

## Особенности структуры сплавов Fe – Ni с содержанием Ni 3 - 20 ат%.

Н.М. Клейнерман, Н.В. Мушников, А.В. Протасов,  
В.С. Гавико, Л.А. Сташкова, С.П. Наумов

В материаловедении бинарные системы являются общепризнанными базовыми объектами исследований. Физические свойства этих материалов во многом определяют область их применения. Одной из таких систем является система Fe-Ni, демонстрирующая разнообразие структурных форм, зависящих от температуры и концентрации. Это инварные сплавы и сплавы с высокой магнитной проницаемостью, компоненты аустенитных конструкционных сталей и сплавов с эффектом памяти формы. Поэтому и на сегодняшний день материалы на основе Fe-Ni остаются объектами изучения во многих работах. Первым шагом нашей исследовательской работы являлось изучение фазовой диаграммы, построенной на основе данных предыдущих независимых исследований. В справочнике Массальского [T. B. Massalaski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (ASM International, Materials Park, Ohio, 1990)], который в настоящее время является одним из наиболее авторитетных источников, диаграмма Fe-Ni построена на основе данных работ, выполненных различными методами для известных равновесных структур. Однако в ряде более ранних работ [Jones et al., *J. Iron Steel Inst.* 163 (1949), H.Asano. *J.of the Physical Society of Japan*, Vol.27, No3, (1969)] внимание уделялось метастабильным состояниям сплавов, что является отдельной важной задачей при работе с реальными объектами. В диапазоне концентраций 3 - 20 ат% Ni происходит так называемое мартенситное превращение высокотемпературной ГЦК-структуры в низкотемпературную ОЦК-структуру, которое сопровождается гистерезисом, что удается зафиксировать различными методами исследования. Эти явления были обнаружены еще в 40-х годах 20 века и впоследствии были обоснованно включены в диаграммы, построенные при изучении Fe-Ni-фаз как компонентов метеоритов [*J. of Phase Equilibria*, Vol. 17, No. 6, 1996]. Такое поведение означает, что прямое и обратное превращения происходят при различных температурах, и на фазовой диаграмме должно быть две линии, а не одна, как в [*J.Phase Equilib. Diffusion* (2019) 40: 743-756]. Это несоответствие между данными различных литературных источников заставило нас провести самостоятельную исследовательскую работу с использованием подходящих экспериментальных методик.

В качестве объектов исследований выбраны образцы с содержанием Ni от 3 до 20 ат%. Сплавы были выплавлены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Для получения гомогенного состояния образцы отжигали в течение 50 ч при  $T = 1100$  °С в вакууме с последующей закалкой в воду. Гомогенизированные образцы подвергались прокатке до толщины 0,1 мм, нагревались до температуры 1100 °С с последующей закалкой в воду. Экспериментальные методики включали рентгеновскую дифракцию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), температурные измерения магнитной восприимчивости и намагниченности. Полученные результаты сравнивались с данными лабораторных экспериментов и с диаграммой, снятой с метеоритных объектов, как показано на рис. 1.

Вывод, сделанный в наших работах, опубликованных в [1, 2], гласит, что диаграмма для метастабильных состояний должна быть представлена в справочниках наряду с диаграммой для равновесного состояния.

