около 1700°, где вязкость возрастает с повышением температуры. Вторая: гистерезис коэффициента кинематической вязкости, – ветвь охлаждения проходит выше ветви нагрева. Эти особенности не наблюдаются в процессе нагрева сплава до температур ниже 1700° (рис. 2б). Следовательно, при охлаждении от этих температур с любой скоростью в процессе кристаллизации не получим однородный твёрдый раствор. На основе сравнения коэффициентов термического расширения, параметров кристаллических решёток и магнитных моментов сплавов Fe-36Ni,

полученных охлаждением от 1700 и от 1800 °C, авторы [35] делают предположение о возможном присутствии в расплаве микронеоднородностей, различающихся близким порядком в расположении атомов Fe и Ni, наследуемым из исходного твёрдого состояния. Существующие микронеоднородности в расплаве, нагретом до температуры менее 1800 °C, перейдут в структуру твердофазного состояния.

Поэтому для нас, специализирующихся в области физики твёрдого состояния, способ приготовления образцов должен иметь первостепенное значение. Только в равновесном расплаве реализуется наиболее однородное распределение атомов, возможное для данного состава сплава и для существующих межатомных химических взаимодействий. Строение такой системы не зависит от предыстории образца, а определяется только природой образующих ее элементов и термодинамическими параметрами состояния.

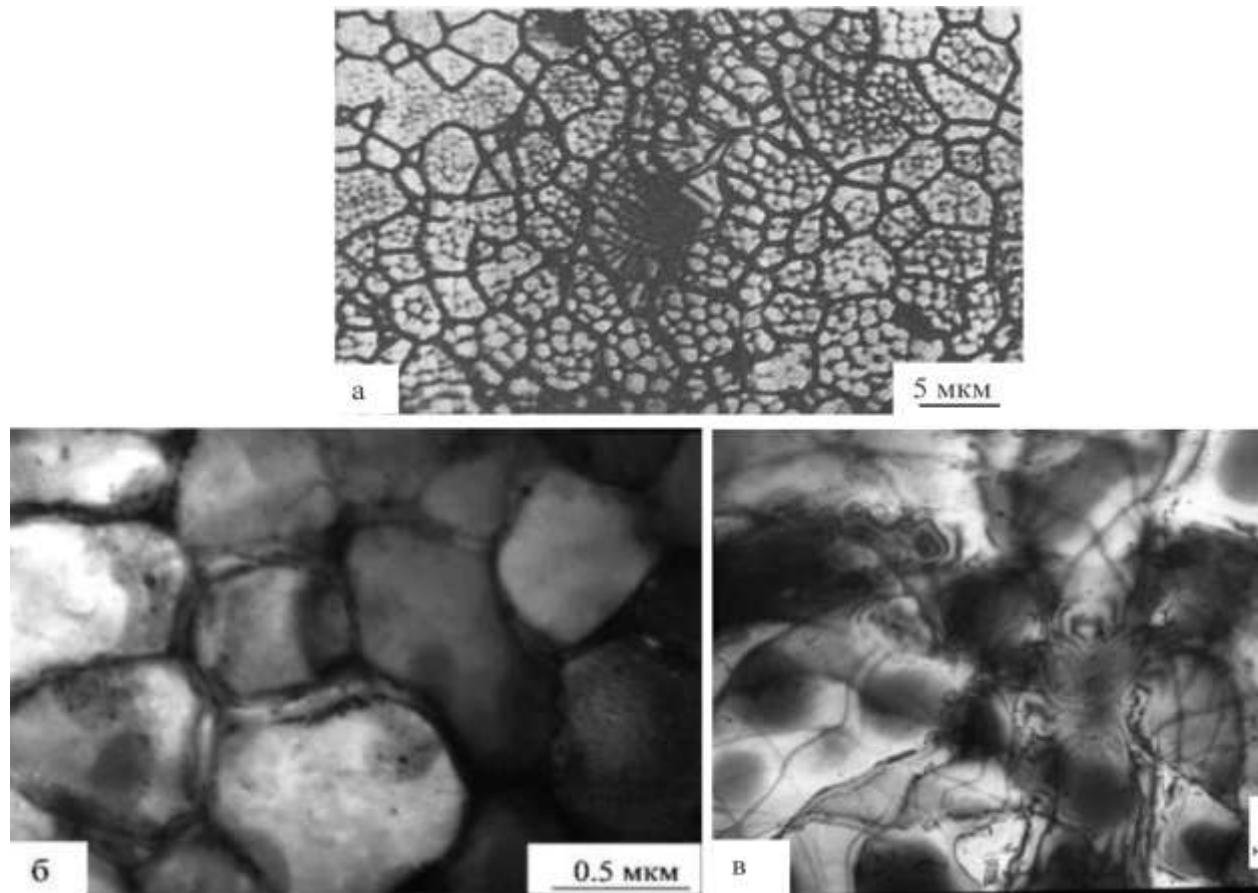
В [36] описано целенаправленное приготовление образцов сплавов Fe-Ni: Ni-20Fe, Ni-50Fe и Ni-60Fe: никель и железо (чистота >99,9%) тщательно взвешивали и смешивали посредством дуговой плавки, при этом слитки переворачивали и повторно плавили пять раз, чтобы обеспечить хорошее перемешивание перед заливкой в медную форму. Атомно-зондовая томография показала однородное распределение элементов Ni и Fe во всех сплавах. Таким образом, структура литого сплава, полученного при кристаллизации равновесного расплава, обладает высокой степенью физической и химической однородности.

### **3. Изображения структуры сплавов на Fe-Ni основе, полученные закалкой от высоких температур.**

#### **а) структура границ субзёрен и механизмы их формирования.**

На рис. 3а, б представлена структура сплавов Fe-Ni близкого химического состава после закалки из расплава. Рис. 3а, воспроизведённый из [37], представляет изображение структуры сплава Fe-32ат.%Ni в оптическом микроскопе. Видны зерна (крупная сетка)

микрокристаллической  $\gamma$ -фазы размером от 0.1 до 12 мкм и дендритные ячейки (мелкая сетка).



**Рис. 3.** Изображение структуры сплавов Fe-Ni близкого химического состава: а, б) после закалки из расплава; а) Fe-32ат.%Ni в оптическом микроскопе, воспроизведено из [37]; б) Fe-31мас.%Ni-0.05мас.%С в просвечивающем электронном микроскопе, воспроизведено из [38]; в) Fe-32ат.%Ni после закалки из твердофазного состояния при 1300 °С, воспроизведено из [3].

Рис. 3б, воспроизведенный из [38], также представляет изображение структуры сплава Fe-31мас.%Ni-0.05мас.%С, но в просвечивающем электронном микроскопе. Сравнение показывает, что мелкие дендритные ячейки, расположенные внутри более крупных зёрен (рис. 3а), сопоставимы по размеру “зерен”, представленных на рис. 3б. Приходим к выводу, что на рис. 3б приведена ячеистая субзеренная структура, сформировавшаяся внутри крупного зерна аустенита. Обратим внимание на структуру границ субзерен: их ширина достигает  $\sim 0.17$  мкм. Такой ширины может быть только граница

наклона, но на этом электронно-микроскопическом изображении отсутствует разрешение на дислокации. Следовательно, граница между субзернами дисклинационного происхождения. На мой взгляд, хорошим доказательством этому служит изображение структуры, сформировавшейся в сплаве Fe-32ат.%Ni в процессе закалки из твердофазного высокотемпературного состояния — от 1300°C, представленной на рис. 3в, воспроизведенном из [3]. Эта же структура и комментарии к ней приведены в [1, 2, 4] и в [39], но с другой подписью: изображение структуры отвечает закалке из расплава от 1600 °C. По сопоставлению размеров субзёрен на этих рисунках можно предпочесть подпись в [39], так как средний размер субзёрен даже меньше, чем на рис. 3а и 3б.

На мой взгляд, на рис. 3в виден дифракционный контраст от упругого разворота блочной (субзеренной) структуры, сформировавшейся в исходном зерне аустенита в процессе закалки от температуры 1300°C (или 1600 °C). О наличии субзеренной структуры в сплавах, закаленных от высоких температур, в научных публикациях говорится давно. Но границы субзерен, по представлению многих авторов, имеют дислокационную природу. Надо отметить, что мне не встретились изображения структуры сплавов Fe-Ni после их гомогенизации и закалки в воде из твердофазного высокотемпературного состояния, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Поэтому изображение такой структуры, приведенное на рис. 3в, действительно является достоинством работ [1-4]. Основным отличием в методике приготовления тонкой фольги для исследования структуры является использование электролита при температуре -40 °C. Возможно, именно такая температура электролита, когда диффузионная подвижность атомов мала, а мартенситное  $\gamma \rightarrow \alpha'$  превращение в сплаве Fe-32ат.%Ni ещё не наступает, обеспечила возможность увидеть упругие дисклинационные развороты субзерен в зёдрах аустенита.

