

## из текущей литературы

# К дискуссии по вопросам представления равновесной фазовой диаграммы Fe–Ni и природы инварного эффекта

Н.Д. Земцова

*Представлен анализ фазовых диаграмм Fe–Ni, опубликованных в последние 50 лет. Показано, что различия в построении низкотемпературной части фазовой диаграммы Fe–Ni и в объяснении природы инваров обусловлены неимением чётких экспериментальных доказательств отсутствия или, наоборот, реализации той или иной сверхструктурой в области составов с содержанием никеля до 50 %. Полученные экспериментальные результаты позволяют отдать предпочтение одной из фазовых диаграмм, неопубликованной в справочной литературе, и высказать предположение о природе инварного эффекта. Анализ фазовых диаграмм и предположение о природе инварного эффекта основываются на результатах исследований структурными методами.*

**Ключевые слова:** диаграмма Fe–Ni, инварный эффект, микродомены, прерывистая коагуляция, прерывистый распад, обратное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение

PACS numbers: 61.50.ks, 61.66.Dk, 64.70.K–

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038298>

## Содержание

1. Введение (1103).
2. Материал и методика исследования (1109).
3. Результаты исследования (1109).
4. Обсуждение результатов (1113).
5. О природе инварного эффекта (1114).
6. Заключение (1117).

Список литературы (1117).

## 1. Введение

Сплавы системы Fe–Ni составляют основу многих технологически важных промышленных материалов. Понимание закономерностей формирования их физических свойств является необходимым для решения многих металловедческих проблем.

Результаты исследования фазовых и структурных превращений в сплавах этой системы представлены во многих работах. Первые публикации фазовой диаграммы Fe–Ni [1] относятся к 1920 г. Однако до сих пор не только не существует единого мнения о положении фазовых границ в области низких температур, но и даже ставится под сомнение само присутствие различных упорядоченных фаз на диаграмме состояния.

Трудность получения достоверных результатов относительно положения точных границ фазовых областей обусловлена крайней замедленностью диффузионных процессов и близкими значениями коэффициентов самодиффузии атомов железа и никеля при температурах ниже 600 °C. В ряде работ [2–6] для увеличения скорости

формирования упорядоченного состояния фаз сплавы облучались электронами с энергией от 1 до 5 МэВ, что приводит к появлению радиационных дефектов кристаллического строения: вакансий и междоузельных атомов, существенно повышающих диффузионную подвижность атомов железа и никеля, тем самым способствующих приближению структуры сплава к равновесному состоянию в процессе отжига.

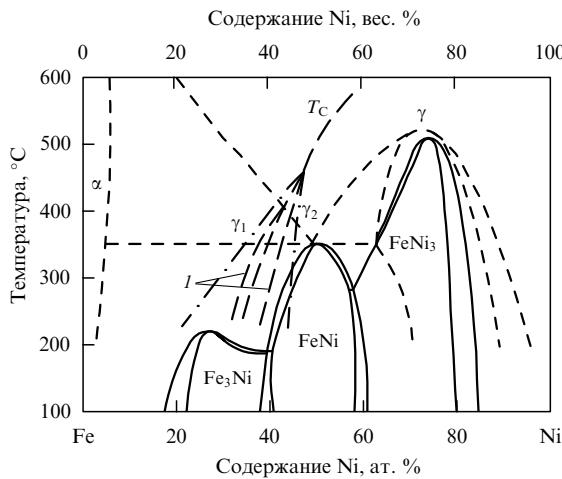
Наряду с указанным выше методом используются и другие способы приготовления образцов сплавов, в частности в работе [4] проведено исследование образца Fe–49,5 мас.% Ni, приготовленного осаждением паров сплава на углеродную реплику при комнатной температуре. В образцах сплавов, приготовленных таким методом, появляется высокая концентрация избыточных вакансий. Последующий отжиг разупорядоченных образцов, приготовленных этими двумя способами, привёл к реализации одинакового фазового состава. Данный эксперимент подтверждает, что избыточные вакансии, созданные электронным облучением, облегчают реакцию упорядочения, ускоряя её кинетику, но не индуцируют её. Поэтому в настоящей статье в равной степени проведём анализ экспериментальных результатов, полученных как на облучённых, так и на необлучённых в процессе отжига образцах.

В настоящей статье мы не будем останавливаться на обсуждении диаграмм состояния, опубликованных более полувека назад. Сосредоточим внимание главным образом на диаграммах, опубликованных в последние годы, в том числе в справочной литературе.

На диаграмме состояния, представленной в [7] со ссылкой на [8], присутствуют три упорядоченные фазы. Критические температуры упорядочения этих фаз возрастают с увеличением содержания никеля (рис. 1). Эти упорядоченные фазы имеются и на диаграмме, приведённой в справочнике Кубашевского [9] со ссылкой на [2] (рис. 2а). Значения критических температур упорядочения  $T_{cr}$  Fe<sub>3</sub>Ni и FeNi отмечены знаком вопроса, что отражает противоречия в представлении данной фазовой диаграммы раз-

Н.Д. Земцова. Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620990 Екатеринбург, Российская Федерация  
E-mail: zemtsova@imp.uran.ru

Статья поступила 4 июля 2017 г.

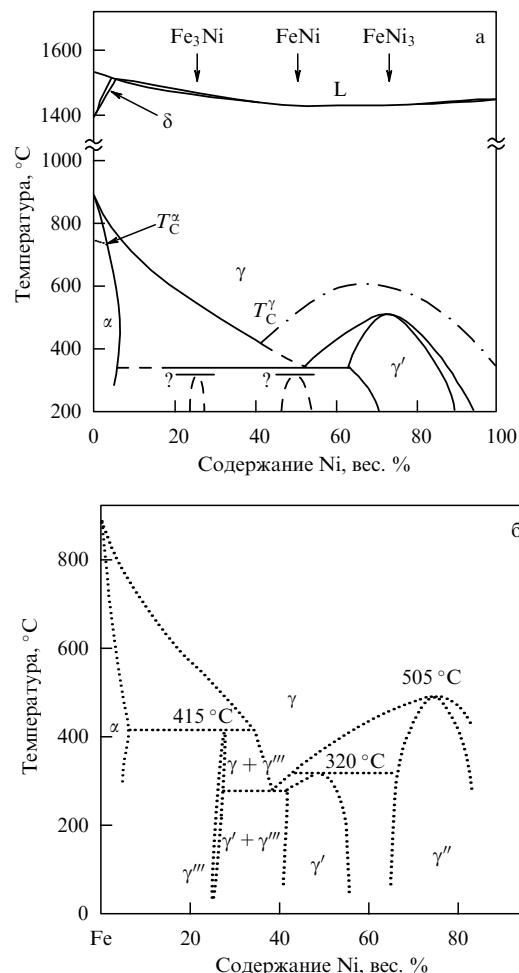


**Рис. 1.** Обобщённая диаграмма состояния системы Fe–Ni: I — кривые спинодального распада. (Воспроизведена диаграмма из [7], опубликованная в [8].)

личными авторами, а также отсутствие надёжных экспериментальных доказательств стабильности этих фаз и областей их существования. Указанные фазы названы в [9] гипотетическими. Но следует отметить, что в [2] приведена диаграмма (рис. 2б) с достаточно чётким указанием значений  $T_{\text{cr}}$  для составов  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  и  $\text{FeNi}$ . Причём значения  $T_{\text{cr}}$  понижаются с увеличением содержания никеля, в отличие от значений  $T_{\text{cr}}$ , приведённых на рис. 1 [7]. Отметим, что в том же справочнике [7] представлена ещё одна фазовая диаграмма (рис. 3а), на которой вообще отсутствуют указанные упорядоченные фазы. Не вызывает разногласий только наличие упорядоченной фазы  $\text{FeNi}_3$  в области составов с повышенным содержанием никеля.

В [10] опубликована компилятивная диаграмма (рис. 3б), на которой также отсутствуют фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  и  $\text{FeNi}$ . Последняя диаграмма в низкотемпературной области при всех составах совпадает с диаграммой, представленной на рис. 3а. Эти диаграммы построены главным образом на основе результатов исследования фазовых равновесий в сплавах высокой чистоты, синтезированных осаждением паров железа и никеля на подложку [11]. Методом рентгенографии показано, что при температуре  $345^{\circ}\text{C}$  устанавливается эвтектоидное равновесие  $\alpha + \text{FeNi}_3$ . На этом основании авторы работ [10, 11] предлагают рассматривать низкотемпературную область фазовой диаграммы Fe–Ni как область сосуществования равновесных фаз  $\alpha + \text{FeNi}_3$ , где  $\alpha$  представляет собой объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) фазу с содержанием никеля 4,9 ат. %. К такому же заключению приходят авторы работ [3, 12], выполненных методом нейтронографии (с помощью малоуглового магнитного рассеяния нейтронов). Присутствие размытых и плохо разрешённых сверхструктурных отражений  $I_{100}$  и  $I_{110}$  на нейтронограммах сплавов с содержанием никеля менее 40 ат. % трактуется как результат концентрационного разупорядочения дальнего порядка вдали от стехиометрии  $\text{FeNi}_3$ .

В [2, 13, 14] высказано предположение, основанное на исследовании интенсивности диффузного ядерного рассеяния нейтронов в сплавах Fe–30–35 ат. % Ni, содержащих изотоп  $^{62}\text{Ni}$ , о возможном формировании сверхструктуры  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ . В [12] демонстрируется экспериментальный факт увеличения диффузной интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов по мере уменьшения содержания никеля в сплавах от 40 до 30 %, который, на наш взгляд, кор-



**Рис. 2.** (а) Диаграмма состояния Fe–Ni, опубликованная в [9] со ссылкой на [2]. (б) Диаграмма состояния Fe–Ni. (Из работы [2].)

релирует с предположением, высказанным в [2, 13, 14]. Однако авторы работ [3, 12] делают вывод о том, что сверхструктура  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , предполагаемая в [13, 14], не реализуется в инвариных сплавах [3].

Неуверенность в определении той или иной упорядоченной фазы обусловлена очень близкими значениями параметров решёток фаз  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ ,  $\text{FeNi}$  и  $\text{FeNi}_3$ . На рисунках 4а, б приведены экспериментальные значения параметров решёток фаз, образующихся в сплавах системы Fe–Ni после облучения их электронами и/или отжига. Различие в параметрах кристаллических решёток возможных фаз с различающимися сверхструктурами  $\text{L}1_2$  и  $\text{L}1_0$  настолько мало ( $\Delta a = \pm 0,0003$  нм), что даже при рентгеновском исследовании сверхструктурные отражения накладываются друг на друга. Это затрудняет определение конкретной принадлежности сверхструктурных отражений той или иной упорядоченной фазе [2, 4, 15].

Для повышения интенсивности сверхструктурных отражений на электронограммах сплавов с содержанием никеля 30–50 мас. % авторы [4] добивались такой ориентации фольги в электронном микроскопе, при которой интенсивным оказывался бы только один систематический ряд рефлексов:  $hh0$  или  $00h$ . Благодаря этому убедительно показан сам факт присутствия упорядоченной фазы во всём исследованном интервале концентраций сплавов Fe–Ni. Но авторы [4] не увидели различия в межплоскостных расстояниях сверхструктурных отраже-

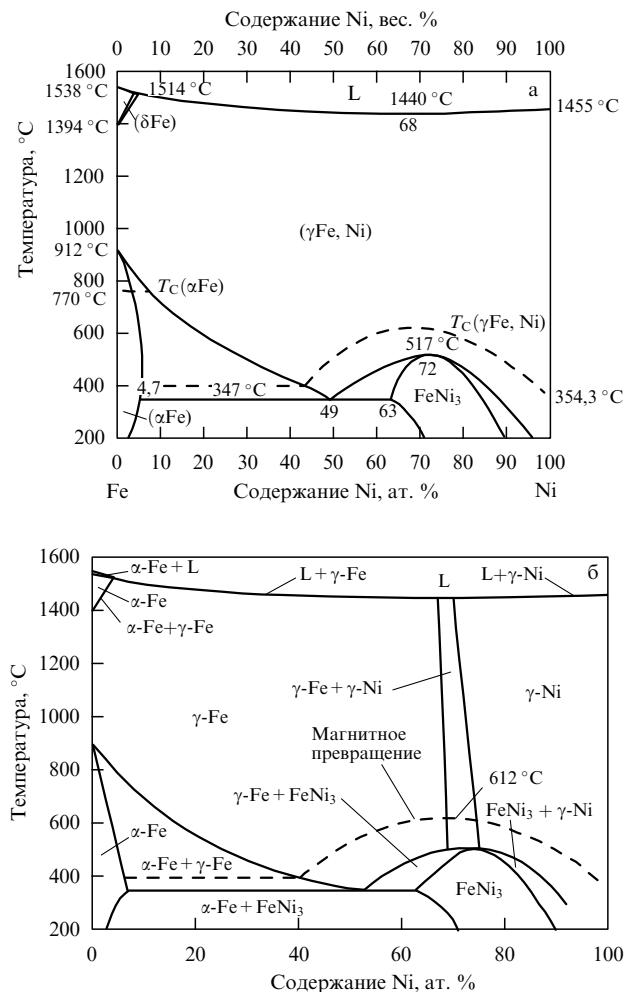


Рис. 3. Диаграммы состояния Fe–Ni, опубликованные (а) в [7] и (б) в [10]. В области низких температур эти диаграммы одинаковы.

