

PACSnumbers: 61.05.Qr, 61.72.Hh, 75.30.Cr, 75.50.Bb, 76.80.+y, 81.20.Wk, 81.30.Kf, 81.40.Rs

Структурные и магнитные фазовые превращения в инварном Fe–Ni–C-сплаве, индуцированные механоактивацией

Д. Л. Ващук¹, С. Ю. Макаренко¹, В. Е. Яковлев¹, И. Н. Мельник¹,
В. М. Надутов¹, В. В. Мокляк²

¹Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
ул. Шевченко, 57,
76018 Івано-Франківськ, Україна

Исследовано влияние механоактивации в планетарной мельнице в течение фиксированного времени (4, 8, 12 и 16 часов) на структуру, распределение сверхтонких магнитных полей и магнитные свойства инварного сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C. Механоактивация порошка сплава вызывает как прямое $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, так и с увеличением длительности обработки обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, приводящие к изменениям в магнитной подсистеме. В основе стадийности превращений в сплаве в процессе механоактивации лежит индуцированное деформацией перераспределение химических элементов в твёрдом растворе, в том числе частичный распад графитовой фракции и дополнительное растворение углерода в аустенитной фазе.

Досліджено вплив механоактивації в планетарному млині протягом фіксованого часу (4, 8, 12 і 16 годин) на структуру, розподіл надтонких магнетних полів і магнетні властивості інварного стопу Fe–30,9% Ni–1,23% C. Механоактивація порошку стопу спричиняє як пряме $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, так і зі збільшенням тривалості оброблення зворотне $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення, що приводять до змін у магнетній підсистемі. В основі стадійности перетворень у стопі в процесі механоактивації лежить індукований деформацією перерозподіл хемічних елементів у твердому розчині, в тому числі частковий розпад графітової фракції та додаткове розчинення вуглецю в аустенітній фазі.

The influence of mechanical alloying in a ball mill for a fixed time of 4, 8, 12 and 16 hours on the structure, distribution of hyperfine magnetic fields and magnetic properties of Invar Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy is studied. Mechanical ball milling of the alloy powder causes both a direct

$\gamma \rightarrow \alpha$ -transformation and a reverse $\alpha \rightarrow \gamma$ -transformation with the increasing duration of treatment, which lead to changes in the magnetic subsystem. As a basis of staging of these transformations in the alloy during mechanical ball milling, there is redistribution of chemical elements in a solid solution induced by deformation, including partial decomposition of graphite fraction and an additional dissolution of carbon in austenite phase.

Ключевые слова: инвар, механоактивация, структура, мартенситное превращение, сверхтонкие магнитные поля.

Ключові слова: інвар, механоактивація, структура, мартенситне перетворення, надтонкі магнетні поля.

Key words: invar, mechanical alloying, structure, martensitic transformation, hyperfine magnetic fields.

(Получено 26 сентября 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Железоникелевая металлическая система является основой инварных сплавов и пермаллоя. В работах [1–5] было показано, что введение 1,0–1,5% углерода в ГЦК-Fe–Ni-сплавы играет важную роль, как в их упрочнении, так и в повышении инварных свойств через влияние на магнитную подсистему.

Одной из проблем в этой задаче является слабое растворение углерода в твёрдом растворе Fe–Ni-сплавов с высокой концентрацией никеля (29–36%) из-за повышения никелем термодинамической активности углерода в аустените [6].

Эффективным методом введения углерода в Fe–Ni-матрицу является интенсивная пластическая деформация, например, кручение под высоким давлением или осадка [7, 8]. Другой подход базируется на многократных прямых и обратных мартенситных превращениях, ускоряющих согласно [9] диффузию элемента внедрения в сплавах Fe–Ni–C. Показано, что измельчение структурных элементов до наномасштабного уровня за счёт фазовых превращений («нанофрагментации структуры» [9]) и ускорение диффузионных процессов в фазонаклёпанных сплавах может радикально изменять температуру Кюри и намагниченность насыщения.

Одним из методов диспергирования структуры является механоактивация в планетарной или ультразвуковой мельнице в различных газообразных и жидких средах, лежащая в основе технологии механического легирования. Эта технология эффективна как для измельчения структуры и получения высокодисперсных

порошков, так и для расширения области растворимости элементов внедрения и формирования твёрдых растворов [10–13]. Влияние размалывания в планетарной мельнице на атомное строение бинарных Fe–Ni-сплавов изучено в работах [10, 11, 14] и обнаружено изменение ближнего атомного и магнитного порядка. Вместе с тем, структура, фазовые превращения, состояние углерода в инварном сплаве Fe–Ni–C после механоактивации и их влияние на магнитную подсистему не исследованы.

В связи с этим в данной работе изучено влияние интенсивной механоактивационной обработки на фазовые превращения, атомный и магнитный порядок в инварном ГЦК-сплаве Fe–30,9% Ni–1,23% C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для исследований был выплавлен в аргонно-дуговой печи инварный сплав Fe–30,9% Ni–1,23% C, химический состав которого приведён в табл. Концентрацию элементов определяли по данным рентгеновского спектрального анализа, а концентрацию углерода — методом химического анализа.