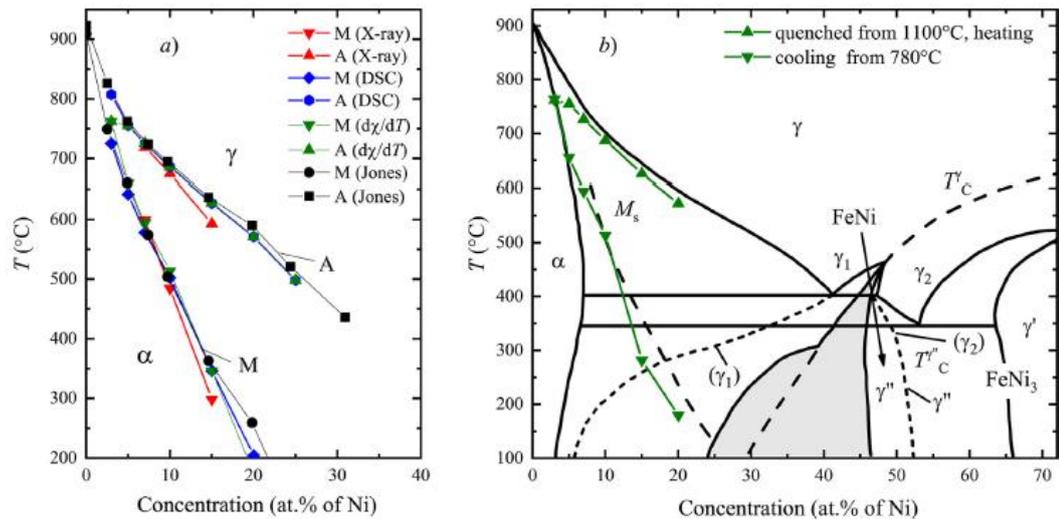


Рис.1 а) Фазовая диаграмма метастабильного состояния сплавов с высоким содержанием железа, построенная по результатам рентгеновской дифракции, ДСК и измерений восприимчивости. Для сравнения приведены данные дилатометрических измерений из работы [Jones et al., *J. Iron Steel Inst.* 163 (1949)]. б) Фазовая диаграмма, построенная на основе исследований метеоритов [*J. of Phase Equilibria*, Vol. 17, No. 6, 1996]. Зелеными символами обозначены результаты измерений восприимчивости в нашей работе [1].

Fig.1 a) Phase diagram of metastable state of the iron-rich alloys plotted using results of X-ray diffraction, DSC, and susceptibility measurements. For comparison, data of dilatometric measurements from [Jones et al., *J. Iron Steel Inst.* 163 (1949)] are shown. b) Phase diagram constructed based on meteorite studies [*J. of Phase Equilibria*, Vol. 17, No. 6, 1996]. Green symbols present results of susceptibility measurements of our work.

ГЦК-Фаза, обозначаемая в разных работах как  $\alpha$  и  $\alpha_2$ , исследовалась рентгеновским методом и методом электронной микроскопии на макроуровне. Полученная информация содержит некоторые малообъяснимые особенности, например, уширенные рентгеновские линии и аномальный рост параметра решетки с увеличением содержания Ni [L. Zwell, D.E. Carnahan, G.R. Speich, *Metallurgical Transactions*, 1970, v.1, 1007]. Кроме того, требуют уточнения данные как экспериментальных, так и теоретических работ, посвященных концентрационному поведению магнитного момента сплавов. Поэтому проведение дополнительных экспериментов представлялось целесообразным, чтобы восполнить существующие пробелы.

Наши эксперименты были проведены на закаленных образцах, как описано выше. Магнитные и структурные измерения подтвердили описанные в предыдущих работах тенденции в поведении как параметра решетки, так и магнитного момента. Прогресс в исследовании был достигнут благодаря применению метода мессбауэровской спектроскопии, позволяющего исследовать структуры на уровне локального атомного окружения на расстоянии двух параметров решетки. Этот метод позволяет различать состояния атомов Fe, имеющих в ближайшем окружении различное количество атомов Ni. На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры и результаты их обработки в предположении независимых параметров, описывающих индивидуальные координации соседства Fe. Обнаруженные шесть парциальных вкладов демонстрируют нетипичные значения

сверхтонкого поля, зависящие, в первую очередь, от величин магнитных моментов соседних атомов.

Объяснение этому было найдено с помощью теоретических работ, в которых различные подходы позволили установить, что при увеличении концентрации Ni в сплавах растет именно магнитный момент атомов Fe, а не общий магнитный момент сплава. Следовательно, парциальные вклады в мессбауэровские спектры с увеличенными сверхтонкими полями могут быть приписаны локальным конфигурациям окружения Fe, содержащим все большее количество атомов Ni. Таким образом, можно сделать принципиально важный вывод: структура ГЦК-фазы представляет собой набор областей с различной концентрацией Ni, т.е. является неоднородной [3]. Возможная причина существования такой неоднородности в конкуренции диффузионного и мартенситного механизмов, управляющих  $\alpha$ - $\gamma$  и  $\gamma$ - $\alpha$  превращениями.