ний для всех сплавов. Поэтому они констатировали формирование одной фазы со сверхструктурой  $L_{10}$  и возрастание критической температуры  $T_{cr}$  от 260 °C для 30 % Ni до 320 °C при 50 % Ni. К такому заключению авторы [4] пришли на основании обнаруженного соответствия определённой ими температуры  $T_{cr} = 320$  °C с установленной в [16] для эквивалентного сплава и отсутствия такого соответствия с результатами работы [2], в которой было обнаружено более высокое значение  $T_{cr}$  для сплава с 35 мас. % Ni по сравнению с  $T_{cr}$  для эквивалентного сплава (рис. 2б). Авторы [2] связали обнаруженное ими повышение  $T_{cr}$  с формированием другой фазы —  $Fe_3Ni$ , упорядоченной по типу  $L_{12}$ .

В [17] в результате электронно-микроскопического исследования монокристаллов Fe–32,5 % Ni после нагрева до температуры 470 °C в течение 1,5–2,0 ч доказано формирование упорядоченной фазы  $L_{12}$  не только по углам регистрации сверхструктурных дифракционных пятен, но и по ориентациям плоскостей гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки, соответствующих сверхструктурным пятнам. Был сделан следующий вывод: состав фазы —  $Fe_3Ni$ , а не  $FeNi_3$ . Однако к такому заключению авторы [17] пришли исходя из аналогии с системой Cu–Au, в которой надёжно установлено формирование двух  $L_{12}$ -сверхструктур:  $Cu_3Au$  и  $Au_3Cu$ , — так как в сплавах, близких по составу к  $Ni_3Fe$ , найдена упо-

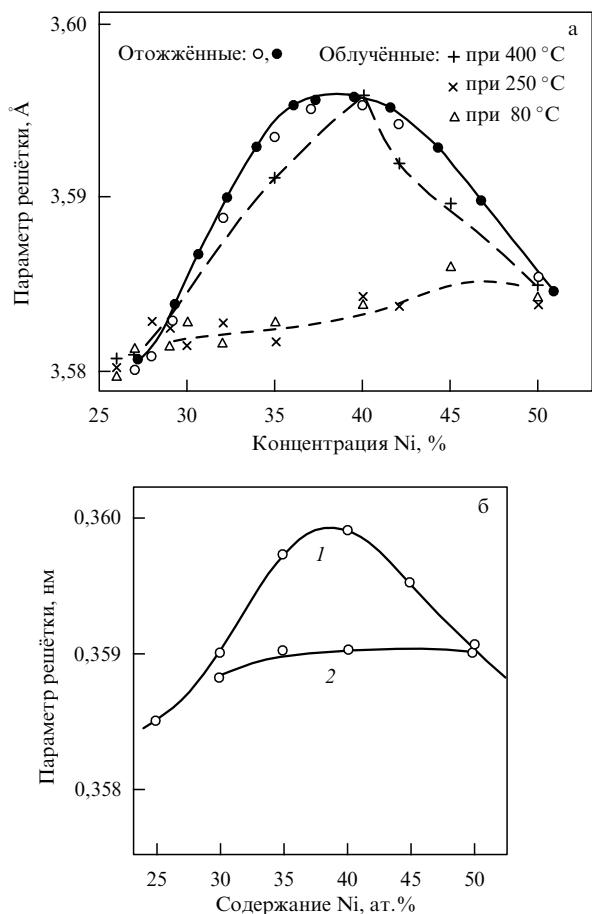
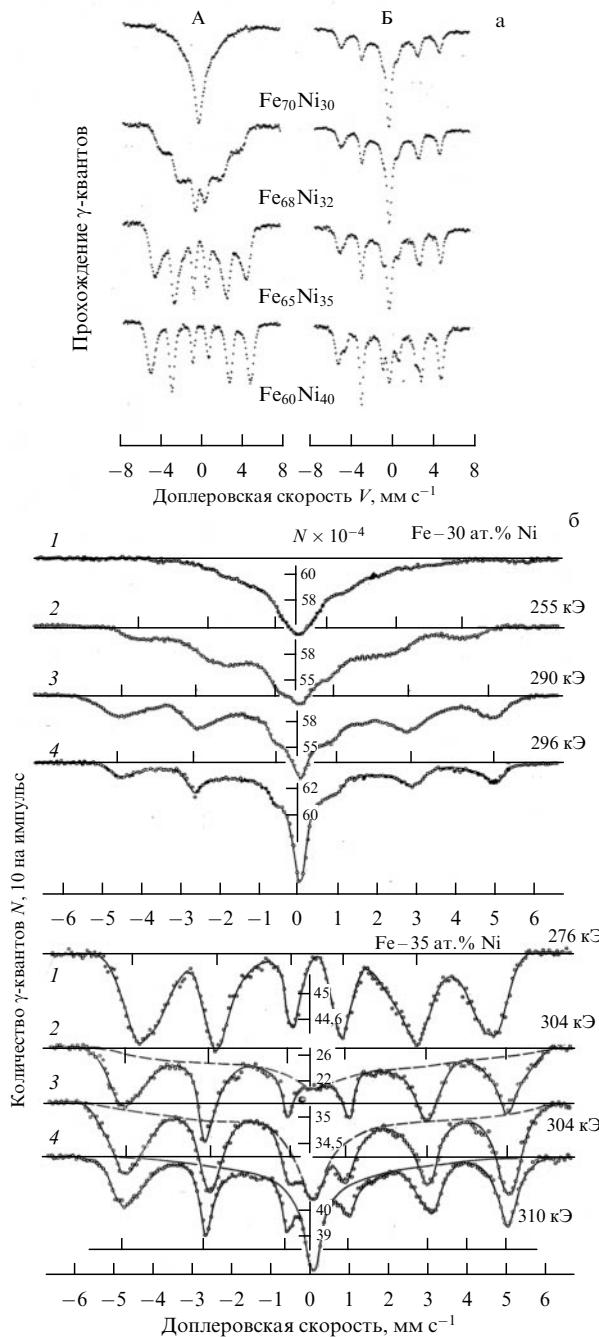


Рис. 4. Параметры кристаллической решётки, измеренные при комнатной температуре до и после электронного облучения, опубликованные (а) в [2] и (б) в [15]. Параметры решёток сплавов с содержанием никеля 30–50 % после облучения практически одинаковы. В составе сплавов, использованных в [15], содержится 0,01 % углерода.

рядоченная фаза  $Ni_3Fe$  с ГЦК-решёткой, следует ожидать, что при стехиометрическом составе  $Fe_3Ni$  может возникнуть другая сверхструктура  $Fe_3Ni$ . Растворение в сплаве Fe–32,5 % углерода в количестве 1,7 % привело к повышению  $T_{cr}$ , увеличению периода упорядоченной решётки и увеличению интенсивности сверхструктурных пятен.

На наш взгляд, самым надёжным и простым индикатором присутствия фазы  $Fe_3Ni$  является наличие центрального пика в ядерных гамма-резонансных (ЯГР) спектрах, свидетельствующего о присутствии парамагнитной фазы [2, 15]. В сплавах, близких по составу к Fe–25 ат. % Ni, такой пик регистрируется сразу после закалки сплава из аустенитной области. В сплавах, далёких от этого состава, центральный пик регистрируется после облучения электронами или нейтронами (рис. 5а [2] и рис. 5б [15]).

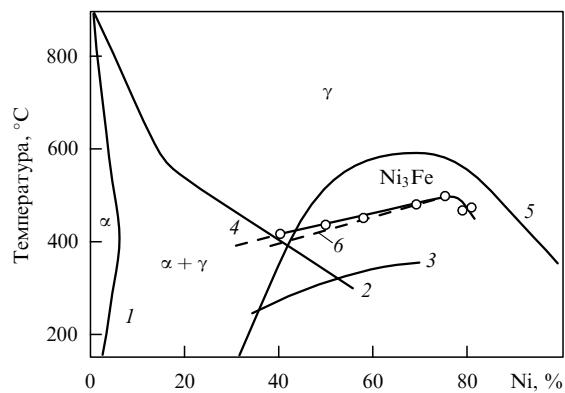
Но это, по нашему мнению надёжное, свидетельство формирования парамагнитной фазы  $Fe_3Ni$  в [15, 20, 21] связывается с магнитной неоднородностью аустенита, возникающей в исходно ферромагнитном состоянии сплавов инварного состава при низкотемпературном отжиге, деформации или облучении. Однако такое расслоение по составу на обеднённые и обогащённые по железу области не может привести к наблюдаемому значительному увеличению прочностных свойств сплава [22, 23], понижению температуры начала мартенситного превращения и даже



**Рис. 5.** (а) Мёссбауэровские спектры до (А) и после (Б) облучения электронами. Состав сплавов указан на рисунке. (Из работы [2].) (б) Мёссбауэровские спектры сплавов Fe-30 ат.% Ni и Fe-35 ат.% Ni после закалки от температуры 1100°C (1) и после облучения электронами дозами  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  (2),  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  (3) и  $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (4). Величина максимального магнитного поля указана справа около каждого спектра.

к изменению его кинетики [24]. Значительное повышение удельного электросопротивления также не может быть объяснено расслоением исходно гомогенного твёрдого раствора, но хорошо согласуется с моделью распада сплава на две фазы [6]. Более заметное изменение электросопротивления сплава, легированного фосфором — элементом внедрения, косвенно свидетельствует о том, что происходит выделение именно упорядоченной фазы.

Экспериментальные факты, изложенные в [6, 17], согласуются с результатами теоретических расчётов [18, 19]: наличие внедрённых атомов любого сорта увеличивает



**Рис. 6.** Фазовая диаграмма Fe–Ni (воспроизведённая из [3]): 1 — граница  $\alpha$ / $\gamma$ -перехода, 2 — граница  $\gamma$ / $\alpha$ -перехода, 3 — граница области существования сверхструктуры FeNi [ $L_{10}$ ], 4 — граница области существования дальнего порядка Ni<sub>3</sub>Fe [ $L_{12}$ ], 5 — температура Кюри, 6 — граница двухфазной области порядок–беспорядок.

параметр кристаллической решётки и повышает критическую температуру упорядочения. Экспериментальное подтверждение этому для сплавов системы Fe–Ni видим на рис. 4а, б: увеличенное значение параметра решётки на рис. 4б обусловлено присутствием углерода.

Наличие или отсутствие центрального пика в ЯГР-спектре закалённого сплава может также зависеть от температуры и скорости закалки из austенитной области, так как при высоких температурах экспериментально зарегистрировано расслоение состава сплавов Fe–Ni [25]. Закалка от пониженных температур austенизации приведёт к регистрации центрального пика.

Присутствие упорядоченной фазы L<sub>10</sub> FeNi на фазовой диаграмме также не является однозначно установленным. На диаграмме, приведённой в [3] (рис. 6), она есть, но расположена в области концентраций формирования упорядоченной фазы FeNi<sub>3</sub> при более низкой температуре. Возможные механизмы трансформации FeNi<sub>3</sub> → FeNi с понижением температуры в работе [3] не обсуждаются. На наш взгляд, такое представление диаграммы Fe–Ni является ошибочным и, по-видимому, оно обусловлено именно существованием двух различных по составу упорядоченных фаз L<sub>12</sub>: Fe<sub>3</sub>Ni и FeNi<sub>3</sub> — по разные стороны от сверхструктур FeNi-L<sub>10</sub> и малой разницей параметров их кристаллических решёток.

Достаточно убедительные экспериментальные доказательства реализации сверхструктуры L<sub>10</sub> в сплавах, близких по составу к эквивалентным, представлены в [16]: облучение нейтронами монокристаллов сплава Fe-50 вес. % Ni в магнитном поле при температурах вплоть до 320°C приводит к созданию текстуры упорядоченной фазы с осью тетрагональности [001], параллельной направлению магнитного поля. Такой фазой может быть только L<sub>10</sub>-FeNi, поскольку образование текстуры в сплавах с ГЦК-решёткой L<sub>12</sub> невозможно.

В [4] посредством осаждения паров железа и никеля на подложку приготовлен сплав Fe-49,5 мас. % Ni. После отжига при температуре 200°C электронно-микроскопическими методами выявляются дисперсные выделения новой фазы; на дифракционных картинах чётко зарегистрированы кольца сверхструктурных отражений. Так как картина дифракции состоит из колец, а не из пятен (размер зерна в осаждённых образцах очень мал), определение типа сверхструктуры представляется достаточно надёжным: L<sub>10</sub>-FeNi. Установлено, что критическая температура упорядочения  $T_{cr}$  для сплава FeNi составляет

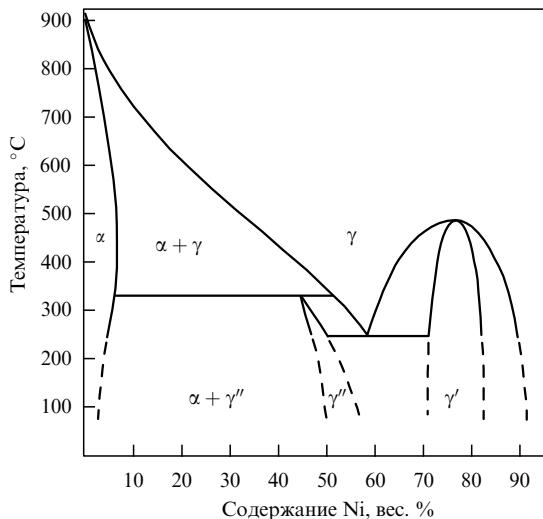


Рис. 7. Фазовая диаграмма Fe–Ni, построенная на основе исследования структуры метеорита. (Воспроизведена из [26].)

320°C и эта сверхструктура должна присутствовать на диаграмме состояния. В пользу реализации сверхструктуры L<sub>1</sub><sub>0</sub> свидетельствует также квадрупольное расщепление мёссбауэровских пиков, отмеченное в [15].

В работе [3] длительные отжиги сплавов с содержанием никеля 45 и 55 % были проведены при более высоких температурах: 400–600°C — именно поэтому там не было получено упорядоченного состояния.