Слиток сплава отжигали в вакууме при 1100°C в течение 30 мин. и закачивали в масле комнатной температуры. Предварительное измельчение осуществляли механическим способом путём нарезания стружки размером в соответствии с требованиями инструкции планетарной мельницы для дальнейшей механоактивации. Размалывание порошка проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 (Retsch GmbH производства Германии) в инертной среде газообразного He в течение 4, 8, 12 и 16 часов. Использовали контейнер, изготовленный из конструкционной нержавеющей стали 08X18H10T, и стальные шары (сталь ШХ-15) диаметром 20 мм и массой 32 г каждый. При одной загрузке контейнера планетарной мельницы использовали 12 стальных шаров. Соотношение масс измельчённых частиц сплава и стальных шаров составляло 1:2, что соответствует паспортным требованиям к планетарной мельнице. Температура контейнера в

ТАБЛИЦА. Химический состав сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C.¹

Элемент	Концентрация, масс. %
Ni	30,9
C	1,23
Cu	0,03
Fe	баланс

процессе размалывания по результатам измерений не превышала 40°C.

Для оценки энергонапряжённости в процессе размалывания порошка по формуле:

$$W = \frac{AnNv}{M}, \quad (1)$$

где $M = 53,951$ г — масса загруженного в контейнер порошка, оценили работу A , выполняемую одним шаром массой m (0,032 кг) за один акт удара, предполагая полностью неупругое его столкновение со стенкой контейнера (в соответствии с особенностью конструкции планетарной мельницы):

$$A = mad, \quad (2)$$

где a — ускорение шара, $d = d_c - d_b = 0,055$ м, d_c , d_b — диаметр контейнера и шара соответственно. Для определения ускорения шара оценили среднее время τ , за которое шар пролетает расстояние равное внутреннему диаметру контейнера (минус диаметр шара). При этом учли скорость вращения «водила» контейнера в нашем эксперименте $v = 300$ об/мин (5 об/с), число ударов одного шара за один оборот контейнера $N = 4$ и общее число стальных шаров в контейнере $n = 12$, а также то, что они размещаются в три ряда по четыре штуки по высоте цилиндрического контейнера. Среднее время пролёта шара составило $\tau = 0,0125$ с. В соответствии с равноускоренным законом движения в системе координат контейнера определили ускорение шаров $a = 72g$, что согласуется с результатами расчётов в работах [15, 16].

Таким образом, работа A , выполняемая одним шаром за один акт столкновения со стенкой контейнера, равна 1,24 Дж, а уровень энергонапряжённости составил $W = 5,5$ Вт/г.

Фазовый состав сплава определяли рентгеновским методом с использованием CoK_α -излучения. Идентификацию фаз осуществляли с использованием рентгеновской базы данных ICDD'97. Расчёты размеров областей когерентного рассеяния и величину микроискажений кристаллической решётки оценивали с использованием методики Вильямсона–Холла [17]. Микроструктуру измеряли с помощью оптического микроскопа 'NEOPHOT-32'.

Мёссбауэровские спектры сплавов получали на экспрессном мёссбауэровском спектрометре MS1101E с использованием в качестве источника γ -квантов изотоп ^{57}Co в матрице Cr активностью 5 мКи. Обработку спектров проводили с использованием модернизированного метода Виндоу [18]. Число квазисекстетов во время обработки спектров было взято 12.

Точку Кюри сплава определяли в измерениях температурной

зависимости действительной части магнитной восприимчивости в интервале температур 77–550 К в магнитном поле напряжённостью 400 А/м (частота тока 1 кГц). Скорость нагрева образцов составляла 3–5 К/мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографические исследования сплава после гомогенизирующего отжига слитка при 1100°C в течение 30 мин. с последующим быстрым охлаждением в воде комнатной температуры показали наличие в структуре зёрен средним размером 95–100 мкм, границы которых декорированы выделениями углерода глобулярной формы (рис. 1).

Для выявления возможного изменения фазового состава сплава после механоактивации провели рентгеновские исследования. Дифрактограммы сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C после изготовления стружки из закалённого слитка и после механоактивации в течение 4, 12 и 16 часов в среде газообразного He приведены на рис. 2.

На дифрактограмме сплава в форме стружки наблюдаются дифракционные линии только от аустенитной фазы (рис. 2, а). После механоактивации сплава в планетарной мельнице в течение 4 часов (рис. 2, б) на дифрактограмме появились дифракционные линии α -фазы $(200)_\alpha$ и $(211)_\alpha$, свидетельствующие об индуцированном пластической деформацией фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении.

При увеличении времени обработки до 8, 12 и 16 часов интенсивности дифракционных линий α -фазы растут, указывающие на

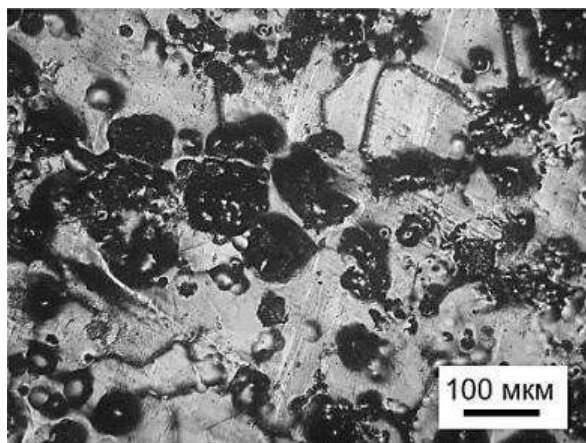


Рис. 1. Микроструктура сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C после отжига при 1100°C и последующей закалки в воде.²

