

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

РАЗУМОВ Илья Кимович

**СЦЕНАРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ
МИКРОСТРУКТУРЫ В СТАЛИ И СПЛАВАХ: РОЛЬ МАГНЕТИЗМА,
ЛЕГИРОВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук
Горностырев Юрий Николаевич

Екатеринбург – 2020 год

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ И СПЛАВАХ: ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ	18
1.1 Сценарии фазовых превращений и неравновесные структурные состояния в стали и сплавах.....	18
1.2 Теоретические подходы к описанию кинетики структурных и фазовых превращений	22
1.3 Задачи исследования и структура диссертации	37
2 МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С ПЕРВОПРИНЦИПНОЙ ПАРАМАТРИЗАЦИЕЙ	41
2.1 Современные представления о фазовых превращениях в железе и стали	42
2.2 Обобщенный функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау для γ – α превращения в стали.....	47
2.3 Ключевая роль магнетизма в смене сценариев превращений при охлаждении стали. Метастабильная диаграмма состояний	60
2.4 Влияние внешнего магнитного поля на условия старта фазовых превращений	65
2.5 Выводы к Главе 2	69
3 КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУР В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	70
3.1 Уравнения диффузионно-сдвиговой кинетики превращений.....	71
3.2 Изотермический и атермический мартенсит.....	74
3.3 Ферритное, массивное и промежуточное (бейнитное) превращения....	81
3.4 Условия автокаталитического распада метастабильных фаз. Пластинчатый и глобулярный перлит	90
3.4.1 Область автокаталитического распада на диаграмме состояний системы Fe-C	90
3.4.2 Кинетика перлитного превращения	96

3.4.3 Стабилизация роста колонии в результате диффузии углерода в поле упругих напряжений, создаваемых колонией.....	103
3.5 Возможные механизмы формирования бейнитных колоний. Верхний и нижний бейнит	110
3.6 Выводы к Главе 3	119
4 ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РАСПАДА В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ. РАСПАД СПЛАВА Fe-Cu	121
4.1 Проблема существования физической спинодали	123
4.2 Растворимость меди в матрицах ОЦК-Fe и ГЦК-Fe. Роль магнетизма	130
4.2.1 Свободная энергия сплава FeCu с концентрационно-зависящим магнитным вкладом	131
4.2.2 Предел растворимости выделений ОЦК и ГЦК меди.....	137
4.3 Моделирование кинетики распада сплава ОЦК-FeCu методом кинетического Монте-Карло с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями	141
4.3.1 Эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия	141
4.3.2 Инкубационный период старта распада и физическая спинодаль	146
4.3.3 Влияние структурных дефектов на кинетику распада	148
4.4 Выводы к главе 4.....	155
5 КИНЕТИКА РАСПАДА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА. МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СОСТОЯНИЙ.....	156
5.1 Формирование микроструктуры при распаде многокомпонентных сплавов: экспериментальные и теоретические исследования.....	157
5.2 Функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау и уравнения диффузии для трехкомпонентного сплава	159
5.3 Примесные оболочки вокруг выделений при сохранении двухфазного состояния.....	164
5.3.1 Кинетически обусловленная оболочка	164

5.3.2 Обогащение межфазной границы примесью при учете взаимодействия компонент А и В	166
5.4 Оболочки из фазы чистого компонента. Пиннинг первичных выделений	169
5.5 Фаза промежуточного состава на интерфейсе выделений	174
5.6 Равновесные дисперсные состояния, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах с нарушенной когерентностью	180
5.7 Выводы к Главе 5	188
6 ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА КИНЕТИКУ РАСПАДА СПЛАВОВ. СЕГРЕГАЦИИ В ЗЕРНАХ КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА	189
6.1 Существующие представления о сегрегациях и распаде спровоцированном границами зерен	190
6.2 Размерные эффекты при формировании зернограницных сегрегаций	196
6.2.1 Критические размеры зерен в идеальном твердом растворе	196
6.2.2 Подавление зернограницного распада в нанокристаллических материалах	201
6.2.3 Размерные эффекты в трехкомпонентном сплаве	204
6.2.4 Кинетика сегрегаций с учетом размерного фактора	205
6.2.5 Равновесные ширина границы и размер зерна	209
6.3 Влияние границ зерен на кинетику распада сплавов. Обобщенная диаграмма состояний сплава	212
6.3.1 Выражения для потоков атомов в микроскопической модели, учитывающей изменение энергий химической связи на границах зерен.	212
6.3.2 Кинетика формирования микроструктур при распаде сплава спровоцированном границами зерен	219
6.3.3 Классификация морфологий и обобщенная диаграмма состояний сплава с учетом зернограницного распада	231

