

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Упорядочение, расслоение
и фазовые превращения в сплавах Fe-M

Ю.И. Устиновщиков, Б.Е. Пушкарев

Проведено сопоставление представлений об упорядочении, расслоении и фазовых превращениях с последними экспериментальными микроструктурными результатами, полученными на сплавах Fe-M. Показано, что тип химического взаимодействия между атомами компонентов зависит от степени локализации 3d-валентных электронов на атомах, а не от соотношения энергий упорядочения в той или иной координационной сфере. Рассмотрены морфология фазовых превращений в сплавах при тенденциях к упорядочению или расслоению, а также известные механизмы фазового распада. Представлено термодинамическое описание распада сплавов в случаях тенденций к упорядочению и расслоению. Показано, что области твердых растворов на фазовых диаграммах в действительности являются областями, в которых имеется тенденция к расслоению, и при определенных соотношениях компонент свободной энергии в них формируются микроструктуры расслоения. Отмечено, что фазовое превращение в сплавах может протекать на различных уровнях строения материи: "первичное" — на уровне изменений в электронной структуре (упорядочение – расслоение), "вторичное" — на уровне изменений в микроструктуре (порядок – беспорядок).

PACS numbers: 64.60.Cn, 64.75.+g, 82.60.Lf

Содержание

1. Введение (611).
 2. Химические взаимодействия между атомами компонентов в сплавах (612).
 3. Фазовые превращения в сплавах, имеющих тенденцию к упорядочению (612).
 4. Фазовые превращения в сплавах, имеющих тенденцию к расслоению (614).
 5. Термодинамическое представление распада сплавов (616).
 6. Области твердых растворов на фазовых диаграммах (618).
 7. Классификация фазовых превращений (619).
 8. Заключение (620).
- Список литературы (621).

1. Введение

Теория фазовых превращений и теория упорядочения сплавов зародились в разное время (родоначальником первой можно назвать Гиббса [1], второй — Бейна [2]) и в

дальнейшем обычно рассматривались как два описания совершенно различных путей релаксации системы от неравновесного состояния к равновесному. Полагалось, что путь, по которому пойдет релаксация системы (либо с образованием новой фазы, либо с упорядочением твердого раствора) зависит от природы конкретного сплава [3]. Считалось, что гетерофазная структура, образующаяся при релаксации системы, может возникнуть в результате перераспределения атомов компонентов по узлам кристаллической решетки. При этом перераспределение на большие расстояния приводит к изменению либо состава фаз (фазовое расслоение), либо состава и кристаллических решеток фаз (фазовое превращение), а перераспределение на малые расстояния — к упорядочению [3]. Обнаруживая на рентгенограммах одних сплавов линии новой фазы, считали, что в них имеет место фазовый переход, а обнаруживая на рентгенограммах других сплавов диффузное рассеяние рентгеновских лучей, полагали, что происходит переход порядок – беспорядок, т.е. упорядочение атомов [4]. Когда во второй половине XX в. стал широко использоваться метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и было выяснено, что диффузное рассеяние рентгеновских лучей может являться следствием образования в твердом растворе различного рода высокодисперсных кластеров, представляющих собой одну из начальных стадий формирования частиц новой фазы и приводящих к росту когерентных упругих напряжений [5, 6], можно было ожидать, что фазовые превращения и упорядочение сплавов станут рассматриваться в рамках единой теории. Однако этого не произошло, и по-

Ю.И. Устиновщиков, Б.Е. Пушкарев. Физико-технический институт УрО РАН, 426000 Удмуртская республика, Ижевск, ул. Кирова 132, Российская Федерация
Тел. (3412) 216-633
Факс (3412) 250-614
E-mail: lfp@fti.udm.ru

Статья поступила 9 марта 2005 г.,
после доработки 24 октября 2005 г.

прежнему теория фазовых превращений и теория упорядочения сплавов развиваются в основном раздельно и имеют различные терминологии.

Поэтому в настоящем обзоре мы попытались проанализировать существующие представления о фазовых превращениях, упорядочении и расслоении в свете полученных в последние годы экспериментальных результатов, с целью уточнить наши взгляды на природу превращений, протекающих в сплавах при их релаксации, и найти компромисс между теоретическими представлениями и экспериментальными данными.

2. Химические взаимодействия между атомами компонентов в сплавах

В основе статистической теории упорядочения лежит, как известно, модель парного взаимодействия. Эта модель, именуемая также моделью Брэгга – Вильямса – Горского (БВГ) [7, 8], позволяет описать многие эффекты, наблюдаемые в упорядочивающихся сплавах. Ее дальнейшее развитие, позволившее учесть взаимодействие не только ближайших, но и следующих за ними соседей [9, 10], а также использование для расчетов методов компьютерного моделирования, казалось, должны были бы привести к решению многих вопросов, связанных с процессами упорядочения в сплавах. Однако, к сожалению, результаты таких расчетов пока еще нельзя признать адекватными реальным процессам релаксации, протекающим в сплавах.

Рассмотрим одну из таких работ [11], в которой проводилось компьютерное моделирование (методом Монте-Карло) процессов упорядочения, протекающих в стехиометрических сплавах $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ и $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$. Известно, что в системе Fe–Cr методом измерения парциального давления паров компонентов при температурах 1100–1300 °C были обнаружены положительные отклонения от закона Рауля [12], в системе Fe–V тем же методом при $T = 1200\text{--}1400$ °C — отрицательные [13]. На этом основании авторы работы [11] выбрали $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ как сплав, демонстрирующий при всех температурах тенденцию к расслоению, и $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$ как сплав, демонстрирующий тенденцию к упорядочению. Моделирование проводилось вплоть до седьмой координационной сферы (КС). В каждой (I–VII) КС было определено "основное" состояние (I КС — расслоение, II — фаза B2, III — B32, IV — B11, ...VII — "фаза 7"). По результатам моделирования авторы работы [11] пришли к выводу, что энергия упорядочения может изменять знак при переходе от одной КС к другой и атомная конфигурация, формирующаяся в сплавах, зависит от того, является ли энергия упорядочения большой положительной величиной для одного из семи указанных выше основных состояний. На основе обобщенного метода возмущений авторы работы [11] показали, что между макроскопической тенденцией к расслоению и локальной химической тенденцией к упорядочению возникает конкуренция. К аналогичным выводам о существовании в каждой точке сплава конкуренции между тенденциями к упорядочению и расслоению пришли авторы работ [14, 15], также используя для расчетов модель БВГ. Очевидно, что концепция конкуренции между различными тенденциями, существующими в различных КС, совершенно не укладывается в рамки классической термодинамики, согласно которой всеми направ-

ленными диффузионными процессами в сплавах управляет разность химических потенциалов.

Эта концепция не подтверждается и экспериментально. Например, результаты исследований методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), полученные на примере сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, свидетельствуют о том, что знак химического взаимодействия между атомами Fe и Co определяется не их положением в кристаллической решетке относительно друг друга, а совсем иными причинами [16, 17]. Сопоставляя рентгеноэлектронные спектры валентной полосы, полученные при $T < 730$ °C (область, в которой проявляется тенденция к упорядочению) и при $T > 730$ °C (область, в которой проявляется тенденция к расслоению), было выяснено, что форма спектра, имеющая при $T < 730$ °C двухполосную структуру с незначительным перекрытием d-полос, при $T > 730$ °C резко изменяется и становится похожей на суперпозицию валентных полос чистых Fe и Co. Это означает, что при $T \approx 730$ °C происходит изменение степени локализации 3d-валентных электронов на атомах железа, что можно объяснить изменением тенденции от упорядочения к расслоению при переходе температуры сплава через точку $T = 730$ °C [16, 17].

Таким образом, тип химического взаимодействия между атомами компонентов зависит от строения их d-электронных полос и может изменяться при изменении температуры. Два типа химических взаимодействий, описываемых как тенденция к упорядочению (притяжение между разноименными атомами) и тенденция к расслоению (притяжение между одноименными атомами), предопределяют и два типа фазовых превращений. При наличии в сплаве тенденции к упорядочению, происходят фазовые превращения с образованием химического соединения, при наличии тенденции к расслоению — фазовые превращения с выделением частиц, в каждой из которых преобладают атомы того или иного компонента. Поэтому точку перехода "тенденция к упорядочению–тенденция к расслоению" можно рассматривать в сплаве как температуру фазового превращения упорядочение–расслоение, протекающего на уровне изменений в электронной структуре.