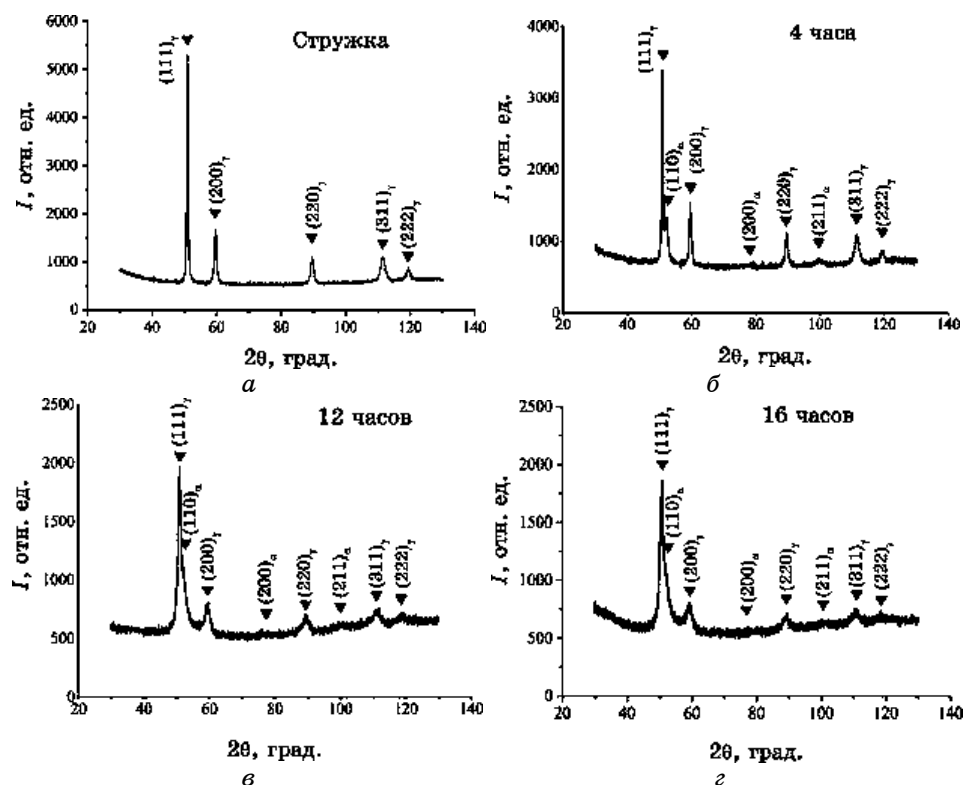


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов инварного сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C в исходном состоянии (стружка) (а) и после механоактивации в планетарной мельнице в атмосфере газообразного He в течение 4 (б), 12 (в) и 16 (г) часов.³

увеличение её содержания (рис. 2, в, г). Однако эти изменения немонотонны: сначала после 8 часов обработки темп роста содержания α -фазы высокий, а затем после 12 часов механоактивации он снижается, и кривая выходит на полку (рис. 3). Дифракционные линии γ - и α -фаз существенно расширились, что свидетельствует об их дефектности и дисперсности в деформированном порошке.

Таким образом, инварный ГЦК-сплав Fe–30,9% Ni–1,23% C с низкой мартенситной точкой (ниже температуры жидкого азота) под действием интенсивной пластической деформации в планетарной мельнице переходит в нестабильное состояние и испытывает мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение.

Обработка мартенситных дифракционных линий методом Вильямсона–Холла позволила оценить средний размер кристаллитов в мартенситной фазе, равный порядка 17 нм и слабо меняю-



Рис. 3. Изменение концентрации α -фазы (мартенсита) от времени механоактивации инварного сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C в планетарной мельнице.⁴

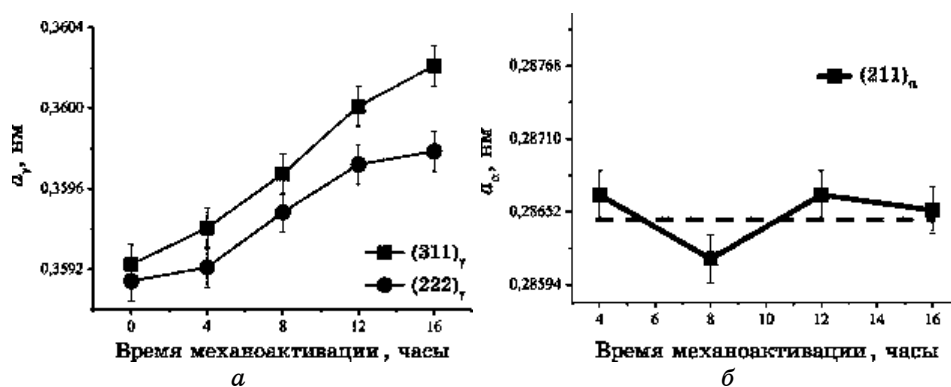


Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки аустенитной фазы сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C (масс.%) (а) и мартенсита (б) от времени механоактивации.⁵

щийся с увеличением времени механоактивации.

Следует подчеркнуть, что положение дифракционных линий аустенитной фазы изменяется при увеличении времени размалывания порошка сплава. Смещение дифракционных линий ГЦК-фазы в сторону малых углов указывает на рост параметра кристаллической решетки остаточного аустенита a_γ (рис. 4, а), что может быть связано с перераспределением химических элементов между фазами и ростом содержания углерода в аустенитной фазе сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C в процессе пластической деформации порошка. В отличие от монотонного возрастания параметра

решётки a_γ от времени размалывания параметр решётки α -фазы a_α остаётся в пределах погрешности неизменным (рис. 4, б).

