

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ γ -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

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 субзерен. 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 удостовериться 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 твердый 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 твердый раствор, содержащий кластеры второго твердого раствора с повышенным содержанием одного из компонентов, т.е. произойдет расслоение на два твердых раствора, но не на компоненты сплава. При достаточном перегреве в процессе охлаждения с любой скоростью до температуры ниже линии солидус, получим равновесный однородный твердый раствор.

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

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

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

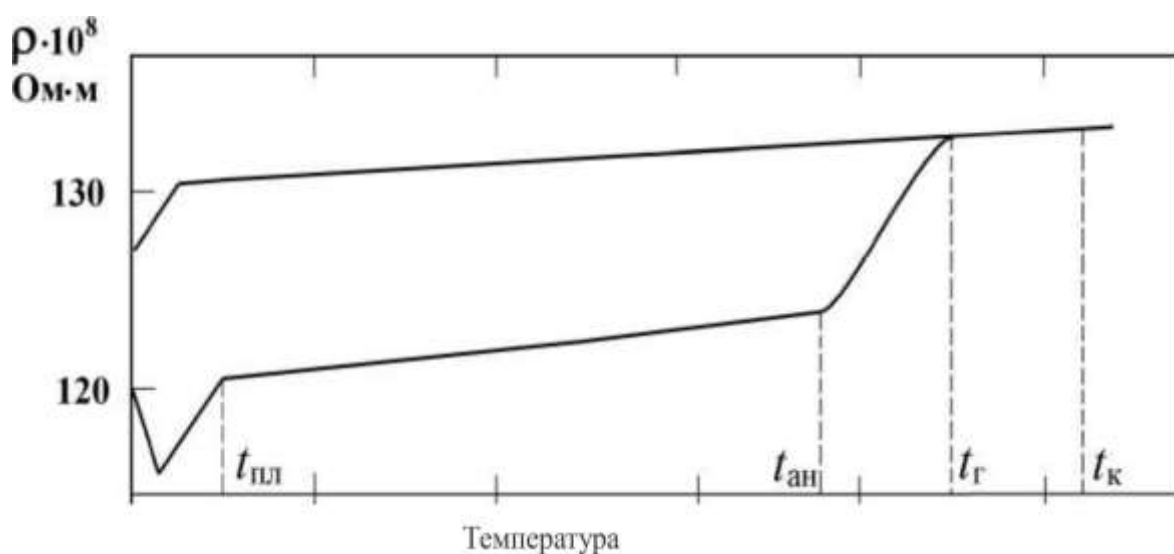


Рис. 1. Политермы удельного электросопротивления (ρ) жаропрочного никелевого сплава [34].

