

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Диффузионные фазовые превращения в сплавах

Ю.И. Устиновщиков

Представлен критический анализ работ, посвящённых описанию термодинамики, кинетики и морфологии диффузионных фазовых переходов в сплавах. Показано, что основным термодинамическим стимулом при протекании диффузионных фазовых превращений является разность химических потенциалов, возникающая при изменении знака химического взаимодействия между атомами компонентов. Описано, как по результатам физического эксперимента можно определить знак энергии химического взаимодействия. Приведены примеры, демонстрирующие, каковы кинетика и морфология фазового перехода упорядочение – расслоение в сплавах на основе Ni и Co. Показано, к каким переменам в наших представлениях может привести введение в рассмотрение такого понятия, как фазовый переход упорядочение – расслоение.

PACS numbers: 61.46.-w, 64.75.-g

DOI: 10.3367/UFN.0184.201407b.0723

Содержание

1. Введение (723).
2. Использование метода рентгеноэлектронной спектроскопии для определения знака энергии упорядочения (725).
3. Примеры фазового перехода упорядочение – расслоение в некоторых бинарных сплавах (726).
 - 3.1. Сплавы системы Ni–Mo. 3.2. Сплав Ni₈₈Al₁₂. 3.3. Сплавы системы Ni–Co. 3.4. Сплавы системы Ni–Cr. 3.5. Сплав Ni₃V. 3.6. Сплавы системы Fe–Ni.
4. Тройные сплавы Ni–X–Al (734).
 - 4.1. Сплав Ni₇₀Mo₂₅Al₅. 4.2. Сплав Ni₇₅V₂₀Al₅.
5. Заключение (736).
6. Список литературы (737).

1. Введение

Диффузионные фазовые превращения происходят в большинстве сплавов при изменении их температуры нагрева и всегда предваряются тем или иным перераспределением атомов компонентов в решётке сплавов. О причинах такого перераспределения существует множество версий. На заре формирования взглядов на такие фазовые превращения предполагалось, что выделение частиц новой фазы из твёрдого раствора является следствием теплового хаотического движения атомов в решётке сплавов. В результате такой диффузии происходит флуктуационное преодоление некоторого энергетического барьера с образованием критического зародыша новой фазы (теория зарождения – роста, или клас-

ическая теория зарождения). Впоследствии, однако, пришли к выводу, что диффузия атомов, приводящая к зарождению новой фазы, должна возникать как следствие разности между химическими потенциалами состояний сплава в виде неравновесного пересыщенного твёрдого раствора и в виде равновесной фазы (теория спинодального распада, в том числе теория Кана). Так как теория зарождения – роста и теория спинодального распада не имеют общих точек соприкосновения, они рассматривались как альтернативные, работающие в различных областях фазовой диаграммы: классическая теория — в той области составов, где спинодальная линия изображается на фазовой диаграмме в виде вогнутых участков, а теория спинодального распада — в той области составов, где спинодальная кривая представляет собой выпуклый участок.

Существующие в настоящее время представления о термодинамике, кинетике и морфологии диффузионных фазовых превращений в сплавах пока ещё не вполне соответствуют тем возможностям, которые предоставляют нам современные методы исследования. Дело в том, что эти представления, как и вышеупомянутые теории, сформировались в середине XX в. на основе экспериментальных данных тех лет, когда многих из современных методов исследования либо ещё не существовало, либо они находились на начальном этапе своего развития. К сожалению, представления тех лет сохранились до сих пор почти в первозданном виде, тогда как методы исследования структуры сплавов и оборудование для таких исследований постоянно совершенствовались. Поэтому, основываясь на сложившихся в прошлом представлениях и используя современные методы исследования, в частности метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), мы постоянно приходим к противоречию между этими представлениями и результатами эксперимента.

Использование вышеупомянутых теорий для объяснения экспериментальных результатов, полученных с

Ю.И. Устиновщиков, Физико-технический институт УрО РАН,
ул. Кирова 132, 426000 Ижевск, Российская Федерация
Тел. (3412) 21-66-33. Факс (3412) 72-25-39
E-mail: ust@ftiudm.ru

Статья поступила 18 октября 2013 г.,
после доработки 2 декабря 2013 г.

помощью современных методов исследований, в частности такого локального метода, как ПЭМ, приводит нас к ещё большему разрыву между тем, что утверждают эти теории, и тем, что даёт эксперимент. Например, ещё в 1960–1970 гг. во многих сплавах, закалённых в воду от температур, соответствующих областям разупорядоченных твёрдых растворов, методом ПЭМ были обнаружены либо частицы выделений новой фазы, либо модулированная структура. Такими, ставшими уже классическими, примерами могут служить сплавы систем Au–Ni [1], Ni–Mo [2], Fe–Be [3], Al–Zn [4], Cu–Be [5], Nb–Zr [6] и др., имеющих на фазовых диаграммах при высоких температурах области твёрдых растворов. Обнаружение таких микроструктур иногда объясняли тем, что области твёрдых растворов на фазовых диаграммах были определены недостаточно точно [6], но в большинстве случаев сходились во мнении, что распад сплавов, протекающий по спинодальному механизму, происходит в самом процессе закаливания, т.е. за очень короткое время, сопоставимое со временем охлаждения сплава в воде. Последнее объясняли тем, что при спинодальном распаде стадия образования критических зародышей отсутствует [1–5]. Такое объяснение противоречит как теории спинодального распада Кана, так и экспериментально определённым значениям коэффициентов диффузии, которые оказываются на четыре порядка меньшими, чем требуется для того, чтобы диффузия в процессе образования частиц новой фазы успела произойти за время охлаждения сплава при его закалке в воду.

Для того чтобы не оказаться в плену у этих "странных" закалки, необходимо вспомнить, как создавались в своё время общепринятые сейчас фазовые диаграммы. Уже давно минули те времена, когда рентгеноструктурный анализ (РСА) считался чуть ли не единственным прямым методом, с помощью которого удавалось определить фазовый состав сплавов в той или иной точке фазовой диаграммы, однако фазовые диаграммы, построенные тогда с помощью этого метода, продолжают и сейчас оставаться основным пособием в работе исследователей. В своё время, однако, ещё Гинье предупреждал, что рентгеноструктурный фазовый анализ не позволяет идентифицировать частицы второй фазы, размеры которых меньше областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей [7]. Это означает, что все высокодисперсные фазы, которые выделяются в сплавах тех или иных систем, не могут быть фиксированы методом РСА и поэтому они отсутствуют на общепринятых равновесных фазовых диаграммах. Последнее обстоятельство в свою очередь можно было трактовать следующим образом: области твёрдых растворов на фазовых диаграммах таковыми не являются, а представляют собой двухфазные области, которые и фиксируются закалкой в воду. В связи с этим роль основного инструмента, с помощью которого следует определять фазовый состав сплавов в той или иной точке диаграммы, должна принадлежать локальному методу исследования — просвечивающей электронной микроскопии. В ряде исследований, проведённых с помощью метода ПЭМ, было обнаружено, что фазовый состав многих сплавов в действительности не соответствует составу областей, указанных на общепринятых фазовых диаграммах. Подобного рода факты достаточно подробно освещены в наших обзорах [8, 9].

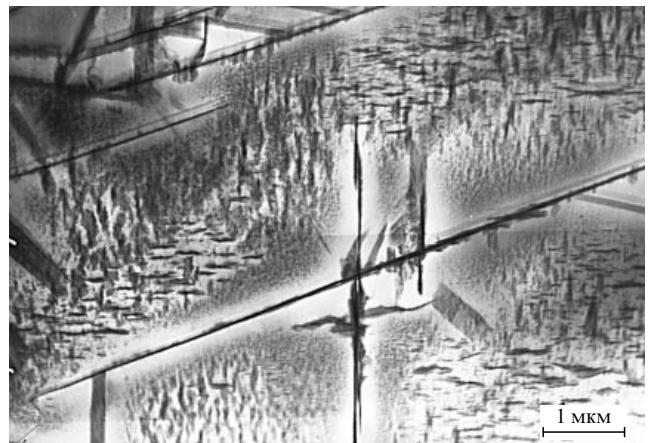


Рис. 1. Сплав Fe₅₀Cr₅₀. Закалка в воду от температуры 1200 °C, 22 ч.

Вывод о том, что области твёрдых растворов на равновесных фазовых диаграммах в действительности являются двухфазными областями, совпадает с известной аксиомой термодинамики, утверждающей, что в природе все растворы являются неидеальными и имеют либо положительные, либо отрицательные отклонения от закона Рауля. В этом случае существование на общепринятых равновесных фазовых диаграммах обширных областей твёрдого раствора, не являющегося равновесной фазой, вызывает определённые вопросы, обусловленные ограниченными возможностями метода РСА, который использовался и используется для построения фазовых диаграмм.

Первые упоминания о микроструктурах расслоения, формирующихся при высоких температурах в области твёрдых растворов системы Fe–Cr, появились в 1995–1996 гг. [10, 11]. После закалки в воду от температуры 1200 °C в сплаве Fe₅₀Cr₅₀ наблюдалась структура, которую никак нельзя было отнести к структуре разупорядоченного твёрдого раствора (рис. 1) [11]. Основываясь на том, что в сплавах этой системы при высоких (1040–1400 °C) температурах методом измерения парциального давления паров компонентов ранее были обнаружены положительные отклонения от закона Рауля [12], авторы [10, 11] пришли к заключению, что структуру, представленную на рис. 1, следует отнести к структуре расслоения. Известно также, что в сплавах этой системы при температурах 440–830 °C обнаруживается химическое соединение — σ-фаза, образование которой возможно только при отрицательных отклонениях от идеальности. Сопоставляя эти данные, авторы [10, 11] пришли к мысли, что на границе областей, где проявляются тенденции как к расслоению, так и к упорядочению, должен происходить фазовый переход упорядочение–расслоение, причём этот переход должен протекать на уровне изменений в электронной структуре, поскольку при таком переходе меняется знак химического взаимодействия между атомами компонентов. Очевидно, что для экспериментального обнаружения указанного перехода необходимо использовать метод исследования, который мог бы фиксировать изменения в электронной структуре сплава при изменении температуры нагрева образца и, следовательно, при изменении знака химического взаимодействия между атомами компонентов.

2. Использование метода рентгеноэлектронной спектроскопии для определения знака энергии упорядочения

Определение знака энергии упорядочения обычно проводится методом измерения парциального давления паров компонентов при температурах, близких к температуре плавления исследуемого сплава. Так как при понижении температуры это давление резко падает и начиная с некоторых температур измерить его не представляется возможным, негласно предполагали, что знак энергии упорядочения, определённый при очень высоких температурах, сохраняется и при более низких. Таким образом, считалось, что каждой бинарной системе свойствен свой знак энергии упорядочения, который постоянен для этой системы при любой температуре. Использовались и другие методы, например измерение молярного объёма методом неподвижной капли. В последнее время благодаря экспериментам, проведённым с помощью метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) при различных температурах нагрева образца, от существовавшего представления (знак отклонений от идеальности один и тот же для всех температур нагрева образца) пришлось отказаться. Было показано, что в сплавах многих систем при определённой для каждой системы температуре знак энергии упорядочения может изменяться [13–15]. Такое изменение означает, что в сплавах должен происходить переход, в процессе которого тенденция к упорядочению сменяется противоположной, т.е. в сплаве возникает тенденция к расслоению [13–15]. Очевидно, что этот переход может происходить только на уровне изменений в электронной структуре.

Использование метода РЭС (который, как принято считать, является методом исследования тонких поверхностных слоёв материала) для определения знака энергии упорядочения сплавов при различных температурах основано на том обстоятельстве, что в глубоком вакууме при повышении температуры нагрева образца начинается ускоренное испарение атомов с его поверхности. Это приводит к тому, что информация, получаемая в таких условиях эксперимента, относится ко всем атомам, находившимся как на поверхности, так и в объёме образца.