Замена дисклинационного сопряжения субзерен дислокационными границами в образцах сплава, закаленного из расплава (см. рис 3а),

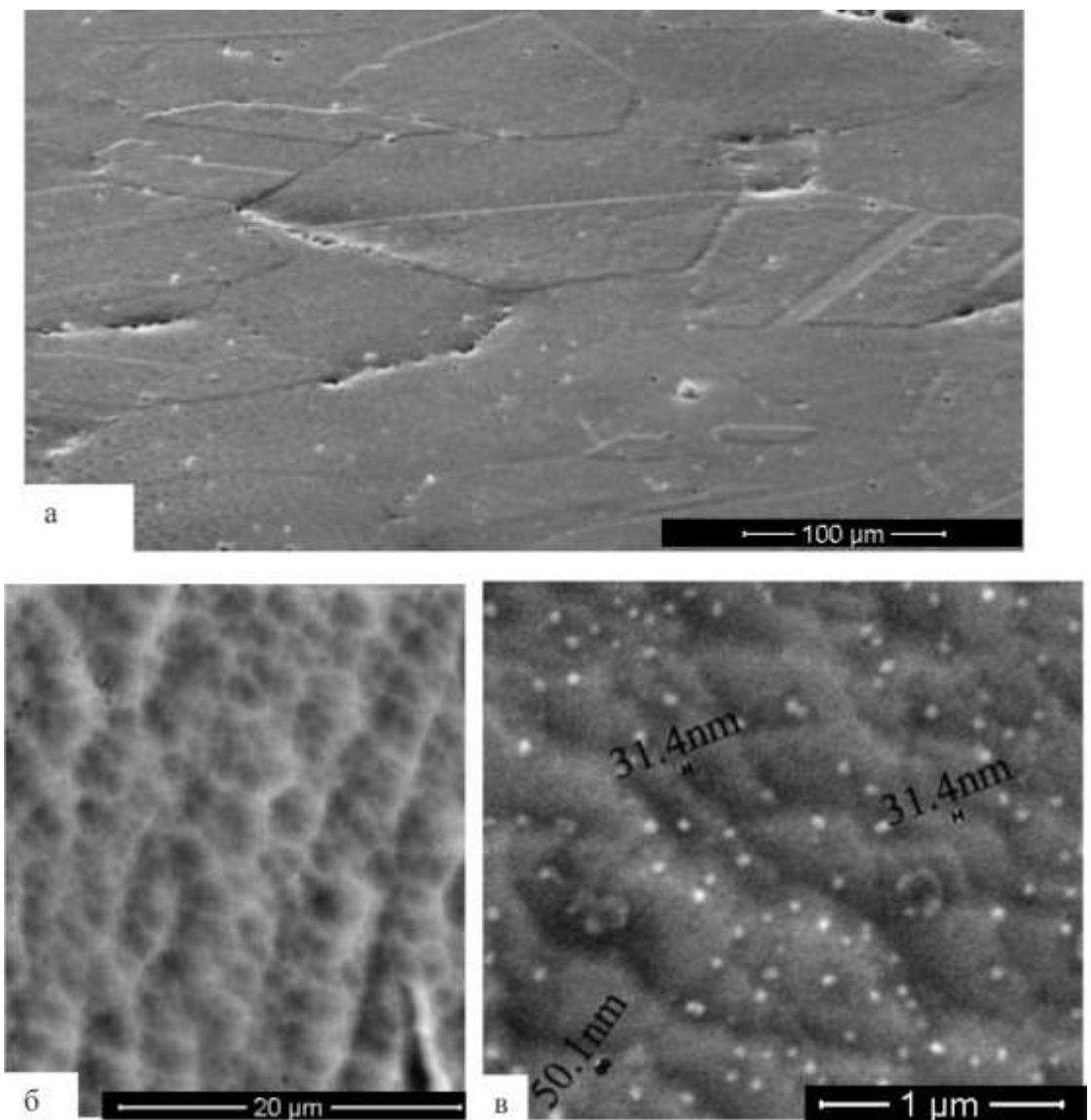
обусловлена более медленной скоростью охлаждения свободной поверхности ленты до комнатной температуры, что обеспечивает развитие релаксационных процессов в участках структуры с повышенным уровнем упругих напряжений и превращению их в малоугловые дислокационные субзеренные границы. В [37] указано, что температура свободной поверхности ленты после окончания кристаллизации из расплава составляет 600°C.

Формирование практически однородного твёрдого раствора в сплаве Fe-32ат.%Ni автором настоящей работы достигалось применением высокотемпературной горячей прокатки слитка на ~ 60 % с последующим отжигом при 1100 °C в течение 24 часов и резкой закалкой в воду. В структуре сплава, выявленной травлением при комнатной температуре в 4% растворе азотной кислоты в спирте, внутренняя субзёренная структура не проявляется (рис. 4а).

Охлаждение сплава на воздухе (рис. 4б) или дополнительный отжиг сплава Fe-32ат.%Ni при 400 °C (рис. 4с) привёл к релаксации упругих напряжений дисклинационного сопряжения субзёрен, и превращению границ субзёрен в дислокационные. Эти границы стали отчётливо видны на изображении структуры в сканирующем микроскопе (рис. 4б, с).

Изображение структуры, представленное на рис. 4, достаточно хорошо согласуется с изображением, полученным в оптическом микроскопе (рис. 3 а). В том и другом случае в процессе самой закалки из расплава или после дополнительного отжига образца происходит релаксация упругих напряжений в областях сопряжения субзерен благодаря повышенной температуре, что ведет к формированию дислокационных субзеренных границ.

Факт исходного дисклинационного сопряжения субзёрен в исходной структуре сплава Fe-32ат.%Ni получен при исследовании структуры  $\alpha'$ -мартенсита, образовавшегося в процессе охлаждения сплава в жидким азоте [40].



**Рис.4.** Изображение структуры сплава Fe-32ат.%Ni сплава после высокотемпературной горячей прокатки слитка на ~ 60 % с последующим отжигом при 1100 °C в течение 24 часов и а) резкой закалки в воду; б) охлаждения сплава на воздухе; в) дополнительного отжига при 400 °C.

Механизмы формирования субзеренной структуры как в процессе кристаллизации из расплава, так и в процессе закалки твердофазного состояния от высоких температур подобны. При высокой температуре структура твердого раствора, как и структура расплава, не является идеально-однородной структурой. Но это в наименьшей степени касается неоднородностей в распределении химических компонентов. Чем выше температура, тем выше диффузационная подвижность атомов, ведущая к

появлению вакансий и межузельных атомов, неоднородного распределения дефектов кристаллического строения, всегда имеющих некоторую малоугловую разориентацию с окружающей матрицей и повышенную свободную энергию. Они и являются центрами формирования субзерен при температуре закалки внутри исходного зерна, что, на мой взгляд, и продемонстрировано в [7, 41, 42].

**б) расслоение, реализующееся в процессе закалки из расплава и из высокотемпературного твёрдого состояния.**

Авторы работ [1 - 4, 7, 38, 41, 42] связывают изображение структуры на рис. 3в, и подобные ему в других бинарных сплавах, с абсорбционным контрастом: “круглые темные пятна с размытыми краями и размерами порядка 0.1–0.2 мкм на ярком фоне формируются в результате электронно-микроскопического контраста поглощения от скоплений атомов никеля, имеющего большую массовую толщину по сравнению с окружающим обедненным никелем твердым раствором. Образование такой структуры является следствием реализации в сплаве при 1300°C фазового расслоения, происходящего без каких-либо существенных упругих изменений в решетке, которые могли бы привести к возникновению дифракционного контраста.”