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

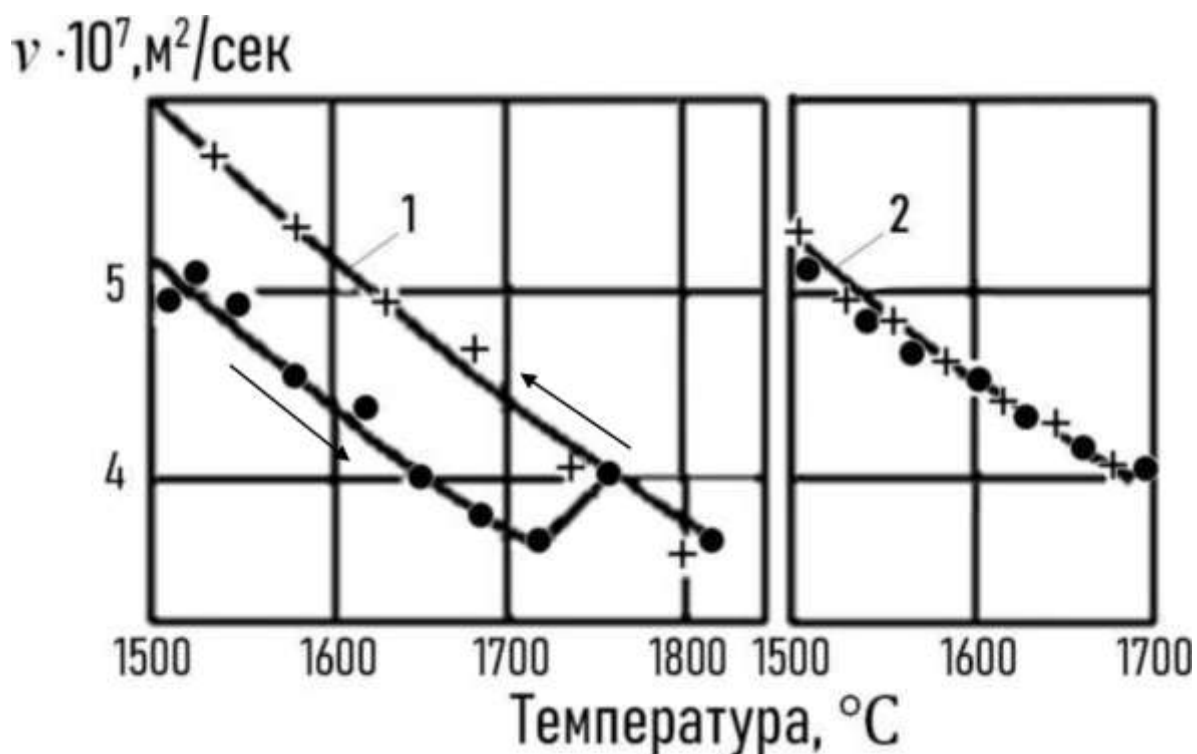


Рис. 2. Кинематическая вязкость ν расплава Fe-36Ni в зависимости от температуры нагрева (●) и охлаждения (+)
а) до 1800°C: б) до 1700 °C [35].

Обратите внимание: виды зависимостей двух различных свойств: ρ на рис. 1 и ν на рис. 2а, – качественно подобны. Также, как изменение $\rho(t)$, политерм кинематической вязкости $\nu = f(t)$ 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 ближним 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 плавил 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 γ -фазы размером от 0.1 до 12 мкм и дендритные ячейки (мелкая сетка).