Авторы [4, 5, 26–29] считают, что состояние структуры, наиболее близкое к равновесному, формируется в метеоритах, так как скорость их охлаждения составляет 1°C в 10<sup>6</sup> лет [26, 29]. Поэтому структура метеоритов может служить эталоном присутствия тех или иных равновесных фаз при низких температурах на диаграмме состояния сплавов Fe–Ni. В [26] надёжно проиллюстрировано наличие структуры L<sub>1</sub><sub>0</sub>-FeNi в метеоритах и приведена фазовая диаграмма с наличием этой фазы (рис. 7). Определены параметры решётки FeNi-γ'':

$$a = (3,5761 \pm 0,0005) \text{ \AA}, \quad c = (3,5890 \pm 0,0005) \text{ \AA},$$

$$\frac{c}{a} = (1,0036 \pm 0,0002).$$

Фаза Fe<sub>3</sub>Ni-L<sub>1</sub><sub>2</sub> не обнаружена.

Исследование структуры метеоритов в [4, 28] показало наличие обеих упорядоченных фаз: FeNi и Fe<sub>3</sub>Ni (рис. 8а), но из фазовой диаграммы, представленной в работе [28], фаза Fe<sub>3</sub>Ni исключена. Авторы без каких-либо объяснений сочли эту фазу метастабильной. Позднее в работе [29] была представлена новая, исправленная, диаграмма Fe–Ni (рис. 8б), из которой исключена и фаза L<sub>1</sub><sub>0</sub>-FeNi в качестве стабильной фазы. Такое исправление основывается на результатах проведённого в [21, 22] термодинамического расчёта, учитывающего магнитное влияние на свободную энергию Гиббса. Резкая зависимость температуры Кюри от состава сплава (штрихпунктирная кривая на рис. 8б) изменяет стабильность фазовых равновесий. В результате обе фазы, L<sub>1</sub><sub>0</sub>-γ''(FeNi) и L<sub>1</sub><sub>2</sub>-γ''(Fe<sub>3</sub>Ni), оказываются метастабильными. На этом основании в [29] сделан вывод: при низких температурах α-фаза, содержащая 3,6 мас. % Ni, находится в равновесии с γ'(Ni<sub>3</sub>Fe)-фазой, содержащей 65,5 мас. % Ni. Обнаруженная авторами [29] в метеорите упорядоченная фаза L<sub>1</sub><sub>0</sub>-γ''(FeNi), содержащая 51,5 мас. % Ni, присутствует на диаграмме в

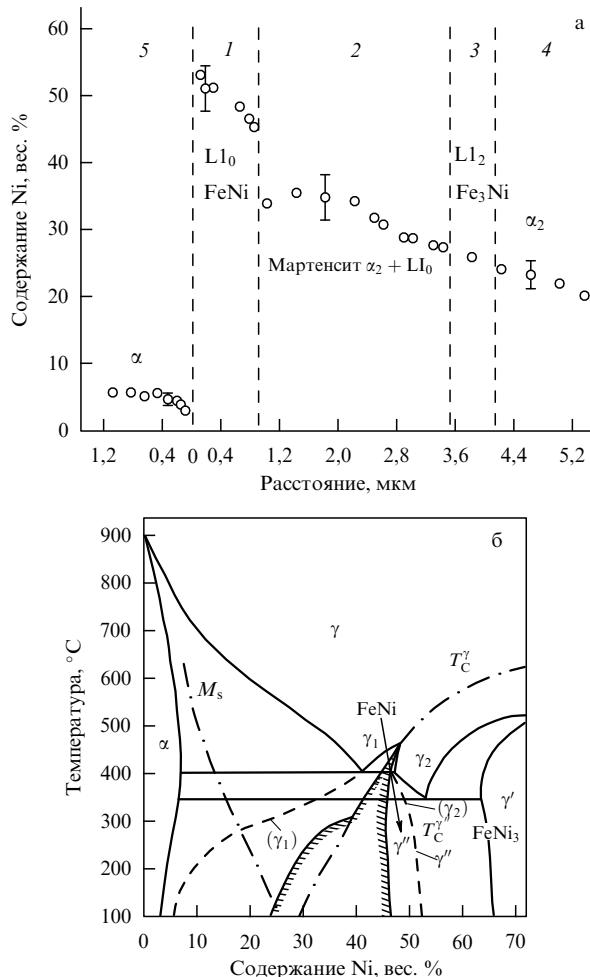


Рис. 8. (а) Схема присутствия обнаруженных фаз в метеорите. (Воспроизведена из [28].) 1 — упорядоченная фаза FeNi ( $\gamma''$ ) в области составов от 45,6 до 51,4 вес. % Ni, 2 — двухфазное поле: упорядоченная фаза  $\gamma''$ -FeNi с содержанием 50,9 вес. % Ni и  $\alpha_2$ -мартенсит, 3 — упорядоченная фаза с составом, близким к Fe<sub>3</sub>Ni, 4 —  $\alpha_2$ -мартенсит с содержанием ~ 25 вес. % Ni, 5 — ОЦК-фаза с 4 вес. % Ni. (б) Фазовая диаграмма (воспроизведённая из [29]), построенная на основе исследования структуры метеоритов и с учётом результатов термодинамических расчётов [20, 21], учитывающих вклад магнитного и химического взаимодействий.  $M$  — температура мартенситного превращения. Штриховыми линиями ограничиваются область несмешиваемости парамагнитной и ферромагнитной  $\gamma_1 + \gamma_2$ -фаз. Заштрихованными границами выделена область спинодального распада. На диаграмме отражены: 1) монотектоидная реакция  $\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  при температуре около 400°C, где  $\gamma_1$  — парамагнитный аустенит,  $\alpha$  — феррит,  $\gamma_2$  — ферромагнитный аустенит; 2) эвтектоидная реакция  $\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma'$  при температуре около 345°C, где  $\gamma'$  — упорядоченная по типу L<sub>1</sub><sub>2</sub> фаза FeNi<sub>3</sub>; 3) область несмешиваемости, связанная с областью спинодального распада при низких температурах (на ферромагнитный и парамагнитный аустенит); 4) фаза L<sub>1</sub><sub>0</sub>-FeNi, присутствующая на диаграмме как метастабильная.

качестве метастабильной фазы (рис. 8б). Но в этом случае представляется неясной причина отсутствия магнитного влияния на структуру, сформированную в метеоритах. Авторы [29] этого не объясняют и вновь накладывают магнитное влияние на сформировавшуюся структуру.

Позднее в [30] был вновь проведён термодинамический расчёт фазовой диаграммы Fe–Ni (рис. 9). Присутствие L<sub>1</sub><sub>0</sub>-γ''(FeNi)-фазы отражено в области отрицательных температур, поэтому её экспериментальное обнаружение

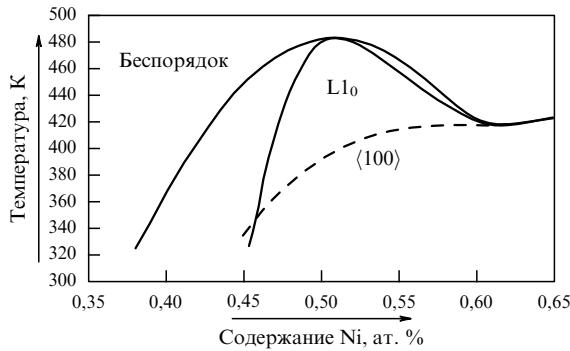


Рис. 9. Фазовая диаграмма Fe–Ni. (Из работы [30].)

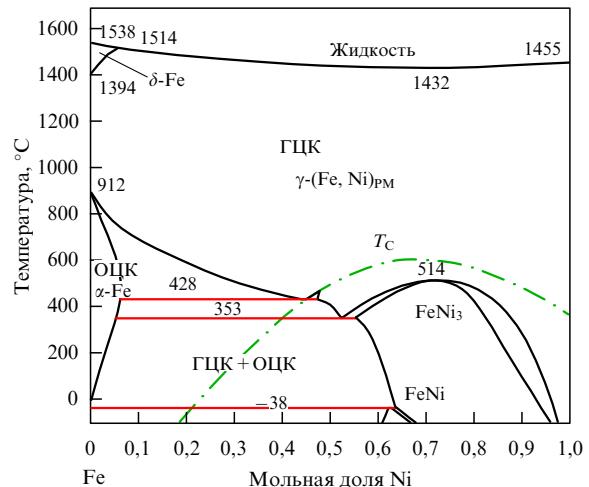
считается невозможным. Присутствие фазы Fe<sub>3</sub>Ni вновь не укладывается в расчётную диаграмму Fe–Ni.

Но имеются и такие расчётные диаграммы, в которых, помимо экспериментально определённых или предполагаемых упорядоченных фаз: FeNi<sub>3</sub>–L<sub>12</sub>, Fe<sub>3</sub>Ni–L<sub>12</sub>, FeNi–L<sub>10</sub>, оказывается возможным формирование упорядоченных фаз Fe<sub>2</sub>Ni и Ni<sub>2</sub>Fe со сверхструктурой C11<sub>f</sub> [31].

В 2015 г. опубликована ещё одна расчётная диаграмма фазовых равновесий в системе Fe–Ni [32]. Декларируется формирование L<sub>10</sub>-фазы в качестве стабильной, располагающейся в области эвдиатомного состава при температуре ниже ~230 °C (рис. 10). Автор [32] делает акцент на представлении двух различных механизмов фазового превращения беспорядок — упорядоченная L<sub>10</sub>-фаза. Штрихпунктирная кривая является фазовой границей, разделяющей область реализации L<sub>10</sub>-фазы на две части, различающиеся механизмом формирования. В высокотемпературной части упорядоченная фаза формируется по механизму фазового превращения первого рода, происходящего путём зарождения и роста доменов упорядоченной фазы в разупорядоченной матрице, в то время как при температурах в области ниже штрихпунктирной кривой фаза L<sub>10</sub> формируется по механизму второго рода, названному спинодальным упорядочением, происходящим в результате бесконечно малых колебаний атомов во всём объёме образца с постепенным повышением степени дальнего порядка. Такой механизм упорядочения в литературе называют близким упорядочением.

Однако отметим, что механизм близкого (равномерно развивающегося в объёме) упорядочения экспериментально не подтверждён [33]. Близкое упорядочение носит гетерогенный характер, названный микродоменным. Разноимённые атомы даже при высоких температурах располагаются преимущественно группами, образуя домены с высокой степенью порядка. Размеры доменов резко уменьшаются при повышении температуры. Состояние близкого порядка, зафиксированное закалкой сплава от высоких температур, характеризуется высоким уровнем внутренних упругих напряжений из-за когерентной связи микродоменов с матрицей. Это приводит к сильному диффузному размытию и уменьшению интенсивности сверхструктурных отражений на дифрактограммах. Экспериментальный факт формирования микродоменов со степенью порядка, близкой к единице, для сплава CuAu изложен в [34].

Поскольку до сих пор неизвестны точные значения критических температур  $T_{cr}$  формирования фаз FeNi и Fe<sub>3</sub>Ni и, более того, ставится под сомнение само существование этих фаз, во многих работах облучение сплава или его пластическая деформация нередко проводятся при слишком низких температурах, при которых диффузионная подвижность атомов недостаточно велика для форми-

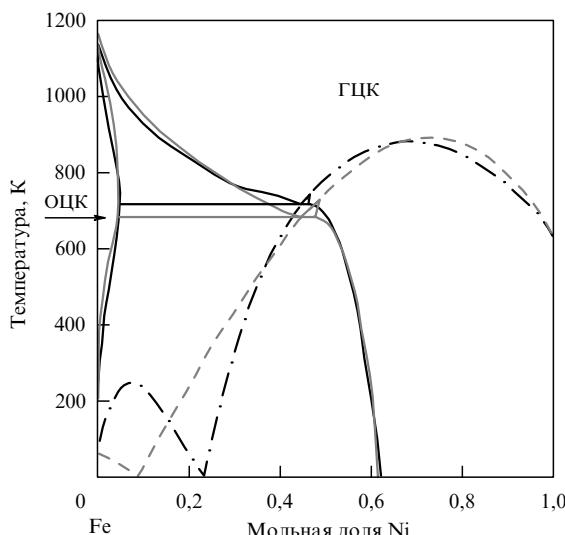
Рис. 10. Фазовая граница A1/L<sub>10</sub>-фаз и расположение температуры спинодального упорядочения (штрихпунктирная кривая). (Опубликовано в [32].)

рования упорядоченных фаз, или при температурах, превышающих  $T_{cr}$ , когда формирования этих фаз уже не происходит (см., например, [3, 35]). Более того, важной переменной в обнаружении сверхструктурных отражений является продолжительность облучения. Если время облучения слишком мало, то упорядочения может не наступить. С другой стороны, если время облучения является слишком продолжительным, то повреждение образца может оказаться настолько обширным, что прежде упорядоченные области могут претерпеть разупорядочение. Доза облучения также влияет на обнаружение фазы выделения. Так, при больших концентрациях никеля в сплаве по мере увеличения дозы облучения сначала происходит подавление центральной части спектра ЯГР, а затем возникает парамагнитный пик [15]. Эти экспериментально зарегистрированные факты также вносят диссонанс в построение фазовой диаграммы.