О знаке энергии упорядочения при какой-либо температуре исследования судили по форме валентных полос, полученных методом РЭС при этой температуре. Причём полагали, что если пик валентной полосы сплава находится в суперпозиции с пиком валентной полосы чистого компонента А, имеющего более сильную пространственную локализацию электронной плотности в окрестности собственных атомов (вследствие либо его большего атомного веса, либо того, что он является растворителем), то это означает, что в ближайшем окружении атомов А находятся атомы А и поэтому можно говорить об образовании в сплаве связей А–А и, следовательно, связей В–В, т.е. в сплаве АВ проявляется тенденция к расслоению. Если распределение плотности 3d-состояний в сплаве имело двухполосную структуру из-за незначительного перекрытия d-полос атомов А и В, то считали, что в сплаве при данной температуре отсутствуют связи А–А и, следовательно, каждый атом А вовлечён в связь с атомами компонента В, т.е. имеет место тенденция к упорядочению.

Рассмотрим в качестве примера результаты, полученные методом РЭС на сплаве Co_3Ni [16]. Рентгеноэлект-

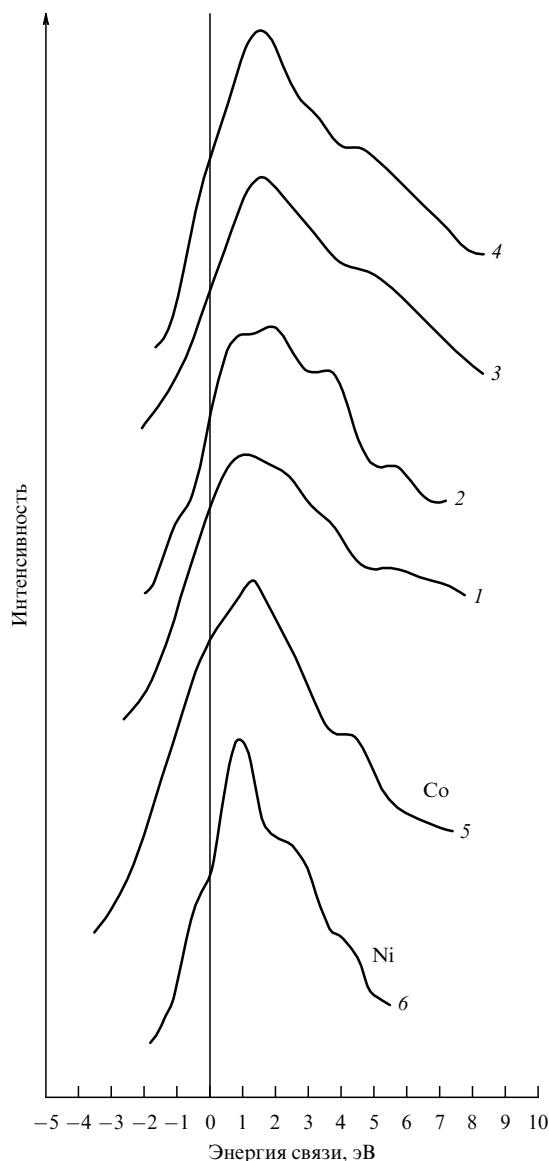


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы сплава Co_3Ni , полученные при различных температурах: 1 — 200 °C, 2 — 500 °C, 3 — 800 °C, 4 — 1100 °C. Спектры чистых металлов Co (5) и Ni (6) приведены как эталоны.

ронные спектры были получены при температурах нагрева образца 200, 500, 800 и 1100 °C. Спектры валентной полосы, а также эталонные спектры чистых Co и Ni (при комнатной температуре) представлены на рис. 2. При температурах 200 и 500 °C спектры валентных полос сплава имеют двухполосную структуру из-за незначительного перекрытия d-полос атомов Co и Ni, что характерно для упорядоченного состояния, когда в ближайшем окружении находятся разнородные атомы. При температурах 800 и 1100 °C спектры валентных полос имеют вид суперпозиции валентных полос компонентов, в которых преобладает форма валентной полосы атомов, имеющих больший атомный вес, т.е. Ni. Это позволяет говорить, что при указанных температурах в исследуемом сплаве проявляется тенденция к расслоению. Следовательно, в температурном интервале 500–800 °C в сплаве происходит фазовый переход упорядочение – расслоение, в процессе которого знак энергии упорядочения меняется на противоположный.

Таблица. Параметры мультиплетного расщепления* 3s-спектров сплава Co₃Ni

Образцы	3s-спектры	T, °C	I ₂ /I ₁	Δ, эВ	μ _{Co} /μ _B	μ _{Ni} /μ _B
Co ₃ Ni	Co	500	0,5	3,2	3,2	
Co ₃ Ni	Ni	500	0,4	2,7		2,2
Co ₃ Ni	Co	1100	0,3	3,4	1,7	
Co ₃ Ni	Ni	1100	0,3	3,3		1,7
Co	Co	20	0,3	4,6	1,7	
Ni	Ni	20	0,1	4,3		0,5

* I₂/I₁ — отношение интенсивностей линий мультиплетного расщепления; Δ — энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s-спектрах; μ_{Co}, μ_{Ni} — магнитные моменты атомов Co и Ni, μ_B — магнетон Бора.

Очевидно, что изменения, происходящие в 3d-валентной полосе сплава при фазовом переходе упорядочение – расслоение, должны привести к изменениям и на внутренних уровнях, в частности к изменениям параметров мультиплетного расщепления 3s-спектров Co и Ni в сплаве Co₃Ni. Из таблицы, в которой приведены полученные результаты, видно, что расстояние между максимумами мультиплетов Δ, дающее информацию об обменном взаимодействии 3s- и 3d-оболочек, т.е. об изменении спинового состояния для атомов Co и Ni в сплаве, при упорядочении уменьшается по сравнению с таковым в случае как чистых Co и Ni, так и сплава, когда в нём проявляется тенденция к расслоению. Это означает, что при упорядочении уменьшается расстояние между атомами Co и Ni, что, как можно полагать, является следствием усиления притяжения между ними. При этом атомные магнитные моменты μ_{Co} и μ_{Ni} увеличиваются по сравнению с атомными магнитными моментами как чистых Co и Ni, так и атомов Co и Ni в исследуемом сплаве, когда в нём проявляется тенденция к расслоению. Последнее свидетельствует, что возрастает число нескомпенсированных d-электронов на атомах компонентов. При нагревании до температуры 1100 °C расстояния между мультиплетами для Ni и Co увеличиваются, что говорит об усилении локализации d-электронов в окрестности собственных атомов.

Таким образом, при фазовом переходе упорядочение – расслоение происходит кардинальная перестройка электронной структуры сплава, меняющая знак химического взаимодействия между атомами компонентов на противоположный. В результате такого перехода, который по существующей классификации можно отнести к переходу второго рода, изменяется направление диффузионного потока атомов, что приводит к растворению существующей микроструктуры и образованию новой микроструктуры, отвечающей противоположному знаку химического взаимодействия. Это означает, что фазовый переход упорядочение – расслоение протекает последовательно на двух уровнях строения материи: сначала на уровне изменений в электронной структуре сплава (переход второго рода), а затем на уровне изменений в микроструктуре (переход первого рода).

3. Примеры фазового перехода упорядочение – расслоение в некоторых бинарных сплавах

3.1. Сплавы системы Ni–Mo

Равновесная, Ni₄Mo (D_{1a}), метастабильная, Ni₃Mo (D₀₂₂), и метастабильная, Ni₂Mo (Pt₂Mo), фазы рассматри-

ваются в литературе как сверхструктуры, формирующиеся в разупорядоченном твёрдом растворе Ni(Mo) с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой при температурах 700–900 °C [17–21]. Считается [17–21], что перед формированием таких фаз в сплавах Ni–(8–33) % Mo образуется ближний порядок, обнаруживаемый на электронограммах по дифракционным максимумам в позициях {1 1/2 0} (рис. 3) [22]. При этом указанные дифракционные максимумы ближнего порядка не совпадают с рефлексами решётки ни фазы Ni₄Mo (D_{1a}), ни фазы Ni₃Mo (D₀₂₂). Такое несовпадение заставило авторов [22, 23] задаться вопросом: действительно ли дифракционные максимумы в позициях {1 1/2 0} на электронограммах формируются как следствие образования ближнего порядка в этих сплавах?

Сопоставление структурных изменений, происходящих в сплавах системы Ni–Mo [17–21] при определённых температурах, с термодинамическими данными, полученными для этой системы при тех же температурах, свидетельствует, что между теми и другими данными наблюдается корреляция. Например, было показано, что энталпия образования химического соединения в сплаве Ni_{0,48}Mo_{0,52} является температурно-зависимым фактором, изменяющимся от отрицательных значений при температуре 700 °C до положительных при 1300 °C [24]. К таким же выводам приходят Мешков с сотрудниками [25] и Катаяма с сотрудниками [26], исследовавшие Ni–Mo-сплавы в широком диапазоне составов (0,3 ≤ x_{Mo} ≤ 0,75). Данные Коямы с соавто-

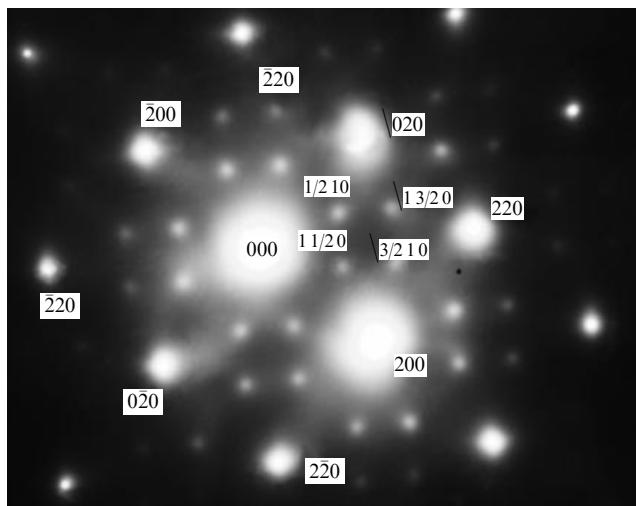


Рис. 3. Сплав Ni₄Mo, закалка из жидкого состояния (1600 °C) в воду. Микроэлектронограмма.

рами [27] также указывают на очень сильную температурную зависимость энталпии образования химических соединений в сплаве $\text{Ni}_{0.775}\text{Mo}_{0.225}$ и положительные величины энталпии при высоких температурах. Использование метода РЭС для определения знака энергии упорядочения в зависимости от температуры нагрева образца показало, что при температурах около 1200°C в сплавах Ni_4Mo и Ni_3Mo происходит фазовый переход упорядочение – расслоение. Это означает, что в сплавах системы Ni–Mo при высоких температурах должна существовать тенденция к расслоению твёрдого раствора.

Поэтому вполне возможно, что максимумы в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$, обнаруживаемые на электронограммах сплавов системы Ni–Mo после их высокотемпературной закалки и расшифровываемые как ближний порядок, предшествующий дальнему (см. рис. 3), в действительности являются следствием протекающего в сплавах при высоких температурах процесса образования структуры расслоения. Такое расслоение начинается уже в жидком состоянии, когда из жидкого раствора выделяются кристаллические частицы, состоящие из атомов Mo [22, 23].

В этом случае систему максимумов в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$ на электронограммах закалённых сплавов следует рассматривать не как результат "ближнего порядка", а как следствие выделения в жидком растворе высокодисперсных твёрдых частиц, состоящих из атомов Mo и имеющих, по-видимому, объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру. Такое выделение может происходить благодаря существованию при высоких температурах в системе Ni–Mo тенденции к расслоению [22, 23]. Практически к аналогичным выводам приходят авторы работы [21]: они считают, что образование твёрдых частиц атомов Mo в сплавах Ni–Mo при высоких температурах происходит как следствие "морфологической нестабильности" во время фазового перехода жидкость – кристалл.

Термообработка сплава Ni_4Mo при температурах 700 – 900°C приводит к исчезновению максимумов в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$. На их месте формируется система дополнительных рефлексов, свидетельствующая о выделении частиц химического соединения Ni_4Mo со структурой $D1_a$ (рис. 4). Морфология этих выделений представляет собой расположенные в направлениях $\langle 100 \rangle$ стержни, которые в поперечном сечении имеют форму, близкую к квадратной.