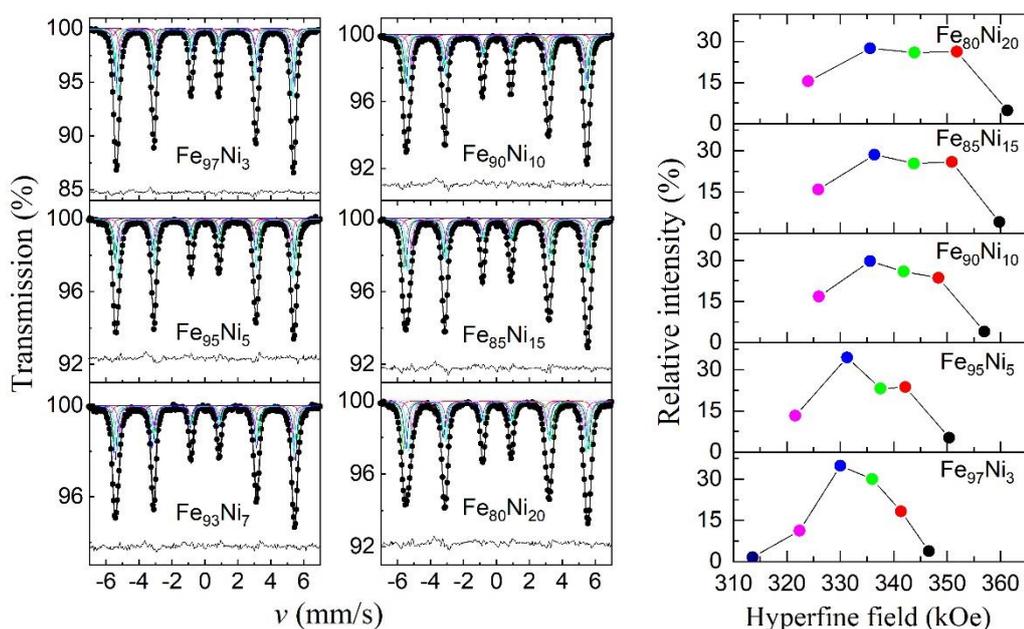


Рис.2 а) Мессбауэровские спектры сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ : эксперимент (символы), результаты описания (толстые линии) с помощью подспектров (цветные линии), разница между экспериментом и расчетом (тонкие нижние линии); б) Графики относительных площадей подспектров в зависимости от величины сверхтонких полей.

Fig.2 a) Mössbauer spectra of  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  alloys; experiment (symbols), results of fitting (thick lines) with subspectra (color lines), difference between experiment and calculation (thin bottom lines); b) Plots of relative areas of subspectra *versus* hyperfine fields.

### Публикации:

1. [Peculiarities of phase diagram of Fe-Ni system at Ni concentrations 0 –20 at.%](#) / N.V. Mushnikov, A.G. Popov, V.S. Gaviko, A.V. Protasov, N.M. Kleinerman, O.A. Golovnya, S.P. Naumov // Acta Materialia.— 2022.— V.240.— P.118330-1-9.
2. [Calorimetric Studies of Phase Transformations in Fe–Ni Alloys](#) / L.A. Stashkova, N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, and A.V. Protasov// Physics of Metals and Metallography.— 2022.— V.123, No. 10. — pp. 971–978.
3. [Structural transformations of low-nickel Fe-Ni alloys probed by Mössbauer spectroscopy](#) / N.M. Kleinerman, N.V. Mushnikov, A.V. Protasov, V.S. Gaviko, O.A. Golovnya, S.P. Naumov // J. Alloys and Compounds.—2023.—V.962.—P.171132-1-8.