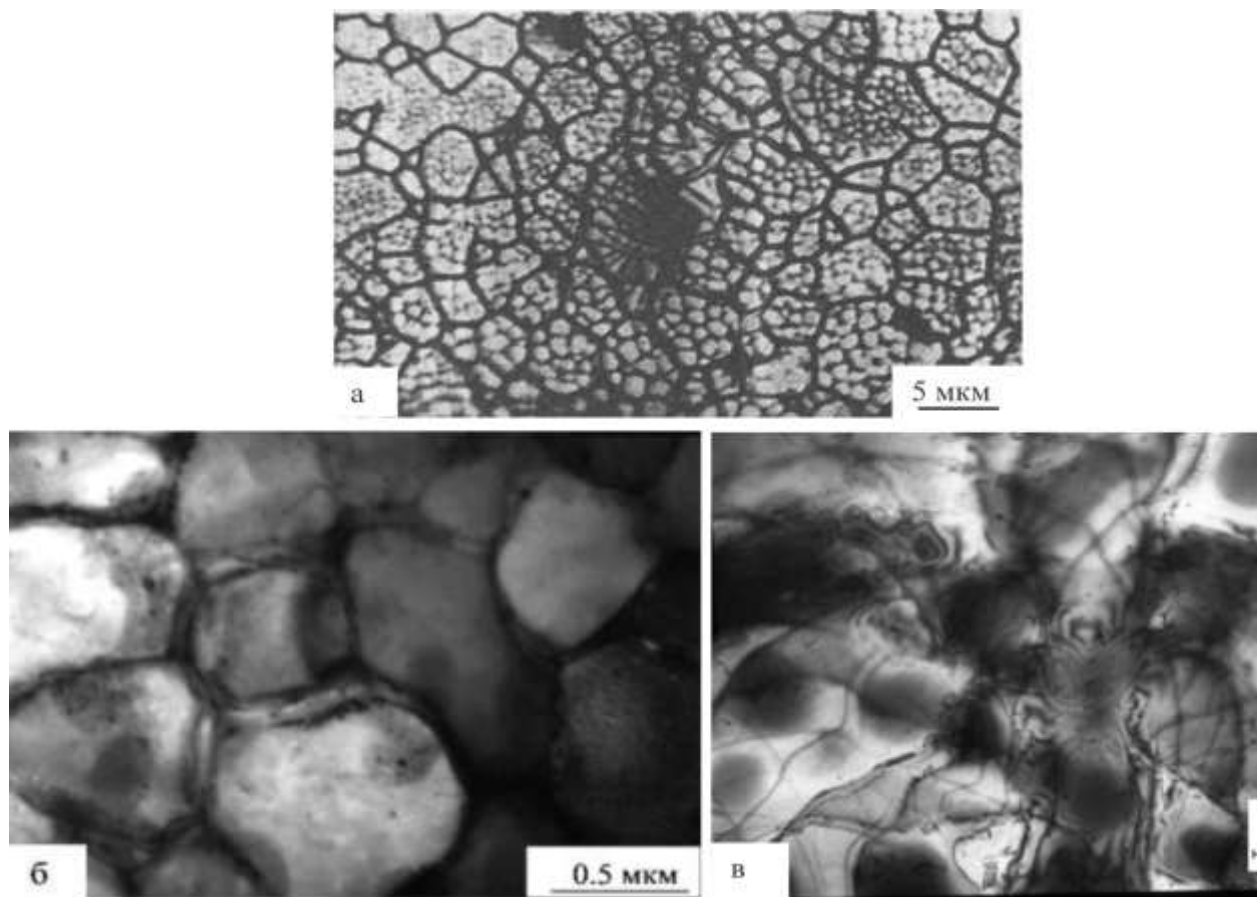


Рис. 3. Изображение структуры сплавов Fe-Ni близкого химического состава: а, б) после закалки из расплава; а) Fe-32ат.%Ni в оптическом микроскопе, воспроизведено из [37]; б) Fe-31мас.%Ni-0.05мас.%C в просвечивающем электронном микроскопе, воспроизведено из [38]; в) Fe-32ат.%Ni после закалки из твердофазного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

Рис. 3б, воспроизведенный из [38], также представляет изображение структуры сплава Fe-31мас.%Ni-0.05мас.%C, 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 ~ 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 субзерен на этих рисунках можно предпочесть подпись в [39], так как средний размер субзерен 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 зёрнах 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 субзеренная 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 субзерен, и превращению границ субзерен 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 субзерен в исходной структуре сплава Fe-32ат. %Ni получен при исследовании структуры α' -мартенсита, образовавшегося в процессе охлаждения сплава в жидком азоте [40].