Термообработка сплава Ni_3Mo при тех же температурах также приводит к исчезновению системы максимумов в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$, сформировавшихся ранее при высоких температурах. На их месте появляется другая система дополнительных рефлексов, показанная на рис. 5. Эта система рефлексов не характерна для структуры $D0_{22}$, которая, как считается почти во всех литературных источниках [17–21], выделяется в сплаве Ni_3Mo . Электронограмма была расшифрована как состоящая из совокупности двух систем рефлексов: системы рефлексов от $D1_a$ -структурой (см. рис. 4) и диффузных дуг, которые принадлежат орторомбической ОЦК- Ni_2Mo -фазе (типа Pt_2Mo) [19]. Было показано, что такая ситуация возникает благодаря тому факту, что при уменьшении температуры ниже температуры фазового перехода упорядочение – расслоение кристаллические частицы атомов Mo, сформировавшиеся выше линии ликвидус, начинают растворяться. В тех локальных точках, где ранее находи-

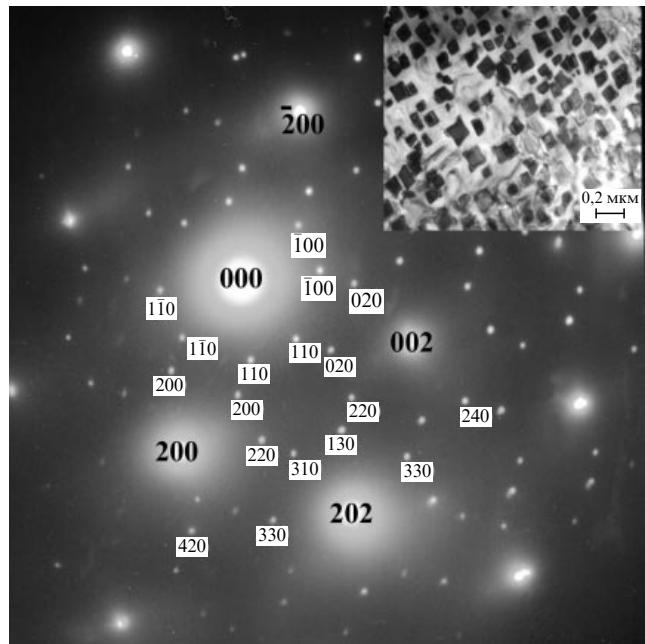


Рис. 4. Сплав Ni_4Mo , закалённый от температуры 1200°C и затем термообработанный при температуре 800°C в течение 24 ч. Микроэлектронограмма. На вставке представлено светлопольное изображение в плоскости (010).

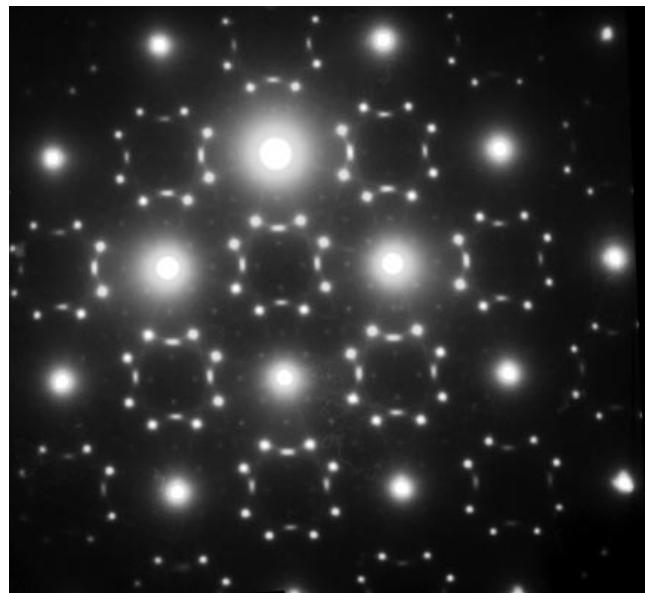


Рис. 5. Сплав Ni_3Mo , закалённый от температуры 1300°C и затем термообработанный при температуре 800°C в течение 24 ч. Микроэлектронограмма.

лись эти частицы, в начале процесса их растворения концентрация достигает значения, отвечающего составу Ni_2Mo , и потому в этих местах образуются частицы фазы Ni_2Mo с решёткой Pt_2Mo . В обеднённых по Mo областях сплава, когда концентрация в них достигает значения, отвечающего составу Ni_4Mo , формируются частицы со структурой $D1_a$. Образование этих промежуточных метастабильных фаз в сплаве происходит потому, что прямая перестройка решётки $A1 \rightarrow D0_{22}$ в сплавах кристаллографически невозможна [28]. При длительном старении сплава Ni_3Mo при температуре 800°C фазы

$\text{Ni}_4\text{Mo}(\text{D}1_a)$ и $\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{Pt}_2\text{Mo})$ преобразуются в стабильную фазу $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{D}0_{22})$ во всём объёме сплава [22, 23].

Таким образом, обнаружение фазового перехода упорядочение – расслоение положило конец многолетнему спору по поводу расшифровки электронограммы, представленной на рис. 3: такое расположение максимумов в позициях $\{1 \ 1/2 \ 0\}$ на электронограмме возникает тогда, когда жидкую фазу начинает расслаиваться с выделением из жидкого раствора кристаллических частиц из атомов Mo. Последующее растворение этих частиц в температурной области упорядочения приводит к одновременному выделению частиц двух химических соединений: Ni_4Mo со структурой $\text{D}1_a$ (в обеднённых по Mo областях сплава) и Ni_2Mo со структурой Pt_2Mo (в обогащённых областях), которые при дальнейшем старении преобразуются в фазу $\text{D}0_{22}$ во всём объёме сплава.

3.2. Сплав $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$

Распад сплавов системы Ni–Al исследовался в течение длительного времени во многих экспериментальных работах. Было выяснено, что особые механические и антакоррозионные свойства таких сплавов, обнаруживаемые при высоких температурах, обусловлены наличием когерентных микроструктур, формирующихся в твёрдом растворе на основе никеля благодаря выделению в нём геометрически плотноупакованных интерметаллических соединений $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{L}1_2)$ [29–31].

На рисунке 6 показана электронограмма исследуемого сплава, полученная после закалки сплава в воду от температуры 1300°C . При значительном отклонении ориентации фольги от оси зоны $[100]$ интенсивность основных и сателлитных рефлексов оказывается примерно одинаковой. Обнаружение таких сателлитов на электронограмме бинарного сплава, атомы компонентов которого формируют один и тот же тип кристаллической решётки (ГЦК-решётку в случае сплавов Ni–Al), обычно свидетельствует об образовании в матричном твёрдом растворе кластеров, обогащённых или обеднённых по легирующему элементу, т.е. имеющих параметр решётки, отличающийся от параметра решётки матричного раствора. Образование подобного рода кластеров

следует рассматривать как расслоение твёрдого раствора, которое обычно происходит при положительной энергии взаимодействия между атомами компонентов в сплаве.

На электронограмме (см. рис. 6) видна, кроме рефлексов-сателлитов, ранее обнаруженная в сплавах Ni–Mo система максимумов в позициях $\{1 \ 1/2 \ 0\}$, которая расшифровывалась как формирующаяся вследствие расслоения жидкого раствора с образованием кристаллических частиц из атомов Mo. Поэтому присутствие на электронограмме (см. рис. 6) системы максимумов в позициях $\{1 \ 1/2 \ 0\}$ также можно рассматривать скорее как признак существования в исследуемом сплаве тенденции к расслоению, чем признак образования ближнего порядка.

Как известно, при температуре, от которой проводилась закалка исследуемого сплава (1300°C), алюминий обычно находится в жидком состоянии. Когда сплав $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$ затвердевает, кластеры, обогащённые атомами алюминия, затвердевают в последнюю очередь вследствие низкой температуры плавления алюминия. После закалки от более низкой (1200°C) температуры никаких максимумов в позициях $\{1 \ 1/2 \ 0\}$ на электронограммах не наблюдается, а микроструктура представляет собой твёрдый раствор. Как известно [8], в сплавах, в которых наблюдается фазовый переход упорядочение – расслоение, структура твёрдого раствора может формироваться при температуре, близкой к температуре этого фазового перехода. Поэтому авторы [32] полагали, что в исследованном сплаве фазовый переход упорядочение – расслоение происходит при температурах, несколько больших 1200°C , вследствие чего при более низких температурах в нём должна формироваться микроструктура, характерная для тенденции к упорядочению.

Действительно, последующее старение при температуре 700°C сплава, ранее прошедшего закалку от температуры 1300°C , резко меняет электронно-микроскопическую картину, представленную на рис. 6. Например, на рис. 7 показаны микроструктуры и электронограмма (см. вставку), полученные от исследуемого сплава после старения при $T = 700^\circ\text{C}$. Электронограмма свидетельст-

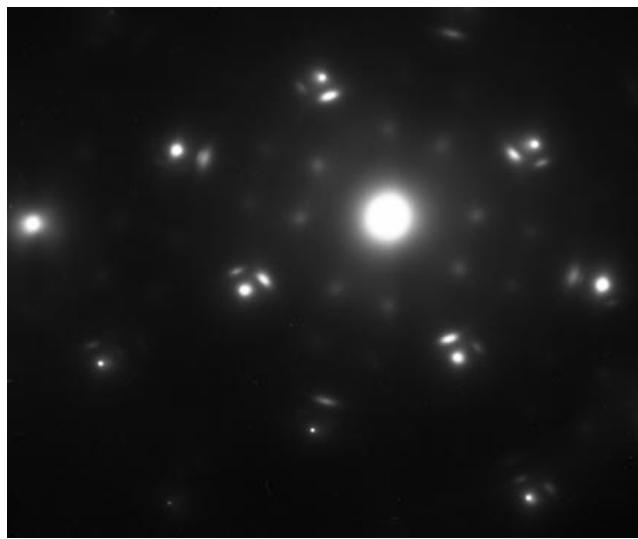


Рис. 6. Сплав $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$. Закалка в воду от температуры 1300°C (1 ч). Микроэлектронограмма получена при несколько иной ориентации фольги, отличной от ориентации оси зоны $[100]$.

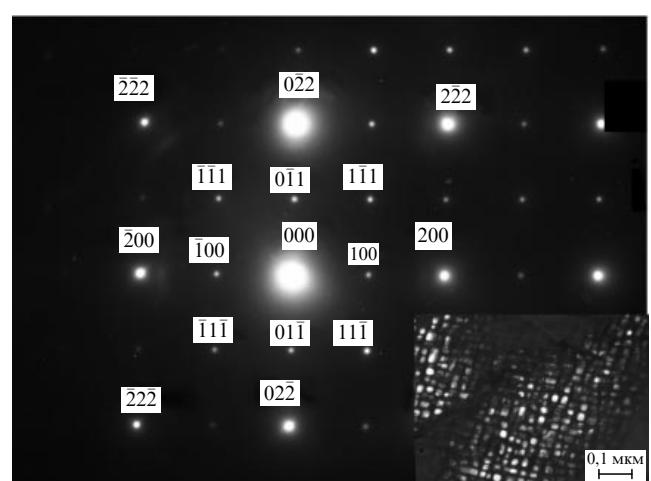


Рис. 7. Сплав $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$. Старение закалённого сплава $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$ при температуре 700°C (24 ч): электронограмма, ось зоны $[001]$. На вставке представлено темнопольное изображение в свете дополнительного рефлекса $(\bar{1}00)$ на электронограмме.

вует, что выделения на микроснимке являются частицами фазы Ni_3Al . Это может означать, что при $T = 700^\circ\text{C}$ в сплаве имеет место тенденция к упорядочению, которая и приводит к образованию химического соединения Ni_3Al [32].

Таким образом, в сплаве $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$ при температуре, несколько превышающей 1200°C , происходит фазовый переход упорядочение – расслоение, протекающий на уровне изменений в электронной структуре. В результате такого перехода микроструктура, в которой алюминий находится в химически не связанном с никелем состоянии (в виде обогащённых кластеров, тенденция к расслоению), растворяется и на месте кластеров атомов Al формируются частицы химического соединения Ni_3Al , имеющие кристаллическую структуру $\text{L}1_2$ (тенденция к упорядочению).