Если проводить облучение непосредственно в колонне электронного микроскопа при различных температурах, то в состоянии радиационного повреждения и плохо контролируемой температуры нагрева, по крайней мере, в области, непосредственно подвергаемой облучению, могут возникнуть значительные ошибки в определении критических температур упорядочения. Например, в работах [2, 4] изучалась возможность упорядочения в сплавах, весьма близких между собой по составу (а также к составу сплава, рассматриваемого в настоящей статье): H32 и Fe–32 мас. % Ni соответственно. Несмотря на то что в обеих работах сплавы приготавливались из высокочистых составляющих вакуумной зонной плавкой в атмосфере аргона и использовались одни и те же методы исследования, наблюдается несоответствие результатов определения критической температуры упорядочения обнаруженной фазы:  $T_{cr} = 415^\circ\text{C}$  в [2] и  $T_{cr} = 270^\circ\text{C}$  в [4].

На положение  $T_{cr}$  оказывает влияние присутствие в сплаве элементов внедрения. При содержании углерода 0,001 % температура  $T_{cr} = 470^\circ\text{C}$  [17] при большем содержании углерода (1,7 %)  $T_{cr}$  может повыситься до ~580 °C.

Обращает на себя внимание также неоднозначное положение на диаграммах состояния кривых магнитного превращения  $T_C$  (температуры Кюри). В сплавах с содержанием никеля менее 40 ат. % [9, 10] (см. рис. 3) аустенит характеризуется как ферромагнитный при комнатной температуре ( $T_C \approx 200^\circ\text{C}$ ); на другой диаграмме (см.



**Рис. 11.** Магнитная фазовая диаграмма, построенная с учётом магнитного вклада в энергию Гиббса [36], в сопоставлении с расчётной диаграммой, основанной на первых принципах термодинамики [37]. Чёрным цветом изображены кривые, установленные в [36], серым — кривые из базы данных SSOL [37]. Сплошными кривыми показаны фазовые границы, штриховыми — линии магнитного превращения.

рис. 1) кривая зависимости  $T_C$  обрывается при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ , а на диаграммах, приведённых на рис. 2, вообще отсутствует. На рисунке 8б в области низких температур показана область одновременного присутствия (область несмешиваемости) парамагнитной и ферромагнитной  $\gamma_1 + \gamma_2$ -фаз. На диаграмме в [30] (см. рис. 9), опубликованной позднее почти на 15 лет, область несмешиваемости отсутствует, но приведена кривая зависимости  $T_C$  в широком диапазоне составов сплавов Fe–Ni. В [36] кривые магнитного превращения сопоставлены с положением равновесных границ фазовых областей  $T_0$ , взятых из [37] (рис. 11). При температуре абсолютного нуля кривая  $T_C$  испытывает излом. Согласно результатам расчёта переход в антиферромагнитное состояние происходит при составе Fe–(23–25) ат. % Ni. Экспериментально состав сплава Fe–Ni, соответствующий излому, не определён. Пока не существует и каких-либо убедительных результатов измерений температуры Нееля  $T_N$ .

Самое большое расхождение экспериментальных значений  $T_C$  в ГЦК-сплавах с содержанием  $\text{Ni} \leq 30$  ат. % обусловлено резким уменьшением значений  $T_C$  с убыванием содержания никеля. Надёжное экспериментальное определение температуры Кюри для низконикелевых сплавов осложнено также развитием мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, развивающегося при температурах выше комнатной. В условиях двухфазности ( $\gamma + \alpha$ ) кристаллическая решётка  $\gamma$ -фазы испытывает упругое сжатие, что может оказывать влияние на положение  $T_C$  и привести к неоднозначности её значений при различающихся объёмных долях этих фаз.

В настоящей статье приведены экспериментальные результаты исследования структуры остаточного аустенита в процессе медленного нагрева сплава Fe–32 ат. % Ni, исходно находящегося в двухфазном  $\gamma + \alpha$ -состоянии. Эти экспериментальные результаты, на наш взгляд, позволяют отдать предпочтение диаграмме, построенной авторами работы [2]. Отметим, что эта диаграмма не приводится в справочной литературе.

Будем надеяться, что предлагаемая работа поможет внести ясность в представление равновесной фазовой диаграммы Fe–Ni и понимание природы инваров.

## 2. Материал и методика исследования

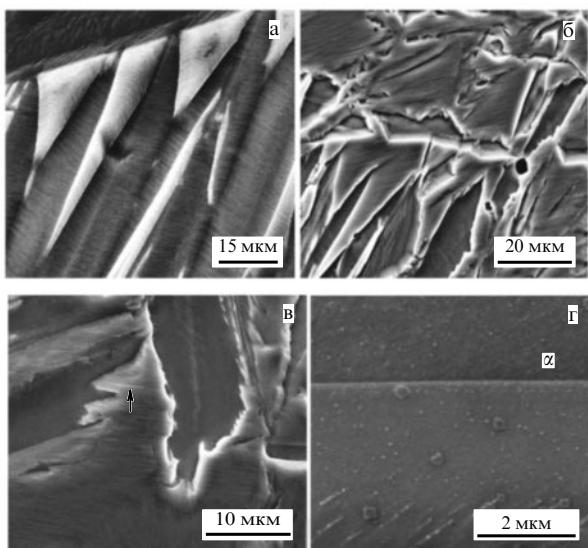
Сплав Fe–32 ат. % Ni изготовлен из высокочистых компонентов. Содержание углерода не превышает 0,01 %. После гомогенизации при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 48 ч сплав был резко закалён в воде. Полученная структура рентгенографически характеризуется как аустенитная. Электроискровой резкой, обеспечивающей наименьшие искажения поверхностного слоя, был изготовлен образец размером  $10 \times 10 \times 15$  мм. Охлаждение в жидком азоте и медленный отогрев на воздухе до комнатной температуры привели к формированию  $\approx 80\%$   $\alpha$ -фазы линзовидной морфологии. Затем образец, помещённый в эвакуированную ампулу, нагревался со скоростью  $0,3$  град  $\text{мин}^{-1}$  до температуры  $400^\circ\text{C}$ , после чего вместе с отключённой печью охлаждался до комнатной температуры. Образец электроискровой резкой разделялся на две части, а затем отрезалась заготовка для изготовления фольги. Поверхность среза образца и заготовку для фольгишлифовали мелкозернистой шлифовальной бумагой.

Полученную заготовку для фольги толщиной 0,2 мм утоняли в электролите, изготовленном на основе ортофосфорной кислоты с добавлением хромового ангидрида и серной кислоты, при напряжении 25 В. Электрополировку и электротравление массивного образца для изучения структуры в сканирующем микроскопе проводили в электролите, состоящем из 90 % ледяной уксусной кислоты и 10 % хлорной кислоты, при напряжении 100 В. Исходная температура электролита  $5^\circ\text{C}$ . Для получения чёткого изображения структуры в сканирующем микроскопе требуется глубокое травление, обеспечивающее образование заметного рельефа на поверхности шлифа. Поэтому время электротравления составляло не менее 1 мин. Образец для уменьшения его разогрева в зоне контакта с электролитом непрерывно быстро перемещался. Сразу же после электропроцедуры образцы промывали в спирте или ацетоне для предотвращения окисления поверхности.

Исследование структуры проведено в отделе электронной микроскопии Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов (ИЦ НПМ) Института физики металлов им. М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН на электронном микроскопе JEM-200CX при действующем напряжении 160 кВ и на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 при комнатной температуре.

## 3. Результаты исследования

На рисунке 12а представлено полученное в сканирующем электронном микроскопе изображение структуры, сформировавшейся в сплаве Fe–32 ат. % Ni после его охлаждения в жидком азоте — в  $\gamma + \alpha$ -состоянии. Пластины  $\alpha$ -фазы вследствие высокой плотности дефектов кристаллического строения характеризуются высокой травимостью, в связи с чем они имеют более тёмную окраску, чем остаточный аустенит, что позволяет легко отличить мартенситные пластины от фрагментов остаточного аустенита. Обе фазы,  $\alpha$  и  $\gamma$ , из-за разницы их удельных объёмов испытывают пластическую деформацию в процессе  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Благодаря рельефу на травлённой поверхности шлифа хорошо выявляются следы деформации на поверхности как пластин  $\alpha$ -фазы, так и фрагментов остаточного  $\gamma$ -аустенита. Отсутствие следов деформации на поверхности некоторых пластин свиде-

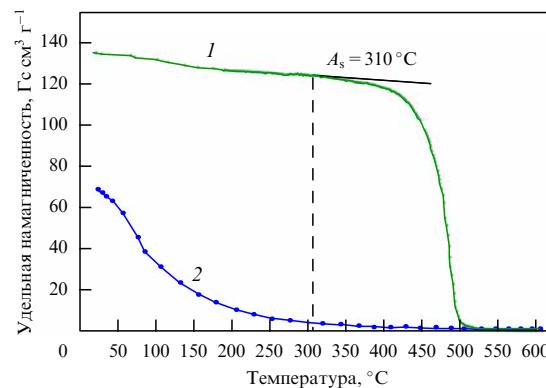


**Рис. 12.** Структура сплава Fe–32 ат. % Ni (а) после охлаждения в жидком азоте  $\alpha + \gamma$ : межфазные границы  $\gamma/\alpha$  исключительно ровные. (б, в) Структура межфазных границ  $\gamma/\alpha$  после медленного нагрева до температуры 400 °С. Стрелкой указан след скольжения в участке остаточного аустенита с высокой плотностью частиц. (г) Структура ревертированного аустенита, сформированногося в процессе прерывистой реакции, и межфазная граница  $\gamma/\alpha$  с высокой плотностью дисперсных частиц.

тельствует только о том, что эти пластины были неблагоприятно ориентированы к направлению пучка электронов. Небольшой наклон шлифа делает видимыми следы деформации и в этих пластинах. Структуры сплава в  $\gamma + \alpha$ -состоянии подробно исследованы в [38, 39].

Основное внимание в контексте настоящей работы следует обратить на структуру межфазных границ  $\gamma/\alpha$ : они представляются исключительно ровными, без изломов и ступенек (рис. 12а).

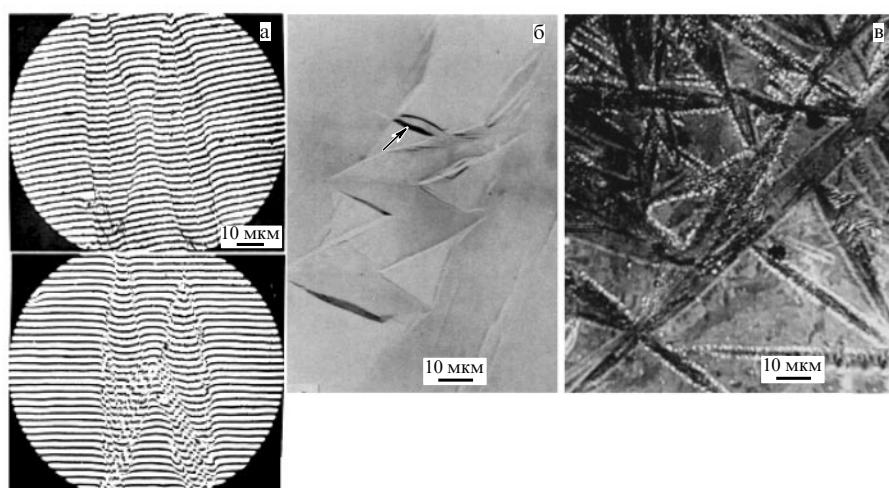
На рисунках 12б, в приведено изображение структуры образца, претерпевшего медленный нагрев со скоростью 0,3 град  $\text{мин}^{-1}$  до температуры 400 °С. Межфазные границы существенно изменили свою конфигурацию, стали кристаллографически неровными, с многочисленными из-



**Рис. 13.** Изменение намагниченности сплава Fe–32 ат. % Ni в процессе медленного нагрева со скоростью 0,3 градуса в минуту до температуры 600 °С. Скорость охлаждения до комнатной температуры 4 градуса в минуту. Температура начала  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения 310 °С.

ломами и выступами. Наблюдаемое изменение структуры сплава свидетельствует о развитии  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения посредством миграции границ остаточного аустенита в сторону  $\alpha$ -фазы. Изменение намагниченности того же образца в процессе нагрева с той же скоростью показано на рис. 13. Отклонение кривой намагниченности от прямолинейного хода начинается при температуре 310 °С. Эту температуру следует считать температурой начала обратного превращения  $A_s$ . Плавное уменьшение намагниченности в процессе нагрева до 400 °С — в нижней части температурного интервала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения — подтверждает диффузионный механизм формирования структуры ревертированного аустенита.

Это же явление зарегистрировано в [40] с помощью интерференционного микроскопа (рис. 14а) и методом металлографии в [41] (рис. 14б). Пластины мартенсита после нагрева до температуры 400 °С представляются окаймленными узким слоем ревертированного аустенита. Аналогичный факт был обнаружен нами ранее при исследовании начальной стадии обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в метастабильных сплавах Fe–Ni–Ti [42, 43]. Эта стадия легко выявляется даже при оптическом исследовании структуры, так как она сопровождается распадом аусте-



**Рис. 14.** Диффузионное развитие  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения посредством миграции межфазной границы  $\gamma/\alpha$ , обнаруженнное: (а) с помощью интерференционного микроскопа [40]; (б) по формированию рельефа вокруг межфазных границ [41]; (в) по развитию прерывистого распада с выделением фазы  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  в сплаве Fe–Ni–Ti [42, 43].

нита с выделением  $\eta$ -фазы  $Ni_3Ti$  (рис. 14в), что однозначно подтверждает диффузионно-контролируемый механизм  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения на его начальной стадии.

Формирование рельефа на предварительно отполированной и проравленной поверхности шлифа вокруг пластин мартенсита (рис. 14б) отражает факт изменения объёма участка, испытавшего  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, и не является признаком исключительно сдвигового процесса.