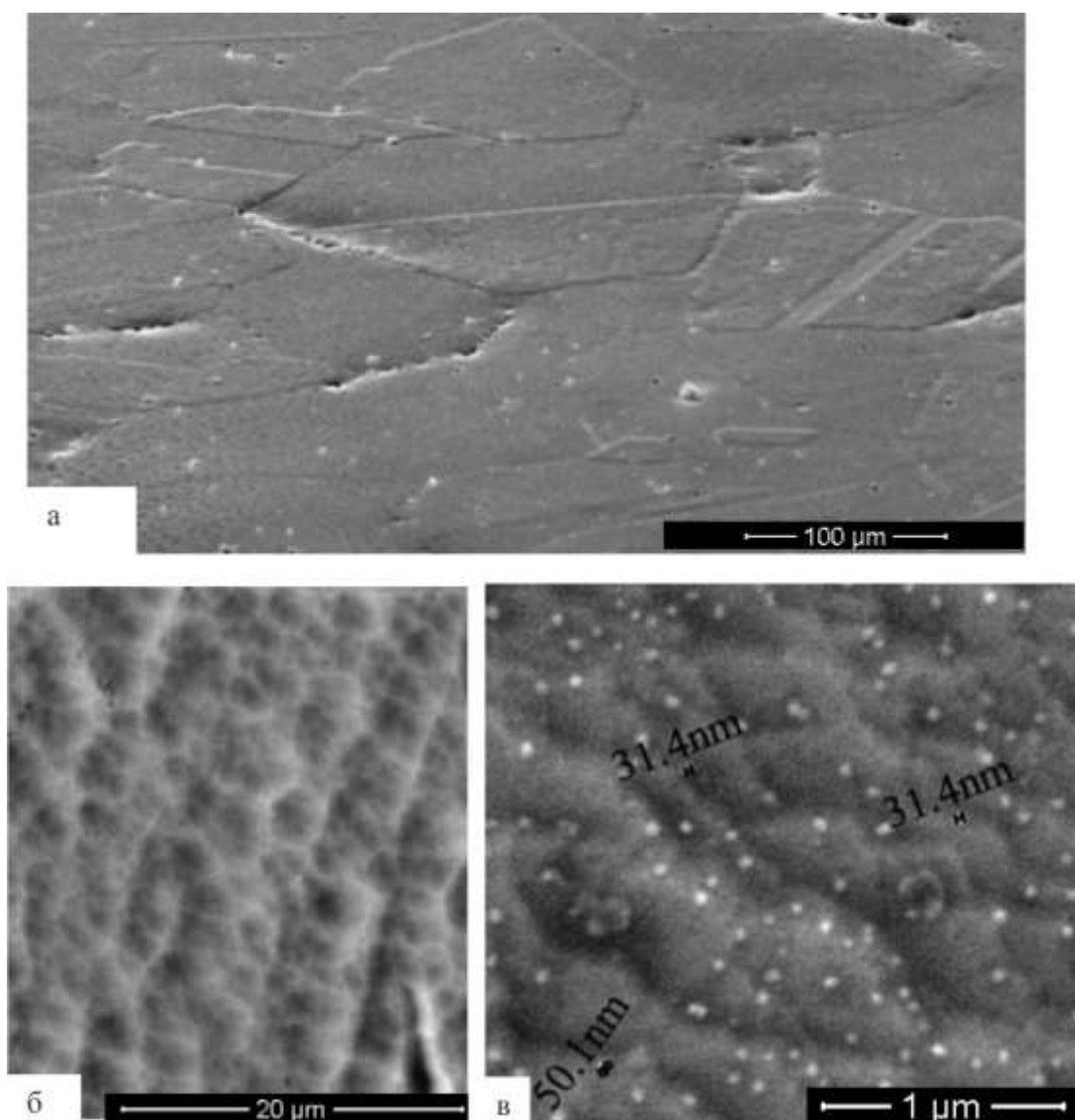


Рис.4. Изображение структуры сплава Fe-32ат.%Ni сплава после высокотемпературной горячей прокатки слитка на ~ 60 % с последующим отжигом при 1100 °С в течение 24 часов и а) резкой закалки в воду; б) охлаждения сплава на воздухе; в) дополнительного отжига при 400 °С.

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 диффузионная 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 исследовании 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 γ -фазы при температуре ~ 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 °C 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 (ϵ) в Fe-Ni сплавах [47] вызывает удивление, так как в никелевых и никель-углеродистых аустенитных сталях с высокой энергией дефектов упаковки ϵ -фаза в объемных материалах никогда не наблюдалась. Но присутствие ϵ -фазы в наночастицах сплава Fe-Ni, полученных методом лазерной абляции, подтверждено в [48, 49]. Причина формирования ϵ -фазы не установлена.

Отмечу, что присутствие ϵ -фазы наряду с фазой $18R$ установлено в тонких пластинках γ -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 γ -мартенсита происходит из-за присутствия частиц γ' -фазы Fe_3Ni , блокирующих сдвиги в некоторых плоскостях (111), нарушая строгую периодичность сдвигов плоскостей (111) в пластинках γ -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-структуры.