3.3. Сплавы системы Ni–Co

Фазовая диаграмма системы Ni–Co отличается большой простотой: для всех составов при любых температурах на диаграмме указан лишь твёрдый раствор. Никаких фазовых превращений, кроме аллотропического $\alpha\text{-Co} \leftrightarrow \varepsilon\text{-Co}$ (при температуре 422°C), в сплавах с высоким содержанием кобальта не происходит [33]. По-видимому, именно поэтому литература по структурным превращениям, протекающим в сплавах системы Ni–Co, исключительно скучна (имеются только некоторые структурные данные, полученные методами оптической и сканирующей микроскопии). В то же время, как неоднократно отмечалось [8, 9], присутствие на той или иной равновесной фазовой диаграмме областей твёрдого раствора, который равновесной фазой не является, свидетельствует скорее о пробелах в наших знаниях, чем о действительном структурном состоянии того или иного сплава при той или иной температуре.

Как отмечалось в разделе 2, рентгеноэлектронные спектры для сплавов Co_3Ni и Ni_3Co получали при температурах нагрева образца 200 , 500 , 800 и 1100°C . Спектры валентной полосы, полученные в сплаве Co_3Ni при указанных температурах, представлены на рис. 2. По данным РЭС был сделан вывод, что фазовый переход упорядочение – расслоение происходит в температурном интервале 500 – 800°C [16].

Исследование изменений в микроструктуре при фазовом переходе упорядочение – расслоение проводилось на сплаве Ni_3Co с низким содержанием Co. В сплаве Ni_3Co после выдержки 1 ч при температуре 1200°C формируется структура, показанная на рис. 8. Круглые светлые пятна размером около $0,1$ – $0,2$ мкм с диффузными краями наблюдаются на тёмном фоне, по-видимому, как следствие электронно-микроскопического абсорбционного контраста от скоплений атомов кобальта, имеющего меньшую "массовую толщину" по сравнению с таковой окружающего твёрдого раствора, обогащённого никелем. Очевидно, что образование таких скоплений происходит без каких-либо изменений решётки, которые могли бы привести к возникновению дифракционного контраста. Аналогичная структура наблюдается после старения сплава при температуре 800°C в течение 3 ч [16].

С понижением температуры старения до 600°C кластеры атомов Co, аналогичные показанным на рис. 8, начинают растворяться. Одновременно с их растворением по контурам дислокаций и границам субзёрен формируются более мелкие светлые частицы, которые

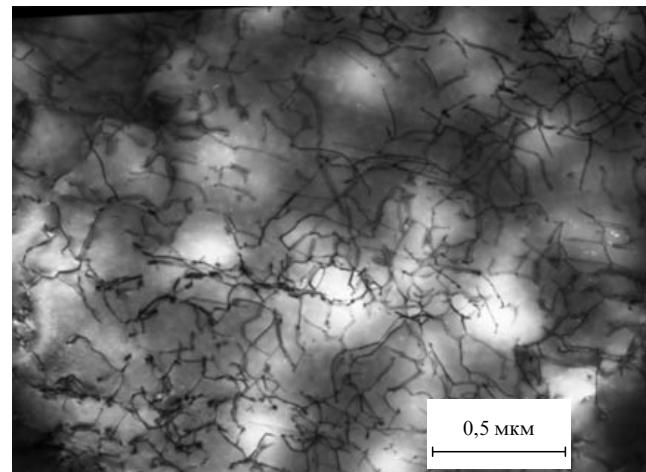


Рис. 8. Сплав Ni_3Co , закалённый от температуры 1200°C в воду. Абсорбционный контраст.

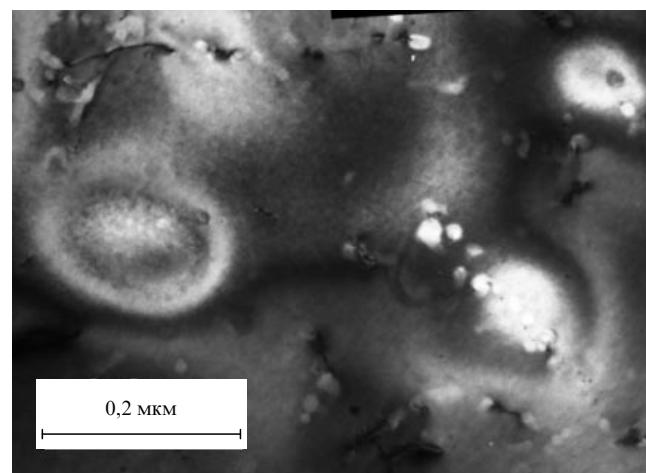


Рис. 9. Сплав Ni_3Co , закалка от 1200°C в воду + старение (500°C , 10 ч). Светлопольное изображение структуры.

оказываются видимыми в электронном микроскопе также благодаря абсорбционному контрасту (рис. 9).

Авторы [16] делают вывод о том, что переход от кластеров большего размера к выделениям меньшего размера происходит постепенно посредством одновременного растворения крупных кластеров и образования мелких светлых частиц как на месте дефектов кристаллического строения, так и в бездефектных участках матрицы, в том числе в местах расположения растворяющихся крупных кластеров (см. рис. 9). При этом авторы [16] отмечают, что процесс растворения крупных кластеров происходит в результате движения концентрических волн тёмного контраста, распространяющихся от периферии кластера к его центру (см. рис. 9). Так как контраст от дисперсных частиц — абсорбционный, определить тип их решётки с помощью ПЭМ невозможно. Однако в [16] сделан вывод, что структура этих частиц соответствует химическому соединению Ni_3Co_2 .

3.4. Сплавы системы Ni–Cr

В соответствии с общепринятой фазовой диаграммой Ni–Cr [33] можно предполагать, что при составах, близких к $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{60}$, когда на диаграмме наблюдается

эвтектика, в сплавах такого состава проявляется тенденция к расслоению. При составах, близких к $\text{Ni}_{68}\text{Cr}_{32}$, проявляется тенденция к упорядочению, которая при температурах ниже 590°C приводит к формированию химического соединения Ni_2Cr с орторомбической решёткой. О выделении соединения Ni_2Cr свидетельствовали многие авторы [35–37], но почти никому из них не удалось фиксировать эту фазу экспериментально.

Авторы [34] попытались выяснить, возможна ли такая ситуация, в которой при изменении концентрации в системе Ni–Cr изменяется знак химического взаимодействия между атомами Ni и Cr. С этой целью проводили электронно-микроскопическое исследование сформировавшейся после термообработки при различных температурах структуры сплава $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{60}$, которая, согласно фазовой диаграмме Ni–Cr, образуется как следствие тенденции к расслоению, и сплава $\text{Ni}_{68}\text{Cr}_{32}$, при температурах ниже 600°C проявляющего тенденцию к упорядочению. Полагали, что такое выяснение имеет принципиальное значение не только для тех фазовых диаграмм, на которых возникает подобная ситуация, но и в целом для теории химической связи в сплавах.

3.4.1. Сплав $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{60}$. Микроструктура сплава после закалки из жидкого (от $T = 1450^\circ\text{C}$) состояния представляет собой беспорядочно расположенные в твёрдом растворе относительно крупные зёरна удлинённой формы, по границам которых видна дислокационная сетка (рис. 10). Микроэлектронограмма, полученная от этих зёрен (см. вставку на рис. 10), свидетельствует, что они имеют орторомбическую решётку типа Pt_2Mo , т.е. решётку химического соединения Ni_2Cr , которое, согласно фазовой диаграмме Ni–Cr, формируется в сплавах, близких по составу к Ni_2Cr , при температурах ниже 590°C . Образование химического соединения Cr_2Ni в жидком растворе означает, что исследуемый сплав при температуре 1450°C имеет очень сильную тенденцию к упорядочению, что и приводит к образованию зёрен химического соединения со структурой Pt_2Mo даже выше линии ликвидус на фазовой диаграмме [34].

При понижении температуры, от которой проводилась закалка сплава, от 1450°C до 1200°C эти зёра

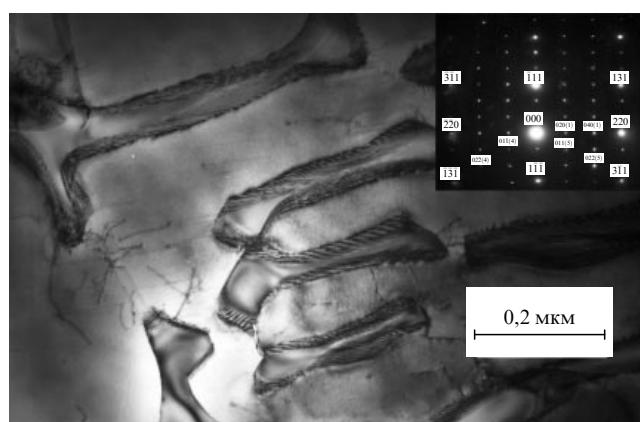


Рис. 10. Сплав $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{60}$. Закалка из жидкого состояния (1450°C): светопольное изображение структуры. На вставке — микроэлектронограмма, $[1\bar{2}]$ -ось зоны, ориентационное соотношение $\{112\}_M||\{102\}_{\text{Cr}_2\text{Ni}}$; дополнительные рефлексы от вариантов 1, 4, 5 даны в орторомбических индексах; основные рефлексы — в кубических индексах.

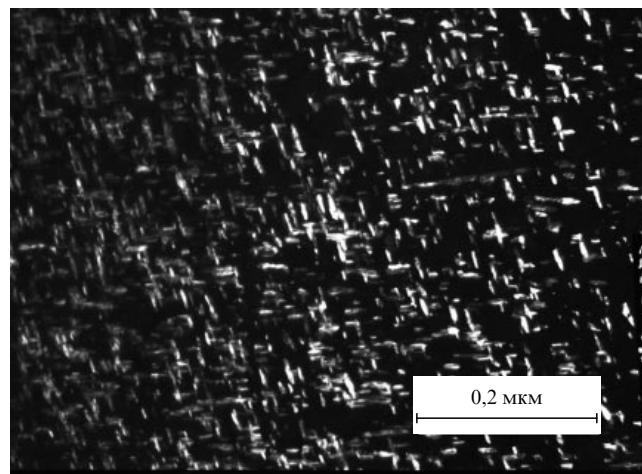


Рис. 11. Сплав $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{60}$, старение при температуре 550°C в течение 300 ч: темнопольное изображение выделений.

увеличиваются в размерах, а при дальнейшем понижении температуры термообработки сплава начинается их фрагментация.

Старение сплава при температуре 550°C приводит к формированию двух типов структур с примерно одинаковой морфологией, но с различной дисперсностью. Одни из этих частиц формируются при фрагментации химического соединения Cr_2Ni , которое выделяется из жидкого раствора (см. рис. 10). Другие частицы выделяются из твёрдого раствора, затвердевшего при температуре солидус. На рисунке 11 представлено темнопольное изображение микроструктуры, сформировавшейся в тех участках сплава, которые затвердели при температуре солидус. Видны частицы фазы Ni_2Cr_3 . Таким образом, при понижении температуры термообработки и повышении её длительности каждая из этих структур развивается по своему собственному сценарию (зёра фазы Cr_2Ni постепенно фрагментируются, а частицы фазы Ni_2Cr_3 — огрубляются) и структура сплава приближается к равновесному состоянию [34].

3.4.2. Сплав $\text{Ni}_{68}\text{Cr}_{32}$. Закалка сплава $\text{Ni}_{68}\text{Cr}_{32}$ из жидкого состояния ($T = 1450^\circ\text{C}$) приводит к формированию в нём структуры, показанной на рис. 12. На снимке наблюдаются круглые тёмные пятна с диффузными краями. Такие диффузные пятна можно рассматривать как скопления атомов растворённого компонента в решётке растворителя. Очевидно, что это скопления атомов хрома и их невозможно отнести к "зародышам" фазы Ni_2Cr , поскольку они образуются при высоких температурах, а при понижении температуры разрушаются, в то время как фаза Ni_2Cr ранее была обнаружена в сплавах такого состава только после длительного старения при температурах, меньших 590°C [35–38]. Аналогичная показанной на рис. 12 структура кластеров атомов хрома наблюдается на электронно-микроскопических снимках и после закалки сплава от температур 1200 и 1000°C , однако было замечено, что с понижением температуры термообработки число кластеров уменьшается, а их контуры размываются.