По концентрационной зависимости параметра кристаллической решётки ГЦК-фазы a_γ [19]:

$$x_c = \frac{a_{\gamma\text{-Fe-C}} - 0,35735}{0,00316} \quad (3)$$

оценили концентрацию углерода (масс.%) в аустените до и после механоактивации.

Меньшее значение содержания углерода в аустените 0,57–

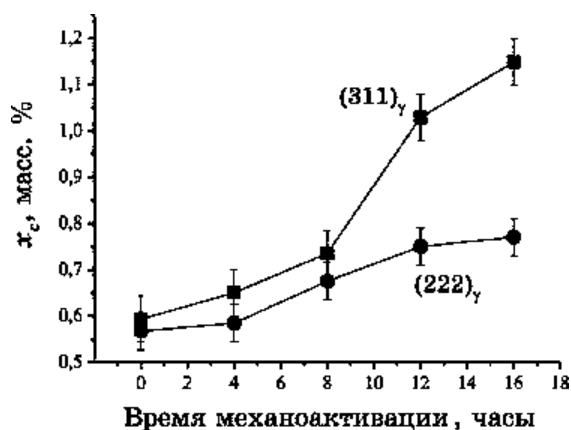


Рис. 5. Зависимость концентрации углерода в аустенитной фазе от времени механоактивации порошка сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C (масс.%).⁶

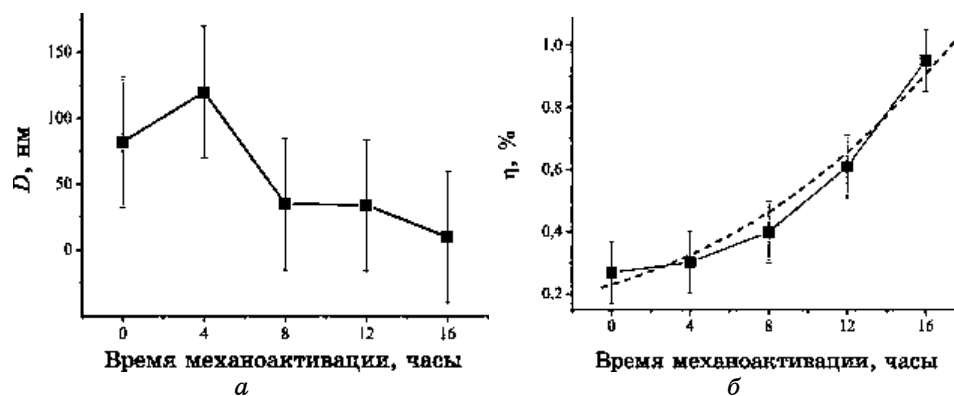


Рис. 6. Зависимость размеров ОКР D (а) и величины микроискажений η (б) в аустените от времени обработки сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C методом механоактивации.⁷

0,59% до механоактивации в сравнении с данными химического анализа 1,23% слитка указывает на то, что в исходном состоянии инварного сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C часть углерода (примерно половина) находится в графитоподобном состоянии на границах зёрен (рис. 1) и частично на дефектах кристаллического строения, что характерно для ГЦК-Fe-Ni-C-сплавов [8, 20]. Вместе с тем, по смещению высокоугловой дифракционной линии $(222)_\gamma$ установлено, что содержание углерода в аустенитной фазе после размалывания порошка монотонно растёт и достигает значения 0,77% после 16 часовой обработки (рис. 5).

Для выяснения наиболее вероятного механизма индуцированного деформацией изменения содержания углерода в аустените провели анализ ширины рентгеновских дифракционных линий аустенитной фазы, постепенно увеличивающейся при увеличении длительности механоактивации. По методике Вильямсона-Холла [17] оценили размеры областей когерентного рассеяния D (ОКР) и величины микроискажений η в аустенитной фазе (рис. 6). Видно, что по мере увеличения времени механоактивации происходит измельчение кристаллитов до 10 нм и рост микроискажений, достигающих порядка 0,95% после 16 часов обработки.

Таким образом, концентрация углерода в остаточном аустените в процессе механоактивации порошка, создавшей микронапряжения и вызвавшей измельчение кристаллитов, активировавших диффузионные процессы и растворение [9], увеличивается, что может быть обусловлено следующими причинами: (i) в результате деформационно-индуцированного растворения графитовой фракции в процессе механоактивации; (ii) из-за постепенной аннигиляции дефектов строения и высвобождения ими углерода в связи с измельчением частиц порошка.

Для подтверждения фазового превращения в инварном сплаве в процессе механоактивации и индуцированного деформацией изменения содержания углерода в аустените провели анализ сверхтонких магнитных полей по данным мёссбауэровских измерений. На рисунке 7 приведены ЯГР-спектры порошков сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C до и после механоактивации в планетарной мельнице, а на рис. 8 соответствующие функции распределения сверхтонких магнитных полей $p(H)$.