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 γ -фазы с ε и $18R$ [50] точно такая же, как в наночастицах: $(111)_{\gamma} [10\bar{1}]_{\gamma} \parallel (001)_{R,\varepsilon} [110]_{R,\varepsilon}$, полученных методом абляции [47]. Это делает правомерным привлечение работы [50] для объяснения причины формирования ε -мартенсита. Формирование ε -фазы в наночастицах доказывает отсутствие блокировки скольжения во всех плоскостях γ -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 γ' -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 γ' -фазы Ni_3Ti , выделившихся в процессе закалки, что привело к обогащению твёрдого раствора никелем, вследствие чего температура Кюри повысилась. Присутствие именно частиц γ' - 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 отжики с целью получить отожжённое однофазное состояние с различной скоростью закалки малых по размеру

образцов (в воду, в ледяную воду) не приводят к успеху. Предотвратить выделение γ' -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 удастся 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 Fe_3Ni , что установлено путем логического сопоставления всех имеющихся к настоящему времени данных в [59, 60].

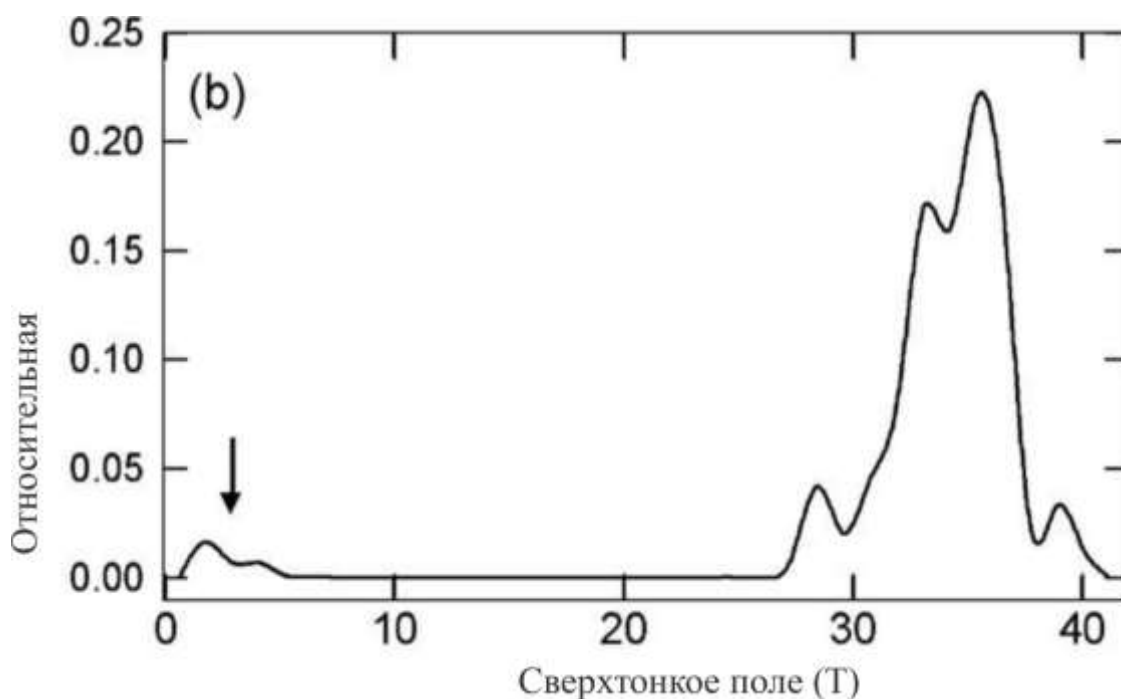


Рис. 5. Распределение сверхтонких полей, построенное на основе Мессбауровских спектров сплава $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$, снятых при 5 К. Стрелкой указано положение низкополевой составляющей. Воспроизведено из [62].