3. Фазовые превращения в сплавах, имеющих тенденцию к упорядочению

Рассмотрим диффузионные фазовые превращения, приводящие к образованию новой фазы в виде химических соединений. Как уже отмечалось в разделе 2, такие превращения протекают как результат тенденции сплава к упорядочению [3, 18]. Если сплав имеет стехиометрический состав, то образование новой фазы происходит в результате перераспределения атомов (коэффициент диффузии положителен) и последующей перестройки типа решетки или последующего изменения параметра решетки. В теории упорядочения такой процесс называется дальним упорядочением [3, 18]. Считается, что новая фаза (сверхструктура — в терминах теории упорядочения) образуется во всем объеме сплава [3, 18]. Однако, как показывает эксперимент, даже в сплавах стехиометрических составов это происходит далеко не всегда. Например, если в $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$ σ -фаза действительно образуется во всем объеме сплава при $T < 1200$ °C [19], то в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ она обнаруживается после термообработки при $T = 570\text{--}830$ °C

только в тонком поверхностном слое [20]. Причиной этому являются высокие упругие напряжения, возникающие при выделении частиц σ -фазы, которые препятствуют дальнейшей перестройке объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки твердого раствора Fe(Cr) в тетрагональную решетку σ -фазы [20]. Поэтому такая перестройка проходит только вблизи свободной поверхности образца. Следует также отметить, что σ -фаза в сплаве $Fe_{50}Cr_{50}$ образуется не путем одновременной перестройки решетки во всем превращенном объеме поверхностного слоя, а в результате постепенного выделения отдельных частиц внутри твердого раствора и дальнейшего "схлопывания" областей между ними. Это хорошо иллюстрирует рис. 1.

В других сплавах стехиометрического состава процесс может идти иначе, но также может не охватывать весь объем сплава. В качестве примера приведем фазу $Fe_3Si(DO_3)$, которая, в отличие от σ -фазы, рассматривается в теории упорядочения как "сверхструктура", занимающая весь объем сплава даже в сплавах нестехиометрического состава [21, 22]. В сплаве $Fe_{77}Si_{23}$, по составу очень близком к стехиометрическому составу фазы DO_3 , фаза DO_3 занимает лишь 10 % объема сплава вне зависимости от длительности термообработки [23,

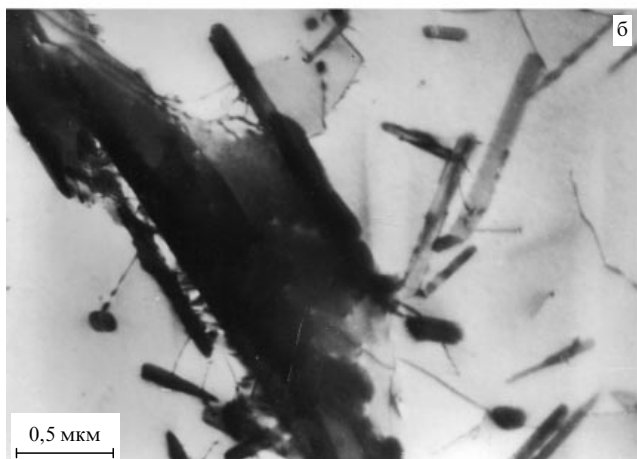
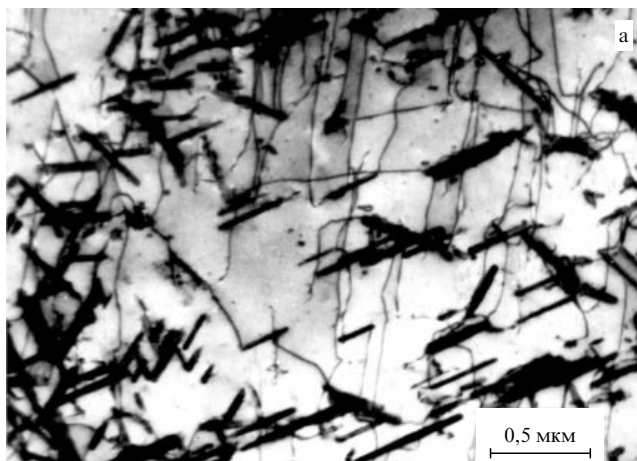


Рис. 1. Микроструктура подповерхностного слоя сплава $Fe_{50}Cr_{50}$, прошедшего закалку в воде от $T = 1200^\circ C$ (1 ч) и термообработку при $T = 700^\circ C$ в течение 100 ч. Частицы σ -фазы в слое, более удаленном (а) и менее удаленном (б) от поверхности.

24]. Это можно оценить, сопоставляя интенсивности как рентгеновских линий, так и рефлексов на микроэлектроннограммах, принадлежащих твердому раствору и фазе DO_3 . Таким образом, на практике оказывается, что не во всех сплавах стехиометрического состава твердый раствор полностью превращается в соответствующую фазу, однако во всех таких сплавах процесс образования фаз идет одинаково — посредством нормальной диффузии.

Если состав сплава в той или иной степени отличается от стехиометрии выделяющейся фазы, то необходимо рассмотреть два случая [25, 26].

1. Состав сплава довольно близок к стехиометрическому. В этом случае процесс начинается с образования скоплений (кластеров) атомов растворенного компонента, что обусловлено наличием восходящей диффузии (коэффициент диффузии отрицателен), т.е. происходит по спинодальному механизму. По мере того, как внутри кластеров достигается состав, соответствующий стехиометрическому составу выделяющейся фазы, в кластерах происходит перестройка решетки (вследствие нормальной диффузии) в решетку выделяющейся фазы. Формируется структура, состоящая из частиц новой фазы в обедненном твердом растворе. Если же прервать процесс старения на стадии формирования кластеров или проводить этот процесс при более низкой температуре, то тогда фиксируется микроструктура, называемая по терминологии теории упорядочения локальным ближним порядком (например зоны Гинье–Престона в алюминиевых сплавах). Эти кластеры пока еще имеют тип решетки, характерный для твердого раствора, однако сама решетка внутри кластеров оказывается в той или иной мере искаженной в зависимости от степени их обогащения атомами растворенного компонента.

2. Состав сплава достаточно сильно отличается от стехиометрического состава выделяющейся фазы. В этом случае процесс релаксации вследствие низкой концентрации в сплаве атомов растворенного компонента ограничивается только образованием кластеров в твердом растворе. Формируется структура, называемая в теории упорядочения локальным ближним порядком, которая отличается от аналогичной структуры в первом случае только тем, что любое длительное старение сплава не приводит к преобразованию решетки внутри кластеров в решетку новой фазы [25, 26]. Кластеры образуются, как и в первом случае, посредством восходящей диффузии, т.е. по спинодальному механизму. Как пример можно привести К-состояние в Fe–Al-сплавах.

Таким образом, выделение новых фаз в сплавах и процесс упорядочения в сплавах — это, по сути, одно и то же явление, которое можно описывать в терминах как фазообразования, так и упорядочения. Безусловно, терминология фазообразования является предпочтительной, так как с ее помощью можно описать все проявления процесса образования новых фаз в твердых растворах. В этих условиях, как нам представляется, термин "упорядочение" следует использовать только для обозначения такого типа химического взаимодействия между атомами разного сорта, при котором между ними имеется притяжение. В этом случае знак отклонения твердого раствора от закона Рауля отрицателен, энергия упорядочения отрицательна, и в результате релаксации любой такой системы, имеющей тенденцию к упорядочению, новая фаза выделяется в виде химических соединений либо во всем объеме сплава (это может

происходить только в сплавах стехиометрического состава), либо в виде частиц, образующихся в твердом растворе нестехиометрического состава. Очевидно, что термин "расслоение" несет в себе противоположный смысл: знак отклонения твердого раствора от закона Рауля — положителен, энергия упорядочения также положительна, и релаксация таких систем приводит к образованию структур расслоения.

4. Фазовые превращения в сплавах, имеющих тенденцию к расслоению

В теории упорядочения расслоение сплавов обычно рассматривается как один из видов упорядочения, для которого энергия упорядочения имеет противоположный знак (положительный). Ввиду того, что на фазовых диаграммах сплавов Fe–M [27] невозможно найти области, в которых могли бы формироваться структуры расслоения (исключение составляет система Fe–Cr при $T < 570^\circ\text{C}$ [27]), расслоение рассматривали как некий вид упорядочения, встречающийся в сплавах Fe–M достаточно редко [28]. В то же время структуры расслоения довольно часто встречаются на других типах фазовых диаграмм — это эвтектики, когда процесс расслоения начинается при затвердевании жидкого раствора, и эвтектоиды, когда расслоение происходит в твердом растворе. Такие структуры легко обнаруживаются с помощью световой микроскопии [29].