В остаточном аустените видны мелкие плотно расположенные на следах скольжения частицы (указаны стрелкой на рис. 12в). Изображение приграничной области остаточного аустенита с мартенситом при большом увеличении приведено на рис. 12г. Отчётливо видны частицы новой фазы, что однозначно свидетельствует о произошедшем распаде аустенита на две фазы. Крупные частицы имеют квадратную огранку. Кубическая форма частиц свидетельствует об изоморфности частиц и матрицы, малом различии параметров решёток. Важно отметить, что следы скольжения не доходят до границы раздела  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз. Видна область, свободная от следов скольжения, с хаотично расположеными крупными частицами новой фазы. В верхней части рис. 12г видна граница аустенита с мартенситом (более тёмным). В мартенсите также видны частицы выделившейся фазы. Миграция межфазной границы, обусловленная развитием  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, приводит к сталкиванию этих частиц и их коалесценции на мигрирующих границах. Благодаря низкой поверхностной энергии частиц мигрирующая граница оказывается способной оторваться от них и продвигаться дальше в глубь мартенситной пластины. При этом за фронтом миграции остаются ревертированный аустенит и крупные частицы выделившейся фазы, образовавшиеся в процессе медленного нагрева от температуры начала обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения под воздействием прерывистого (диффузионного) механизма.

Известно, что прерывистые реакции приводят к формированию фаз, близких к равновесным, с обязательным участием рекристаллизации матрицы и её ориентацией, соответствующей ориентации зерна, граница которого мигрирует. Как видно из диаграммы состояния, представленной на рис. 2б, равновесная  $\gamma$ -фаза при температуре 400 °C должна содержать ~35 % Ni, а согласно диаграмме, приведённой на рис. 8б, — 40 %, тогда как в соответствии с диаграммой на рис. 11 она может содержать до ~50 % Ni. Таким образом, согласно любой из ранее известных диаграмм состояния  $\gamma$ -матрица должна содержать никеля больше, чем имеется в составе исследуемого сплава. Поэтому сам факт обнаружения прерывистой реакции позволяет утверждать, что фазой выделения является  $Fe_3Ni$ . Только выделение этой фазы с повышенным содержанием железа по сравнению с таковым в матрице делает возможным флуктуационное зарождение равновесной  $\gamma$ -фазы, обогащённой никелем, вблизи межфазной границы  $\gamma/\alpha$ , необходимой для формирования зародыша прерывистой реакции.

Таким образом, равновесное состояние сплава Fe–32 ат. % Ni, реализуемое диффузионным процессом при температуре 400 °C, отвечает фазовому составу  $Fe_3Ni + \gamma$ . Этот экспериментальный результат даёт основание признать наиболее достоверной фазовую диаграмму, представленную на рис. 2б.

Попытка провести количественный анализ содержания атомов никеля и железа в фазе выделения на сканирующем микроскопе Quanta-200 не оказалась успешной, так как электронный зонд, диаметр которого на порядок превышал средний размер выделений, захватывал не только частицу, но и окружающую матрицу. Более того, количе-

ственный анализ состава дисперсных выделений размером менее 1 мкм в массивных образцах может быть проведён при условии отсутствия исследуемых элементов в матрице [44].

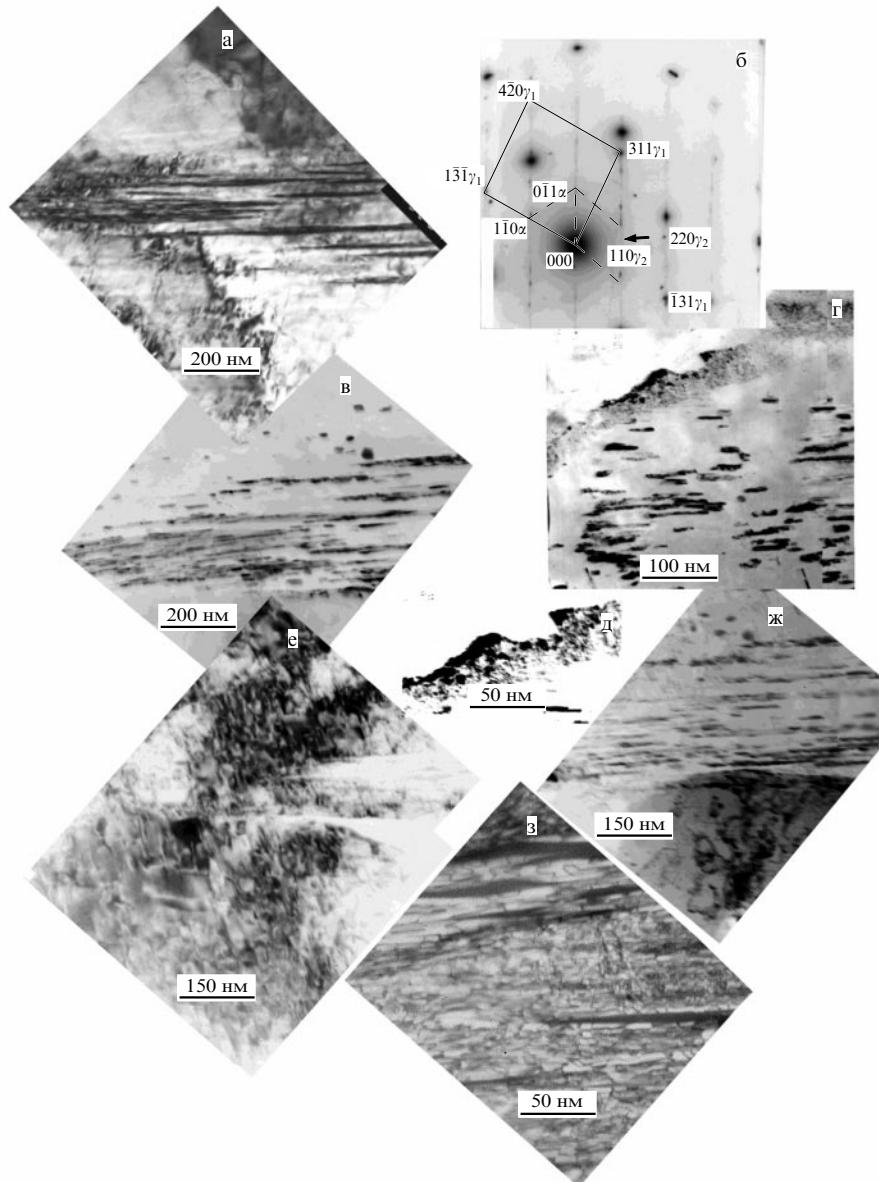
Необходимо признать, что полностью во всём объёме сплава реализовать равновесное двухфазное состояние при температуре 400 °C в нашем случае не удастся. Причина заключается в следующем. Прерывистая реакция, приводящая к равновесному состоянию, инициирована движущей силой обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Установление необходимого соотношения атомов Fe и Ni в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах требует перераспределения атомов между этими фазами согласно любой из опубликованных диаграмм состояния. Подвижность границ  $\gamma/\alpha$ , изначально свободных от частиц фазы  $Fe_3Ni$ , впоследствии оказывается подавленной из-за скопления частиц на границах. Этот факт хорошо иллюстрирует рис. 12г: плотность расположения частиц на межфазных границах велика. С увеличением степени продвижения межфазных границ  $\gamma/\alpha$  приграничная область мартенситных пластин обедняется никелем, в связи с чем увеличивается прятёжность диффузионных путей атомов никеля к мигрирующим границам из объёма мартенситных пластин. Этот процесс осуществляется благодаря объёмной диффузии никеля, скорость которой на несколько порядков меньше скорости диффузии по границам [45–49]. Поэтому из-за уменьшения подвижности межфазных границ  $\gamma/\alpha$  и недостатка атомов никеля, доставляемых объёмной диффузией к мигрирующей границе, равновесная фаза  $Fe$  (~40 ат. % Ni) уже не может формироваться и развитие прерывистой реакции  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения прекращается.

При исследовании структуры аналогичных областей с помощью просвечивающего электронного микроскопа обнаружены дополнительные нюансы развития фазовых превращений в аустените. Анализ структуры аустенита в тонкой фольге (рис. 15а–е) осложнён присутствием реек поверхностного мартенсита, которые на светлопольном изображении структуры (рис. 15а) видны как односторонние тёмные полосы.

Соответствующие электронограммы являются сложными (рис. 15б). Их подробная расшифровка, включающая в себя анализ структуры поверхностного мартенсита, представляет собой предмет будущих исследований. Сейчас отметим только, что ориентация реек мартенсита отвечает оси зоны [111] $\alpha$ , отмеченной штриховыми линиями на рис. 15б.

Проведём подробный анализ структуры  $\gamma$ -фазы. На электронограмме обозначена ось зоны [125]. На рисунках 15в–ж видны темнопольные изображения структуры, полученные в рефлексе 311  $\gamma$ -фазы при различных небольших изменениях наклона фольги. Рефлекс 311 — двойной. Расщепление рефлекса на два близко расположенных рефлекса хорошо видно на рефлексе 131, принадлежащем только оси зоны [125]. Это даёт возможность получить различающиеся темнопольные изображения структуры, обусловленные преимущественно одним из рефлексов. Изображение на рис. 15в отвечает фазе выделения  $Fe_3Ni$ , о чём свидетельствует наличие частиц вблизи реек мартенсита. В местах пересечения плоскостями сдвига частицы "размазываются" вдоль этих плоскостей, в связи с чем рефлекс приобретает заметное азимутальное размытие. Повышенное угловое расположение азимутально размытого рефлекса свидетельствует о том, что параметр кристаллической решётки фазы  $Fe_3Ni$  меньше параметра решётки окружающей ГЦК-матрицы.

На рисунке 15г приведено темнопольное изображение структуры, непосредственно примыкающей к межфазной



**Рис. 15.** Изображения структуры остаточного аустенита после нагрева со скоростью  $0,3 \text{ град мин}^{-1}$  до температуры  $400^\circ\text{C}$  и охлаждения до комнатной температуры в отключённой печи. (а) Светлопольное изображение. (б) Соответствующая электронограмма: центре — рефлекс 311, состоящий из двух близко расположенных рефлексов, что отчётливо видно на рефлексе  $\bar{1}31$  — указаны две оси зоны:  $[125]\gamma_1$  и речного поверхности маргентита  $[111]z$ . (в–д) Темнопольные изображения структуры в одном из рефлексов 311, расположенному дальше от нулевого пятна: (в) центральной части фрагмента, содержащей преимущественно структуру поверхности маргентита; (г) приграничной области с  $\alpha$ -пластиной; (д) то же, с большим увеличением. (е, ж) Темнопольные изображения структуры после наклона фольги  $\sim$  на  $1^\circ$  в рефлексе 311, расположенному (е) ближе к нулевому пятну и (ж) дальше от нулевого пятна. (з) Темнопольное изображение структуры в рефлексе  $110\gamma_2$  (указанном стрелкой), лежащем в одном систематическом ряду с рефлексом  $220\gamma_2$ .

границе  $\gamma/\alpha$ . Эта область образовалась на заключительной стадии прерывистой реакции формирования двухфазной области  $\text{Fe}_3\text{Ni} + \gamma$ , являющейся реакцией прерывистого распада, а не прерывистой коагуляции. Её рост обеспечивается исключительно за счёт поступления атомов никеля из объёма пластин  $\alpha$ -фазы. Структура этой области с большим увеличением показана на рис. 15д. Морфологически эта картина прерывистого распада аналогична выделению когерентной  $\gamma'$ -фазы  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  в сплавах  $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}$  [42, 43]: фаза  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  имеет вид стержней, ветвящихся в процессе роста колоний для сохранения постоянным межламельного расстояния. Такая морфологическая картина колоний прерывистого распада возможна только при выделении изоморфной и когерентно связанной с матрицей частиц выделяющейся фазы. Исходя из

анalogии заключаем: посредством прерывистого механизма происходит выделение когерентной ГЦК-фазы, упорядоченной по типу  $\text{L}_{12}$ , в ГЦК-матрице с мало отличающимся параметром решётки. В случае выделения фазы, упорядоченной по типу  $\text{L}_{10}$ , такой структуры прерывистого выделения не могло бы сформироваться, поскольку ветвление фазы возможно только в случае изоморфной структуры фаз в колониях прерывистого распада.

Таким образом, развитие обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в процессе медленного нагрева осуществляется механизмом прерывистой реакции, скорость продвижения которой уменьшается с увеличением степени её развития. В начале развития скорость реакции контролируется процессами, развивающимися на межфазных границах

$\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, и осуществляется путём совместного движения межфазных границ с частицами, а на заключительном этапе — скоростью поступления атомов никеля из объёма  $\alpha$ -фазы к мигрирующей границе. Полученные экспериментальные результаты полностью согласуются с экспериментальными данными и теоретическими выводами, изложенными в [48, 49].

Наклон фольги в электронном микроскопе выявил дополнительные свидетельства наличия механизма развития фазовых превращений во фрагментах остаточного аустенита. На рисунке 15е изображён тот же участок фольги. Действующим рефлексом оказался имеющий равносовую форму рефлекс 311, находящийся ближе к 000, следовательно, отвечающий фазе с большим параметром кристаллической решётки, расположенной вокруг мартенситных рек. Эта фаза имеет достаточно чётко выраженную ячеистую внутреннюю структуру с высоким уровнем упругих искажений. Об этом свидетельствует наличие заметного рельефа и дисклинационных разворотов, приводящих к неравномерным по интенсивности дифракционным эффектам. В нижнем левом углу рис. 15е располагается частичная дисклинация с практически полным отсутствием изображения структуры. Дополнительный незначительный наклон фольги привёл к изображению структуры, представленному на рис. 15ж. В отражающем положении вновь оказались частицы  $Fe_3Ni$ , как и на рис. 15в, и, кроме того, в отражающем положении оказалась область частичной дисклинации (в правой части рисунка). На границах ячеек отчётливо видны дисперсные частицы фазы  $Fe_3Ni$ .