Сопоставим результаты, приведённые в выше цитируемых работах и отметим противоречие между характером возможного расслоения по никелю: при закалке из жидкого состояния границы ячеек обогащены никелем [36], а при закалке твердого раствора от 1300°C (или из расплава при 1600 °C) – обеднены [1-3]. Экспериментальные доказательства, свидетельствующие о расслоении состава сплавов дифракционными методами исследования, в этих работах отсутствуют. Но из учебников по металловедению известно, что формирование дендритной структуры при затвердевании сплавов начинается с кристаллизации наиболее легкоплавкого элемента, формирующего остов дендрита. Поэтому заключение авторов [37, 38] представляется более достоверным. В

поддержку этих данных свидетельствуют результаты работ [43, 44], также выполненных на сплавах с Fe-Ni основой, закаленных из расплава и имеющих различие в химическом составе по толщине ленты. В [44] установлено обогащение свободной поверхности ленты никелем на 0.5-1.0% по сравнению с контактной поверхностью, что вполне оправдано началом кристаллизации сплава на контактной поверхности, происходящей с обогащением атомами более легкоплавкого элемента – железа.

Таким образом, различие дифракционного контраста внутри одного субзерна (рис.3в) обусловлено не процессом расслоения сплава по никелю, а разной степенью удаленности от центра дисклинационной границы, т.е. градиентом уровня упругих напряжений. Но авторы [3] на основании этого изображения структуры и исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (об этом будет сказано ниже) делают заключение об отсутствии однофазного состояния твёрдых растворов и необоснованном присутствии его на равновесных фазовых диаграммах.

### **в) существование однородного твёрдого раствора в системе Fe-Ni.**

Чётким свидетельством существования однородного твёрдого раствора в сплавах Fe-Ni при высоких температурах является структура метеорита (Santa Catharina), близкого по составу к инвару Fe-35%Ni [45]. В его структуре обнаружены дисперсные частицы интерметаллидов со структурой  $L1_2$  и  $L1_0$  нанометрового размера. Именно такого размера микронеоднородности формируются в процессе распада  $\gamma$ -фазы при температуре  $\sim 350$  °C. Если бы зарождение фаз с соответствующим содержанием Fe и Ni происходило при более высоких температурах, например, при 900 °C, их размер, согласно результатам расчета в [46], должен был бы иметь микронный масштаб. Следовательно, вплоть до

температуры 350 °С структура метеорита представляла собой однородный твёрдый раствор.

Хорошим доказательством существования однородного твёрдого раствора в системе Fe-Ni при высоких температурах служат экспериментальные результаты, полученные с использованием импульсной лазерной абляции Fe-Ni мишени в ацетоне [47]. В этой работе убедительно доказано сосуществование двух различных фаз в одной и той же частице Fe-48 ~ 50 ат.% Ni, одна из которых надежно соответствует разупорядоченной фазе ГЦК Fe-Ni; вторая фаза также разупорядочена, но имеет гексагональную плотноупакованную решетку. Факт формирования ГПУ-фазы ( $\epsilon$ ) в Fe-Ni сплавах [47] вызывает удивление, так как в никелевых и никель-углеродистых аустенитных сталях с высокой энергией дефектов упаковки  $\epsilon$ -фаза в объемных материалах никогда не наблюдалась. Но присутствие  $\epsilon$ -фазы в наночастицах сплава Fe-Ni, полученных методом лазерной абляции, подтверждено в [48, 49]. Причина формирования  $\epsilon$ -фазы не установлена.

Отмечу, что присутствие  $\epsilon$ -фазы наряду с фазой 18R установлено в тонких пластинках  $\gamma$ -мартенсита, формирующихся в процессе фазового превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при медленном нагреве сплава Fe-32ат.%Ni [50]. Такое совместное формирование  $\epsilon + 18R$  фаз в структуре  $\gamma$ -мартенсита происходит из-за присутствия частиц  $\gamma'$ -фазы  $Fe_3Ni$ , блокирующих сдвиги в некоторых плоскостях (111), нарушая строгую периодичность сдвигов плоскостей (111) в пластинках  $\gamma$ -фазы.

Наночастицы сплава Fe-Ni, полученные методом лазерной абляции, претерпели резкое охлаждение до комнатной температуры. Резкое тепловое сжатие материала привело к реализации сдвигов в плоскостях скольжения с четкой периодичностью, обеспечив формирование ГПУ-структурь.

Наблюдаемое сохранение некоторой доли исходной ГЦК-фазы на поверхности наночастиц обусловлено как раз тем, что именно в этой области отсутствовало резкое сжатие материала после его затвердевания.

Ориентационная связь решеток  $\gamma$ -фазы с  $\epsilon$  и  $18R$  [50] точно такая же, как в наночастицах:  $(111)_{\gamma} [10\bar{1}]_{\gamma} \parallel (001)_{R,\epsilon} [110]_{R,\epsilon}$ , полученных методом абляции [47]. Это делает правомерным привлечение работы [50] для объяснения причины формирования  $\epsilon$ -мартенсита. Формирование  $\epsilon$ -фазы в наночастицах доказывает отсутствие блокировки скольжения во всех плоскостях  $\gamma$ -фазы, и, следовательно, отсутствие частиц  $Fe_3Ni$ .

Чрезвычайно высокая скорость охлаждения очень малых по размеру наночастиц сплава Fe-Ni предотвратила диффузионный процесс распада твердого раствора. Этот экспериментальный факт достоверно означает: 1 – высокотемпературное, прилегающее к линии ликвидус на диаграмме состояния Fe-Ni, однородное состояние твердого раствора существует; 2 – выделение частиц  $\gamma'$ -фазы в аустените происходит во время охлаждения твёрдого раствора при закалке сплава в воде. Поэтому такие концепции, как образование зародышей в процессе распада твёрдого раствора и спинодальное расслоение, сыгравшие важную роль в понимании структуры сплавов, остаются основополагающими и в настоящее время [10, 51-53]. Но эти конструктивные основы интерпретации научных результатов отрицают авторы [1 - 4, 41, 42, 54]. Более того, автор [55] считает, что они “фактически являются мощным тормозом в развитии теории сплавов и разработке новых сплавов, создании правдоподобных диаграмм состояния и совершенствовании термической обработки”. По мнению автора [55], наблюдаемая структура сплавов формируется исключительно при температуре отжига и не может претерпевать изменения за короткое время пребывания при понижающихся температурах в процессе закалки сплава в воде.

**б) фазовое расслоение или распад пересыщенного твёрдого раствора в процессе охлаждения сплава от температуры гомогенизации.**

Авторы, специализирующиеся в области физики твёрдого тела, в своих работах используют предоставляемые металлические материалы после закалки из жидкого или твердофазного высокотемпературного состояния. Научная работа начинается с проведения отжига при температуре, соответствующей однородному состоянию на фазовой диаграмме, с последующей закалкой в воду. Для обеспечения наиболее однородного состояния твёрдого раствора образцы сплава подвергаются горячей прокатке и повторно отжигаются при температуре гомогенизации. Во время прокатки происходит разрушение дендритной ликвации и растворение дисперсной фазы, которая могла сохраниться при кристаллизации расплава или выделение которой могло произойти в процессе охлаждения образцов до комнатной температуры. Это явление для сплавов на Fe-Ni основе подробно изложено в работе [56], посвящённой исследованию фазовых процессов в сплаве H25XT2. В исходном состоянии этот сплав, полученный закалкой от температуры гомогенизационного отжига 1100 °C немагнитен: температура Кюри  $T_C$  ниже комнатной температуры. Последующая прокатка при комнатной температуре приводит к повышению температуры Кюри  $T_C$  выше комнатной температуры, и немагнитный сплав становится магнитным. Этот факт обусловлен растворением дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы  $Ni_3Ti$ , выделившихся в процессе закалки, что привело к обогащению твёрдого раствора никелем, вследствие чего температура Кюри повысилась. Присутствие именно частиц  $\gamma'-Ni_3Ti$ , а не расслоение сплава на компонентные составляющие, доказано методом дифракции электронов и мессбауэровским исследованием.