Спектр порошка сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C до механоактивации при комнатной температуре представляет собой широкую монолинию со слабоинтенсивными сателлитными компонентами (рис. 7, а). Наибольшая вероятность сверхтонких магнитных полей наблюдается в интервале значений 0–15 Тл, постепенно спадающая до нулевых значений для больших полей (рис. 8, а). Полученные данные свидетельствуют о том, что сплав в исходном перед механоактивацией состоянии состоит исключительно из

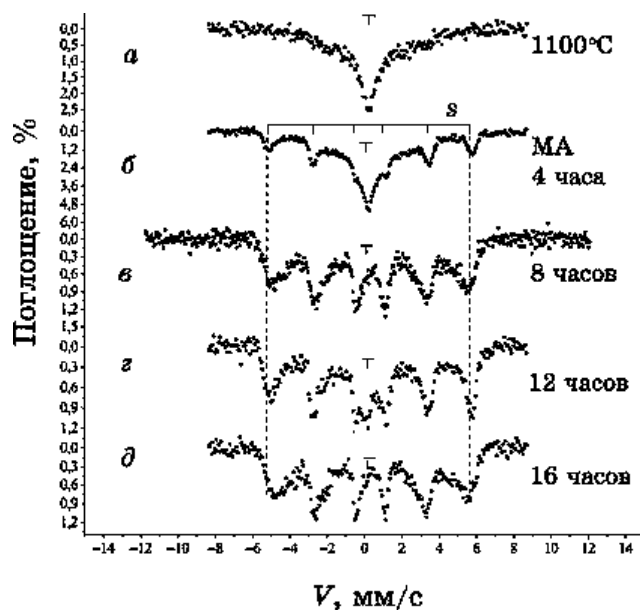


Рис. 7. Спектры ядерного гамма-резонанса сплава Fe–30,9% Ni–1,23% С в исходном состоянии (*а*) и после механоактивации в течение 4, 8, 12, 16 часов, соответственно (*б, в, г, д*). Сплошной линией показано аппроксимирующую функцию, полученную методом Виндоу. Вертикальными штрихпунктирными линиями показано положение крайних линий секстета α -фазы.⁸

аустенитной фазы. Высокополевые сателлитные вклады в $p(H)$ указывают на существование в парамагнитной матрице обогащённых никелем микрообластей с ферромагнитным упорядочением, что обусловлено неоднородным распределением химических элементов в ГЦК-Fe–Ni–С-сплаве [21].

Спектры ЯГР порошка сплава после механоактивации в планетарной мельнице в атмосфере газообразного He в течение 4, 8, 12 и 16 часов, представляют собой сложную суперпозицию размытых и уширенных компонент (рис. 7, *б–г*).

Механоактивация в течение 4 часов привела к появлению в спектре секстета *s* с широкими линиями и сверхтонким магнитным полем $H = 36,8$ Тл (рис. 7, *б*), относящегося к α -фазе. Данные коррелируют с наличием на дифрактограмме линий, соответствующих мартенситной фазе (рис. 2, *б*). На кривой $p(H)$ наблюдается широкое распределение сверхтонких магнитных полей с малой величиной вероятности в интервале от 0 до 30 Тл и широкий интенсивный пик вблизи значения $H = 38,6$ Тл, соответствующий наиболее вероятным магнитным полям на ядрах атомов Fe в мартенситной фазе. По площади под этим пиком на кривой

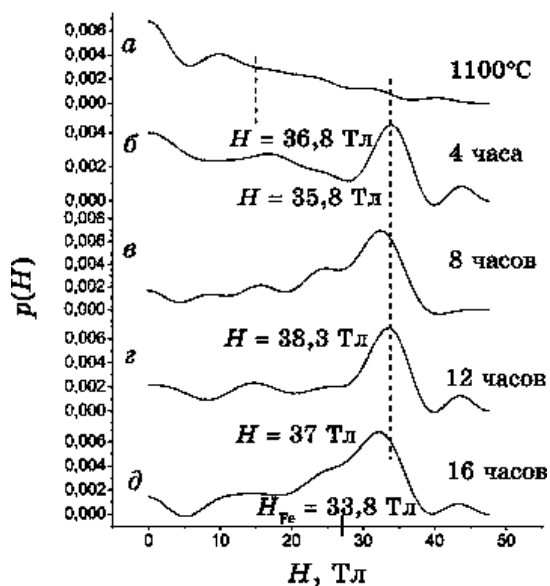


Рис. 8. Распределение сверхтонких магнитных полей $p(H)$ в сплаве Fe–30,9% Ni–1,23% C, полученное методом Виндоу для числа квазисекстетов $n = 12$: (а) до и (б, в, з, д) после механоактивации в течение 4, 8, 12 и 16 часов соответственно.⁹

$p(H)$ оценили её содержание, составившее 36%, что несколько превышает это значение, полученное по рентгеновским данными (27%, рис. 3). Такое различие объясняется тем, что в указанный пик на кривой $p(H)$ дают вклад также сверхтонкие магнитные поля на ядрах атомов железа в аустенитной фазе. Таким образом, данные ЯГР подтверждают рентгеновские относительно индуцированного механоактивацией в течение 4 часов мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

Форма спектра порошка сплава после 8 часов механоактивации изменилась, наблюдается почти полное исчезновение синглета от парамагнитного аустенита (рис. 7, в) и рост интенсивности высокополевых компонент (рис. 8, в). Наблюдаемые изменения являются результатом с одной стороны дополнительного превращения остаточного аустенита в мартенсит, что соответствует рентгеновским данным, согласно которым содержание α -фазы после восьмичасовой механоактивации возрастает и достигает максимума (рис. 3), а с другой – изменениями состава и атомного окружения в остаточном аустените. В связи с этим обращает на себя внимание сильное расширение компонент ЯГР-спектра с магнитным сверхтонким расщеплением (рис. 7, в), обусловленное как суперпозицией секстетов от γ - и α -фаз, из которых содержание послед-