В 1960–1970-е годы во многих сплавах, закаленных в воде от температур, соответствующих области твердых растворов, были обнаружены модулированные структуры. Принадлежность таких микроструктур к структурам расслоения даже не рассматривалась, так как многие не верили в возможность расслоения твердых растворов при высоких температурах (кстати, не верят и сейчас [30]). Такими, ставшими уже классическими примерами могут служить сплавы систем Au–Ni [31], Ni–Mo [32], Fe–Be [33], Al–Zn [34], Cu–Be [35], Nb–Zr [36] и ряда других, имеющих на фазовых диаграммах при высоких температурах области твердых растворов. Обнаружение таких микроструктур иногда объясняли тем, что области твердых растворов на фазовых диаграммах были определены недостаточно точно [36], но в большинстве случаев сходились во мнении, что распад сплавов, протекающий по спинодальному механизму, происходит за очень короткое время, сопоставимое со временем охлаждения сплава в воде, поскольку при спинодальном распаде стадия зарождения отсутствует [30–35]. Последний вывод находится в противоречии как с теорией спинодального распада Кана (Кан решал обычное уравнение диффузии) [37], так и с экспериментально определенными значениями коэффициентов диффузии. Простой расчет с использованием этих коэффициентов показывает, что времени, необходимого для формирования относительно грубых модулированных структур, какие были обнаружены в работах [31–36], совершенно недостаточно при закалке сплавов в воде [38].

Микроструктуры расслоения были недавно обнаружены с помощью ПЭМ в закаленных сплавах систем Fe–Cr [39–42], Fe–Ti [43, 44], Fe–Co [16, 17], Fe–W [45], Fe–V [46, 47], Fe–Mn [48]. Первые упоминания о микроструктурах расслоения, формирующихся в высокотемпературной области твердых растворов системы Fe–Cr, появились в 1995–1996 гг. [39, 40]. После закалки в воде

от температуры 1200°C в сплаве Fe–Cr (47 вес. % Cr) наблюдалась структура $\alpha_1 + \alpha_2$, состоящая из мелких, обогащенных хромом темных частиц α_2 , располагающихся хаотично в обедненном твердом растворе α_1 . Наряду с $\alpha_1 + \alpha_2$ присутствовали крупные частицы J-фазы (фазы расслоения), внутри которых на светлом фоне (обедненный по хрому твердый раствор) наблюдалось периодическое распределение темных слоев, сильно обогащенных хромом (рис. 2а). На микроэлектронограмме частиц J-фазы видны сателлиты вблизи основных рефлексов твердого раствора (рис. 2б). При увеличении времени выдержки при $T = 1200^\circ\text{C}$ или повышении температуры до 1400°C внутри частиц J-фазы обнаруживается область, микроэлектронограмма которой дает систему рефлексов, отвечающую решетке A12 метастабильного Cr (рис. 3). Таким образом, по приведенным на рис. 2 и 3 микроснимкам можно составить представление, в какой последовательности происходит расслоение. Образовавшиеся вначале мелкие кластеры, обогащенные хромом, коагулируют в крупные, еще более обогащенные хромом частицы, названные авторами [40] J-фазой; дальнейшее обогащение частиц хромом приводит к формированию внутри них метастабильного Cr с решеткой A12.

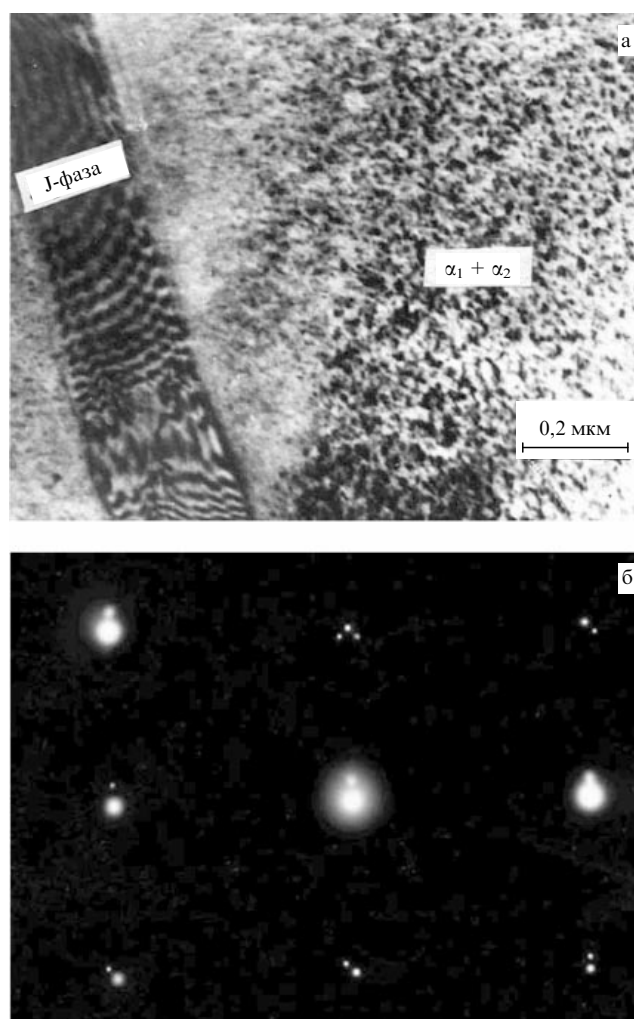


Рис. 2. Микроструктура (а) и микроэлектронограмма (б) J-фазы, сформировавшейся в сплаве Fe₅₀Cr₅₀ при $T = 1200^\circ\text{C}$ (1ч) и зафиксированной закалкой в воде.

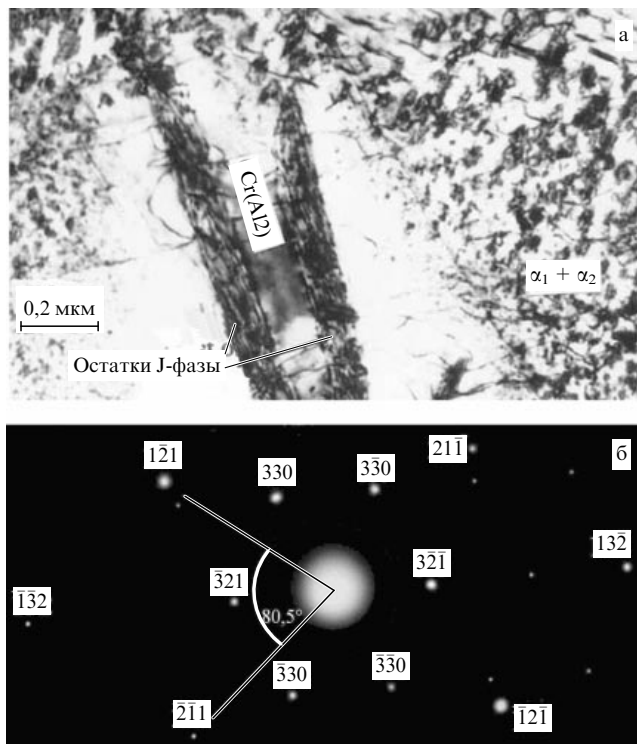


Рис. 3. Микроструктура (а) и микроэлектронграмма (б) светлого слоя внутри J-фазы. Сплав $Fe_{50}Cr_{50}$ после закалки в воде от $T = 1400^\circ C$ (1ч).

Микроструктуры расслоения наблюдались в сплавах системы Fe–Co, закаленных в воде от температур, соответствующих области твердых растворов со структурой A2. Если в поверхностном слое глубиной до 70 мк расслоение на ОЦК Fe(Co) и гранецентрированный кубический (ГЦК) Co(Fe) происходило во всем объеме слоя, то в остальном объеме сплава ГЦК-частицы Co(Fe) составляли лишь 10% [16, 17, 49]. Кластеры, сильно обогащенные вольфрамом, были также обнаружены в сплавах Fe–W (15 и 18 вес. % W) после закалки этих сплавов от температур области твердых растворов ($1200^\circ C$) [45]. Область фазового расслоения была обнаружена в системе Fe–V при $T \leq 600^\circ C$, причем область существования σ -фазы замыкалась при $T = 650^\circ C$ [46, 47]. Было также показано, что в сплавах Fe–Mn (20–40 вес. % Mn) в диапазоне температур 600 – $1200^\circ C$ происходит процесс фазового расслоения твердого раствора на обогащенные и обедненные по марганцу области как следствие существующей в этой системе тенденции к расслоению [48].