Изображение на рис. 15ж наводит на мысль о том, что структура представляет собой упорядоченную матрицу  $L1_0$  состава  $FeNi$ , на границах доменов которой располагаются дисперсные частицы  $Fe_3Ni$ . В процессе роста доменов матрицы, упорядочивающейся по типу  $L1_0$ , происходит оттеснение избыточного элемента — железа — на границы доменов. При достижении необходимого химического состава в прослойках разупорядоченной матрицы между доменами формируются частицы фазы  $Fe_3Ni$ . Аналогичная ситуация наблюдалась автором при исследовании упорядочения в сплавах Cu–Au–Ag и Cu–Au–Pt [50, 51]. Наибольшая локальная деформация состаренного и упорядоченного сплава сосредоточена на границах доменов, именно поэтому они видны в структурных рефлексах матрицы (рис. 15ж). Существование локальной деформации кристаллической решётки на термических антифазных границах (АФГ) в упорядоченных сплавах, обусловленное наличием повышенной концентрации одного из компонентов сплава, экспериментально показано в [52].

Поскольку ось зоны [125] не содержит сверхструктурных рефлексов, была сделана попытка получить темнопольное изображение структуры в рефлексе 110 (указан стрелкой на рис. 15б), расположенным в одном систематическом ряду с рефлексом  $220\gamma_2$ . Рисунок 15з представляет темнопольное изображение структуры, расположенной между рейками мартенсита. В нижней части рис. 15з часть границ имеет значительную толщину. Это означает, что домены отделены друг от друга не антифазными границами, а прослойкой разупорядоченной матрицы. В верхней части рис. 15з АФГ имеют клубковую морфологию и не содержат частиц фазы выделения. Исчезновение прослоек разупорядоченной матрицы происходит в процессе коагуляции доменов  $L1_0$ – $FeNi$ . АФГгибают частицы фазы выделения, которые оказываются расположенными в теле растущих доменов. Эта реакция происходила в наиболее тонком участке фольги, где благодаря

значительному градиенту упругих напряжений миграция АФГ, по-видимому, осуществлялась в процессе изготовления фольги или её вылёживания при комнатной температуре. Размер антифазных доменов на порядок превышает размер доменов в толстых участках фольги. Аналогичный экспериментальный факт наблюдался при исследовании структуры в сплавах Cu–Au–Pt [52]. Наличие доменных границ клубковой морфологии в верхней части рис. 15з снимает все сомнения относительно упорядоченности матрицы. Равновесное состояние сплава Fe–32 ат. % Ni при комнатной температуре:  $FeNi$ – $L1_0$  и  $Fe_3Ni$ – $L1_2$  — полностью отвечает показанной на рис. 2б [2] фазовой диаграмме, построенной на основе экспериментального исследования сплавов, приготовленных зонной плавкой с содержанием никеля от 27 до 50 вес. %, с использованием различных методов исследования. Эта диаграмма соглашается с результатами настоящего исследования и представляется наиболее достоверной.

#### 4. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты в настоящей работе получены на основе исследования исходно двухфазной  $\alpha$  +  $\gamma$ -структуры. Приведены результаты исследования структуры остаточного аустенита, претерпевшего медленный нагрев до температуры 400 °C и охлаждение вместе с отключённой печью до комнатной температуры. В литературе такие исследования не описаны. Важным отличием от всех предшествующих исследований является то, что в условиях двухфазности появляется дополнительная движущая сила, стимулирующая формирование ревертированного аустенита и определяющая конкретный вектор его образования, что существенно облегчает поиск фрагментов структуры, отвечающих равновесному фазовому состоянию, и позволяет достаточно надёжно установить его фазовый состав. Регистрация комплексной прерывистой реакции  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, развивающейся под действием диффузионного механизма, позволила установить и конкретизировать равновесные фазы, образующиеся в зоне развития этой реакции: ревертированный  $\gamma$ -аустенит +  $Fe_3Ni$ – $L1_2$ . Согласно всем имеющимся фазовым диаграммам Fe–Ni, в образующемся ревертированном аустените содержание никеля должно превышать его среднее содержание в сплаве, поэтому  $\gamma$ -фаза ферромагнитна и её температура Кюри выше в сравнении с таковой однородного исходного аустенита исследуемого сплава Fe–32 ат. % Ni. Охлаждение сплава до комнатной температуры приводит к развитию упорядочения матрицы по типу  $L1_0$ . Таким образом, при комнатной температуре ревертированный аустенит инварного сплава Fe–32 ат. % Ni имеет равновесный фазовый состав:  $L1_0$ – $FeNi$  и  $L1_2$ – $Fe_3Ni$ , так как в его формировании принимали участие исключительно диффузионные процессы.

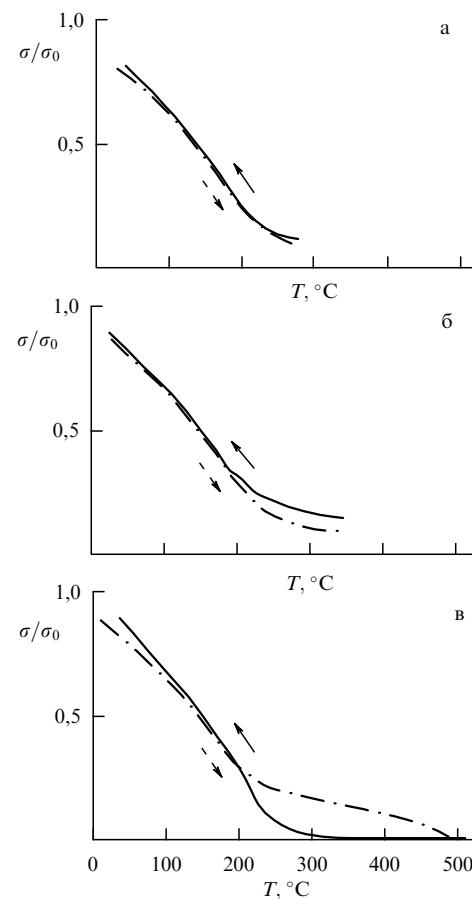
Этот вывод подтверждают ЯГР-спектры (см. рис. 5), опубликованные в [2, 15]. Они показывают наличие двух различающихся структур в образцах после облучения при комнатной температуре. В сплаве Fe–30 ат. % Ni парамагнитный пик есть сразу после закалки. С увеличением дозы облучения этот пик становится более острым и располагается в матрице с достаточно чёткими шестью пиками ферромагнитной матрицы, что свидетельствует о развивающемся распаде ферромагнитного аустенита с выделением парамагнитной фазы  $Fe_3Ni$ . С увеличением дозы облучения сплава Fe–35 ат. % Ni, помимо усиления интенсивности парамагнитного пика, ЯГР-спектр ферромагнитной составляющей характеризуется значениями

внутреннего поля и квадрупольного расщепления, соответствующими сверхструктуре  $L1_0$ , что свидетельствует о развитии тандема  $Fe_3Ni + FeNi$  ( $L1_2 + L1_0$ ).

Мёссбауэрские спектры сплава  $Fe - 30\% Ni$  [2], полученные при комнатной температуре после облучения, не изменяются при использовании предварительного охлаждения образца до температуры 4 К. Более того, спектр, измеренный при температуре 4 К, содержит центральный пик, в дополнение к шести линиям спектра. Эти результаты означают, что богатые железом области являются парамагнитными при температурах вплоть до 4 К и не претерпевают мартенситного превращения. Следовательно, структура этих областей энергетически более стабильна, чем мартенситная фаза, и может отвечать только упорядоченной структуре.

Известно, что мартенсит, формирующийся при охлаждении бинарных  $Fe - Ni$ -сплавов с содержанием никеля менее 32 ат. % до температуры жидкого азота, характеризуется кристаллической решёткой с тетрагональным искажением [53]. Очевидно, что тетрагональные искажения обусловлены именно присутствием  $L1_2$ -частиц  $Fe_3Ni$ , когерентно связанных с решёткой мартенсита. Есть все основания считать, что природа создания тетрагональности кристаллической решётки мартенсита в сплавах  $Fe - (32 - 30)$  ат. %  $Ni$  та же самая, что и в сплавах  $Fe - Ni - Ti$ , в которых мартенсит содержит когерентно связанные с ним частицы интерметаллида  $Ni_3Ti$  [54–56].

Для подтверждения полученного вывода о реализации при комнатной температуре равновесного фазового состояния в сплавах инварного состава:  $L1_0$ - $FeNi$  и  $L1_2$ - $Fe_3Ni$  — проведём анализ экспериментальных результатов, опубликованных в [57]. Использование интенсивной пластической деформации сплава  $Fe - 36$  ат. %  $Ni$  на величину  $\varepsilon = \ln(l/l_0) \sim 7$  и последующего отжига при температурах 260–480 °C привело к изменению структуры границ фрагментов, созданных деформацией: они становились более тонкими и чёткими, увеличивалась их разориентация. Авторы [57] зарегистрировали также выделение упорядоченной фазы вблизи и на границах мелкозернистой структуры и одновременное повышение намагниченности насыщения образца. Следовательно, выделение фазы стимулировано преобразованием неравновесных границ в равновесные вследствие миграции границ и развития прерывистой реакции. Ссылаясь на диаграмму, представленную на рис. 3а, авторы [57] связывают свои результаты с выделением упорядоченной по типу  $L1_2$  ферромагнитной фазы  $Ni_3Fe$  с  $T_C = 610$  °C, а повышение намагниченности полагают обусловленным именно выделением такой фазы (рис. 16а, б). Однако, как видно из рис. 16в, восстановление уровня намагниченности, отвечающего исходному однофазному сплаву  $Fe - 36$  ат. %  $Ni$ , происходит после нагрева до температуры 500 °C, т.е. меньшей, чем  $T_C$  состава  $Ni_3Fe$ . Критическая температура  $T_{cr}$  упорядочения фазы  $Fe_3Ni$  с примесью углерода составляет по данным [17] 470 °C. (В [57] не указаны ни точный химический состав исследуемого сплава, ни скорость нагрева при магнитометрическом исследовании.) Поэтому есть все основания считать, что при нагреве до температуры 500 °C происходит разупорядочение выделившейся фазы  $Fe_3Ni$ , восстанавливается состояние однородного твёрдого раствора и сплав по химическому составу возвращается в исходное состояние с температурой Кюри 260 °C. Возрастание  $T_C$  после отжигов при 260–350 °C (рис. 16а, б) обусловлено выделением парамагнитной фазы  $Fe_3Ni$ , увеличением намагниченности  $\gamma$ -фазы, обогащённой никелем, и возможным её упорядочением по типу  $L1_0$  в областях прерывистого распада.

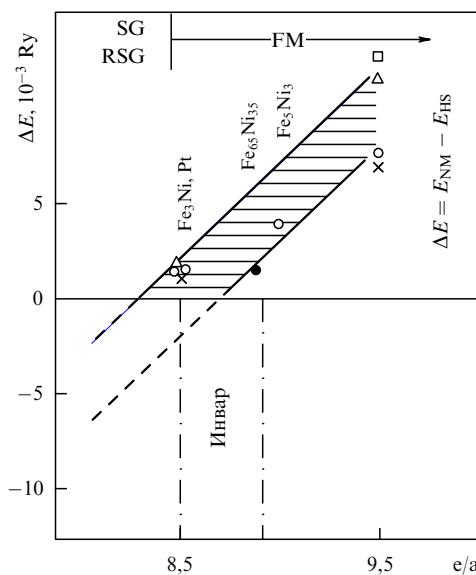


**Рис. 16.** Кривые изменения намагниченности насыщения образца сплава  $Fe - 36$  ат. %  $Ni$ , претерпевшего большую пластическую деформацию, полученные при последовательном повышении температуры измерения до (а) 280 °C, (б) 350 °C и (в) 500 °C.  $\sigma_0$  — намагниченность насыщения сплава в крупнозернистом состоянии при комнатной температуре, полученном после отжига при температуре 500 °C. (Воспроизведён из [53].)

Таким образом, результаты применения двух методов исследования в [57] для распознавания взаимосвязанных процессов выделения упорядоченной фазы и изменения намагниченности образца подтверждают достоверность фазовой диаграммы, представленной на рис. 26.

## 5. О природе инварного эффекта

Чёткое понимание природы инварного эффекта до сих пор отсутствует [58–66]. Во многих работах, различающихся теоретическими подходами и предположениями, в настоящее время разрабатывается модель магнитно-неоднородного ферромагнетика со множеством мелких магнитных конфигураций, которые энергетически очень близки друг к другу. Анализируя параметры парного обменного взаимодействия, авторы [59–66] приходят к выводу о том, что происхождение магнитной дисперсии может быть обусловлено экстремальной чувствительностью обменных взаимодействий атома с окружающими атомами. Наибольшее соответствие теоретического представления структуры ферромагнетика с экспериментальными результатами наблюдается в случае, когда модель основывается на предположении о наличии в структуре сплава ближнего порядка, проявляющегося уже в первых двух координационных сферах.