## Peculiarities of structure of Fe – Ni alloys containing 3 – 20 at% Ni.

N.M. Kleinerman, N.V. Mushnikov, A.V. Protasov, V.S.Gaviko, L.A. Stashkova, S.P. Naumov

In materials science, binary systems are all-recognized principal subject-matters of research works. Physical properties of these materials largely specify the scope of their applications. Among them is Fe-Ni system which demonstrates a variety of temperature- and concentration-dependent structural forms that are responsible for pronounced inexplicable physical effects. The very first step of such investigation works is studying of the phase diagram of the system, which, in turn, is composed of the results of independent previous researches. The data collected in the reference book after Massal'skii [T. B. Massalaski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (ASM International, Materials Park, Ohio, 1990)], which nowadays is one of the most respectful sources, presents the Fe-Ni diagram based on information gained in many works carried out by different methods for existing equilibrium structures. However, in a number of earlier works [Jones et al., *J. Iron Steel Inst.* 163 (1949), H. Asano. *J. of the Physical Society of Japan*, Vol.27, No3, 1969], attention was paid to metastable states of the alloys, which is a separate important task when dealing with real objects. In the range of concentrations 3 – 20 at% Ni, there occurs the so-called martensitic transformation of the high-temperature FCC structure into the low-temperature BCC one, which is governed by a specific mechanism and, probed by different methods, demonstrates a behavior called as hysteresis. These observations were reported as early as in the 40ties of the 20<sup>th</sup> century and later were well-founded included in the diagrams constructed when studying these phases as constituents of meteorites [*J. of Phase Equilibria*, Vol. 17, No. 6, 1996]. Such a behavior means that the reverse transformation takes place at other temperatures than the forward one and in the diagram there must be two lines showing transition temperatures rather than one as in [*J. Phase Equilib. Diffusion* (2019) 40: 743–756]. This discrepancy between different literature sources made us set an independent research work using appropriate experimental techniques.

As objects for experiments, samples with different Ni concentrations ranging between 3 and 20 at% were prepared by melting in induction furnace, homogenized at a temperature of 1100 °C with quenching into icy water and then subjected to rolling to a thickness of 0.1 mm, again heated to a temperature of 1100 °C and quenched into icy water. Experimental techniques were X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), and temperature measurements of magnetic susceptibility and magnetization. The results were compared with the data of lab experiments and with the diagram taken from meteorite objects, as is shown in Fig. 1 (page 2).

The conclusion made in our papers published in [1, 2] says that the diagram for metastable states must be presented in the reference books along with that for equilibrium state.

The BCC phase, designated in different works as  $\alpha$  and  $\alpha_2$ , was investigated by X-ray method and electron microscopy on a macrolevel scale, and information gained contains some poorly explained peculiarities, for instance, broadened X-ray reflections and anomalous grows of the lattice parameter with concentration [[L. Zwell, D.E. Carnahan, G.R. Speich, *Metallurgical Transactions*, 1970, v.1, 1007]]. Moreover, data of both experimental and theoretical works dealing with the concentration behavior of magnetic moment of the alloys need elucidating. Therefore, additional experiments seemed timely to fill the blank gaps.

Our experiments were carried out on the quenched samples described above. Magnetic and structural measurements confirmed the tendencies in the behavior of both the lattice parameter and magnetic moment described in the previous works. The advances in the study were provided by application of a method that can probe structures on a level of local atomic surrounding, at a

distance of two lattice parameters, Mössbauer spectroscopy. This method allows us to differentiate the states of Fe atoms having different number of Ni atoms in the nearest neighborhood. In Fig. 2 (page 3), the Mössbauer spectra and the results of their fitting under assumption of independent parameters describing individual coordinations of Fe neighborhood are shown. Six partial contributions detected demonstrate unusual values of the hyperfine field, depending in first turn on the values of magnetic moments of the neighboring atoms.

Explanation was found with the use of theoretical works in which different approaches served to claim that it is the magnetic moment of Fe atoms rather than the total magnetic moment of the alloy that grows when the concentration of Ni in the alloys increases. Hence, partial contributions to the Mössbauer spectra with enhanced hyperfine fields can be ascribed to local configuration of Fe neighborhoods containing increasing number of Ni atoms. Thus, the conclusion of crucial importance should be made: the structure of BCC phase represents a series of regions of different concentrations, i.e., is inhomogeneous [3]. Possible explanation can supposedly be found in a competition of the mechanisms governing  $\alpha$ - $\gamma$  and  $\gamma$ - $\alpha$  transformations, diffusion and martensitic ones.