Во всей области твердых растворов системы Fe–Ti вплоть до очень низких концентраций титана (0,3%) после закалки в воде от $T = 1200^\circ C$ была обнаружена с помощью методов ПЭМ и автоионной микроскопии модулированная микроструктура (рис. 4). На автоионном снимке показана плоскость, перпендикулярная направлению модуляций. На снимке светятся атомы железа [43, 44]. Методом автоионного атомного зонда определили состав этих модуляций в сплаве Fe–5 вес. % Ti: обогащенные Ti модуляции (темные на рис. 4а и светлые на рис. 4б) содержали около 15% Ti, обедненные — 2%. Старение закаленного сплава Fe–5 вес. % Ti при $T = 600^\circ C$ приводило к полному раство-

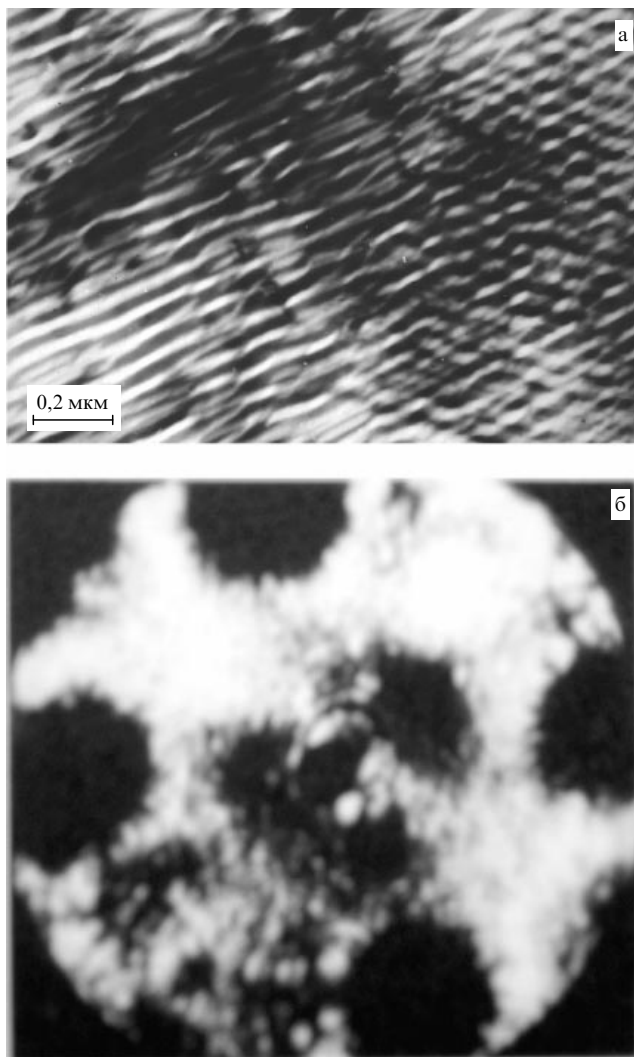


Рис. 4. Электронномикроскопический (а) и автоионномикроскопический (б) снимки модулированной структуры сплава $Fe_{95}Ti_5$, закаленного в воде от $T = 1200^\circ C$ (1ч).

рению модулированной структуры и последующему образованию частиц фазы Fe_2Ti . На этом основании авторы [43, 44] сделали вывод, что модулированная структура, зафиксированная закалкой от $T = 1200^\circ C$, формируется как следствие тенденции сплава к расслоению.

Многие авторы полагают [31–36], что обнаружение модулированной структуры можно рассматривать как доказательство наличия в сплаве тенденции к расслоению. Однако в действительности модулированная структура формируется совсем по иным причинам. Например, как было показано в работах [23, 24], в системе Fe–Si, в которой никак нельзя заподозрить наличие тенденции к расслоению, также образуется модулированная структура. Такая микроструктура и ее микроэлектронграмма показаны на рис. 5. Темнопольный анализ свидетельствует, что светлые модуляции на рис. 5а представляют собой обогащенную по кремнию фазу $D0_3$, темные — обедненный твердый раствор. Таким образом, факты обнаружения модулированной структуры не могут служить доказательством наличия в том или ином сплаве тенденции к расслоению. Образование такой структуры, скорее всего, является результатом

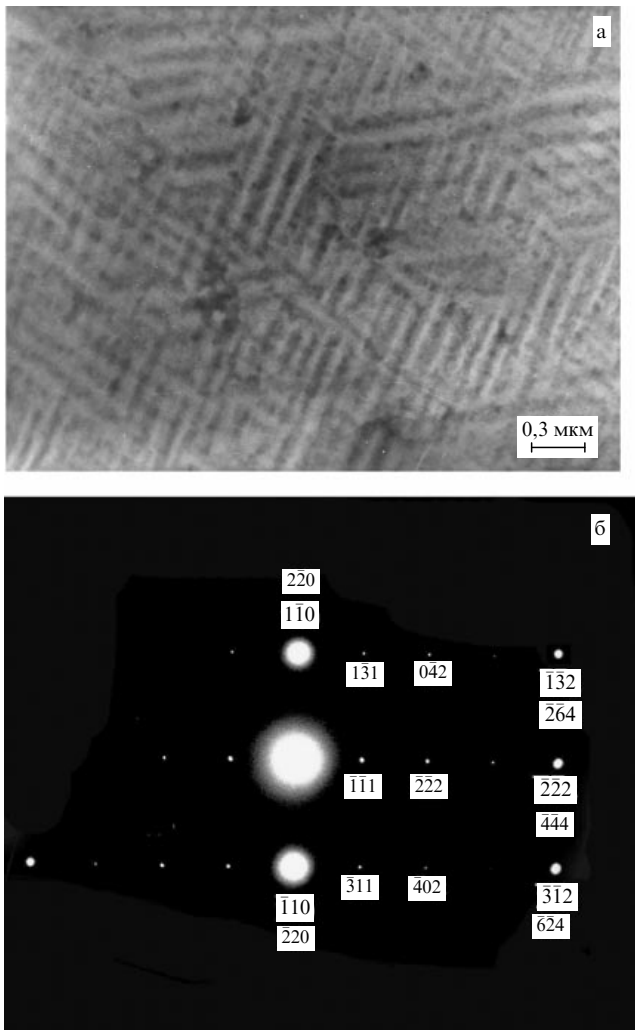


Рис. 5. Сплав Fe-Si (15,5 ат.% Si) после старения ($T = 650^\circ\text{C}$, 120 ч). Светлопольное изображение модулированной структуры (а) и микроэлектронграмма (б). Ориентация фольги (112).

кристаллографических особенностей конкретного сплава, благодаря которым формирование обогащенных кластеров и фаз, приводящих к возрастанию упругих напряжений в процессе выделения, оказывается наиболее вероятным в виде модуляций вдоль упругомягких направлений матрицы. Следует отметить, что в случае тенденции к расслоению на электронограммах модулированной структуры появляются спутники, свидетельствующие о наличии в сплаве двух твердых растворов (в системе Fe-Cr это относится к J-фазе) [31–36, 40–42], или же спутники не наблюдаются, когда концентрация второго компонента в сплаве невелика, например в сплаве Fe–5 вес.% Ti [43, 44]. В случае тенденции к упорядочению модулированная структура может образоваться только в сплавах нестехиометрического состава и на электронограммах появляется система дополнительных рефлексов от обогащенных модуляций, внутри которых сформировалась решетка новой фазы (например система Fe–Si) [23, 24].

Некоторые авторы, например Кан [50], рассматривали модулированную структуру как характеристику исключительно только тех сплавов, которые распадаются по спинодальному механизму. Действительно,

формирование периодического распределения концентрации, происходящее при распаде сплавов, всегда следовало из теории Кана [37], однако модулированную структуру в сплавах, которые, как считалось, распадаются по спинодальному механизму, обнаруживали далеко не всегда [18, 51]. Как будет показано в разделе 6, спинодальный механизм распада в сплавах нестехиометрического состава является единственным реально существующим механизмом, поэтому обнаружение в ряде сплавов модулированной структуры не может считаться доказательством спинодального характера распада и, как было показано выше, доказательством существования в сплаве тенденции к расслоению.