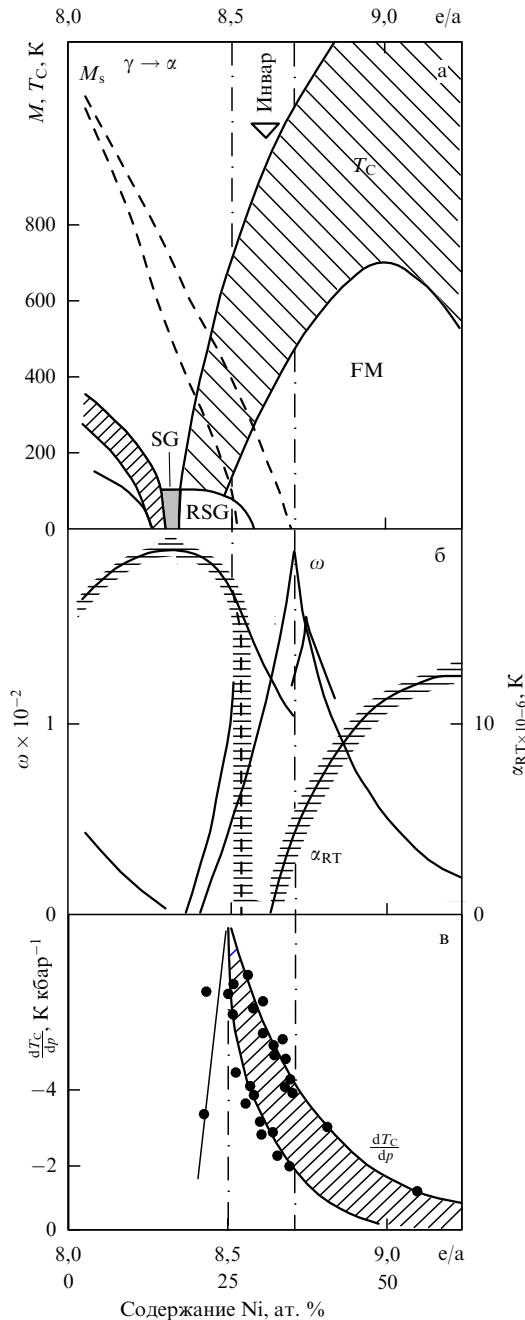


**Рис. 17.** Разность энергий между немагнитным (NM) и высокоспиновым (HS) состояниями  $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{HS}}$  для ферромагнитного (FM) порядка [59]. SG (spin glass) — область идеального спинового стекла, RSG (reentrant spin glass) — область так называемого возвратного спинового стекла (спинового стекла с антиферромагнитным взаимодействием).

В [59] проведено теоретическое обобщение экспериментальных результатов, полученных для различных инвар-сплавов. Остановимся только на результатах, касающихся инвар-сплавов Fe–Ni-системы. На рисунке 17 представлены результаты теоретического расчёта разности энергий между немагнитным (NM) и высокоспиновым (HS) состояниями  $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{HS}}$  для ферромагнитного (FM) порядка. На рисунке 18 приведено изменение физических свойств в зависимости от числа электронов на атом сплава  $e/a$ . Эта величина пропорциональна изменению химического состава сплава и параметру его кристаллической решётки. Поэтому на шкале абсцисс помимо изменения  $e/a$  приведено изменение химического состава сплава.

Все сплавы и соединения со значениями  $e/a$  в пределах заштрихованной области (см. рис. 17 и 18а) — стабильные ГЦК-ферромагнетики. Например, при  $e/a \sim 9$  разность между энергиями  $\Delta E$  состояний FM (или HS) и NM велика и положительна. Критическое давление  $p_c$ , необходимое для преобразования FM-состояния в состояние NM ( $p_c = -2\Delta E/\Delta V$  [61]) тоже велико. Эти системы не проявляют магнитообъёмных эффектов, обусловленных влиянием магнитострикции  $\omega(e/a)$ , или проявляют их очень слабо (рис. 18б). В диапазоне  $8,5 < e/a < 8,7$  разность энергий  $\Delta E$  остаётся положительной, следовательно, системы ферромагнитны, но абсолютные значения  $\Delta E$  и  $p_c$  малы. Поэтому системы в указанной области концентраций Fe и Ni обнаруживают большую нестабильность момент — объём. Экспериментально это проявляется в большом объёме спонтанной магнитострикции  $\omega(e/a)$  (рис. 18б). При этом, как показано на рис. 18в, максимумы  $\omega$  (минимумы коэффициента термического расширения  $\alpha_{RT}$ ) сопровождаются максимумами на зависимости производной температуры Кюри от давления  $dT_C/dp$ .

В обычных условиях в ферромагнитных материалах магнитный момент атомов убывает с уменьшением объёма. Температура Кюри  $T_C$  понижается с уменьшением параметра решётки. Но в области инвара магнитострикция велика (рис. 18б), следовательно, несмотря на



**Рис. 18.** Различные экспериментально определённые физические величины в зависимости от концентрации электронов на атом  $e/a$  для ГЦК-сплавов в 3d-серии [59].  $M_s$  — температура начала мартенситного превращения,  $\omega$  — магнитострикция,  $\alpha_{RT}$  — коэффициент теплового расширения,  $p$  — давление.

увеличение объёма, среднее значение  $T_C$  уменьшается (рис. 18а) — в этом состоит аномальное поведение инваров. Увеличение объёма сопровождается убыванием намагниченности или, что то же самое, уменьшением магнитного момента атома. Почти количественное соглашение между результатами эксперимента (см. рис. 18) и теории (см. рис. 17) позволило автору [59] сделать вывод о том, что магнито-объёмные изменения, происходящие в диапазоне Fe–Ni-инваров, ответственны за аномальное поведение многих важных физических и структурных свойств, а также появление инварного эффекта.

Для объяснения автор [59] привлекает к рассмотрению состав  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , который не лежит в области инвар-сплавов.

Расчёт энергии преобразования  $\text{FM} \rightarrow \text{NM}$  для этого состава показал, что магнитный момент атомов и их объём изменяются параллельно, неаномально: с уменьшением магнитного момента уменьшается объём атома. Достаточно приложения небольшого давления для того, чтобы фаза  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  стала немагнитной. Магнитные моменты атомов в  $\text{FeNi}$  и чистом  $\text{Ni}$  стабильны.  $\text{NM}$ -состояние может быть достигнуто в экспериментах при технически нереально высоких давлениях. Это различное отношение к внешнему давлению состава  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  и сплавов с приграничным, но большим содержанием никеля, является ключевым результатом для понимания природы инваров [59]. Но непосредственных экспериментальных доказательств того, что в диапазоне инваров есть фаза  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , до сих пор не приведено.

Если, основываясь на экспериментальных результатах настоящей работы, признать наиболее правильной фазовую диаграмму, представленную на рис. 2б, и учсть возможность развития фазовых превращений по спинодальному механизму (см. рис. 1, 8б, 10), то можно высказать предположение о структуре сплавов инварного состава, формирующейся в процессе закалки от высоких температур до комнатной.

Рассмотрим влияние термодинамического стимула, определяемого значениями критических температур  $T_C$  и  $T_{cr}$ , на фазовый состав сплава, формирующийся в процессе закалки. Энергия обменного магнитного взаимодействия между атомами и энергия упорядочения атомов пропорциональны соответствующим критическим температурам. Так как  $T_C$  железо-никелевого сплава эквивалентного состава ( $T_C = 612^\circ\text{C}$ ) выше температуры образования упорядоченной фазы  $\text{FeNi-L1}_0$  ( $T_{cr} = 320^\circ\text{C}$  [2] или  $210^\circ\text{C}$  [32]), критический зародыш ферромагнитно упорядоченного кластера  $\text{FeNi}$  меньше по размеру критического зародыша упорядочения  $\text{L1}_0$ . Поэтому формирование ферромагнитно упорядоченных кластеров  $\text{FeNi}$  с ГЦК-решёткой и составом, близким к эквивалентному, будет предпочтительным.

Критическая температура формирования зародышей упорядоченной фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni-L1}_2$  меньше: при  $412 - 470^\circ\text{C}$  (по данным разных авторов), но существенно выше  $T_{cr}$  фазы  $\text{FeNi-L1}_0$ . Учитывая эти данные и результаты мессбауэровского исследования (см. рис. 5), можно заключить, что образующаяся в процессе закалки структура должна характеризоваться наличием дисперсных ферромагнитно упорядоченных доменов  $\text{FeNi}$ ,  $T_C$  которых близка к  $612^\circ\text{C}$ , и микродоменов  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  с высокой степенью порядка, расположенных в неупорядоченной ферромагнитной матрице. Об этом свидетельствуют заметная ширина и асимметрия пиков ферромагнитной фазы и наличие пика парамагнитной фазы на ЯГР-спектрах [15, 67]. Микродомены этих структурных составляющих и являются локальными магнитными конфигурациями, одни из которых парамагнитны, а другие — ферромагнитны.

Оценка размера ферромагнитно упорядоченных кластеров, формирующихся в сталях марок 40Х2Н20 и 50Х2Н22 в процессе закалки, определённая по магнитному моменту при предположении сферической формы, дала значение  $d_{av} = 0,1 \text{ нм}$  [68]. Кластеры когерентно связаны с решёткой матрицы. Область упругого сопряжения кластеров и матрицы, находящаяся в условиях градиентного сжатия, характеризуется кривизной решётки [69], в которой параметр решётки кластера постепенно переходит в параметр матрицы. В этой зоне силы обменного магнитного взаимодействия между атомами отличаются от подобных в матрице и кластерах, поэтому переход при нагреве в парамагнитное состояние проис-

ходит не скачком при какой-то определённой температуре, а размывается на интервал температур. Факт размытия температуры Кюри зарегистрирован в [70]. В работах [70, 71] на примере сплавов X12Н30 и X12Н40 показано, что ферромагнитно упорядоченные (суперпарамагнитные) кластеры при нагреве до температуры  $\sim 200^\circ\text{C}$  становятся парамагнитными, но при последующем охлаждении до  $20^\circ\text{C}$  восстанавливают свои магнитные свойства. Этот эффект качественно подобен эффекту памяти формы при  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -превращении, когда упругие когерентные напряжения, возникающие на межфазной границе аустенит/мартенсит деформации, релаксируют при нагреве сплава, возвращая материал исходную форму.

Повышение температуры отжига приводит к прогрессирующему необратимому устранению ферромагнитности — исчезновению инварных свойств. Важно, что полное восстановление магнитных свойств, которое наблюдается после отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$  [70], т.е. весьма близкой к  $T_C$  эквивалентного сплава  $\text{FeNi}$ , свидетельствует в пользу предположения о формировании в процессе закалки от высоких температур ферромагнитно упорядоченных кластеров с составом, отвечающим эквивалентному.

На наш взгляд, сплав сохраняет свои инварные свойства до тех пор, пока сохраняется ГЦК-кристаллическая решётка ферромагнитно упорядоченных кластеров и их когерентная связь с матрицей, обусловливающая наличие градиентно направленных упругих искажений кристаллической решётки от ГЦК-кластеров к ГЦК-матрице. Увеличение размера кластера с повышением температуры сопровождается оттеснением избыточного количества атомов железа (для сохранения состава кластеров, соответствующего эквивалентному) в окружающую упругонапряжённую матрицу. Это создаёт благоприятное условие для зарождения фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  благодаря не только повышению содержания железа, но и сжатию кристаллической решётки матрицы вокруг кластера  $\text{FeNi}$ , возникающему из-за удельных объёмных различий матрицы и формирующихся кластеров. При этом фаза  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  надёжно становится парамагнитной, так как условия её формирования эквивалентны условиям, возникающим при приложении давления [59] (рис. 18в). Появляется тандем двух структурных составляющих: при повторном нагреве или с повышением температуры рост одного зародыша будет способствовать росту другого.

Так, обогащение матрицы, прилегающей к частице  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , атомами никеля способствует формированию в ней кластеров  $\text{FeNi}$ , как на подложке. Рост кластеров  $\text{FeNi}$ , сопровождающийся оттеснением избыточных атомов железа на границу домена, создаст условие для зарождения новых частиц  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  на его границе. Небольшое увеличение температуры приведёт к увеличению объёмной доли обеих структурных составляющих. Начнёт развиваться автокатализическая реакция: на границе домена  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  зародится и будет расти домен  $\text{FeNi}$ . Увеличение объёмной доли ферромагнитных кластеров  $\text{FeNi}$ , характеризующихся большим параметром кристаллической решётки по сравнению с таковым исходного состава  $\text{Fe-Ni}$ , приведёт к возрастанию магнитострикции, но сопутствующий процесс зарождения и роста парамагнитных частиц  $\text{Fe}_3\text{Ni-L1}_2$ , характеризующихся меньшим параметром кристаллической решётки, будет нивелировать возрастающую магнитострикцию.

Если охлаждение сплава до комнатной температуры может вернуть кластеры в ферромагнитное состояние с исходной намагниченностью, то частицы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ , являющиеся стабильной фазой, не испытывают каких-либо измене-

ний. Это приведёт к изменению исходного структурного состояния матрицы: повышению содержания никеля. При повторной реализации той же схемы нагрева сплава ферромагнитно упорядоченные кластеры достигнут большего размера, поскольку различие в параметрах кристаллических решёток матрицы и кластера будет меньше и, следовательно, меньше уровень направленных упругих напряжений. Те кластеры, которые достигнут критического размера зародыша упорядоченной фазы  $\text{FeNi-L1}_0$ , при последующем охлаждении сохранят свою структуру. Даже при условии сохранения когерентной связи ГЦК-частиц  $\text{FeNi-L1}_0$  с окружающей ГЦК-матрицей изменится характеристика кривизны кристаллической решётки в зоне упругого сопряжения, что приведёт к изменению картины распределения направленных упругих напряжений. При охлаждении сплава до комнатной температуры восстановления магнитных характеристик не произойдёт. Аномальные инварные характеристики сплава исчезнут.