ней увеличилось (рис. 3), так и увеличением и широким распределением сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов железа в аустените за счёт роста содержания углерода в аустените в результате индуцированного деформацией частичного растворения графитной фазы (рис. 4). Подобный эффект растворения графитной фазы в сплаве Fe–Ni–C после пластической деформации осадкой также был зафиксирован электронно-микроскопическим и мёссбауэровским методами [8, 22]. Хорошо известно, что увеличение содержания углерода в ГЦК-Fe–(29–31)% Ni-сплавах увеличивает сверхтонкие магнитные поля на ядрах соседних с углеродом атомов железа, повышает намагниченность насыщения и температуру Кюри [1, 4, 20], а пересыщение углеродом α -фазы преимущественно уменьшает их [23, 24]. Перекрывание и перераспределение вкладов в ЯГР-спектр от γ - и α -фаз объясняет смещение максимума на суммарной кривой $p(H)$ в сторону меньших значений полей (рис. 8, в).

Увеличение содержания углерода в аустените за счёт растворения графита наблюдается также на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости порошка исследуемого сплава Fe–30,9% Ni–1,23% C, демонстрирующих рост температуры Кюри (рис. 9). Подобное изменение T_C наблюдалось в Fe–Ni–C-сплавах по мере увеличения содержания углерода за счёт повышения растворения графитовой фракции [24] или добавления углерода в Fe–Ni-аустенит [4].

При увеличении времени размалывания в шаровой мельнице до 12 и 16 часов структура ЯГР-спектров претерпевает некоторые изменения¹. После 12 часовой механоактивации в спектре возрастает интенсивность монолинии от аустенитной фазы (рис. 7, з) и становится более интенсивной низкополевая область на кривой $p(H)$ (0–28 Тл) (рис. 8, з), что можно интерпретировать, как результат обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Это соответствует рентгеновским данным, согласно которым уменьшается объёмная доля α -фазы в сплаве после 12 часов механоактивации (рис. 3). Обратный $\alpha \rightarrow \gamma$ -фазовый переход, стимулированный пластической деформацией, может быть обусловлен измельчением кристаллитов и изменением их состава. Известно, что аустенитная фаза в дисперсном порошке более стабильна по отношению к прямому $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению, а увеличение содержания углерода в γ -фазе способствует её стабилизации.

Увеличение длительности механоактивации порошка сплава до 16 часов, почти не изменившего баланс между α - и γ -фазами (рис. 3), несколько изменило центральную часть ЯГР-спектра

¹ Отсутствие сателлитных линий на больших скоростях в ЯГР-спектре порошка сплава после 8-часовой обработки, снятого в широком интервале скоростей (рис. 8, в), указывает на то, что в процессе механической обработки оксиды не образуются.

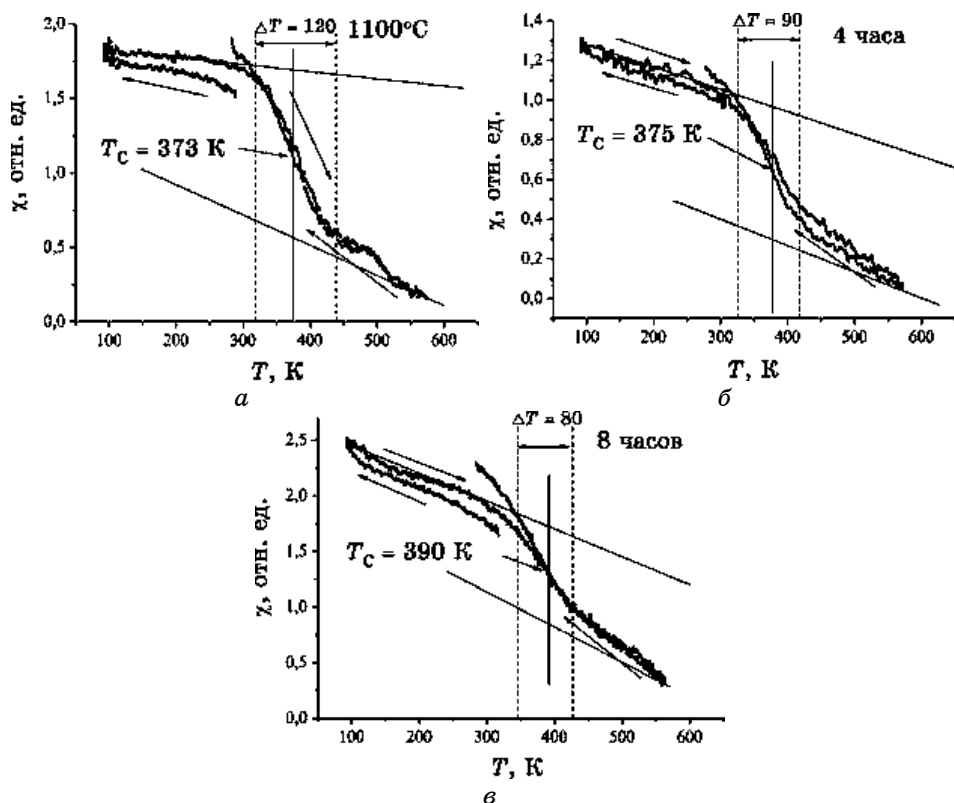


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости χ сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C от температуры: исходное состояние (а) и после размалывания в течение 4 (б) и 8 (в) часов.¹⁰

(рис. 7, д) и перераспределило вклады в $p(H)$ (рис. 8, д). За счёт роста содержания углерода в остаточном аустените произошли перераспределение атомов никеля и рост сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов железа, что и снизило вклад в интенсивность ЯГР-спектра вблизи нуля скоростей и смещение высокополевого пика на кривой $p(H)$ до значения 37 Тл (рис. 8, д).