5. Термодинамическое представление распада сплавов

Следуя теории Кана [37], можно предположить, что образование иной морфологии, отличающейся от модулированной, является следствием того, что распад сплавов идет не по спинодальному механизму, а по механизму зарождения–роста. Хотя теория зарождения–роста применительно к сплавам сформировалась в начале XX в. на основе умозрительных представлений о зарождении капель жидкости из пересыщенного пара [49], она до сих пор рассматривается как одна из основополагающих теорий для объяснения зарождения новых фаз в твердых растворах. Однако эта теория не учитывает, что между атомами компонентов, составляющих твердый раствор, обязательно должны иметь место химические взаимодействия. Теория вводит представление о существовании некоего энергетического барьера, который, вопреки второму закону термодинамики, преодолевается системой в процессе ее релаксации, что позволяет образовавшемуся флуктуационным путем критическому зародышу расти далее [52, 53]. В то же время флуктуационное возрастание свободной энергии в локальных точках, необходимое для преодоления этого энергетического барьера, требует, согласно расчетам [25], столь больших времен ожидания, что этот процесс становится крайне маловероятным. Его реализация оказывается практически невозможной даже при наличии в сплаве большого числа дефектов, облегчающих, согласно [54], образование критических зародышей. Все это, вместе взятое, позволило авторам [55, 56] заключить, что распад сплавов по механизму зарождения–роста не может происходить, что новую фазу в виде некогерентных частиц неправильной формы, обнаруживаемую ПЭМ и считающуюся доказательством распада по механизму зарождения–роста, следует рассматривать как зафиксированную на стадии ее огрубления, а не зарождения. Например, уменьшение времени старения или снижение температуры термообработки всегда позволяло с помощью ПЭМ обнаружить кластеры, предшествующие образованию частиц новой фазы [56].

Невозможность найти какие-либо подтверждения реальности существования в сплавах механизма зарождения–роста заставляет нас обратить внимание на общепринятое термодинамическое представление соотношений между концентрационной зависимостью свободной энергии, имеющей вид кривой с одним максимумом и двумя минимумами, и фазовой диаграммой [57].

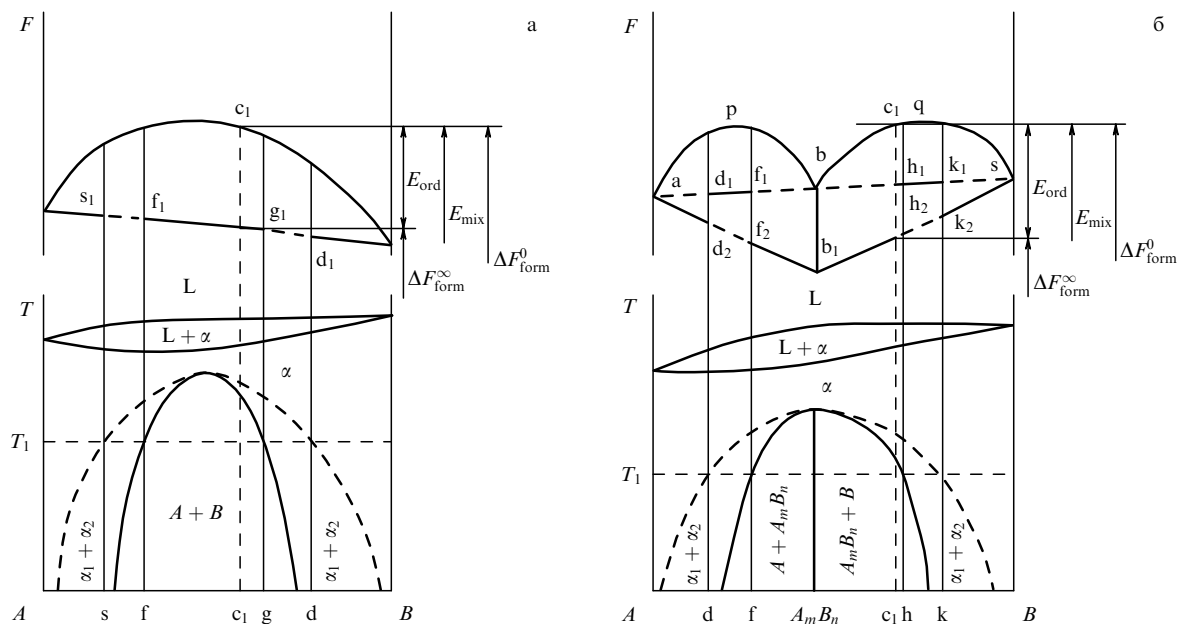


Рис. 6. Зависимость свободной энергии от состава сплава $A - B$ в разупорядоченном и стабильном состоянии при температуре T_1 . Тенденции к расслоению (а) и упорядочению (б). Все энергетические уровни указаны для сплава состава c_1 .

Согласно этому представлению, спинодальная кривая на фазовой диаграмме разделяет две области, в одной из которых распад происходит по спинодальному механизму, а в другой — по механизму зарождения–роста. Очевидно, что отсутствие доказательств существования механизма зарождения–роста означает и отсутствие спинодали как разграничивающей линии. Действительно, ни на одной из известных фазовых диаграмм, построенных как для сплавов Fe-M [27], так и для других сплавов [58] спинодальная кривая не присутствует, хотя попыток построить ее как с помощью расчетных (см., например, [59]), так и экспериментальных методов (см., например, [60]) было достаточно много.

Естественно, что в этих условиях представление концентрационной зависимости свободной энергии в виде кривой с одним максимумом и двумя минимумами [57], как это делается сейчас, не является обоснованным, поскольку механизм зарождения–роста, отвечающий вогнутому участку кривой концентрационной зависимости свободной энергии никогда не реализуется при распаде твердых растворов [55, 56]. Первая попытка представить термодинамическое описание процесса распада, протекающего только по спинодальному механизму во всем диапазоне составов, для случаев тенденции как к упорядочению, так и к расслоению была предпринята авторами [61–63]. Концентрационные зависимости свободной энергии, например, при T_1 в начальном (неравновесном) и конечном (равновесном) состояниях системы $A - B$ представлены на рис. 6 для случаев тенденции к расслоению (рис. 6а) и упорядочению (рис. 6б). Конечным результатом релаксации системы для случая расслоения сплавов состава fg при температуре T_1 является смесь зерен, состоящих из атомов A или B . Уровень свободной энергии для этих составов уменьшается до уровня отрезка f_1g_1 (рис. 6а). При уменьшении концентрации растворенного компонента (составы sf и gd на диаграмме) окончательная

микроструктура формируется в виде кластеров, обогащенных и обедненных по растворенному компоненту. При образовании такой структуры минимальный уровень свободной энергии, соответствующий смеси зерен компонентов (отрезки составов s_1f_1 и g_1d_1), не может быть достигнут (штриховые линии). При дальнейшем уменьшении концентрации легирующего компонента составы As и dB можно рассматривать как бесконечно разбавленные твердые растворы.

Подобные рассуждения возможны и в случае, когда сплав $A - B$ имеет тенденцию к упорядочению (рис. 6б). Тогда снижение свободной энергии при релаксации сплавов нестехиометрического состава протекает в два этапа.

1. Стадия формирования обогащенных кластеров, концентрация внутри которых стремится к достижению стехиометрического состава выделяющейся фазы. Это обозначено на рис. 6б линией $ad_1f_1bh_1k_1s$.

2. Процесс перестройки решетки, характерной для данного твердого раствора, в решетку, соответствующую решетке новой фазы A_mB_n , протекающий внутри кластеров. В сплавах стехиометрического состава процесс релаксации начинается сразу с образования решетки новой фазы во всем объеме.

Уровень свободной энергии разупорядоченного твердого раствора, обозначенный линиями arb и bqs , снижается при образовании решетки новой фазы A_mB_n внутри кластеров (сплавы нестехиометрического состава) до уровня линии $f_2b_1h_2$ и во всем объеме сплава стехиометрического состава — до точки b_1 (рис. 6б). В сплавах с меньшим содержанием легирующего компонента (составы df и hk) процесс распада прекращается на стадии образования кластеров, так как состав внутри кластеров не достигает стехиометрического и поэтому минимальный уровень свободной энергии (d_2f_2 и h_2k_2 отрезки составов) не может быть достигнут (штриховые линии).

6. Области твердых растворов на фазовых диаграммах

Согласно термодинамике практически все твердые растворы не являются идеальными. Это означает, что в них должны проявляться либо тенденция к упорядочению, либо тенденция к расслоению, которые в условиях достаточно большой диффузионной подвижности атомов компонентов могут привести к формированию микроструктур распада, соответствующих той или иной тенденции. В связи с этим неидеальный твердый раствор нельзя рассматривать как равновесную фазу, и поэтому на равновесных фазовых диаграммах, особенно при повышенных и высоких температурах, не должно быть места для такой неравновесной фазы, как неидеальный твердый раствор. Однако области твердых растворов присутствуют практически на каждой фазовой диаграмме, причем чаще всего при высоких температурах, когда величина диффузионной подвижности атомов достаточна для распада твердого раствора.