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 γ' Fe₃Ni 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 $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{32}$ при различных температурах, полученные с помощью магнитного рентгеновского спектрометра с разрешением ~ 1 эВ в вакууме 10^{-7} Па. Использована трубка с алюминиевым анодом. Энергия возбуждения K_{α} 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 $\sim 180^{\circ}\text{C}$, 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.

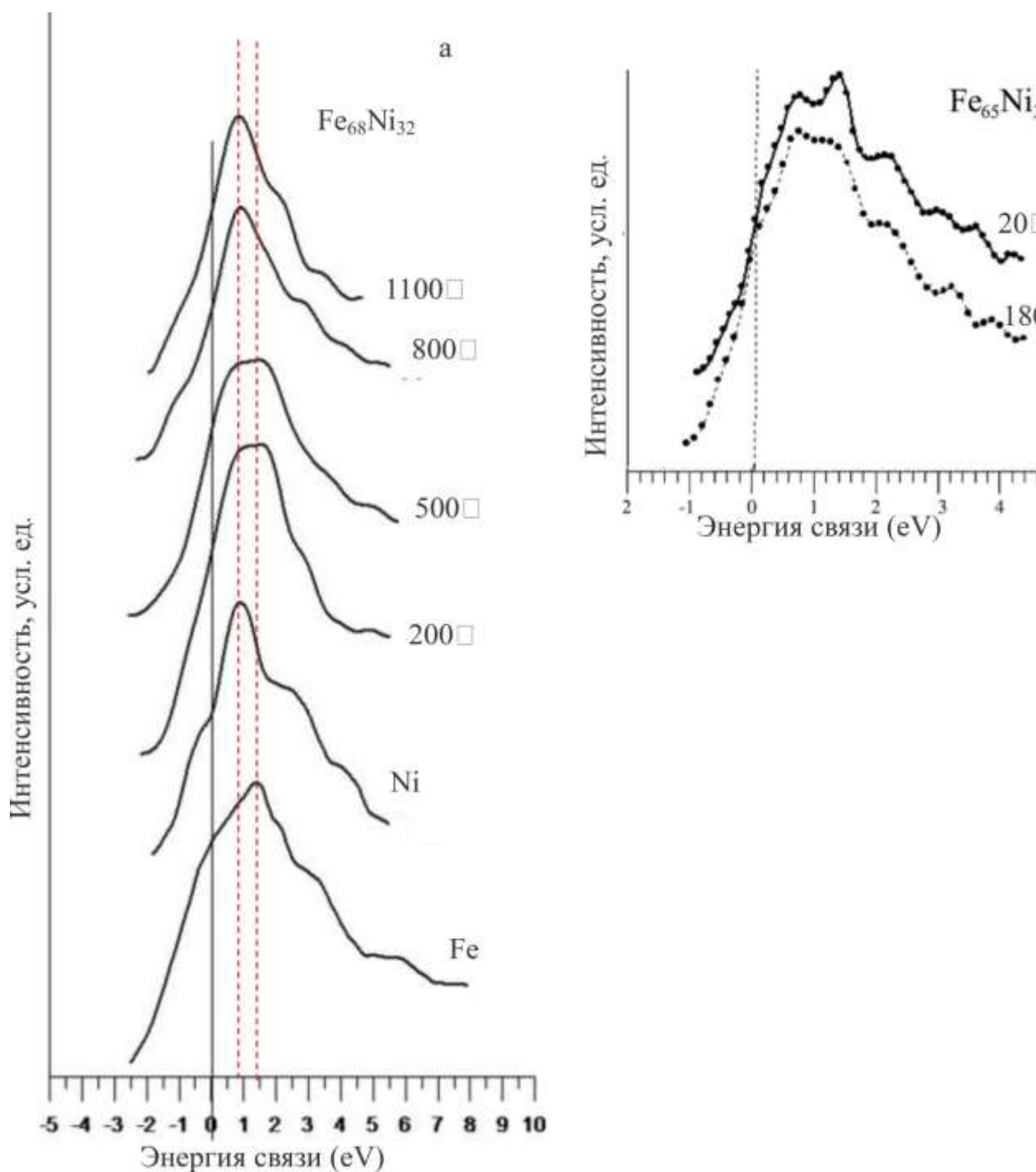


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры валентной полосы: а) эталонные для чистых металлов, полученные при комнатной температуре, и экспериментальные для сплава Fe₆₈Ni₃₂, полученные при температурах, указанных около каждого спектра, воспроизведены из [3]; б) фотоэлектронные спектры валентной полосы для сплава Fe₆₅Ni₃₅, 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 Fe_3Ni и 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 отдельные пики Fe и Ni в спектре. Последнее противоречит экспериментальным результатам: температура разупорядочения возможных упорядоченных фаз Fe_3Ni - $L1_2$ и FeNi - $L1_0$ не превышает $400\text{--}450^\circ\text{C}$ [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. 