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, механоактивация порошка инварного сплава Fe-30,9% Ni-1,23% C вызывает как прямое $\gamma \rightarrow \alpha$ -, так и с увеличением длительности обработки обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение. В основе стадийности превращений в сплаве в процессе механоактивации лежит измельчение структуры и индуцированная деформацией перераспределение химических элементов в твёрдом рас-

творе, в том числе дополнительное увеличение количества углерода в аустенитной фазе в результате частичного растворения графитной фракции.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта «Структурные и магнитные фазовые превращения в сплаве Fe–Ni–C, индуцированные интенсивной механоактивацией» № П-18-15 научно-исследовательских работ молодых учёных НАН Украины.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, *Физ. мет. металловед.*, **57**, № 1: 199 (1984).
2. V. Gavriljuk and V. Nadutov, *Cryogenics*, **34**: 485 (1994).
3. В. М. Надутов, Є. О. Свистунов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 12: 1639 (2002).
4. В. М. Надутов, Е. А. Свистунов, С. Г. Косинцев, О. И. Запорожец, В. А. Татаренко, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **69**, № 10: 1475 (2005).
5. В. М. Надутов, Д. В. Семенов, Г. Я. Базелюк, О. І. Запорожець, Є. О. Свистунов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 1: 41 (2008).
6. Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман, *Термодинамика железоуглеродистых сплавов* (Москва: Металлургия: 1972).
7. В. А. Шабашов, В. В. Сагарадзе, А. Г. Мукосеев, В. А. Баринов, В. П. Пилюгин, Н. Л. Печеркина, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **63**, № 71: 1440 (1999).
8. В. М. Надутов, Д. Л. Ващук, П. Ю. Волосевич, В. З. Спусканюк, А. А. Давиденко, *Физ. мет. металловед.*, **116**, № 9: 966 (2015).
9. В. Ю. Данільченко, В. Ф. Мазанко, В. В. Тарасов, О. В. Філатов, В. Є. Яковлев, *Доповіди Нац. академії наук України*, **4**: 89 (2011).
10. N. Boudinar, A. Djekoun, A. Chebli, A. Otmani, V. Bouzabata, and J. M. Greneche, *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, **3**: 143 (2010).
11. R. R. Rodrigues, J. L. Valenzuela, J. A. Tabares, and G. A. Perez Alcazar, *Hyperfine Interactions*, **224**, Iss. 1: 323 (2013).
12. В. М. Надутов, Б. Н. Мордюк, П. Ю. Волосевич, Е. А. Свистунов, А. В. Перижняк, *Физ. мет. металловед.*, **104**, № 4: 430 (2007).
13. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
14. P. Gorria, D. Martinez-Blanco, M. J. Perez, J. A. Blanco, A. Hernando, M. A. Laguna-Marco, D. Haskel, N. Souza-Neto, R. I. Smith, W. G. Marshall, G. Garbarino, M. Mezouar, A. Fernandez-Martinez, J. Chaboy, L. Fernandez Barquin, J. A. Rodriguez Castrillon, M. Moldovan, J. I. Garcia Alonso, J. Zhang, A. Llobet, and J. S. Jiang, *Phys. Rev. B*, **80**: 064421 (2009).
15. Е. В. Шелехов, Т. А. Свиридова, *Материаловедение*, № 10: 13 (1999).
16. В. В. Чердинцев, Л. Ю. Пустов, С. Д. Калошкин, И. А. Томилин, Е. В. Шелехов, *Материаловедение*, № 2: 18 (2000).
17. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Met.*, **1**: 22 (1953).
18. B. Window, *J. Appl. Phys.*, **44**, No. 6: 2853 (1973).
19. N. Ridley and H. Stuart, *Met. Sci. J.*, **4**: 219 (1970).

20. В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, *Физ. мет. металловед.*, **56**, № 3: 555 (1983).
21. V. M. Nadutov, V. M. Garamus, R. Willumeit, and Ye. O. Svystunov, *Mater. Sci. Forum*, **443–444**: 251 (2004).
22. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, O. A. Davidenko, O. I. Zaporozhets, and Ye. O. Svystunov, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **47**, Nos. 2–3: 149 (2016).
23. K. Ullakko, V. G. Gavriljuk, and V. M. Nadutov, *Metal. Met. Trans. A*, **25A**: 889 (1994).
24. В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, С. П. Ошкадеров, Ю. Петикайнен, К. Уллакко, *Физ. мет. металловед.*, № 7: 128 (1990).