Разрушение дендритной ликвации и растворение частиц избыточной фазы в процессе деформации также продемонстрировано в [57]. Эти экспериментальные факты подтверждают справедливость общепризнанного тезиса о возможном выделении дисперсных частиц в процессе закалки сплавов [10, 51-53]. Повторные отжиги с целью получить отожжёное однофазное состояние с различной скоростью закалки малых по размеру

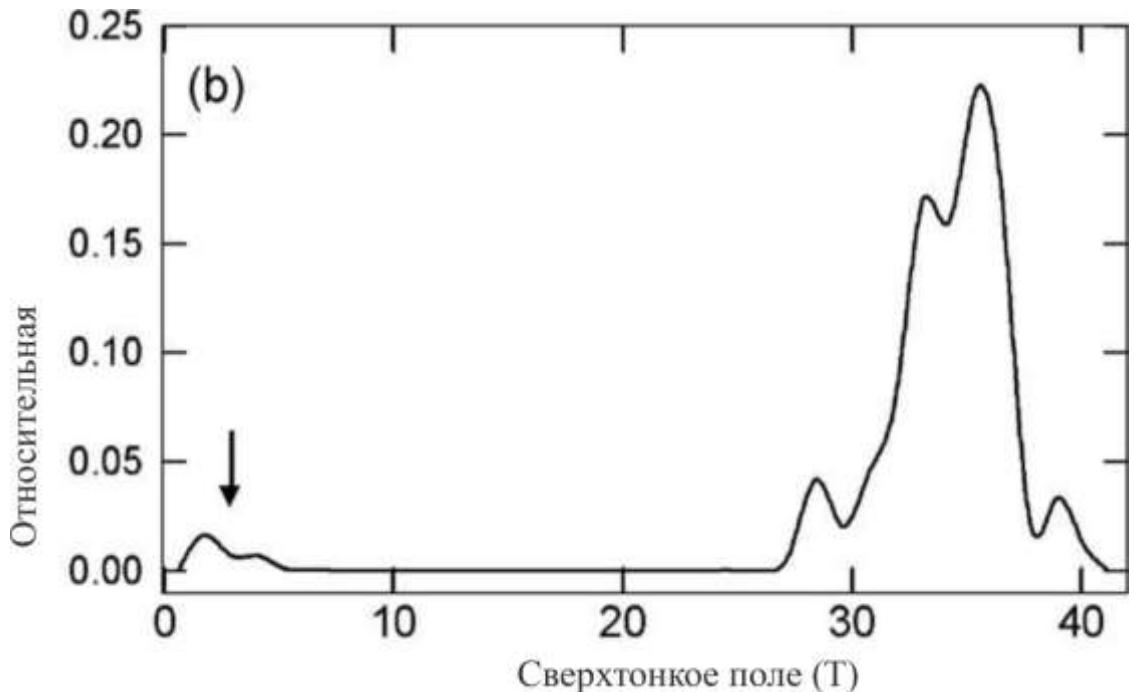
образцов (в воду, в ледяную воду) не приводят к успеху. Предотвратить выделение  $\gamma'$ -фазы в процессе закалки сплава не удаётся.

Структура сплавов Fe-Ni после применения тех же методов для получения однофазного состояния рентгенографически характеризуется как однофазная аустенитная. Однако и в этих сплавах в структуре аустенита могут присутствовать дисперсные частицы упорядоченных фаз  $Fe_3Ni$  ( $L1_2$ ) и  $FeNi$  ( $L1_0$ ), выделяющихся в процессе охлаждения до комнатной температуры, что отражено на фазовой диаграмме, представленной в [58, 59]. Увидеть частицы этих фаз в аустените и идентифицировать их структуру электронно-микроскопически на просвет не удаётся: компоненты сплава являются соседями в периодической таблице, поэтому дифракция рентгеновских лучей и электронов оказывается неэффективной для исследования фазового распада из-за близких факторов рассеяния.

Экспериментальное доказательство присутствия выделений упорядоченной фазы  $Fe_3Ni$  в аустените представлено в [59, 60]. Кроме того, хорошо известная, отчётливо зарегистрированная тетрагональность кристаллической решётки безуглеродистого железоникелевого мартенсита является ещё одним доказательством присутствия когерентно связанных с ней частиц  $Fe_3Ni$ , которые переходят в структуру мартенсита при охлаждении сплава в жидком азоте и сохраняют когерентную связь с его решёткой.

Обнаружить фазу  $Fe_3Ni$  в закаленных от высоких температур сплавах Fe-Ni удается методом Мессбауэра: в спектре отчетливо виден центральный пик для сплавов Fe-(26-28)%Ni, закаленных от 800 °C [61]. На рис. 5, воспроизведенном из [62], представлена функция распределения сверхтонкого поля в инварном сплаве Fe-37ат.%Ni, закаленном от 930 °C. Авторы отмечают, что на всем протяжении от неферромагнитной компоненты до ферромагнитной, сверхтонкие поля полностью отсутствуют. Это означает, что в структуре ферромагнитной матрицы присутствуют

локальные немагнитные кластеры – частицы выделившейся фазы. Этой фазой может быть только  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , что установлено путем логического сопоставления всех имеющихся к настоящему времени данных в [59, 60].



**Рис. 5.** Распределение сверхтонких полей, построенное на основе Мессбауровских спектров сплава  $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ , снятых при 5 К. Стрелкой указано положение низкополевой составляющей. Воспроизведено из [62].

Таким образом, в сплавах Fe-Ni, закаленных из расплава или от высоких температур гомогенизирующего отжига присутствуют частицы фазы выделения, но их формирование происходит в процессе закалки сплавов от высоких температур, а не в процессе отжига при высоких температурах. Расслоение сплава на компонентные составляющие не обнаружено ни одним из авторов выше цитируемых работ, ни в бинарных, ни в многокомпонентных сплавах, например в [63-65]. В работе [64] чётко и документированно показано наличие ближнего порядка – мелких упорядоченных кластеров, состоящих из двух различных компонентов и никогда из одного компонента.

Таким образом, получить однородный твёрдый раствор сплавов системы Fe-Ni при комнатной температуре не удаётся. И причиной этого является не столько закалка неравновесного расплава, сколько спинодальный распад твёрдого раствора при охлаждении от температуры гомогенизации. Вместо формирования идеального неупорядоченного расположения атомов в твёрдом растворе регистрируются локальные области с химическим упорядочением атомов, сформировавшиеся в процессе спинодального распада твердого раствора при охлаждении от температуры гомогенизации. На рис. 4в приведена структура сплава Fe-32ат.%Ni, сформировавшаяся в процессе закалки от 1100 °C и дополнительного отжига при 400 °C. Частицы  $\gamma'$   $\text{Fe}_3\text{Ni}$  существенно укрупнились и стали отчётливо видимыми на изображении в сканирующем микроскопе.

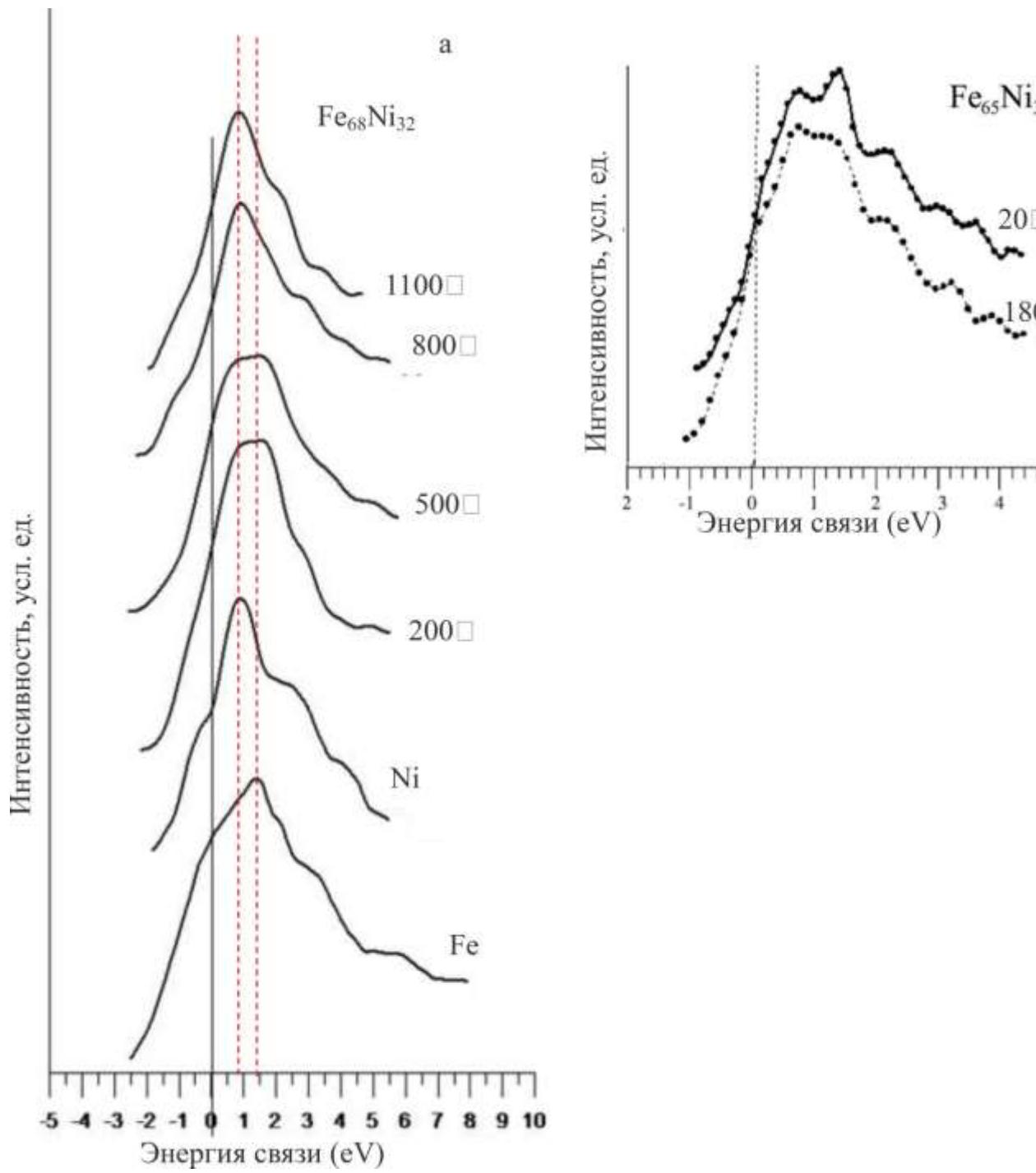
Этот вывод нашёл подтверждение и в работе [66], использующей метод моделирования фазовых превращений в Fe-Ni системе.