Формирование микроструктур, состоящих из обогащенных и обедненных по хрому частиц, которые были обнаружены в области твердых растворов системы Fe–Cr [39–42], и обнаружение в этой же области положительных отклонений от идеальности [12] можно рассматривать как прямое доказательство существования в области твердых растворов тенденции к расслоению. В этом случае возникает вопрос: почему тенденция к расслоению приводит к формированию микроструктур расслоения только в диапазоне температур 1100–1450 °C, но в то же время твердый раствор сохраняется без распада в диапазонах температур 830–1100 °C и 1450–1550 °C (рис. 7)? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо рассмотреть соотношение между всеми компонентами свободной энергии в системе *A–B*. Энергия смешения E_{mix} (т.е. энергия образования разупорядоченного состояния, которое есть не что иное как твердый раствор) обычно определяется как разность между энергией разупорядоченного твердого раствора и суммой концентрационно-взвешенных энергий компонентов сплава. Энергия упорядочения E_{ord} (разность между энергией химически разупорядоченного состояния и энергией особой атомной конфигурации, которая образуется как конечный результат распада твердого раствора) обычно дается в терминах эффективного парного взаимодействия. При этом знак энергии упорядочения (положительный в случае тенденции к расслоению и отрицательный при тенденции к упорядочению) необходимо рассматривать только как определяющий ту или иную конфигурацию упорядочения, но не как влияющий на величину свободной энергии сплава. Именно поэтому в выражении свободной энергии F_{form} необходимо учитывать абсолютную величину энергии упорядочения E_{ord} [64, 65].

Свободная энергия полностью разупорядоченного твердого раствора состава c_1 (см. рис. 6) может быть записана как

$$\Delta F_{\text{form}}^0(c, T) = \Delta E_{\text{mix}}(c) + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)], \quad (1)$$

а после полного расслоения твердого раствора на зерна чистых компонентов (или образовании химического соединения во всем объеме сплава стехиометрического

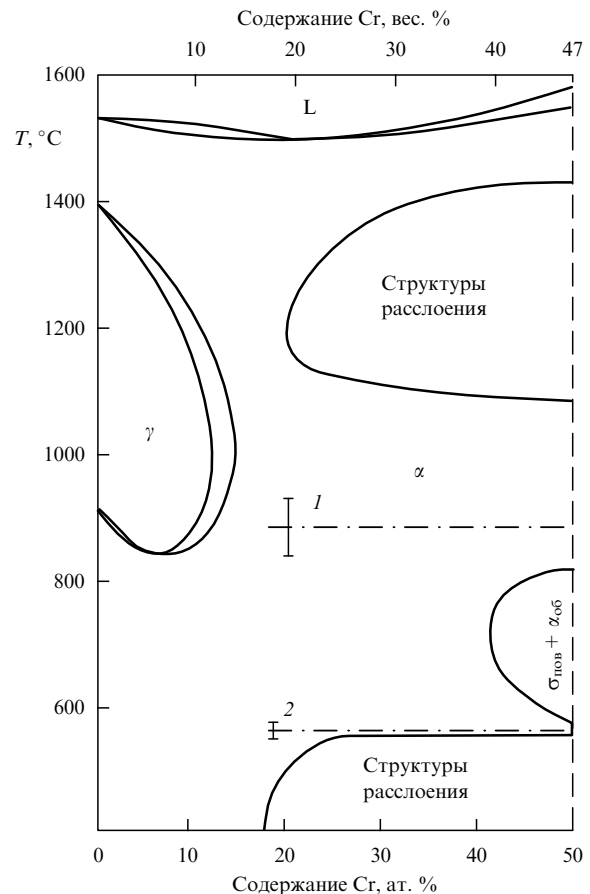


Рис. 7. Часть фазовой диаграммы Fe–Cr. Штрихпунктирные линии 1 и 2 — линии фазового перехода упорядочение–расслоение. Область существования σ -фазы обозначена как α -твердый раствор в объеме сплавов ($\alpha_{\text{об}}$) и слой σ -фазы на поверхности ($\sigma_{\text{пов}}$).

состава) выражена в виде

$$\Delta F_{\text{form}}^{\infty} = \Delta E_{\text{mix}}(c) - |\Delta E_{\text{ord}}(c, T)| + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (2)$$

Свободная энергия образования сплава согласно рис. 6 определяется как разность энергий смешения и упорядочения. Это означает, что свободная энергия образования сплава максимальна в случае разупорядоченного твердого раствора, а не после его распада или образования химического соединения, как это вытекает из работ [11, 66], в которых свободная энергия сплава рассматривается как сумма энергий смешения и упорядочения.

Из выражений (1) и (2) следует, что система, в которой имеется взаимодействие между атомами компонентов (т.е. $E_{\text{ord}} \neq 0$), приближается к статистическому распределению атомов разного сорта в двух случаях: либо когда температура высока, и поэтому тепловая компонента свободной энергии оказывается больше энергии упорядочения, либо когда абсолютная величина энергии упорядочения уменьшается и становится меньше суммы тепловой и упругой компонент свободной энергии для данной температуры. Последнее возможно при приближении системы к температуре, при которой, например, происходит фазовый переход расслоение–упорядочение, т.е. изменяется знак энергии упорядочения [41, 42]. Такой фазовый переход в сплавах системы Fe–Cr был впервые зафиксирован в работе [20] благодаря появлению на

электронно-микроскопических снимках так называемых электронных доменов (е-доменов), которые будут обсуждаться в разделе 7. Электронные домены рассматривались как некие области сплава, внутри которых энергия упорядочения уже изменила свой знак на противоположный, тогда как в остальной матрице пока сохранялся прежний знак энергии упорядочения [20].

Исходя из вышесказанного и учитывая соотношения (1) и (2), условие существования разупорядоченного твердого раствора в системе со взаимодействием компонентов можно записать следующим образом:

$$k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \geq |\Delta E_{\text{ord}}(c, T)|, \quad (3)$$

и с учетом упругих напряжений, возникающих при распаде,

$$\varphi^2 Y + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \geq |\Delta E_{\text{ord}}(c, T)|. \quad (4)$$

Здесь $Y = E(1 - \nu)$ — функция кристаллографического направления, φ — линейная деформация на единицу разности состава, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона.

Согласно соотношениям (3) и (4), статистическое распределение атомов, наблюдаемое экспериментально в различных точках области твердого раствора, вовсе не означает, что энергия упорядочения сплава в этих точках равна нулю. Соотношения (3) и (4) показывают, при каких условиях разупорядоченные твердые растворы могут существовать в системах со взаимодействиями, в том числе и при высоких температурах, когда энтропия благоприятствует разупорядоченному распределению атомов компонентов. Например, структура твердого раствора Fe–Cr [41, 42], зафиксированная закалкой от температур 1450–1550 °C (выше области высокотемпературного фазового расслоения) (см. рис. 7), формируется как следствие выполнения условия (4) за счет высоких значений энтропийной компоненты свободной энергии сплава. Структура твердого раствора, сформировавшегося при температурах 830–1100 °C, т.е. ниже области расслоения на диаграмме Fe–Cr (см. рис. 7), образуется вследствие уменьшения абсолютной величины энергии упорядочения при приближении температуры сплава к значению 830 °C. При этой температуре происходит фазовый переход расслоение–упорядочение и, следовательно, знак энергии упорядочения меняется на противоположный, т.е. энергия упорядочения проходит через нуль.

7. Классификация фазовых превращений

Выделение в сплавах двух типов диффузионных фазовых превращений как обусловленных либо тенденцией к упорядочению, либо тенденцией к расслоению не затрагивает существующую термодинамическую теорию фазовых переходов, разделяющую их на переходы I и II рода [67, 68]. С использованием микроструктурных методов исследования в работах [69, 70] было показано, что рассматривавшиеся ранее как различающиеся процессы упорядочения и процессы образования новых фаз в твердых растворах представляют собой одно и то же явление, альтернативное фазовому расслоению. В дальнейшем авторы [69] пришли к выводам, что фазовые переходы упорядочение–расслоение и порядок–беспорядок — это переходы, протекающие на различных

уровнях строения материи (первые — на уровне изменений в электронной структуре, вторые — на уровне изменений в микроструктуре). Предположение, что структурные фазовые переходы в сплавах обусловлены изменениями в электронной структуре, не является чем-то новым. Однако выводы о том, что электронный фазовый переход упорядочение–расслоение предопределяет возможность последующих структурных фазовых переходов порядок–беспорядок, впервые сделаны в работе [70]. Покажем это на примере системы Fe–Cr, поскольку именно в ней фазовые превращения, протекающие на микроструктурном уровне и на уровне электронной структуры, удается зафиксировать с помощью одного и того же экспериментального метода — метода ПЭМ.