REFERENCES

1. V. G. Gavriljuk and V. M. Nadutov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **57**, No. 1: 199 (1984) (in Russian).
2. V. Gavriljuk and V. Nadutov, *Cryogenics*, **34**: 485 (1994).
3. V. M. Nadutov and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **24**, No. 12: 1639 (2002) (in Ukrainian).
4. V. M. Nadutov, E. A. Svistunov, S. G. Kosintsev, O. I. Zaporozhets, and V. A. Tatarenko, *Izv. RAN. Ser. Fiz.*, **69**, No. 10: 1475 (2005) (in Russian).
5. V. M. Nadutov, D. V. Semenov, G. Ya. Bazelyuk, O. I. Zaporozhets, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 1: 41 (2008) (in Ukrainian).
6. B. M. Mogutnov, I. A. Tomilin, and L. A. Shchwartsman, *Termodinamika Zhelezouglerodistykh Splavov* (Moscow: Metallurgiya: 1972) (in Russian).
7. V. A. Shabashov, V. V. Sagaradze, A. G. Mukoseev, V. A. Barinov, V. P. Pilyugin, and N. L. Pecherkina, *Izv. RAN. Ser. Fiz.*, **63**, No. 71: 1440 (1999) (in Russian).
8. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, P. Yu. Volosevich, V. Z. Spuskanyuk, and A. A. Davidenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **116**, No. 9: 917 (2015).
9. V. Yu. Danilchenko, V. F. Mazanko, V. V. Tarasov, O. V. Filatov, and V. E. Yakovlev, *Dopovidi Nats. Akad. Nauk Ukrainy*, **4**: 89 (2011) (in Ukrainian).
10. N. Boudinar, A. Djekoun, A. Chebli, A. Otmani, B. Bouzabata, and J. M. Greneche, *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, **3**: 143 (2010).
11. R. R. Rodrigues, J. L. Valenzuela, J. A. Tabares, and G. A. Perez Alcazar, *Hyperfine Interact.*, **224**, Iss. 1: 323 (2013).
12. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, P. Yu. Volosevich, E. A. Svistunov, and A. V. Perizhnyak, *Phys. Met. Metallogr.*, **104**, No. 4: 415 (2007).
13. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
14. P. Gorria, D. Martinez-Blanco, M. J. Perez, J. A. Blanco, A. Hernando, M. A. Laguna-Marco, D. Haskel, N. Souza-Neto, R. I. Smith, W. G. Marshall, G. Garbarino, M. Mezouar, A. Fernandez-Martinez, J. Chaboy, L. Fernandez Barquin, J. A. Rodriguez Castrillon, M. Moldovan, J. I. Garcia Alonso, J. Zhang, A. Llobet, and J. S. Jiang, *Phys. Rev. B*, **80**: 064421 (2009).
15. E. V. Shelekhov and T. A. Sviridova, *Materialovedenie*, No. 10: 13 (1999) (in Russian).

16. V. V. Cherdintsev, L. Yu. Pustov, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, *Materialovedenie*, No. 2: 18 (2000) (in Russian).
17. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Met.*, 1: 22 (1953).
18. B. Window, *J. Appl. Phys.*, 44, No. 6: 2853 (1973).
19. N. Ridley and H. Stuart, *Met. Sci. J.*, 4: 219 (1970).
20. V. G. Gavriljuk and V. M. Nadutov, *Fiz. Met. Metalloved.*, 56, No. 3: 555 (1983) (in Russian).
21. V. M. Nadutov, V. M. Garamus, R. Willumeit, and Ye. O. Svystunov, *Mater. Sci. Forum*, 443–444: 251 (2004).
22. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, O. A. Davidenko, O. I. Zaporozhets, and Y. O. Svystunov, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 47, Nos. 2–3: 149 (2016).
23. K. Ullakko, V. G. Gavriljuk, and V. M. Nadutov, *Metal. Met. Trans. A*, 25A: 889 (1994).
24. V. G. Gavriljuk, V. M. Nadutov, S. P. Oshkaderov, Ju. Petikajnen, and K. Ullakko, *Fiz. Met. Metalloved.*, No. 7: 128 (1990) (in Russian).

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Acad. Vernadsky Blvd.,
03142 Kyiv, Ukraine

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str.,
76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

¹ TABLE. Chemical composition of the Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy.

² Fig. 1. The microstructure of the Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy after annealing at 1100°C and subsequent water quenching.

³ Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples of the Invar Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy in the initial state (shavings) (a) and after mechanical alloying in a ball mill in He gas environment for 4 (b), 12 (c) and 16 (d) hours.

⁴ Fig. 3. Changes in the concentration of α -phase (martensite) vs. duration of mechanical alloying of the Invar Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy in a ball mill.

⁵ Fig. 4. Dependence of the lattice parameter of austenitic (a) and martensite (b) phases of the Fe–30.9% Ni–1.23% C (wt.%) alloy on duration of mechanical ball milling.

⁶ Fig. 5. Carbon concentration in austenitic phase vs. duration of mechanical ball milling of the Fe–30.9% Ni–1.23% C (wt.%) alloy powder.

⁷ Fig. 6. The CSD size D (a) and the level of microstrains η (b) in austenitic phase of the Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy vs. duration of mechanical ball milling.

⁸ Fig. 7. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of the Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy in the initial state (a) and after mechanical alloying during 4, 8, 12 and 16 hours, respectively (b, c, d, e). The solid line shows the approximation function obtained by Window method. The vertical dashed lines show the position of the outermost lines of the α -phase sextet.

⁹ Fig. 8. The distribution of the hyperfine magnetic fields $p(H)$ in the Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy before (a) and (b, c, d, e) after mechanical alloying for 4, 8, 12 and 16 hours, respectively. The Window method with $n = 12$ quasi-sextets is used.

¹⁰ Fig. 9. The temperature dependence of the magnetic susceptibility χ of the Fe–30.9% Ni–1.23% C alloy: initial state (a) and after ball milling during 4 (b) and 8 (c) hours.