6а 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 Fe_3Ni , 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. 6а), 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] Устиновщиков 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 рентгеноэлектронных 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 зёрнах 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).

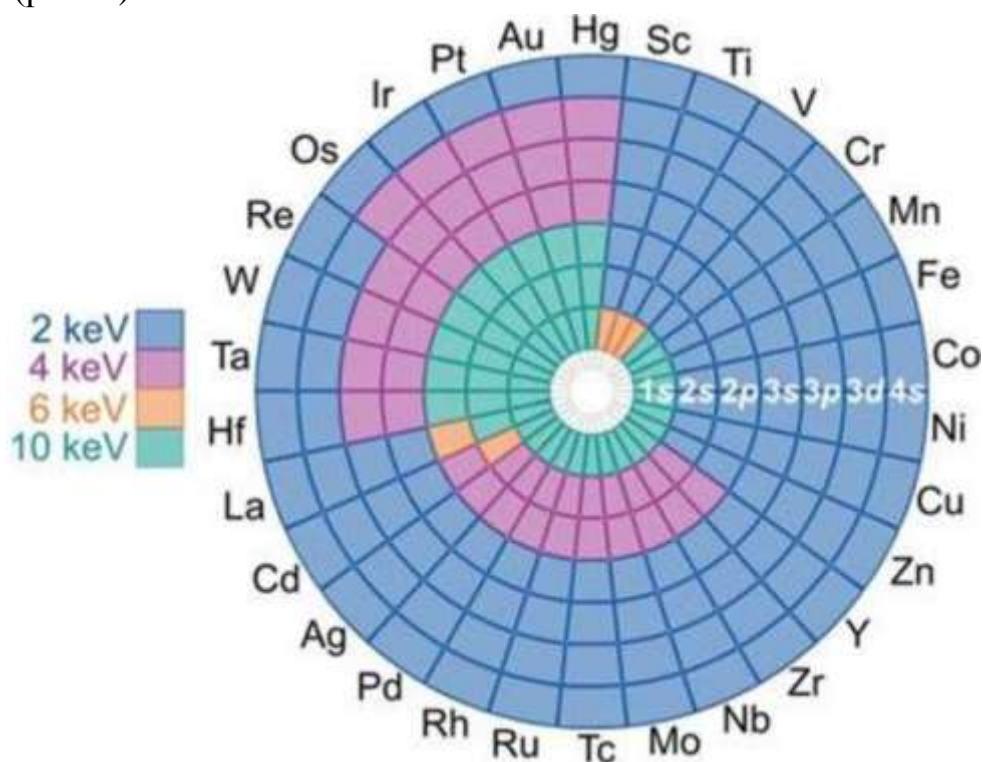


Рис. 7. Основные уровни переходных металлов, включая орбитали от 1 до 4s. Цвета показывают, при какой минимальной энергии возбуждения можно получить доступ к основным уровням в экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии. Все уровни ядра за пределами 4s не включены, но все они могут быть доступны 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 отсутствуют 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: Co_3V [4, 5, 9, 77] и Co_2V [42]. Компоненты Co - V сплава, также как и сплава Fe - Ni, имеют различные кристаллические решетки β -Co

–ГЦК, V –ОЦК. Области, прилегающие к линии солидус на диаграммах состояния, соответствуют γ -твердому раствору с ГЦК-кристаллической решеткой для обеих систем. В [4, 5, 9, 77] приведена структура и соответствующая электронограмма для сплава Co_3V , закалённого из жидкого состояния (рис. 8).