В исследуемом сплаве фаза Ni_2Cr вообще не была обнаружена ни при одной из рассматриваемых температур, в том числе при 500 – 550°C — температурах, при

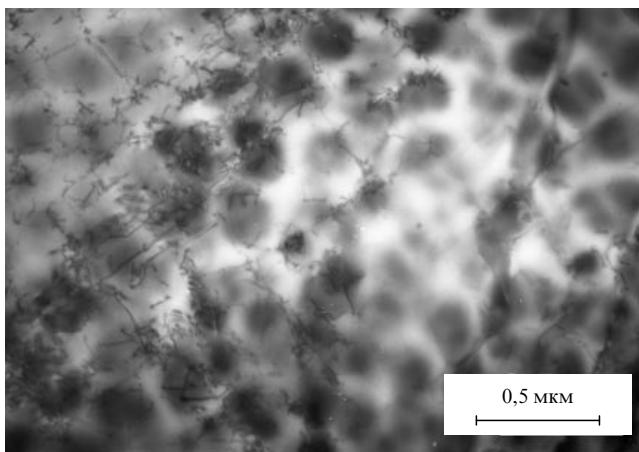


Рис. 12. Сплав Ni₆₈Cr₃₂. Светлопольное изображение микроструктуры после закалки из жидкого состояния.

которых, согласно фазовой диаграмме, она должна была бы выделиться. Следует отметить, что дифракционные данные по обнаружению фазы Ni₂Cr в сплавах Ni–Cr с высоким содержанием никеля приведены только в одной работе [36], в остальных работах о выделении такой фазы судили лишь по косвенным данным [35, 37, 38].

Таким образом, термообработка при температуре 700 °C и более низких температурах не приводит к образованию в структуре сплава Ni₆₈Cr₃₂ ни кластеров, ни каких-либо частиц новых фаз [32, 39], т.е. по микроструктурным данным невозможно оценить, какая тенденция проявляется в сплаве Ni₆₈Cr₃₂ при температурах старения. Однако совершенно очевидно, что при высоких температурах изменение знака химического взаимодействия между атомами компонентов в системе никель–хром происходит при изменении концентрации сплавов [32, 39]. Таким образом, система Ni–Cr — это первая из систем, для которой была экспериментально подтверждена возможность изменения знака химического взаимодействия в зависимости от изменения концентрации сплавов [32, 39].

3.5. Сплав Ni₃V

Исследование фазовых превращений в сплаве Ni₃V посвящено большое количество экспериментальных работ, что обусловлено исключительно интересными, иногда трудно объяснимыми структурными изменениями, наблюдаемыми в сплаве после различных термических обработок. В настоящее время почти никто не подвергает сомнению общепринятое представление, что при температуре 1045 °C в разупорядоченном твёрдом ГЦК-растворе сплава Ni–25 % at. V происходит упорядочение с образованием фазы Ni₃V (D₀₂₂), имеющей тетрагональное искажение 1,8 % [40–43]. Соотношение решёток твёрдого ГЦК-раствора и упорядоченной D₀₂₂-фазы позволяет образовать три варианта упаковки элементарных ячеек в упорядоченной фазе D₀₂₂ [43]. Считается, что в процессе закалки в воду от высоких температур в сплаве Ni–25 % at. V образуется трёхвариантный дальний порядок. Как показано в [43], образование трёхвариантного дальнего порядка при закалке не удается подавить даже при спиннинговании, когда скорость охлаждения значительно выше, чем при закалке в воду. При этом авторы [40–43] полагают, что

структуря дальнего порядка D₀₂₂ образуется в результате фазового перехода A1 → D₀₂₂, который происходит, когда температура сплава проходит через точку 1045 °C. Как осуществляется такой фазовый переход и каким образом за столь короткий промежуток времени формируется многовариантная структура D₀₂₂ внутри кристаллической решётки твёрдого раствора A1 (причём без искажения решётки), детально не объясняется.

Последующее старение закалённого упорядоченного сплава Ni–25 at. % V при более низких температурах приводит к тому, что на электронограмме, полученной от многовариантной системы упаковки элементарных ячеек фазы D₀₂₂, постепенно начинают исчезать сначала рефлексы варианта II, а затем варианта III. Остаются только рефлексы варианта I [28]. Полагали, что причиной уменьшения варианты тетрагональной D₀₂₂-фазы является уменьшение полей анизотропных внутренних напряжений в сплаве вследствие сжатия и расширения осей *a* и *c* кубической матрицы [28]. С другой стороны, считали, что процесс уменьшения варианты структуры — это просто процесс её огрубления, подобный оставальдовскому огрублению [43].

Во время фазового перехода A1 → D₀₂₂, который, как предполагается, имеет место при температуре 1045 °C, перераспределение атомов V по узлам решётки от статистического распределения к упорядоченному может произойти только в результате диффузии, для осуществления которой необходимо вполне определённое время. Ещё большее время потребуется для того, чтобы элементарные ячейки фазы D₀₂₂ ориентировались таким образом, чтобы оси *c'* фазы D₀₂₂ были расположены вдоль каждой из трёх взаимно перпендикулярных *a*-осей разупорядоченного твёрдого раствора A1. Именно при таком расположении элементарных ячеек фазы D₀₂₂ в сплаве сформируется трёхвариантная упорядоченная структура с характерным расположением дополнительных рефлексов на электронограмме. При этом необходимо отметить, что если образование фазы D₀₂₂ с трёхвариантной упаковкой элементарных ячеек происходит внутри твёрдого раствора A1, то оно обязательно приведёт к возрастанию упругих напряжений внутри как фазы D₀₂₂, так и твёрдого раствора, что в свою очередь отразится на электронограмме в виде тех или иных искажений формы и расположения рефлексов. Как показано в работах [40–43], таких искажений на электронограммах не наблюдается.

Авторы [44, 45] предположили, что процесс образования многовариантной структуры D₀₂₂ происходит не в твёрдом состоянии, а в жидком растворе. Аргументация основывалась на том, что именно в жидком растворе имеются все условия для беспрепятственного формирования многовариантной структуры D₀₂₂: скорость диффузии атомов компонентов в жидком состоянии намного выше, чем в твёрдом растворе, а образование фазы D₀₂₂ и упаковка её элементарных ячеек в трёхвариантную структуру не сопровождается возрастанием упругих напряжений. Тогда становится понятным, почему на электронограммах отсутствуют какие-либо искажения, которые обычно имеют место при возникновении в кристаллической решётке упругих напряжений, связанных с проходящими в ней фазовыми переходами.

Для того чтобы проверить предположение об образовании фазы D₀₂₂ из жидкого раствора, закалка исследуемого сплава была проведена из жидкого (1600 °C)

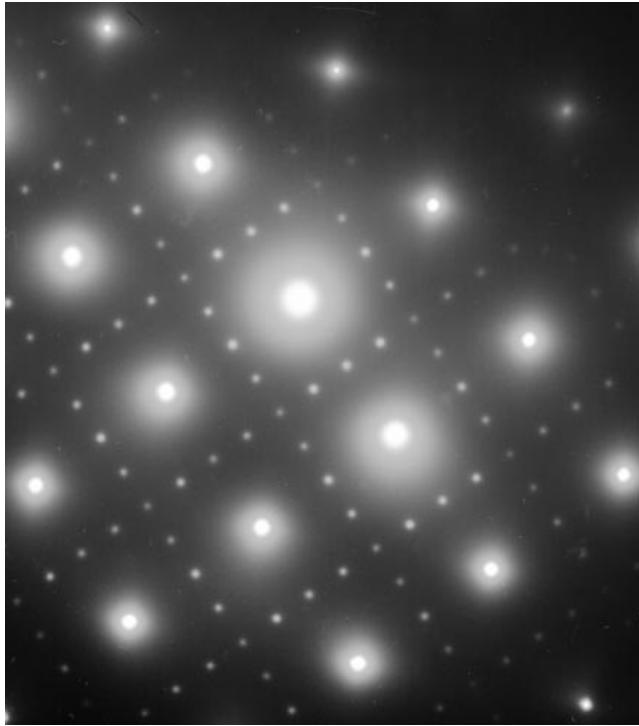


Рис. 13. Сплав Ni_3V . Закалка из жидкого состояния. Микроэлектронограмма, ось зоны [001].

состояния [44, 45]. На микроэлектронограмме наблюдаются характерная система дополнительных рефлексов от трёхвариантной структуры $\text{D}0_{22}$ и система основных рефлексов от твёрдого раствора $\text{A}1$ (рис. 13). Если же закалка проводилась из твёрдого состояния (от температуры 1200°C), то рефлексы на электронограмме, отвечающие второму варианту упаковки элементарных ячеек, иногда просто отсутствовали (рис. 14). Это означает, что с понижением температуры закалки уменьшается степень вариантиности упаковки элементарных ячеек фазы $\text{D}0_{22}$ — вплоть до формирования в сплаве одновариантной структуры при температуре 1000°C .

Если фаза $\text{D}0_{22}$ образуется при температуре ликвидус, то при температуре солидус будет затвердевать осталь-

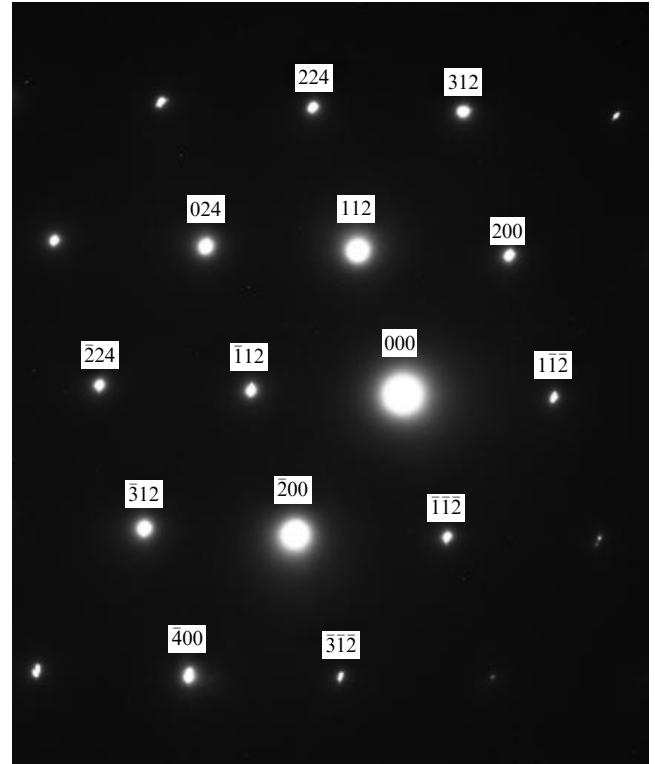


Рис. 15. Сплав Ni_3V . Старение (800°C , 180 ч). Структура $\text{D}0_{22}$.

ная часть жидкого раствора, образуя решётку $\text{A}1$. Дальнейшее понижение температуры термообработки до 800°C приводит к распаду твёрдого раствора. Однако распад происходит не путём прямого превращения $\text{A}1 \rightarrow \text{D}0_{22}$, а через формирование метастабильной промежуточной фазы $\text{Ni}_4\text{V}(\text{D}1_a)$, которая имеет ту же решётку, что и фаза Ni_4Mo (см. рис. 4), и образуется благодаря тому, что прямая реакция $\text{A}1 \rightarrow \text{D}0_{22}$ в сплавах систем $\text{Ni}-\text{Mo}$ и $\text{Ni}-\text{V}$ кристаллографически невозможна [28]. После выдержки сплава при температуре 800°C в течение 180 ч весь сплав превращается в фазу $\text{D}0_{22}$ (рис. 15).