В сплавах системы Fe–Cr в интервале температур 1100–1450 °C были обнаружены, как уже отмечалось в разделе 6, грубые структуры высокотемпературного фазового расслоения, в интервале $T = 570–830$ °C — σ -фаза в поверхностном слое и твердый раствор в объеме образцов, при $T \leq 550$ °C — низкотемпературное фазовое расслоение. Между областями указанных структурных состояний на фазовой диаграмме Fe–Cr (см. рис. 7) располагались как узкие участки твердого раствора, так и линии фазовых переходов расслоение–упорядочение (обозначенные как 1 и 2 на диаграмме). Эти линии были построены по данным ПЭМ, с помощью которой в температурных интервалах между областями расслоения и упорядочения обнаруживали специфические микроструктуры, представленные на рис. 8. Такие микроструктуры впервые были получены авторами [20, 41, 42] после того, как сплавы Fe–Cr (30–47 вес. % Cr), первоначально термообработанные до образования микроструктур расслоения (или упорядочения), в дальнейшем проходили термическую обработку в температурной области формирования микроструктур упорядочения (или расслоения). В результате такой термообработки первоначальная микроструктура расслоения растворялась (иногда не полностью), и в сплаве происходил фазовый переход на уровне изменений в электронной структуре, причем такой переход происходил не одновременно во всем объеме. В результате в одних участках сплава энергия упорядочения уже изменила свой знак на обратный, в других еще нет, в связи с чем на микроснимках наблюдались выделения в виде крупных рек. Такие выделения, показанные на рис. 8, были названы электронными доменами ввиду того, что они, как магнитные и сегнетоэлектрические домены, наблюдались при дефокусировке электронно-микроскопического изображения. Поскольку по обе стороны доменной границы (стенки) значения энергии упорядочения E_{ord} имели противоположные знаки, то пучок электронов, проходя через фольгу, должен был отклоняться в противоположных направлениях, что приводило к недостатку (светлые линии) или к избытку (темные линии) электронов при дефокусировке изображения. Таким образом, электронные домены так же, как магнитные и сегнетоэлектрические, фактически являлись отображением на обычной фотографической пластинке фазового перехода, протекающего на уровне изменений в электронной структуре сплава.

Микроструктурные данные, полученные с помощью ПЭМ, свидетельствуют, что микроструктура высокотемпературного расслоения, например в сплаве

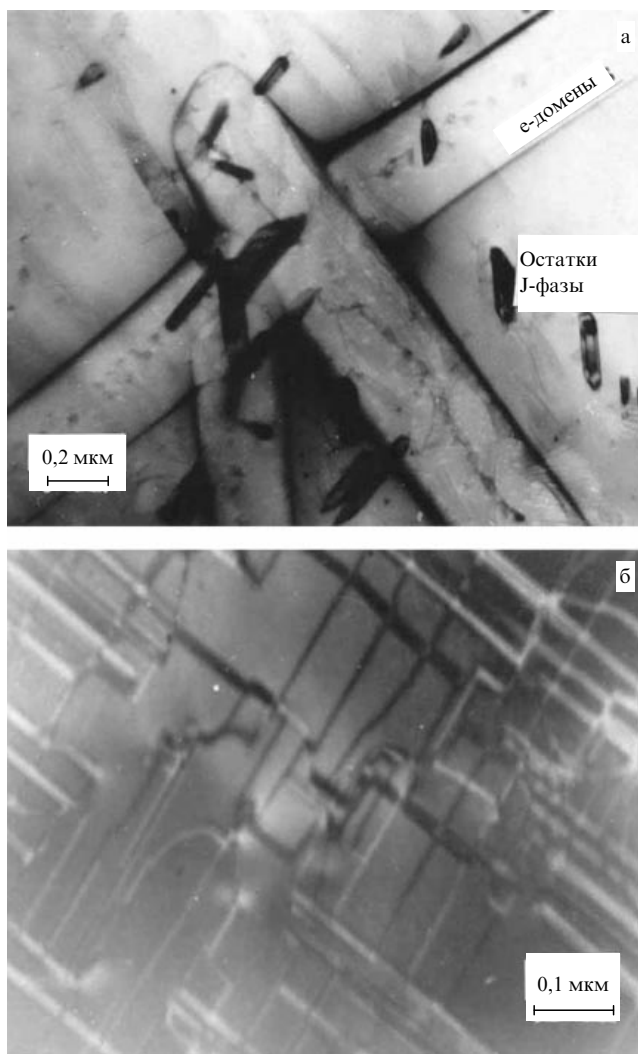


Рис. 8. (а) Сплав $Fe_{50}Cr_{50}$, закаленный в воде от $T = 1200^{\circ}C$ (1 ч) (микроструктура расслоения) и затем термообработанный при $T = 700^{\circ}C$ (1 ч). Видны остатки J-фазы. (б) Сплав $Fe_{50}Cr_{50}$, термообработанный сначала при $T = 700^{\circ}C$ (8 ч), затем при $T = 550^{\circ}C$ (4 ч). Во всех случаях охлаждение в воде.

$Fe_{50}Co_{50}$, формировалась только тогда, когда форма спектров валентной полосы атомов Fe и Co, выявленная методом РЭС, становилась похожей на суперпозицию валентных полос чистых Fe и Co [16, 17], т.е. при $E_{ord} > 0$. Это означает, что фазовые переходы, протекающие на уровне изменений в электронной структуре, являются первопричиной происходящих в дальнейшем фазовых переходов на микроструктурном уровне. Другими словами, можно заключить, что это один и тот же фазовый переход, протекающий на двух различных ступенях иерархической лестницы строения материи и поэтому разделенный во времени и пространстве.

8. Заключение

Теория фазовых переходов, теория упорядочения, теория зарождения–роста сформировались в те далекие времена, когда экспериментальный уровень исследований структуры сплавов был сравнительно низок. За прошедшие десятилетия благодаря появлению новых методов, и особенно ПЭМ и РЭС, этот уровень значительно повы-

сился и результаты экспериментальных исследований явно перестали вписываться в узкие рамки упомянутых теорий. Именно этот конфликт между теорией и экспериментом и послужил причиной представления настоящего обзора. Рассмотренные здесь экспериментальные результаты позволяют нам сформулировать некоторые тезисы, не согласующиеся с существующими теориями фазообразования и упорядочения.

1. Тип химического взаимодействия в сплаве, проявляющийся в виде тенденций к упорядочению или расслоению, определяется степенью локализации 3d-валентных электронов на атомах компонентов и может изменяться при изменении температуры. Температуру, при которой происходит изменение знака химического взаимодействия, можно рассматривать как точку фазового перехода упорядочение – расслоение, протекающего на уровне изменений в электронной структуре. Этот вывод не согласуется с результатами компьютерного моделирования, использующего модель парного взаимодействия, согласно которой тот или иной тип межатомных взаимодействий проявляется в сплаве как результат конкуренции между макроскопической тенденцией к расслоению и локальной химической тенденцией к упорядочению.

2. Фазовые переходы можно разделить на "первичные", протекающие на уровне изменений в электронной структуре, и "вторичные", протекающие как следствие "первичных" на уровне изменений в микроструктуре.

3. Тип микроструктурных фазовых переходов определяется знаком энергии упорядочения: при ее отрицательном знаке в сплаве проявляется тенденция к упорядочению, приводящая к образованию химических соединений, при положительном знаке — тенденция к расслоению, приводящая к образованию смеси частиц, в каждой из которых преобладают атомы какого-либо одного компонента.

4. Все сплавы, в которых имеется тенденция к расслоению, и сплавы нестехиометрических составов, в которых наблюдается тенденция к упорядочению, начинают свой распад с образования кластеров, т.е. распадаются только по спиноподобному механизму.

5. Поскольку для твердых растворов распад по механизму зарождения – роста не подтверждается ни теоретически, ни экспериментально, то спиноподобная кривая, разделяющая области существования спиноподобного механизма и механизма зарождения – роста, не может рассматриваться как реально имеющая место на фазовых диаграммах. Поэтому концентрационная зависимость свободной энергии твердых растворов должна изображаться только выпуклой кривой во всем диапазоне составов как в случае упорядочения, так и расслоения.

6. Области твердых растворов на фазовых диаграммах в действительности являются областями, в которых экспериментально обнаружена тенденция к расслоению. Приведет ли эта тенденция к формированию микроструктур расслоения, зависит от соотношения энтропийной, упругой и химической компонент свободной энергии в той или иной точке фазовой диаграммы.