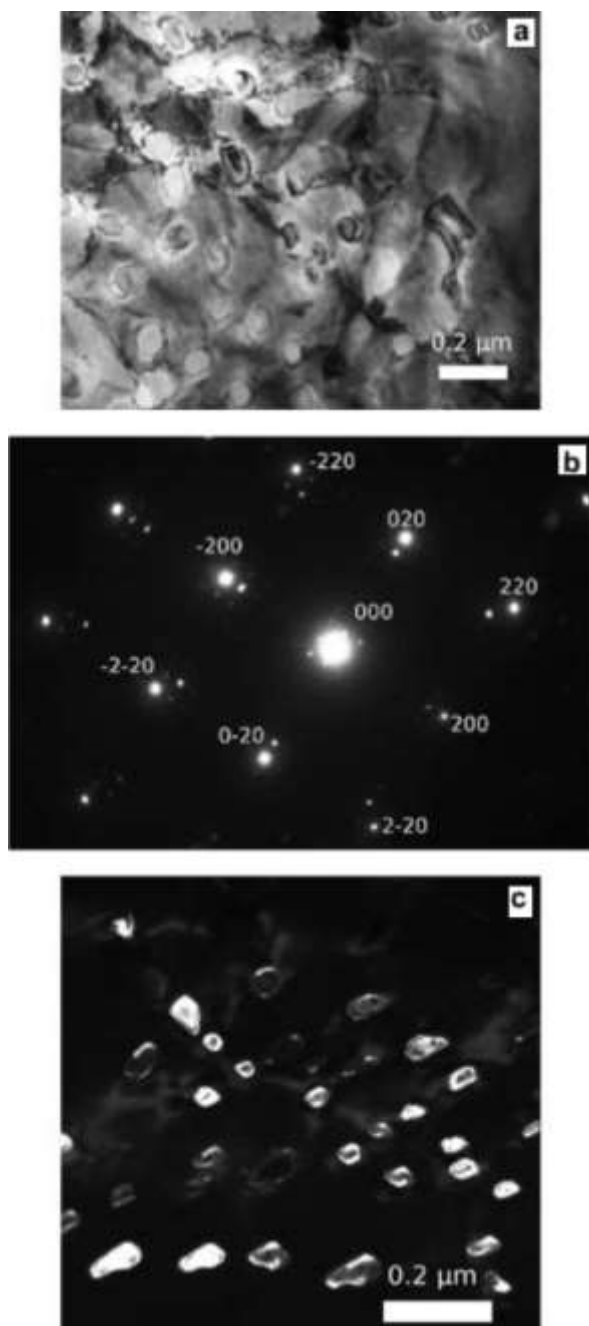


Рис. 8. Изображение структуры сплава Co_3V после закалки в воду из жидкого состояния: а) светлопольное изображение; б) картина микродифракции; с) темнопольное изображение в сателлите, расположенном вблизи рефлекса $\bar{2}\bar{2}0$ [5].

В [42] приведено абсолютно идентичное изображение структуры, но уже относящееся как бы к сплаву Co_2V . 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 спектроскопии показано [78, 79], что как объёмные, так и приготовленные прокаткой образцы сплава ОЦК $\text{Fe}_{0.51}\text{Cr}_{0.49}$, отожженные при температурах $1000 \div 1200^\circ \text{C}$ 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 субзерен.

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. Хачатурян 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 Metallургия.* **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](https://doi.org/10.4236/ampc.2015.57025)
40. Земцова Н Д *ЖТФ* 2017 **87** 6 856 (2017) DOI: 10.21883/000000000000
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. 224с.
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).