Таким образом, в исследованном сплаве Ni_3V авторы [44, 45] не смогли обнаружить фазового перехода упорядочение — расслоение. Во всём температурном интервале этот сплав имеет тенденцию к упорядочению, и все диффузионные структурные превращения в нём обусловлены протеканием двух процессов: превращением нестабильной трёхвариантной $\text{D}0_{22}$ структуры, образовавшейся в диапазоне температур ликвидус — солидус, в стабильную одновариантную структуру и перестройкой решётки неравновесного твёрдого раствора $\text{A}1$, затвердевшего при температуре солидус, в фазу $\text{D}0_{22}$ через образование промежуточной метастабильной фазы $\text{D}1_a$.

3.6. Сплавы системы $\text{Fe}-\text{Ni}$

Сплавы системы $\text{Fe}-\text{Ni}$ играют очень важную роль в современной технике: сплавы с преобладанием концентрации железа (инвары) имеют очень низкие значения температурного коэффициента линейного расширения, а сплавы с преобладанием концентрации никеля (permаллои) являются магнитомягкими материалами с очень высокой магнитной проницаемостью. Подавляющее большинство авторов, исследовавших $\text{Fe}-\text{Ni}$ -сплавы, объясняло возникновение таких свойств структурными особенностями сплавов, в частности формирова-

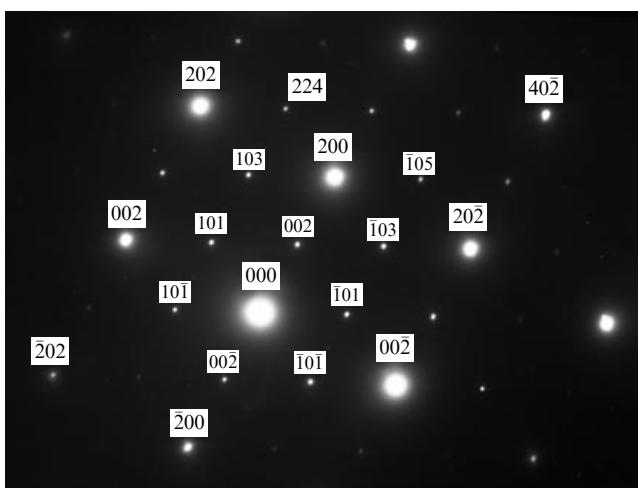


Рис. 14. Сплав Ni_3V . Старение (800°C , 84 ч). Твёрдый раствор + структура $\text{D}0_{22}$.

нием в них ближнего и/или дальнего порядка, упорядочением, образованием модулированной структуры и т.п. [46, 47]. Такие выводы делались на основании интегральных методов исследования микроструктуры (рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, мёссбауэрской спектроскопии, изучения изменений физических свойств сплавов и т.п.). Локальные электронно-микроскопические методы исследования микроструктуры использовались достаточно редко, при этом интерпретация их результатов, особенно в терминах ближнего и дальнего порядка, не проясняла общую картину процессов формирования таких структур, что не давало возможности связать конкретное изменение свойств сплавов с конкретным изменением структуры. Что касается общепринятой фазовой диаграммы Fe–Ni, то на ней достаточно хорошо просматриваются две температурные области — выше и ниже температурного интервала 500–600 °C. При температурах ниже 500 °C в системе выделяются реальные (или, возможно, предполагаемые) химические соединения [33], а при температурах выше 600 °C существуют области твёрдых растворов. Присутствие на равновесной фазовой диаграмме области твёрдого раствора, который, как известно из термодинамики, равновесной фазой не является, свидетельствует скорее о пробелах в наших знаниях, чем о действительном структурном состоянии исследуемого сплава при этих температурах.

3.6.1. Сплав Fe₆₈Ni₃₂. После закалки в воду от температуры 1300 °C (выдержка 1 ч) на многих участках сплава Fe₆₈Ni₃₂ была обнаружена структура, показанная на рис. 16. Круглые тёмные пятна размером порядка 0,1–0,2 мкм с диффузными краями наблюдаются на светлом фоне, по-видимому, как следствие электронно-микроскопического абсорбционного контраста от неких скоплений атомов растворённого компонента, т.е. никеля, имеющего вследствие своего большего атомного веса большую "массовую толщину" по сравнению с таковой обеднённого по никелю окружающего твёрдого раствора [15]. Очевидно, что образование таких скоплений происходит без каких-либо значительных упругих изменений решётки, которые могли бы привести к возникновению дифракционного контраста. При этом следует отметить,

что остальные компоненты контраста, видимые на рис. 16 (экстинкционные контуры, дислокации), формируются как результат дифракционного контраста. Причина образования таких кластеров атомов никеля становится понятной, если сопоставить электронно-микроскопические данные с полученными методом РЭС результатами, показывающими, что в температурном интервале 500–800 °C в сплаве происходит фазовый переход упорядочение – расслоение, в процессе которого знак энергии упорядочения меняется на противоположный. Такое сопоставление привело авторов [15] к однозначному выводу: образование структуры, представленной на рис. 16, является следствием существования в сплаве при температуре 1300 °C тенденции к расслоению.

С понижением температуры термообработки до 740 °C изменяется морфология кластеров на электронно-микроскопических снимках и тип контраста от кластеров, что, как полагают авторы [15], связано с увеличением концентрации никеля в обогащённых по никелю кластерах (рис. 17). Вместо округлых тёмных пятен с размытыми краями образуется структура, очень похожая на модулированную. Можно полагать, что эта структура наблюдается благодаря дифракционному контрасту, так как границы между модуляциями состава намного более чёткие, чем границы в случае абсорбционного контраста (ср. рис. 16 и 17). Однако сателлиты на электронограммах не наблюдаются, по-видимому, из-за того что разность в величине параметров решётки в обеднённых и обогащённых модуляциях невелика и, кроме того, в обеднённых по никелю модуляциях сохраняется ГЦК-решётка. Полагали [15], что именно ГЦК-структура, состоящая из обогащённых и обеднённых по никелю модуляций, является ответственной за высокие инвариантные свойства исследуемого сплава, когда при повышении температуры расширение решётки в модуляциях одного сорта компенсируется сжатием решётки в модуляциях другого сорта.

Понижение температуры старения до 500 °C, при которой в сплаве, согласно результатам РЭС, проявляется тенденция к упорядочению, не приводит к обнаружению в структуре сплава частиц каких-либо химических соединений. На светлопольном изображении структуры видны только дислокации. На электронограммах также не

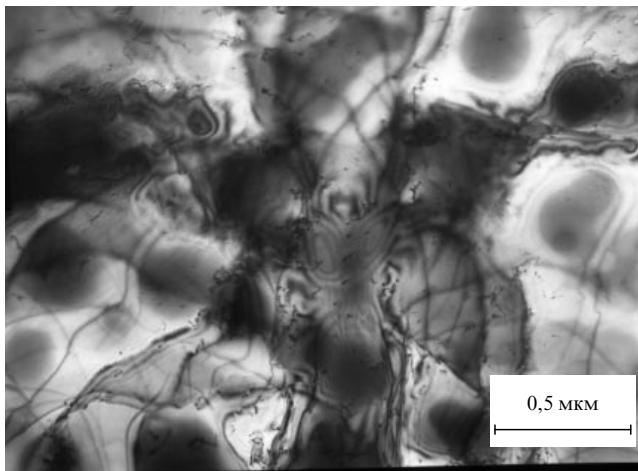


Рис. 16. Сплав Fe₆₈Ni₃₂. Закалка в воду от температуры 1300 °C. Светлопольное изображение микроструктуры.

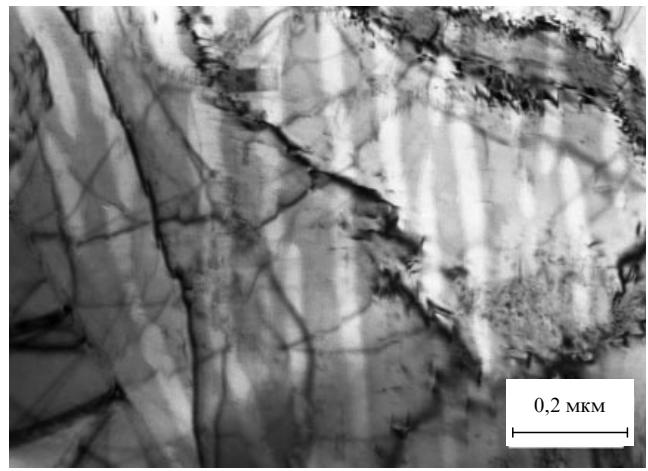


Рис. 17. Сплав Fe₆₈Ni₃₂. Закалка в воду от температуры 740 °C. Светлопольное изображение микроструктуры.

наблюдается никаких особенностей, позволяющих говорить о каком-то выделении частиц новой фазы [15].

Как известно, свои замечательные физические свойства сплавы инварного состава приобретают после термообработки при температурах около 750°C , т.е. тогда, когда их структура, согласно фазовой диаграмме, представляет собой твёрдый раствор, а согласно экспериментальным результатам [15] является модулированной структурой, сформировавшейся как следствие тенденции к расслоению. По-видимому, именно модулированная структура, существование которой позволяет разумно объяснить механизм возникновения такого удивительного явления, как инварный эффект, и является причиной этого эффекта в сплавах Fe–Ni.

3.6.2. Сплав $\text{Fe}_{23}\text{Ni}_{77}$. Закалка сплава из жидкого состояния (от 1600°C) также фиксирует в нём микроструктуру расслоения, однако несколько иной морфологии, чем показанная на рис. 16. Практически аналогичная картина наблюдается в микроструктуре сплава $\text{Fe}_{23}\text{Ni}_{77}$ после его закалки от температуры 1000°C . При этом с понижением температуры размер тёмных пятен увеличивается, а степень их потемнения уменьшается [15]. Термообработка при температуре 740°C приводит к изменению морфологии сплава. Наблюдаются твёрдый раствор с неравномерно расположеными в нём узкими длинными рейками. Между такими рейками и твёрдым раствором достаточно хорошо прослеживаются чёткие границы, что свидетельствует об изменении типа контраста на дифракционный. Однако сателлиты на электронограммах не наблюдаются, по-видимому потому, что упругие искажения решётки на границах между обеднёнными и обогащёнными участками сплава невелики. Очевидно, что эта структура формируется как следствие тенденции к расслоению [15].

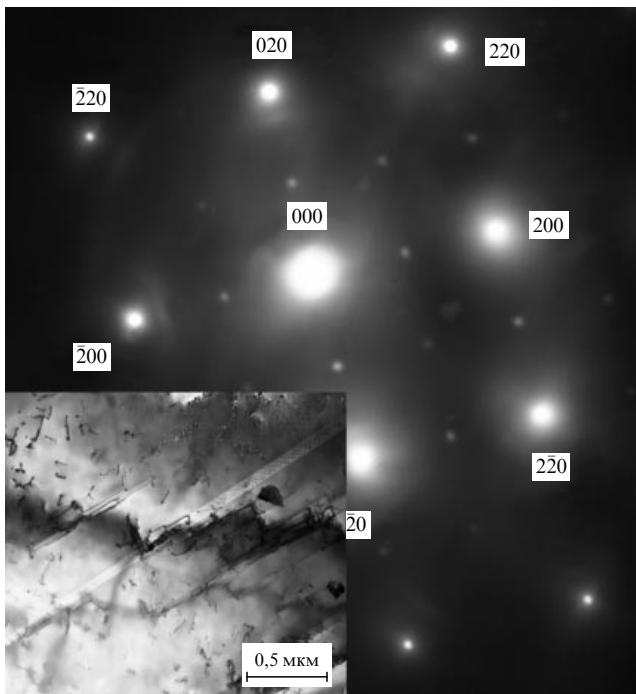


Рис. 18. Сплав $\text{Fe}_{23}\text{Ni}_{77}$. Закалка в воду от температуры 740°C . Микроэлектронограмма, ось зоны [001]. На вставке — светлопольное изображение микроструктуры.

При понижении температуры термообработки до 450°C , т.е. до значения, меньшего температуры фазового перехода упорядочение – расслоение, на электронограммах появляется система дополнительных рефлексов (рис. 18), свидетельствующая о зарождении высокодисперсных частиц новой фазы L1_2 (обычно её принято называть γ' -фазой) по плоскостям $\{110\}$ разупорядоченной матрицы. Рефлексы достаточно слабы, но хорошо различимы. Формирование системы рефлексов от частиц фазы L1_2 при практически полном отсутствии контраста от этих частиц заставило авторов [15] предположить, что кристаллическая решётка частиц новой фазы полностью когерентна решётке окружающего их твёрдого ГЦК-раствора.