Так как диффузионная подвижность атомов железа и никеля при температурах ниже  $250^\circ\text{C}$  мала, сплавы могут работать в качестве инваров — сохранять постоянный коэффициент термического расширения — достаточно продолжительное время. Иначе говоря, наилучшим работающим длительно на практике инваром должен быть сплав, в котором обеспечено формирование в процессе низкотемпературного отжига микродоменов требуемого состава  $\text{FeNi}$  и  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ . Именно такому составу отвечает сплав с содержанием никеля 36 вес. %. При отклонении состава сплава в ту или иную сторону на границе растущих микрообластей будут в избытке скапливаться атомы железа или никеля, не способные сформировать одну из требуемых фаз, что затормозит или изменит кинетику роста упорядоченных фаз. Такой материал раньше утратит качественные характеристики инвара.

В литературе неоднократно упоминается, что инварный эффект является неустойчивым и со временем существенно уменьшается. Это, по-видимому, обусловлено тем, что, помимо возможного возникновения дефектов кристаллического строения, длительные отжиги при низких температурах должны приводить к увеличению размера кластеров и способствовать их трансформации в равновесную фазу  $\text{FeNi-L1}_0$ .

Имеются данные о том, что после деформации или облучения инварный эффект уменьшается. Это, по-видимому, происходит из-за растворения или, наоборот, более лёгкого зарождения фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  на дефектах кристаллического строения, иначе говоря, вследствие нарушения пропорциональности объёмных долей фаз  $\text{FeNi}$  и  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ . Состояние аустенита переходит в область, не отвечающую инварным характеристикам.

Таким образом, "инварное состояние" носит метастабильный характер, а представленные в литературе разноречивые экспериментальные результаты свидетельствуют не о метастабильности фаз  $\text{FeNi-L1}_0$  и  $\text{Fe}_3\text{Ni-L1}_2$ , а о кинетической зависимости процесса выделения дисперсных, когерентно связанных с матрицей и между собой упорядоченных фаз от температуры закалки и последующего отжига, степени деформации или дозы облучения.

## 6. Заключение

Итак, исходя из результатов проведённых исследований можно сделать следующие выводы.

1. Наиболее достоверной фазовой диаграммой Fe–Ni в её низкотемпературной части является опубликованная в работе [2] диаграмма, представленная на рис. 2б.

2. Впервые экспериментально реализовано и логически доказано формирование равновесной фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  в сплаве инварного состава  $\text{Fe}-32$  ат. % Ni.

3. Установлено, что равновесное состояние аустенита при температуре  $400^\circ\text{C}$  является двухфазным:  $\text{Fe}_3\text{Ni} + \gamma$ -фаза, обогащённая никелем, — благодаря обнаружению прерывистого механизма фазового  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, приводящего к формированию равновесных фаз.

4. Показано, что при комнатной температуре после медленного охлаждения от  $400^\circ\text{C}$  в остаточном аустените присутствуют домены упорядоченной фазы  $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ , на границах которых сформировалась сетка из дисперсных выделений фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ . Равновесным состоянием при комнатной температуре является двухфазное:  $\text{L1}_0\text{-FeNi} + \text{L1}_2\text{-Fe}_3\text{Ni}$ .

5. Наличие дополнительной движущей силы  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения или повышенной энергии границ деформированного материала [57] дало возможность установить, что в области сплавов инварного состава при низкотемпературном отжиге происходит выделение парамагнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ .

6. Высказано предположение о природе инварного эффекта: пропорциональный, взаимообусловленный рост ГЦК-ферромагнитно упорядоченных кластеров  $\text{FeNi}$  и упорядоченной фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  обеспечивает постоянный коэффициент термического расширения сплавов  $\text{Fe}-(30-40\%) \text{Ni}$ , предварительно испытавших закалку от высоких температур, при последующих низкотемпературных отжигах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России, тема "Структура" ("Structure"), номер госрегистрации 01201463331.

## Список литературы

- Hanson D, Hanson H E *J. Iron Steel Inst.* **102** 59 (1920)
- Chamberod A, Laugier J, Penisson J M *J. Magn. Magn. Mater.* **10** 139 (1979)
- Гоманьков В И и др., в сб. *Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов* (Под ред. О С Иванова, Р М Софоновой) (М.: Наука, 1976) с. 153
- Reuter K B, Williams D B, Goldstein J I *Met. Trans. A* **20** 711 (1989)
- Yang J, Goldstein J I, in *Lunar and Planetary Science Conf. XXXIV, March 17–21, 2003*; <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2003/pdf/1156.pdf>
- Данилов С Е, Арбузов В Л, Казанцев В А *ФММ* **115** 134 (2014); Danilov S E, Arbusov V L, Kasantsev V A *Phys. Met. Metallogr.* **115** 126 (2014)
- Петрова Л А (Ред.) *Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1991 году* Вып. 36 (М.: ВИНИТИ, 1992) с. 127
- Swartzendruber L J, Itkin V P, Alcock C B *J. Phase Equilibria* **12** 288 (1991)
- Kybaschewski O *Iron-Binary Phase Diagrams* (Berlin: Springer-Verlag, 1982); Пер. на русск. яз.: Кубашевски О *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник* (Под ред. Л М Бернштейна) (М.: Металлургия, 1985)
- Silman G I *MuTOM* (3) 3 (2012); Silman G I *Metal Sci. Heat Treatment* **54** (3–4) 105 (2012)
- Neumann T, Karsten G *Arch. Eisenhüttenwesen* **34** 781 (1963)
- Гоманьков В И, Садчиков В В, Манаенков С Е *Материаловедение* (9) 2 (2009)
- Bando Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** 2342 (1961)
- Меньшиков А З и др. *ФММ* **34** 309 (1972); Men'shikov A Z et al. *Phys. Met. Metallogr.* **34** (2) 78 (1972)
- Алиев С С и др. *Металлофизика* **7** (5) 80 (1985)
- Pauleve J et al. *J. Phys. Rad.* **23** 841 (1962)
- Лысак Л И, Артемюк С А *Изв. АН СССР Металлы* (5) 170 (1973)

18. Кривоглаз М А, Смирнов А А *Теория упорядочивающихся сплавов* (М.: Физматлит, 1958)
19. Рицвянецкий Д Р, в сб. *Металлофизика* **38** 19 (Киев: Наукова думка, 1971)
20. Chuang Y Y et al. *Metall. Trans. A* **17** 136 (1986)
21. Chuang Y Y, Hsieh K, Chang Y A A *Metall. Trans. A* **17** 1373 (1986)
22. Bolling G F, Richman R H *Acta. Met.* **18** 673 (1970)
23. Сагарадзе В В, Земцова Н Д, Старченко Е И *ФММ* **55** (1) 113 (1983); Sagaradze V V, Zemtsova N D, Starthenko E I *Phys. Met. Metallogr.* **55** 99 (1983)
24. Замбржицкий В И и др. *ДАН СССР* **230** 1330 (1976)
25. Устиновщиков Ю И *УФН* **184** 723 (2014); Ustinovshchikov Yu I *Phys. Usp.* **57** 670 (2014)
26. Albertsen J F, Nielsen H P, Buchwald V F *Phys. Scripta* **27** 314 (1983)
27. Reuter K B, Williams D B, Goldstein J I *Meteoritics* **21** 493 (1986)
28. Reuter K B, Williams D B, Goldstein J I *Met. Trans. A* **20A** 719 (1989)
29. Yang C W, Williams D B, Goldstein J I *J. Phase Equilibria* **17** 522 (1996)
30. Cacciamani G et al. *Intermetallics* **18** 1148 (2010)
31. Mishin Y, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A *Acta Mater.* **53** 4029 (2005)
32. Mohri T *J. Mater. Sci.* **50** 7705 (2015)
33. Warlimont H, Aubauer H Z *Metallkunde* **64** 484 (1973)
34. Земцова Н Д, Соколова А Ю *ФММ* **82** (2) 105 (1996); Zemtsova N D, Sokolova A Yu *Phys. Met. Metallogr.* **82** (2) 186 (1996)
35. Veeraraghavan V G et al. *J. Appl. Phys.* **47** 3768 (1976)
36. Xiong W et al. *Acta Mater.* **59** 521 (2011)
37. *The SGTE general alloys solutions database, SSOL Version 4.9f* (Stockholm: Thermo-Calc AB, 2008)
38. Земцова Н Д *ЖТФ* **87** 710 (2017); Zemtsova N D *Tech. Phys.* **62** 731 (2017)
39. Земцова Н Д *ЖТФ* **87** 856 (2017); Zemtsova N D *Tech. Phys.* **62** 871 (2017)
40. Jana S, Wayman C M *Trans. Met. Soc. AIME* **239** 1187 (1967)
41. Keßler H, Pitsch W *Arch. Eisenhüttenwesen* **38** 321 (1967)
42. Земцова Н Д, Малышев К А, в сб. *Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов* (Под ред. О С Иванова, Р М Софроновой) (М.: Наука, 1976) с. 138
43. Земцова Н Д, Старченко Е И *ФММ* **50** 655 (1980); Zemtsova N D, Starthenko E I *Phys. Met. Metallogr.* **50** 600 (1980)
44. Meny L, in *Microanalyse et microscopie Electronique a Balayage* (publiee sous la direction de F Maurice, L Meny, R Tixier) (Les Editions de Physique, France, 1978); Пер. на русск. яз.: Мени Л, в сб. *Микроанализ и растровая электронная микроскопия* (Под ред. Ф Морис, Л Мени, Р Тиксье) (М.: Металлургия, 1985)
45. Gleiter H, Chalmers B *High-angle Grain Boundaries* (Oxford: Pergamon Press, 1972); Пер. на русск. яз.: Глейтер Г, Чалмерс Б *Большеугловые границы зерен* (М.: Мир, 1975)
46. Суховаров В Ф *Прерывистое выделение фаз в сплавах* (Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1983)
47. Кайбышев О А, Валиев Р З *Границы зерен и свойства металлов* (М.: Металлургия, 1987)
48. Колобов Ю Р *Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов* (Новосибирск: Наука, 1998)
49. Иванов М А, Глушченко В И *ФММ* **110** 435 (2010); Ivanov M A, Glushchenko V I *Phys. Met. Metallogr.* **110** 415 (2010)
50. Земцова Н Д *ФММ* (2) 140 (1990); Zemtsova N D *Phys. Met. Metallogr.* **69** 136 (1990)
51. Земцова Н Д, Перетурина И А *Металлофизика* **14** (9) 7 (1992)
52. Глезер А М *ФММ* **60** 371 (1985); Glezer A M *Phys. Met. Metallogr.* **60** (2) 151 (1985)
53. Бондарь В И, Данильченко В Е, Охрименко В А *ФММ* **66** 157 (1988); Bondar' V I, Danil'chenko V Ye, Okhrimenko V A *Phys. Met. Metallogr.* **66** 146 (1988)
54. Abracham J K, Paskover J S *Trans. AIME* **245** 759 (1969)
55. Коваль Ю Н, Кокорин В В *ФММ* **39** 1045 (1975)
56. Гунько Л П, Кокорин В В *ДАН СССР* **240** 72 (1978)
57. Биткулов И Х и др. *ФММ* **102** 99 (2006); Bitkulov I H et al. *Phys. Met. Metallogr.* **102** 91 (2006)
58. Freeman A J (Ed.) *Proc. of the Intern. Freeman, Symp. on "The Invar Problem"* Nagoya, Japan, 4–6 September 1978; *J. Magn. Magn. Mat.* **10** 109–316 (1979)
59. Wassermann E F *J. Magn. Magn. Mat.* **100** 346 (1991)
60. Ruban V *Phys. Rev. B* **71** 054402 (2005)
61. Mishin Y, Mehl M J, Papaconstantopoulos D D A *Acta Mater.* **53** 4029 (2005)
62. Ruban V *Phys. Rev. B* **76** 014420 (2007)
63. Abrikosov I A *Phys. Rev. B* **76** 014434 (2007)
64. Mohri T *J. Mater. Sci.* **50** 7705 (2015)
65. Onoue M *J. Appl. Phys.* **117** 043912 (2015)
66. Mohn P, Schwarz K, Wagner D *Phys. Rev. B* **43** 3318 (1991)
67. Billard L, Chamberod A *Solid State Commun.* **17** 113 (1975)
68. Ворончихин Л Д, Завадский Э А, Факидов И Г *ФММ* **22** 793 (1966)
69. Панин В Е *Физическая мезомеханика* **1** 5 (1998); Panin V E *Phys. Mesomech.* **1** 5 (1998)
70. Дерягин А И и др. *ФММ* **89** (6) 82 (2000); Deryagin A I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **89** 610 (2000)
71. Завалишин В А, Дерягин А И, Сагарадзе В В *ФММ* **75** 2 90 (1993); Zavalishin V A, Deryagin A I, Sagaradze V V *Phys. Met. Metallogr.* **75** 173 (1993)

### Some discussion topics on the representation of the equilibrium Fe–Ni phase diagram and on the nature of the invar effect

**N.D. Zemtsova.** *M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. S. Kovalevskoi 18, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation*  
E-mail: zemtsova@imp.uran.ru

This paper presents an analysis of the Fe–Ni phase diagrams published over the last 50 years. It is shown that the differences in the low-temperature part of the phase diagram and in the explanation of the nature of invar alloys are due to the lack of clear experimental evidence for the absence or occurrence of a superstructure with less than 50% Ni content. The experimental results obtained in this work favor a certain particular phase diagram yet unpublished in the reference literature and suggest the possible nature of invar effect. The phase diagram analysis and the assumption on the nature of the invar effects are based on results obtained by structural methods.

**Keywords:** Fe–Ni diagram, invar effect, microdomains, discontinuous coagulation, discontinuous decomposition, reverse  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation

PACS numbers: 61.50.ks, 61.66.Dk, 64.70.K-

Bibliography — 71 references

Received 4 July 2017

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **188** (10) 1103–1118 (2018)

*Physics – Uspekhi* **61** (10) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038298>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.02.038298>