#### д) метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Чтобы быть максимально объективной, рассмотрим экспериментальные результаты, которые привели авторов [1-4] к открытию “нового явления – фазового расслоения сплавов на компонентные составляющие при высокой температуре, наглядно видимого на изображениях структуры многих сплавов, закаленных от высоких температур, состоящих из блоков с яркой белой окраской в центре и становящуюся постепенно более темной к краям” и выводу, что на изображении структуры виден не дифракционный, а абсорбционный контраст, и в центре блочной структуры тёмные пятна отвечают местам с повышенным содержанием никеля, как более тяжелого элемента. Вывод о процессе такого фазового расслоения сделан на основе анализа расположения и вида валентной полосы, зарегистрированной методом РФЭС при различных, в том числе повышенных температурах.

Суть метода РФЭС заключается в энергетическом анализе фотоэлектронов, генерируемых с **поверхностей** образцов рентгеновским излучением посредством фотоэлектрического эффекта, так как электроны могут перемещаться в твердых телах только на короткие расстояния без потери своей идентифицирующей энергии. Данные РФЭС изображаются в виде спектров фотоэлектронных пиков валентной зоны элементов. Изменения в положении пиков дают информацию о химическом окружении элементов на поверхности.

На рис. 6а воспроизведены из [1, 3, 4] рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы чистых металлов железа и никеля при комнатной температуре (в качестве эталонных) и исследуемого сплава Fe<sub>68</sub>Ni<sub>32</sub> при различных температурах, полученные с помощью магнитного рентгеновского спектрометра с разрешением ~1 эВ в вакууме 10<sup>-7</sup> Па. Использована трубка с алюминиевым анодом. Энергия возбуждения  $K_a$  линии 1486.6 эВ ~1.5 кэВ. Камера спектрометра оборудована специальной печью, способной нагревать образец до 1500 °C. Отметим, что все изображения структуры во всех публикациях, в том числе в [1 - 4, 7, 39, 41, 42, 54], получены в просвечивающем электронном микроскопе при комнатной температуре, а в спектрах валентной полосы отсутствует как раз спектр сплава, полученный при комнатной температуре. Но можно легко восполнить этот пробел. На рис. 6б, воспроизведенном из [67], представлены валентные спектры сплава Fe-36ат.%Ni, несколько отличающегося по составу от Fe-32ат.%Ni, но также относящегося к сплавам инварного состава, полученные на том же оборудовании и с теми же условиями проведения эксперимента. На спектре, полученном при комнатной температуре, видны два максимума, по своему расположению соответствующие пикам на спектрах чистых металлов железа и никеля. Так как эти спектры приведены в качестве эталонов для расшифровки спектра сплава, то следует заключить, что в соответствующей структуре сплава при комнатной температуре присутствуют в основном атомы Fe и Ni. В спектре, снятом при ~ 180 °C, разрешение на элементные составляющие становится менее отчетливым, а при 200 °C (рис. 6а) исчезает. Последний вид спектра в [1, 3, 4] назван двухполосным, характерным для упорядоченного состояния. Но полностью упорядоченная структура не формируется в сплаве Fe-32ат.%Ni ни при каких режимах отжига.



**Рис. 6.** Фотоэлектронные спектры валентной полосы: а) эталонные для чистых металлов, полученные при комнатной температуре, и экспериментальные для сплава  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{32}$ , полученные при температурах, указанных около каждого спектра, воспроизведены из [3]; б) фотоэлектронные спектры валентной полосы для сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ , полученные при комнатной температуре и при 180 °С, воспроизведены из [67].

Поэтому важно сказать, что эта двухполосная структура спектра характерна для трёхфазного состояния: разупорядоченная фаза плюс частицы упорядоченных фаз  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  и  $\text{FeNi}$ . С повышением температуры регистрации до 500 °C двухполосная структура спектра становится шире, но остаётся двухполосной. Этот факт можно было бы связать: 1) с увеличением доли упорядоченной фазы в сплаве, что приведет к увеличению суммарного перекрытия d-полос атомов Fe и Ni и 2) с уменьшением доли разупорядоченной фазы, дающей раздельные пики Fe и Ni в спектре. Последнее противоречит экспериментальным результатам: температура разупорядочения возможных упорядоченных фаз  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  - $L1_2$  и  $\text{FeNi}$  - $L1_0$  не превышает 400-450 °C [58, 60, 68-70], — поэтому структура сплава при 500 °C представляет собой твёрдый раствор с возможным наличием химических неоднородностей в распределении элементов. Следуя логике, в спектре 500 °C должно было бы наблюдаться расщепление валентных полос для Fe и Ni, но, возможно, менее отчётливое, чем в случае спектра, снятого при 20 °C.

На рис. ба автором настоящей работы проведены две пунктирные вертикальные линии через вершины пиков чистых Ni и Fe. Положение первой линии (через Ni) не меняется с повышением температуры регистрации спектра, уширение двухполосного пика происходит за счёт смещения пика Fe. Возможно, это происходит из-за растворения частиц  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , в большей степени содержащих атомы Fe. С повышением температуры, когда химическая связь атомов исчезает, именно атомы Fe стремятся равномернее распределиться в объеме. Но и такое предположение представляется неубедительным, так как положение валентной полосы железа также не должно изменяться.

В спектрах валентных полос (рис. ба), соответствующих температурам 800 и 1100 °C, преобладает валентная полоса атомов Ni. Именно из этого факта сделан вывод о реализации “фазового расслоения” на компоненты сплава, происходящего “с изменением знака энергии химического взаимодействия между атомами Fe и Ni [1, 3, 4] на уровне

изменений электронной структуры атомов: ионная составляющая химической связи, существовавшая между разнородными атомами в сплавах, исчезает, и на ее месте появляется ковалентная составляющая”, ведущая к развитию “фазового расслоения”. Достоверность этого вывода об изменении знака энергии связи атомов при повышенных температурах в глубоком вакууме авторы [2] обосновывают процессом интенсивного испарения *материала* с поверхности образца, что дает возможность трактовать полученные результаты как относящиеся к объему материала.

Выскажу свое предположение об этом экспериментальном факте: при высоких температурах в глубоком вакууме действительно происходит испарение атомов любого металла, но в первую очередь с поверхности сплава будут улетучиваться атомы более легкоплавкого элемента, в данном случае – железа; поверхность сплава будет обогащаться никелем; это приведёт к преимущественной регистрации валентной полосы никеля. Таким образом, на мой взгляд, этот эксперимент, заключающийся в обнаружении усиления интенсивности валентной полосы никеля при высокой температуре, не свидетельствует о каком-либо изменении химической связи атомов Fe и Ni.