Длительная термообработка при температуре 450°C , которой был подвергнут исследуемый сплав, приводит, как известно, к резкому возрастанию начальной и максимальной магнитной проницаемости в сплавах с составом, близким к исследованному. Отсюда авторы [15] сделали вывод, что пермаллонные свойства сплава обязаны своим происхождением формированию высокодисперсных полностью когерентных частиц упорядоченной фазы L1_2 в γ -твёрдом растворе.

4. Тройные сплавы Ni–X–Al

В никелевых суперсплавах Ni–X–Al обычно выделяются два вида фаз: Ni_3Al (L1_2) и Ni_3X ($\text{D}0_{22}$). В некоторых работах [31] полагали, что сочетание таких фаз в структуре формируется благодаря эвтектоидной реакции при низкотемпературном старении. Однако такая точка зрения не вполне согласуется с практикой. Действительно, если бы формирование микроструктуры, благодаря которой обеспечивается высокая жаропрочность никелевых суперсплавов, происходило при низкотемпературном эвтектоидном распаде, то нагрев турбинных лопаток в условиях эксплуатации при температурах, превышающих температуру эвтектоидного распада, приводил бы к потере жаропрочных свойств никелевых суперсплавов гораздо раньше, чем это имеет место на практике.

4.1. Сплав $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{25}\text{Al}_5$

Тройные сплавы Ni–Mo–Al ранее изучались в работе [30], где исследовали 15 составов сплавов Ni с 5–20 ат.% Mo и 5–22 ат.% Al. Помимо стабильных Ni_3Al (L1_2)- и Ni_3Mo ($\text{D}0_{22}$)-фаз, были обнаружены и несколько метастабильных фаз, таких как Ni_4Mo ($\text{D}1_a$), Ni_2Mo (Pt_2Mo), а также состояние ближнего порядка. Авторы [30] полагали, что метастабильные фазы играют важную роль в упрочнении этих сплавов. В сплаве Ni–25 ат.% Mo–5 ат.% Al была обнаружена и достаточно подробно описана геометрически плотноупакованная фаза σ -Ni–Mo, между зёrnами которой располагались пластины Н-фазы в виде доменов клиновидной формы [31]. Считалось, что σ -фаза является причиной деградации механических свойств сплавов на основе Ni–Mo.

Диффузионные процессы в сплаве $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{25}\text{Al}_5$ рассматривались [48] как протекающие в трёх диффузионных парах: Ni/Mo, Ni/Cr и Mo/Cr. Полагали, что фазовые переходы, имеющие место в этих диффузионных парах, проходят аналогично фазовым переходам в соответствующих бинарных сплавах систем Ni–Mo, Ni–Cr и Mo–Cr. Очевидно, что очерёдность и полнота протека-

ния этих фазовых переходов зависит от температуры, при которой проводится термообработка сплавов, а также от соотношения величин химического сродства между элементами в тех или иных диффузионных парах при каждой из температур исследования [48].

На электронограмме сплава после его закалки в воду из жидкого (1600°C) состояния видна система дифракционных максимумов в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$, аналогичная показанной на рис. 3. Дифракционные максимумы, которые довольно слабы по интенсивности, видны только вблизи нулевого рефлекса. Как показано в работе [22], эти максимумы появляются на электронограммах сплавов Ni_4Mo и Ni_3Mo лишь тогда, когда в сплавах происходит расслоение, причем одна из расслаивающихся фаз находится в жидком состоянии.

Закалка в воду исследуемого сплава после его термообработки при температуре 1300°C в течение 1 ч показывает, что помимо дифракционных максимумов в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$ на электронограмме появляются слабые сателлиты вблизи основных рефлексов, аналогичные обнаруженным в бинарном сплаве $\text{Ni}_{88}\text{Al}_{12}$ (см. рис. 6), но имеющие малую интенсивность. Наличие таких сателлитов на электронограмме дало возможность авторам [32] заключить, что в указанном сплаве при высоких (1300°C) температурах имеет место расслоение на обогащённые и обеднённые по алюминию кластеры. Поэтому присутствие таких сателлитов на электронограмме исследованного сплава можно также трактовать как расслоение в диффузионной паре $\text{Ni} - \text{Al}$, приводящее к образованию кластеров, обогащённых атомами Al . Очевидно, что скопления атомов алюминия при температуре 1300°C не могут существовать в твёрдом состоянии и, по-видимому, это обстоятельство является одной из причин появления на электронограммах дифракционных максимумов в позициях $\{1\ 1/2\ 0\}$.

Так как фаза Mo_3Al начинает образовываться в системе $\text{Mo} - \text{Al}$, согласно фазовой диаграмме $\text{Al} - \text{Mo}$ [33], при температурах порядка 2400°C , т.е. в жидком состоянии, можно ожидать, что в $\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{20}\text{Al}_5$ -сплаве при температурах выше ликвидуса присутствуют не только кристаллические частицы атомов Mo , сформировавшиеся как результат тенденции к расслоению в диффузионной паре Ni/Mo , но и квазижидкие скопления атомов Mo и Al , соответствующие по химическому составу фазе Mo_3Al , образовавшиеся как следствие тенденции к упорядочению в диффузионной паре Al/Mo .

Как только температура сплава понижается до температуры фазового перехода упорядочение – расслоение ($1200 - 1300^{\circ}\text{C}$), знаки химических взаимодействий между атомами Ni и Mo , а также между атомами Ni и Al меняются на противоположные и атомы Ni и Mo , Ni и Al стремятся образовать между собой соответствующие химические соединения. Атомы Mo и Al образуют колонии достаточно крупных дискообразных выделений Mo_3Al -фазы (рис. 19), которая имеет кубическую решётку типа $\text{A}15$. Такие колонии наблюдались после закалки сплава от температуры 1200°C в течение 1 ч и после последующих термообработок при более низких температурах (1000 и 800°C), но в меньших количествах.

Атомы алюминия на других участках сплава, свободных от колоний дискообразных частиц фазы Mo_3Al , образуют частицы химического соединения с никелем Ni_3Al ($\text{L}1_2$). Понижение температуры термообработки увеличивает дисперсность таких выделений. После тер-

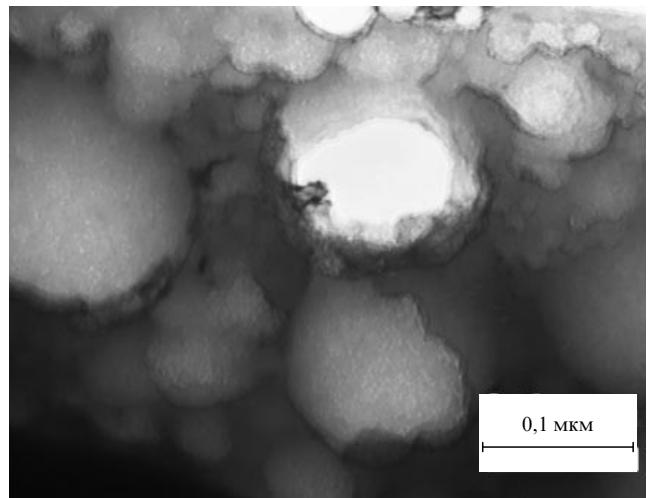


Рис. 19. Сплав $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{25}\text{Al}_5$. Закалка от температуры 1200°C в течение 1 ч. Светлопольное изображение микроструктуры.

мообработки сплава в интервале температур $600 - 700^{\circ}\text{C}$ наблюдается смесь частиц двух фаз: Ni_3Mo ($\text{D}0_{22}$) и Ni_3Al ($\text{L}1_2$) [48].

4.2. Сплав $\text{Ni}_{75}\text{V}_{20}\text{Al}_5$

В настоящее время в разработке новых суперсплавов и усовершенствовании существующих наметились две противоположные тенденции: тенденция к увеличению в составе суперсплавов $\text{Ni} - M - X$ числа и/или количества "жаропрочных" элементов X и тенденция к упрощению состава суперсплавов. С одной стороны, полагают, что при добавлении в бинарные сплавы $\text{Ni} - M$ (где M — Mo , V , Al и другие подобные элементы) того или иного количества других "жаропрочных" элементов X (Ti , Nb и др.) увеличивается число интерметаллических фаз в сплавах, что должно привести к ещё большему повышению их жаропрочности. С другой стороны, усложнение химического и, следовательно, фазового состава ведёт, как известно, к усилению дефектности структуры, а значит, к понижению жаропрочности сплава.

Когда в сплавы системы $\text{Ni} - \text{V}$ добавляется алюминий, который, как считается, улучшает жаропрочные свойства сплавов системы $\text{Ni} - \text{V}$, то полагают, что сочетание фаз Ni_3Al и Ni_3V , образовавшихся в структуре твёрдого раствора Al в результате низкотемпературного эвтектоидного распада, может улучшить жаропрочность сплава [29]. При этом полагают, что структура эвтектоидного распада, сформированная при температурах 1045°C и более низких, будет сохраняться при температурах, превышающих 1045°C , ввиду "низкой диффузионной подвижности атомов в плотноупакованной ГЦК-структуре" [29]. Однако такая точка зрения явно не согласуется с практикой. В действительности, как отмечалось выше, если бы формирование микроструктуры, благодаря которой обеспечивается высокая жаропрочность $\text{Ni} - \text{V} - \text{Al}$ -суперсплавов, происходило при низкотемпературном эвтектоидном распаде, то нагрев турбинных лопаток в условиях эксплуатации при температурах, превышающих температуру эвтектоидного распада, неминуемо приводил бы к растворению эвтектоидной структуры и, следовательно, к потере жаропрочных свойств таких суперсплавов намного раньше, чем это наблюдается на практике.

Предполагая, что в тройных сплавах системы Ni–V–Al фазовый переход $A1 \rightarrow D0_{22}$ происходит при температуре 1045 °C, термообработку таких сплавов в работе [29] проводили по следующей схеме: закалка от температуры 1100 °C в воду (структура после такой термообработки, как считали, представляет собой твёрдый раствор) и последующее старение при температуре 1000 °C различной длительности, до 840 ч (как полагали авторы [29], после такой обработки образуется структура эвтектоидного распада). Считали, что такая термообработка различной длительности позволит исследовать эволюцию микроструктуры при фазовом переходе $A1 \rightarrow D0_{22}$. Пришли к выводу, что процесс распада сплавов неизменно ассоциируется с упорядочением двух различных фаз: Ni_3Al ($L1_2$) и Ni_3V ($D0_{22}$) — его механизм не является механизмом перлитного типа и пока остаётся невыясненным.

Добавление в сплавы Ni–V алюминия приводит к тому, что кроме химического взаимодействия между атомами никеля и ванадия происходят химические взаимодействия в возникающих новых диффузионных парах: Ni–Al и V–Al. Так как в сплаве $Ni_{75}V_{20}Al_5$ концентрация алюминия не очень велика, формирование микроструктуры происходит в основном в диффузионной паре Ni–V. О характере этого процесса можно судить по результатам исследования бинарного сплава Ni_3V [45] (см. раздел 3.5).

На рисунке 20 представлено светлопольное изображение микроструктуры после закалки сплава $Ni_{75}V_{20}Al_5$ из жидкого состояния (1500 °C) в воду [44]. На микроснимке видны частицы выделений. На электронограмме, полученной от таких частиц, наблюдаются дополнительные рефлексы. Так как выделения, представленные на рис. 20, фиксируются закалкой сплава из жидкого состояния, следовательно, они существуют уже в жидкокристаллическом состоянии, т.е. при температуре 1500 °C. Если рассматривать резкую закалку в воду как термическую обработку, которая предназначена зафиксировать структуру, образовавшуюся диффузионным путём во время выдержки сплава при той температуре, от которой проводится закалка, то вполне разумно рассматривать эти частицы как скопления атомов чистого алюминия, образующиеся уже в жидкокристаллическом состоянии сплава. Об этом, кстати, свидетельствует наличие светлых следов в виде дуг (см.