Авторы глубоко благодарны В.Г. Шаврову за благожелательный и подробный анализ полученных авторами результатов и за ценные замечания, позволившие существенно улучшить содержание и форму обзора.

Работа поддержана грантами РФФИ 05-03-32205а и 00-03-32615а.

Список литературы

- Gibbs J W *The Collected Works of J. Willard Gibbs* Vol. 1 (New Haven: Yale Univ. Press, 1948) p. 105
- Bein E *Trans. AIME* **68** 625 (1923)
- Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
- Гинье А *Рентгенография кристаллов* (М.: ИЛ, 1961)
- Biederman E, Kneller E Z. *Metallkunde* **47** 290 (1956)
- Hillert M, Cohen M, Averbach B L *Acta Metall.* **9** 536 (1961)
- Gorsky V Z. *Phys.* **50** 64 (1928)
- Bragg W, Williams H J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **145** 699 (1934)
- Matsuda S J. *Phys. Soc. Jpn.* **6** 131 (1951)
- Аптекарь И Л *ДАН СССР* **130** 562 (1960)
- Turchi P E A, Reinhard L, Stocks G M *Phys. Rev.* **B50** 15542 (1994)
- Jeannin Y, Mannerskantz C, Richardson F D *Trans. TMS-AIME* **227** 300 (1963)
- Myles K M, Aldred A T J. *Phys. Chem.* **68** 64 (1964)
- Wolverton C, Zunger A *Comput. Mater. Sci.* **8** 107 (1997)
- Chen N *KEK Proc.* **94** 62 (1995)
- Ustinovshikov Y et al. *Interface Sci.* **10** 311 (2002)
- Устиновщиков Ю И и др. *Поверхность* (2) 82 (2004)
- Чуистов К В *Старение металлических сплавов* (Киев: Наукова думка, 1985) с. 224
- Устиновщиков Ю И, Пушкарев Б Е, Сапегина И В *Неорг. матер.* **41** (8) (2005)
- Ustinovshikov Y, Pushkarev B *Mater. Sci. Eng. A* **241** 159 (1998)
- Koster W *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* **14** 387 (1974)
- Lecocq Y, Lecocq P *Colloq. Int. CNRS* **157** 165 (1967)
- Ustinovshikov Y, Sapagina I J. *Mater. Sci.* **39** 1007 (2004)
- Устиновщиков Ю И, Сапегина И В *Неорг. матер.* **41** (1) 28 (2005)
- Ustinovshikov Y I J. *Mater. Sci.* **27** 3993 (1992)
- Устиновщиков Ю И, Корещий В П *Докл. РАН* **354** 39 (1997)
- Кубашевски О *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*. Справочник (М.: Металлургия, 1985)
- Глезер А М, Молоталов Б В *Упорядочение и деформация сплавов железа* (М.: Металлургия, 1984)
- Захаров А М *Диаграммы состояния двойных и тройных систем* (М.: Металлургия, 1978)
- Сагарадзе В В и др. *ФММ* **92** 89 (2001)
- Woodilla J E (Jr), Averbach B L *Acta Metall.* **16** 255 (1968)
- Chevalier J-P A A, Stobbs W M *Acta Metall.* **24** 535 (1976)
- Higgins J, Nicholson R B, Wilkes P *Acta Metall.* **22** 201 (1974)
- Gerold V, Merz W *Scripta Metall.* **1** 33 (1967)
- Phillips V A, Tanner L E *Acta Metall.* **21** 441 (1973)
- Flewitt P E J *Acta Metall.* **22** 47 (1974)
- Cahn J W J. *Chem. Phys.* **42** 93 (1965)
- Устиновщиков Ю И и др. *Металлы* (3) 88 (2003)
- Устиновщиков Ю И, Широкова М С *Металлы* (2) 82 (1995)
- Ustinovshikov Y, Shirobokova M, Pushkarev B *Acta Mater.* **44** 5021 (1996)
- Устиновщиков Ю И, Пушкарев Б Е *Материаловедение* (12) 28 (1999)
- Ustinovshikov Y, Pushkarev B, Igumnov I J. *Mater. Sci.* **37** 2031 (2002)
- Устиновщиков Ю И, Игумнов И А *ФММ* **86** 74 (1998)
- Ustinovshikov Y, Igumnov I, Pushkarev B *Mater. Sci. Eng. A* **259** 105 (1999)
- Ustinovshikov Y, Sapagina I J. *Mater. Sci.* **39** 1007 (2004)
- Ustinovshikov Y, Pushkarev B, Sapagina I J. *Alloys Compounds* **398** 133 (2005)
- Устиновщиков Ю И, Пушкарев Б Е, Сапегина И В *Неорг. матер.* **41** 938 (2005)
- Ustinovshikov Y, Pushkarev B, Sapagina I J. *Alloys Compounds* **399** 160 (2005)
- Ustinovshikov Y, Tresheva S *Mater. Sci. Eng. A* **248** 238 (1998)
- Cahn J W *Trans. Metall. Soc. AIME* **242** 166 (1968)
- Тяпкин Ю Д, в сб. *Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка* Т. 8 (М.: ВИНТИ, 1974) с. 64
- Volmer M, Weber A Z. *Phys. Chem.* **119** 277 (1926)
- Becker R, Döring W *Ann. Phys. (Leipzig)* **24** 719 (1935)
- Харди Г К, Хилл Т Дж, в сб. *Успехи физики металлов* Т. 2 (М.: Металлургиздат, 1958) с. 285
- Sundquist B E, Oriani R A J. *Chem. Phys.* **36** 2604 (1962)
- Устиновщиков Ю И *Выделение второй фазы в твердых растворах* (М.: Наука, 1988)
- Jantzen C M F, Herman H, in *Phase Diagrams, Materials Science and Technology* Vol. 6 (Ed. A M Alper) (New York: Academic Press, 1978) p. 128
- Massalski T B (Ed.-in-Chief) *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM Intern., 1990)
- Паскаль Ю И, Домрачев В Е *ФММ* **55** 1051 (1983)
- Kozakai T, Miyazaki T *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24** 633 (1983)
- Ustinovshikov Y, Koretsky V *Comput. Mater. Sci.* **7** 389 (1997)
- Ustinovshikov Y, Koretsky V *Comput. Mater. Sci.* **11** 74 (1998)
- Ustinovshikov Y, Igumnov I, Koretsky V *Comput. Mater. Sci.* **21** 185 (2001)
- Устиновщиков Ю И, Пушкарев Б Е, Сапегина И В *Металлы* (1) 75 (2005)
- Ustinovshikov Y, Pushkarev B, Sapagina I J. *Alloys Compounds* **394** 200 (2005)
- Могутнов Б М, Томиллин И А, Шварцман Л А *Термодинамика сплавов железа* (М.: Металлургия, 1984)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
- Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **19** 36 (1949); *УФН* **38** 490 (1949)
- Ustinovshikov Y, Pushkarev B J. *Alloys Compounds* **389** 95 (2005)
- Устиновщиков Ю И, Пушкарев Б Е *Металлы* (4) 32 (2005)

Ordering, phase separation and phase transitions in Fe-M alloys

Yu.I. Ustinovshchikov, B.E. Pushkarev

Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ul. Kirova 132, 426000 Izhevsk, Udmurtiya, Russian Federation

Tel. (7-3412) 216-633. Fax (7-3412) 250-614

E-mail: lfp@fti.udm.ru

The concepts of ordering, phase separation, and phase transformation are discussed in the context of the latest experimental data on the microstructure of Fe-M alloys. It is shown that rather than depending on the ordering energy ratio of different coordination spheres, the type of Fe-M chemical bonding depends on how tightly the 3d valence electrons are localized on their atoms. The morphology of phase transformations in alloys tending toward order or phase separation is considered, and known mechanisms of phase decomposition are analyzed. The decomposition of alloys tending to ordering and phase separation is described thermodynamically. It is shown that solid solution regions in phase diagrams are in fact ones which tend toward phase separation and in which, at certain relations between free energy components, separation microstructures form. It is pointed out that phase transformation in alloys can occur at different structural levels of matter: the 'primary' level of electronic structure changes (ordering-separation), and the 'secondary' level of changes in the microstructure (order-disorder).

PACS numbers: 64.60.Cn, **64.75.+g**, 82.60.Lf

Bibliography — 70 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (6) 611–621 (2006)

Received 9 March 2005, revised 24 October 2005

Physics – Uspekhi **49** (6) (2006)