В [71] Устиновщикова подробно обосновывает своё утверждение: фазовый переход “упорядочение-фазовое расслоение” начинается с изменения электронной структуры сплава A(B), – преобразования ионной энергии связи между атомами в ковалентную связь. Экспериментальным доказательством такого преобразования с повышением температуры во всех исследованных сплавах служит изменение формы валентных полос рентгеновских спектров. Автор пишет: «Несомненно, что в металлических сплавах, как и в чистых металлах, существует металлическая связь, но в отличие от чистых металлов, где эта связь единственно возможная, в металлических сплавах, наряду с этой связью, должны быть и другие связи. Иначе невозможно объяснить наличие в микроструктуре сплавов частиц второй фазы. Склонность к упорядочению определяется сосуществованием металлической и ионной составляющих в химической

связи.»

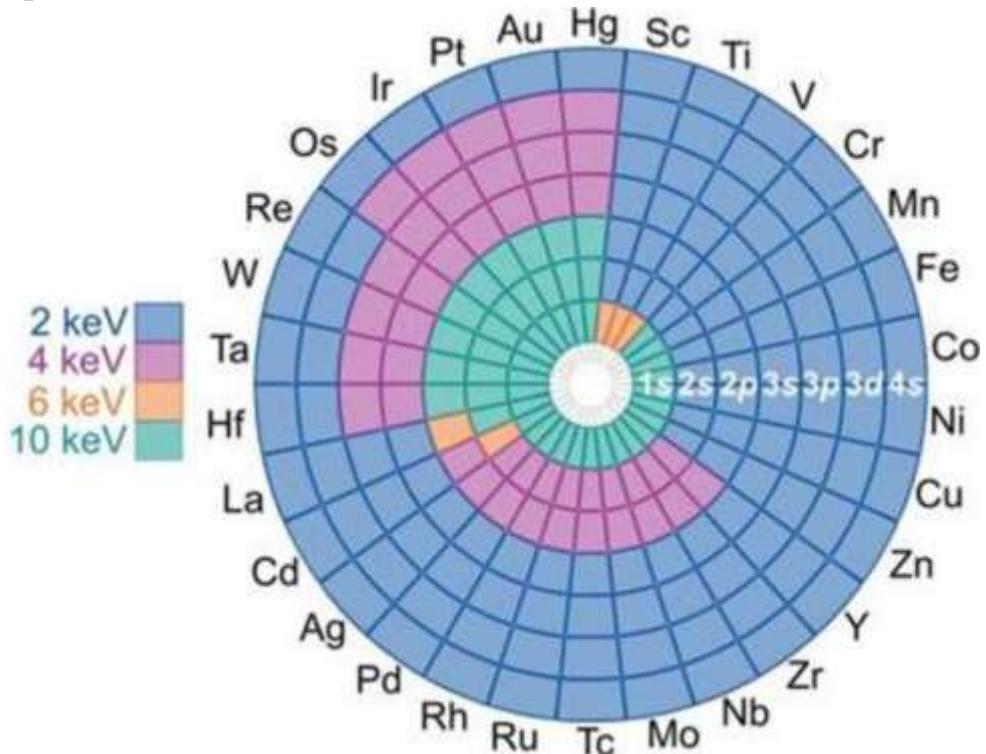
С этим можно согласиться. Действительно, металлическая связь – это связь в металлах и сплавах между атом-ионами металлов, расположенными в узлах кристаллической решётки, осуществляемая обобществлёнными внешними электронами. При понижении температуры сплава в процессе закалки 1) возникают упругие напряжения сжатия с одновременным уменьшением параметра кристаллической решётки; 2) происходит сближение атомов-ионов в разупорядоченном растворе; 3) разноимённые атомы при сближении и достаточно повышенном уровне упругих напряжений создадут кластеры упорядоченной фазы путём локализации валентных электронов на атомах А-В.

Но с повышением температуры параметр решётки увеличивается без возникновения каких-либо напряжений. Одновременно повышается диффузионная подвижность атомов. Это приведёт к разупорядочению интерметаллидов и последующему уменьшению доли ионной составляющей в химической связи компонентов в кластерах ближнего порядка. Выравнивание химического состава сплава не приведёт к образованию ковалентной связи между подобными атомами. Образование ковалентной связи, высказанное в большинстве работ Устиновщикова, происходящее с повышением температуры, и реализующееся на стадии расслоения (даже если бы оно существовало) удивительно. Известно, и это им признаётся, что в чистых металлах существует исключительно металлическая связь, так почему же в однокомпонентных зёдрах должна существовать ковалентная связь? Нет расслоения на компонентные составляющие, нет и тенденции к такому расслоению, поэтому нет и ковалентной составляющей в системах бинарных сплавов, компонентами которых являются металлы.

В дополнение отметим, что в обширных экспериментальных исследованиях, выполненных методом РФЭС, опубликованных в иностранной литературе, отсутствуют исследования, проведенные выше

350°C И это нашло объяснение в [72, 73], опубликованных задолго до открытия нового явления “фазовое упорядочение – расслоение” в [54]: тепловые колебания атомов приводят к уменьшению интенсивности пика валентной полосы при РФЭС-исследовании, *размытию* этого пика уже при комнатной температуре. Широкий обзор экспериментальных результатов, использующих РФЭС, приведен в [74], сделан акцент на физику температурно-зависимого возбуждения электронов валентной зоны с энергиями фотонов от 1.0 до 6.4 кэВ. Отмечено, что использование фотонов с энергией в 1 кэВ при исследовании любых материалов дает информацию только о состоянии поверхности. Наиболее достоверные результаты исследования получаются при использовании отрицательных температур.

В обзоре [74] очень подробно раскрыты возможности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, приведена схема расположения основных уровней переходных металлов, включая орбитали от 1 до 4s, с указанием минимальной энергии фотонов для возбуждения электронов того или иного уровня (рис. 7).



**Рис. 7.** Основные уровни переходных металлов, включая орбитали от 1 до 4s. Цвета показывают, при какой минимальной энергии возбуждения можно получить доступ к основным уровням в экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии. Все уровни ядра за пределами 4s не включены, но все они могут быть доступны при энергиях возбуждения ниже 2 кэВ. Воспроизведено из [73].

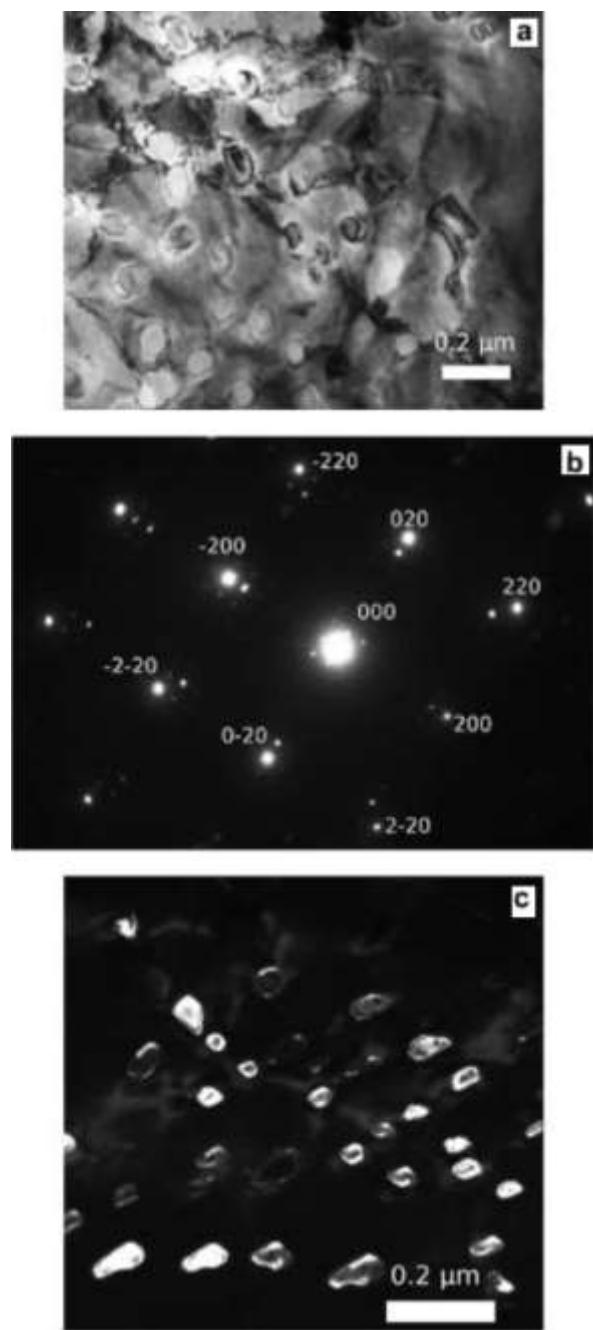
Показано, что для возбуждения глубинных атомных слоев необходима энергия не менее 2 кэВ. Со ссылкой на [75, 76] указано, что такую энергию возбуждения можно получить, используя жесткое рентгеновское излучение Cr, Cu, Ag или W. Из схемы следует, что применяемая в [1 - 4, 7, 39, 41, 42, 54] энергия фотонов в ~1.5 кэВ, обеспечивает возможность получения сведений только о химическом составе поверхности образца.