рис. 20), зафиксированных в момент застывания жидкого сплава при его выливании в воду. Причиной образования таких кластеров может быть лишь одно: тенденция к расслоению в диффузионной паре Ni/Al, которая ранее была обнаружена в бинарном сплаве $Ni_{88}Al_{12}$ при температурах выше 1200 °C [32]. При более высоких температурах алюминий находится в сплаве в химически не связанном с никелем состоянии, т.е. образует кластеры, находящиеся в жидкокристаллическом состоянии (см. рис. 20).

На других участках фольги, ориентация которых близка к [001], после закалки сплава из жидкого состояния наблюдается система дополнительных рефлексов от трёхвариантной структуры $D0_{22}$ и система основных рефлексов от твёрдого раствора. Так как фазовый переход упорядочение–расслоение в бинарных сплавах системы Ni–V не был обнаружен (при всех температурах в системе имеет место только тенденция к упорядочению [44]), в диффузионной паре Ni/V исследуемого сплава химическое соединение Ni_3V ($D0_{22}$) может существовать при любых температурах ниже линии ликвидус, при которой оно и начинает образовываться. Поэтому частицы фазы Ni_3V ($D0_{22}$) после термообработки при различных температурах будут различаться только степенью их дисперсности и варианты [44]. Действительно, после закалки сплава $Ni_{75}V_{20}Al_5$ от температуры 1200 °C обнаруживается, согласно электронограммам, двухвариантная структура фазы $D0_{22}$, что свидетельствует о преобразовании трёхвариантной структуры в двухвариантную при снижении температуры термообработки. Старение при температуре 800 °C в течение 80 ч приводит к ещё большему снижению степени варианты — к формированию в сплаве одновариантной структуры фазы $D0_{22}$. На светлопольных снимках наблюдается структура, состоящая из смеси мелких зёрен Ni_3V ($D0_{22}$)- и Ni_3Al ($L1_2$)-фаз [44]. Поэтому неудивительно, что обнаружение такой структуры привело авторов [29], исследовавших сплавы системы Ni–V–Al, к выводу об эвтектоидном характере распада твёрдого раствора в этих сплавах.

Результаты работы [44] показали, что добавление в сплавы системы Ni–V такого элемента, как алюминий, может привести к ограничению максимальной рабочей температуры сплава $Ni_{75}V_{20}Al_5$ величинами, меньшими температуры перехода упорядочение–расслоение в диффузионной паре Ni–Al. В то же время если в сплавы системы Ni–V алюминий не добавляется, то при оценке максимальной рабочей температуры сплавов Ni–V можно ориентироваться уже не на температуру фазового перехода упорядочение–расслоение, при превышении которой кластеры алюминия находятся в жидкокристаллическом (или квазижидком) состоянии, а на температуру солидус, при которой затвердевает раствор Ni–V.

5. Заключение

Экспериментальное обнаружение фазового перехода упорядочение–расслоение, происходящего при определённой температуре на уровне изменений в электронной структуре, позволило выявить и объяснить природу протекающих в сплавах диффузионных фазовых превращений. Предложены методики, с помощью которых можно с достаточной точностью определить температуру фазового перехода упорядочение–расслоение для различных сплавов и тем самым получить возможность

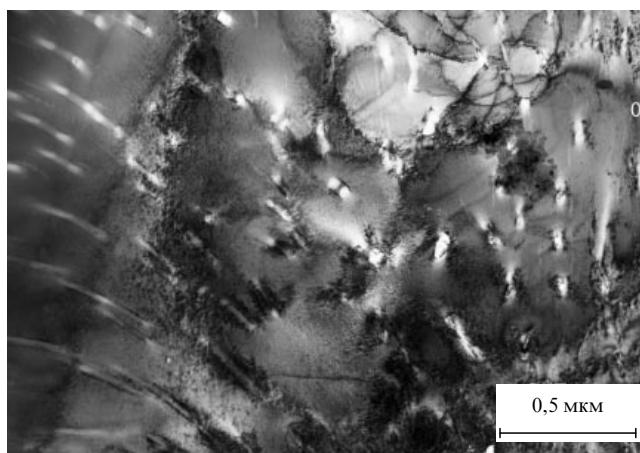


Рис. 20. Сплав $Ni_{75}V_{20}Al_5$. Закалка из жидкого состояния. Светлопольное изображение микроструктуры.

управлять направлением диффузионных потоков посредством изменения температуры термообработки. В связи с этим обстоятельством обычна практика термической обработки сплавов, включающая в себя обязательную закалку из области "твёрдого раствора" перед проведением старения, представляется бесполезной, а области "твёрдых растворов" на фазовых диаграммах могут рассматриваться как области с неизвестной структурой. Структуру в этих областях следует проверить с помощью метода ПЭМ, для того чтобы убедиться, какова их структура в действительности. Фазовые диаграммы, особенно те, в которых существуют области "твёрдых растворов", необходимо уточнить — нанести на них линии, отвечающие температуре фазового перехода упорядочение — расслоение. Одновременно с этим необходимо избавиться от распространённого сейчас стереотипа, что неидеальный твёрдый раствор может существовать в сплавах как равновесная фаза, в связи с чем области "твёрдых растворов" имеют право быть изображёнными на равновесных фазовых диаграммах.

Из приведённых в обзоре примеров можно заключить, что направление диффузионного потока в сплаве определяется тем или иным знаком химического взаимодействия между атомами компонентов. Помимо фазового перехода упорядочение — расслоение, на направление диффузионного потока могут оказывать влияние и другие факторы, которые, как, например, в случае системы Ni—V, долгое время не позволяли разумно объяснить формирование в сплавах этой системы трёхвариантной структуры D0₂₂.

Необходимо также отметить, что разделение фазовых переходов на переходы первого и второго рода не отражает реальной картины происходящего. Любые фазовые переходы протекают в зависимости от изменения того или иного внешнего фактора (температуры, давления) на уровне изменений в электронной структуре. В свою очередь изменения в электронной структуре при таких переходах приводят к изменению свойств (магнитных, сегнетоэлектрических, сверхпроводящих и др. — так называемые переходы второго рода) либо непосредственно, либо через изменение агрегатного состояния, типа кристаллической решётки или микроструктуры (переходы первого рода).

Список литературы

1. Woodilla J E (Jr.), Averbach B L *Acta Metallurg.* **16** 255 (1968)
2. Chevalier J-P A A, Stobbs W M *Acta Metallurg.* **24** 535 (1976)
3. Higgins J, Nicholson R B, Wilkes P *Acta Metallurg.* **22** 201 (1974)
4. Gerold V, Merz W *Scripta Metallurg.* **1** 33 (1967)
5. Phillips V A, Tanner L E *Acta Metallurg.* **21** 441 (1973)
6. Flewitt P E J *Acta Metallurg.* **22** 47 (1974)
7. Guinier A *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* (Paris: Dunod, 1956); Гинье А *Рентгенография кристаллов* (М.: Физматгиз, 1961)
8. Устиновщиков Ю И, Пушкирев Б Е *УФН* **176** 611 (2006); Ustinovshchikov Yu I, Pushkarev B E *Phys. Usp.* **49** 593 (2006)
9. Ustinovshikov Y *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* **14** 7 (2010)
10. Устиновщиков Ю И, Широбокова М С *Металлы* (2) 82 (1995)
11. Ustinovshikov Y, Shirobokova M, Pushkarev B *Acta Mater.* **44** 5021 (1996)
12. Jeannin Y, Mannerskantz C, Richardson F D *Trans. Metallurg. Soc. AIME* **227** 300 (1963)
13. Ломова Н В, Шабанова И Н, Устиновщиков Ю И *Неорг. матер.* **44** 929 (2008); Lomova N V, Shabanova I N, Ustinovshikov Yu I *Inorg. Mater.* **44** 818 (2008)
14. Ustinovshikov Y, Shabanova I *Mater. Chem. Phys.* **135** 254 (2012)
15. Ustinovshikov Y, Shabanova I *J. Alloys Comp.* **578** 292 (2013)
16. Ustinovshikov Y I, Shabanova I N, Lomova N V *J. Adv. Microsc. Res.* **8** 27 (2013)
17. Okamoto P R, Thomas G *Acta Metallurg.* **19** 825 (1971)
18. Van Tendeloo G *Mater. Sci. Eng.* **26** 209 (1976)
19. Van Tendeloo G, Amelinckx S, de Fontaine D *Acta Cryst. B* **41** 281 (1985)
20. Phillips V A *Acta Metallurg.* **14** 1533 (1966)
21. Nesbit L A, Laughlin D E *J. Cryst. Growth* **51** 273 (1981)
22. Ustinovshikov Y, Shabanova I *Mater. Chem. Phys.* **129** 975 (2011)
23. Устиновщиков Ю И, Шабанова И Н, Теребова Н С *Материаловед. и термическая обработка металлов* (7) 31 (2011)
24. Spencer P J, Putland F H *J. Chem. Thermodyn.* **7** 531 (1975)
25. Мешков Л Л, Гузей Л С, Соколовская Е М *Журн. физ. хим.* **49** 1917 (1975)
26. Katayama I, Shimatani H, Kozuka Z *Jpn. Inst. Met.* **37** 509 (1973)
27. Koyama K et al. *J. Jpn. Inst. Met.* **53** 183 (1989)
28. Suzuki A et al. *Intermetallics* **12** 969 (2004)
29. Kaneno Y et al. *J. Mater. Sci.* **43** 8 (2008)
30. Sano T, Nemoto M *Trans. Jpn. Inst. Met.* **28** 8 (1987)
31. Kulkarni U D, Dey G K *Acta Mater.* **52** 2711 (2004)
32. Ustinovshikov Y *J. Alloys Comp.* **528** 141 (2012)
33. *ASM Handbook Vol. 3 Alloys Phase Diagrams* (Materials Park, OH: ASM Intern., 1992)
34. Ustinovshikov Y *J. Alloys Comp.* **543** 227 (2012)
35. Багаряцкий Ю А, Тяпкин Ю Д *Кристаллография* **5** 535 (1960)
36. Гоманьков В И и др. *ФММ* **14** 133 (1962)
37. Hirabayashi M et al. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **10** 365 (1969)
38. Marucco A *J. Physique IV* **3** 331 (1993)
39. Устиновщиков Ю И *Металлы* (6) 91 (2013)
40. Tanner L E *Acta Metallurg.* **20** 1197 (1972)
41. Singh J B et al. *Acta Mater.* **53** 1135 (2005)
42. Singh J B et al. *Intermetallics* **11** 83 (2003)
43. Banerjee S *Sadhana* **28** 799 (2003)
44. Ustinovshikov Y *J. Alloys Comp.* **575** 10 (2013)
45. Устиновщиков Ю И *Материаловед. и термическая обработка металлов* (8) 17 (2012)
46. Wohlfarth E P *J. Magn. Magn. Mater.* **10** 120 (1979)
47. Wassermann E F J. *Magn. Magn. Mater.* **100** 346 (1991)
48. Ustinovshikov Y *J. Alloys Comp.* **582** 119 (2013)

Diffusion phase transitions in alloys

Yu.I. Ustinovshchikov

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

ul. Kirova 132, 426000 Izhevsk, Russian Federation

Tel. + 7 (3412) 21 66 33. Fax. + 7 (3412) 72-25-39. E-mail: ust@ftiudm.ru

This paper presents a critical analysis of research on thermodynamics, kinetics and morphology of diffusion phase transitions in alloys. It is shown that the key thermodynamic stimulus for diffusion phase transitions is the chemical potential difference due to a change in the sign of the chemical interaction between the component atoms. It is explained how the sign of the chemical interaction energy can be obtained from experimental measurements. Examples are given to illustrate the kinetics and morphology of the ordering-separation phase transition in Ni- and Co-based alloys. It is shown how introducing the concept of the ordering-separation phase transition affects our thinking in this area.

PACS numbers: **61.46.-w, 64.75.-g**

Bibliography — 48 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (7) 723–737 (2014)

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407b.0723

Received 18 October 2013, revised 2 December 2013

Physics – Uspekhi **57** (7) (2014)