В обзоре [74] также уделено внимание влиянию температуры на интенсивность пиков в спектре. Отмечено, что использование повышенных температур:  $800 \div 1100^{\circ}\text{C}$ , — (как это сделано в [1 - 4, 7, 39, 41, 42, 54]), приводит к ошибочным результатам, так как тепловые колебания атомов уменьшают степень трансляционной симметрии кристалла и, следовательно, подавляют дисперсионные особенности прямого перехода электронов, образующих валентную полосу. В работе [74] 395 ссылок, но среди них нет ни одной работы с упоминанием *открытия* нового явления: “фазового расслоения”, — обнаруженного как раз методом РФЭС. Создалось впечатление, что это “открытие” игнорируется.

Если бы реализовывалось фазовое расслоение на компоненты в сплавах Fe-Ni при высоких температурах отжига и его можно было бы закрепить закалкой в воде, то на электронограммах, отвечающих структуре, изображение которой представлено на рис. 3в, должны присутствовать две независимые, различающиеся ориентировки ГЦК-фаз, или даже фазы с различающимися решетками ОЦК и ГЦК. Но электронограммы для этого закаленного в воду высокотемпературного состояния Fe-Ni сплавов отсутствует во всех публикациях [1 - 4, 7, 39], посвященных полностью или частично этой бинарной системе. А это было бы хорошим свидетельством справедливости «фазового расслоения».

Такое необходимое “свидетельство” приведено только для сплавов системы Co - V:  $\text{Co}_3\text{V}$  [4, 5, 9, 77] и  $\text{Co}_2\text{V}$  [42]. Компоненты Co - V сплава, также как и сплава Fe - Ni, имеют различные кристаллические решетки  $\beta$ -Co

–ГЦК, V –ОЦК. Области, прилегающие к линии солидус на диаграммах состояния, соответствуют  $\gamma$ -твердому раствору с ГЦК-кристаллической решеткой для обеих систем. В [4, 5, 9, 77] приведена структура и соответствующая электронограмма для сплава  $\text{Co}_3\text{V}$ , закалённого из жидкого состояния (рис. 8).



**Рис. 8.** Изображение структуры сплава  $\text{Co}_3\text{V}$  после закалки в воду из жидкого состояния: а) светлопольное изображение; б) картина микродифракции; в) темнопольное изображение в сателлите, расположеннном вблизи рефлекса  $\bar{2}\bar{2}0$  [5].

В [42] приведено абсолютно идентичное изображение структуры, но уже относящееся как бы к сплаву Co<sub>2</sub>V. Приведена расшифровка только одной системы рефлексов, и она правильная: соответствует ГЦК-решётке. В [5] приведено темнопольное изображение структуры в “сателлите”, расположенном вблизи основного структурного рефлекса  $\bar{2}\bar{2}0$  и сказано, что этот рефлекс принадлежит ОЦК-решётке ванадия без какого-либо доказательства. Обратим внимание: картина расположения ярких рефлексов-“сателлитов” абсолютно идентична картине расположения расшифрованных “структурных рефлексов”. Это означает, что расшифровка этих двух картин должна отвечать двум различным фазам с одинаковой ГЦК-кристаллической решёткой, различающейся только параметром. Вывод: “сателлит” не принадлежит ОЦК-решётке ванадия. Засвеченные зёрна на рис. 8 не являются ванадием. Следовательно, расслоения сплавов Co-V в расплаве на компонентные составляющие не происходит.

Настоящая работа не единственна в критике и непризнании “фазового расслоения”, реализующегося при высокотемпературном отжиге, на компонентные составляющие или “тенденции” к такому расслоению. Работа [78] посвящена исключительно критике этого “явления”. Методом мессбауэровской спектрометрии показано [78, 79], что как объемные, так и приготовленные прокаткой образцы сплава ОЦК Fe<sub>0.51</sub>Cr<sub>0.49</sub>, отожженные при температурах 1000  $\div$  1200° С и закаленные в воде, не имеют в распределении сверхтонкого магнитного поля особенностей, свойственных “фазовому расслоению”. Все мессбауэровские спектры (всего 36) в основном одинаковые. Все рентгенограммы показывают только один набор интенсивных дифракционных пиков, отвечающих ОЦК-фазе.

Так как помимо данных, полученных методом РФЭС при высоких температурах, достоверность которых весьма сомнительна, а исследования методом просвечивающей электронной микроскопии ограничиваются визуальным наблюдением микроструктуры без дифракционного

определения структурных составляющих, наличие фазового расслоения на компонентные составляющие при нагреве сплавов является ошибочным.

#### 4. Выводы

1. Высокотемпературное состояние многих сплавов представляет собой однородный твердый раствор, и его присутствие на равновесных фазовых диаграммах является правомерным.
2. Структура зерен в однородном твёрдофазном состоянии характеризуется упругим дисклинационным сопряжением субзёрен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ustinovshikov Y, Shabanova I *J. Alloys Compd.* **578** 292 (2013). DOI [10.1016/j.jallcom.2013.06.039](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.039)
2. Устиновщиков Ю И УФН **184** 723 (2014). DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407b.0723 [Ustinovshikov Yu I *Sov. Phys. Usp.* **57** 670 (2014). DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407b.0723].
3. Устиновщиков Ю И, Шабанова И Н, Ломова Н В *Металлы* 3 60 (2015) [Ustinovshikov Yu I, Shabanova I N, Lomova N V *Russian Metallurgy (Metally)* №5 389 (2015). DOI:10.1134/s0036029515050158]
4. Ustinovshikov Y J *J. Alloys Compd.* **714** 476 (2017).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.250>
5. Ustinovshikov Y J *Alloys Compd.* **639** 669 (2015). DOI:10.1016/j.jallcom.2015.03.180
6. Устиновщиков Ю И *Металлы* 2 78 (2018) [Ustinovshikov Yu I *Russian Metallurgy (Metally)* 3 287 (2018). DOI: 10.1134/S0036029518030114]
7. Ustinovshikov Y *Adv. Mater. Phys. Chem.* **1** 1 35 (2020).  
<https://doi.org/10.47890/IJMRST/2020/YUstinovshikov/14205435>
8. Ustinovshikov Y. *COSSMS* **14** 1 7 (2010)  
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.08.002>

9. Устиновщиков Ю И УФН **190** 7 715 (2020) DOI: 10.3367/UFNr.2019.10.038687 [Ustinovshchikov Yu I. *Physics Uspekhi* **63** 7 668]
10. Хачатуян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука 1974) [Khachaturyan A G *Theory of Structural Transformations in Solids* New York: Wiley 1983.]
11. Архаров В И, Новохатский И А *Доклады АН СССР* **185** 5 1069 (1969)
12. Kumar R and Sivaramakrishnan C S *J. Mater. Sci.* **4** 5 383 (1969)  
<https://doi.org/10.1007/BF00549702>
13. Popel P S, Chikova O A, Matveev V M *High. Temp. Mater. Proc.* **4** 4 219 (1995). DOI: [10.1515/HTMP.1995.14.4.219](https://doi.org/10.1515/HTMP.1995.14.4.219)
14. Попель П С *Расплавы* №1 22 (2005).
15. Гольтяков Б П и др. *Расплавы* **2** 6 83 (1988)
16. Гаврилин И В *Изв. АН СССР. Металлы*. № 2 66 (1985).
17. Константинова Н Ю, Попель П С, Ягодин Д А *TBT* **47** 3 354 (2009); [Konstantinova N Y, Popel' P S, Yagodin D A *High Temperature* **47** 3 336 (2009). <https://doi.org/10.1134/S0018151X09030067>]
18. Углев Н П, Бусов Н С, Углев С Н *Расплавы* № 2. 137 (2021). DOI:[10.31857/S0235010621020080](https://doi.org/10.31857/S0235010621020080)
19. Тягунов А Г и др. *Металлы* **139–141** (2019).  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519020277>
20. Тягунов А Г и др. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. **20** 2 57 (2020). DOI: 10.14529/met200206
21. Мильдер О Б и др. *Известия вузов. Черная Металлургия*. **66** 5 565 (2023).  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-5-564-570>
22. Николаев Б В и др. *Металлы*. **1** 104 (1991).
23. Бунтушкин В П, Ефимов В Е, Николаев В В. *Металлы*. 3 60 (1995).
24. Tanaka H. *Phys. Rev. E.* **62** 6968 (2000) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.6968>

25. Franzese G, et al. *Nature*. **409** 692 (2001)
26. Wang L, Bian X F, Liu J T *Physics Letters A*. **326** 5–6 429 (2004).  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.04.052>
27. Zu F-Q *Metals* **5** 1 395 (2015). <https://doi.org/10.3390/met5010395>
28. He Yi-xuan et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. **30** 9 2293 (2020). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65380-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8)
29. Тягунов А Г и др. *Известия ВУЗ, Черная Металлургия*. **4** 310 (2017). [Tyagunov A G et al. *Steel Transl.* **47** 250 (2017)  
<https://doi.org/10.3103/S096709121704012X>]
30. Углев Н П *Известия АН СССР. Металлы*. 2 45 (1987)
31. Попель П С и др. *Расплавы* **1** 3 (2020)
32. Александров В Д, Фролова С А, Зозуля А П *Расплавы* **3** 234 (2019) DOI: 10.1134/S0235010619030034
33. Русаков Г М и др. *ДАН* **411** 4 467 (2006).
34. Тягунов А Г и др. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»* **13** 1 79 (2013)
35. Bodakin N E., Baum B A and Kostina T K *Met. Sci. Heat.Treat.* **21** 323 (1979).
36. Jin K et al. *Acta Materialia* **121** 365 (2016).  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.09.025>
37. Блинова Е Н *Изв. РАН. Серия физическая* **65** 10 1444 (2001).
38. Данильченко В Е и др. *ФММ* **111** 260 (2011) [Danil'chenko V E et al. *Fiz. Met. Metalloved.* **111** 253 (2011)]
39. Ustinovshikov Y A *Adv. Mater. Phys. Chem.* **5** 7 244 (2015) DOI: 10.4236/ampc.2015.57025
40. Земцова Н Д *ЖТФ* 2017 **87** 6 856 (2017) DOI: 10.21883/0000000000
41. Ustinovshikov Y *Adv. Mater. Phys. Chem.* **10** 328 (2020)  
<https://doi.org/10.4236/ampc.2020>
42. Устиновщиков Ю И, Костенков Н В *Металлы* **5** 3 (2017) [Ustinovshchikov Yu I and Kostenkov N V *Russian Metallurgy (Metally)* **9** 683 (2017) DOI:10.1134/S0036029517090142]
43. Brofman P J, Ansell G S *Metall Trans A* **14** 1929 (1983).

44. Bondar V, Danilchenko V, Dzevin I *Nanoscale Research Letters* **11** 1 96 (2016)  
DOI:10.1186/s11671-016-1313-0
45. Scorzelli R B and Danon J *Phys. Scripta* **32** 143 (1985)
46. Wiedenmann A., Wagner W., Wollenberger H *Scripta Metall.* **23** 603 (1989)
47. Lin Q et al. *Applied Surface Science* **567** 150664 (2021)  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150664>
48. Komabayashi T, Hirose K, Ohishi Y *Phys. Chem. Minerals* **39** 329 (2012)  
<https://doi.org/10.1007/s00269-012-0490-3>
49. Khairani I Y et al. *Nanomaterials* **13** 227 (2023)  
<https://doi.org/10.3390/nano13020227>
50. Земцова Н Д *Кристаллография* **67** 236 (2022) DOI:  
10.31857/S0023476122020308 [Zemtsova N D *Crystallogr. Rep.* **67** 236 (2022)  
DOI: 10.1134/S1063774522020249]
51. Cahn J W and Hilliard J E *The Journal of Chemical Physics* **28** 2 258 (1958)  
<https://doi.org/10.1063/1.1744102>
52. Тяпкин Ю Д в сб. *Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка* **8** (М.: ВИНТИ) 64 (1974)
53. Чуистов К В Старение металлических сплавов. *Киев. Наукова Думка.* 1985.  
224c.
54. Ustinovshikov Y, Shirobokova M, Pushkarev B *Acta Mater* **44** 5021 (1996)  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00088-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00088-2)
55. Ustinovshikov Y *Adv. Mater. Phys. Chem.* **12** 10 240 (2022) DOI:  
10.4236/ampc.2022.1210017
56. Земцова Н Д и др. *ФММ* **47** 937 (1979) [Zemtsova N D et al. *Fiz. Met. Metalloved.* **47** 937 (1979)]
57. Огородникова О М, Максимова Е В *Изв. ВУЗ. Физика* **61** 1 9 (2018)  
[Ogorodnikova O M, Maksimova E V *Russian Physics Journal* **61** 1 7 (2018).  
DOI:10.1007/s11182-018-1358-x]
58. Chamberod A, Laugier J, Penisson J M *J. Magn. Magn. Mat.* **10** 2-3 139 (1979).  
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90165-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90165-3)

59. Земцова Н Д УФН **188** 10 1103 (2018).  
DOI:<https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038298> [Zemtsova N D *Physics — Uspekhi* **61** 10 1000 (2018) DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.02.038298>.]
60. Земцова Н Д ЖТФ **91** 1139 (2021) DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50955.344-20  
[Zemtsova N D *Technical Physics* **66** 1109 (2021) DOI:  
10.1134/S1063784221070161]
61. Swartzendruber L J, Itkin V P, Alcock C B *JPE* **12** 288 (1991)  
<https://doi.org/10.1007/BF02649918>
62. Delyagin N N et al. *J. Alloys Compd.* **501** 183 (2010)  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.108>
63. Li Q-J et al. *Nat. Commun.* **10** 3563 (2019)
64. Chen X F et al. *NATURE* **592** 7856 712 (2021) DOI 10.1038/s41586-021-03428-z
65. Wang J et al. *Nat Commun.* **13** 1-5 1021 (2022) <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28687-w>
66. Huang S et al. *Journal of Nuclear Materials.* **568** 153877 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153877>
67. Lomova N V et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156–158** 401 (2007)  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.12.034>
68. Земцова Н Д *Кристаллография* **59** 412 (2014). DOI:  
10.7868/S0023476114020295 [Zemtsova N D *Crystallography Reports* **59** 368 (2014) DOI:10.1134/S10637745140208X]
69. Земцова Н Д ЖТФ **84** 8 46 (2014) DOI:10.1134/S1063784214080295  
[Zemtsova N D *Technical Physics* **59** 8 1150 (2014) DOI:  
10.1134/S1063784214080295]
70. Земцова Н Д *Кристаллография* **62** 1 93 (2017) DOI:  
10.7868/S0023476116040275 [Zemtsova ND *Crystallography Reports* **62** 1 97 (2017) DOI: 10.1134/S1063774516040271]

71. Ustinovshikov Y *J Alloys Compd.* **691** 713 (2017).
72. Moruzzi V L, Janak J F, Williams A R *CALCULATIONS* 11 (1978) <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50005-3>
73. Larsson C G and Pendry J B *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** 3089 (1981) DOI: 10.1088/0022-3719/14/21/025
74. Kalha C et al. *Journal of Physics: Condensed Matter.* **33** 23 233001 (2021) <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abeacd>
75. Russel K C, Garner F A. *Met. Trans. A.* **23** 1963 (1992).
76. Wiedenmann A, Wagner W, Wollenberger H. *J Less Common Metals* **145** 12 47 (1988) [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90261-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90261-5)
77. Ustinovshikov Y. *Journal of Materials Science and Engineering B* **11** 2 43 (2021) doi: 10.17265/2161-6221/2021.4-6.001
78. Delcroix P, Le Caër G, Costa B F O *J. Alloys Compd.* **434–435** 5 584 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.085>
79. Le Caër G, Delcroix P, Costa B F O. *J. Alloys Compd.* **434–435** 587 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.086>

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме “Структура” (№122021000033-2).