6.4 Расчет характерных времен образования сегрегаций и выделений легирующих элементов и примесей на границах зерен в ОЦК и ГЦК Fe	236
6.5 Выводы к Главе 6	241
7 НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	243
7.1 Сценарии и механизмы аномальных фазовых превращений в условиях пластической деформации	247
7.1.1 Разупорядочение и аморфизация сплавов	248
7.1.2 Формирование пересыщенных твердых растворов	254
7.1.3 Аномальный распад сплавов и соединений, циклические реакции	263
7.1.4 Проблема аномальной диффузии при интенсивном воздействии	266
7.2 Диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава при интенсивной пластической деформации	271
7.3 Неравновесные диффузионные превращения, обусловленные миграцией дислокаций и границ зерен	281
7.3.1 Формулировка модели	283
7.3.2 Сегрегации на движущихся границах зерен	286
7.3.3 Разупорядочение сплава и образование неравновесных фаз	289
7.3.4 Растворение выделений и формирование диссипативных структур	294
7.3.5 Применимость модели к объяснению экспериментальных фактов	298
7.4 Выводы к Главе 7	302
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	304
Основные публикации автора по теме диссертации	307
Благодарности	310
Список сокращений	311
Список основных обозначений	312

Литература	318
Приложение 1. Замечания к выбору конечно-разностных схем решения дифференциальных уравнений сдвиговой или диффузионной кинетики	358
Приложение 2. Программа моделирования распада сплава методом Монте- Карло с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями. Пояснения к алгоритму и дополнительные возможности	360

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Свойства сталей и сплавов во многом определяются их фазовым и структурным состоянием, возникающим в результате термической или механической обработки. При этом существующие технологии металлургического производства опираются скорее на обширную эмпирическую базу, оставляя в стороне последовательное описание фазовых и структурных превращений, что ограничивает возможности разработки новых перспективных материалов. Для объяснения наблюдаемых превращений, управления структурным состоянием и создания новых материалов необходима последовательная теория, описывающая кинетику формирования микроструктур, как в условиях изотермической выдержки, так и при внешних воздействиях. Существовавшие к моменту начала наших исследований теоретические подходы фокусировались в основном на равновесной термодинамике, спинодальном распаде и теории зарождения и роста выделений, а также на формальной теории кинетики превращений, оставляя в стороне такие проблемы как физически обоснованный выбор параметров, механизмы ответственные за формирование микроструктур, неравновесные фазовые превращения.

Так существующие кинетические подходы к описанию фазовых превращений в стали опирались на феноменологические выражения для плотности свободной энергии, не различая вклады энтальпии и энтропии; поэтому микроскопический смысл параметров утрачивался, и их правильный выбор в рамках этих подходов был невозможен. Поэтому, в частности, оставалась неясной роль магнетизма в смене сценариев превращений при охлаждении стали от ферритного (диффузионно-контролируемое зарождение и рост выделений α -Fe) к мартенситному случаю (решеточная $\gamma \rightarrow \alpha$ неустойчивость без изменения химического состава). С другой стороны, понимание кинетических механизмов ответственных за формирование

перлитных или бейнитных микроструктур предполагает компьютерное моделирование этих процессов методами фазовых полей или Монте-Карло, что стало возможным лишь относительно недавно, в связи с развитием вычислительных технологий.

Важную роль в производстве стали и сплавов играет использование легирующих элементов. В последние годы все большее внимание привлекает легирование медью, в результате которого при охлаждении возникают наноразмерные выделения ОЦК-Cu в матрице железа, позволяющие достичь высокую пластичность и вязкость разрушения стали. В этом случае наибольший интерес представляет кинетика зарождения и начальных стадий роста выделений, для понимания которой необходимо атомистическое моделирование распада, с учетом концентрационно-зависящего магнитного вклада в энергию, что требует уточнения известных процедур Монте-Карло моделирования. Для многокомпонентных сплавов кинетика распада обсуждалась лишь в отдельных публикациях, для частных случаев, а технологически значимая (в частности, для сплава ОЦК-FeCuX) проблема стабилизации дисперсных состояний в результате взаимодействия примесей разных сортов практически не исследовалась.

Управление зеренной структурой предоставляет дополнительные возможности при разработке новых материалов. В нанокристаллических сплавах доля атомов в области границ зерен оказывается сопоставима с их объемной долей, что полностью изменяет термодинамику сплава. На границах зерен происходит сегрегация примесей и предпочтительное зарождение выделений, что влияет на хрупкость, прочность и пластичность сплавов. Существующая теория зернограницных сегрегаций фокусировалась в основном на анализе полубесконечной среды, представляющей из себя идеальный или слабо неидельный твердый раствор. При этом недостаточное внимание уделялось эффектам связанным с конечным размером зерна, особенно в сплавах имеющих термодинамический стимул к распаду.

В последние десятилетия большое внимание привлекали фазовые превращения, протекающие в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД), в том числе в сталях и сплавах на основе железа, когда с течением времени сплав удаляется от равновесного состояния: разупорядочение, аморфизация, механосплавление, растворение выделений, расслоение равновесных фаз, циклические реакции и др. Механизмы таких превращений обсуждались с позиций нескольких конкурирующих подходов (прямое бездиффузионное перемешивание, действие потоков неравновесных вакансий, диффузионное перерезание выделений дислокациями, изменение термодинамики сплава за счет накопленной энергии дефектов, в том числе межузельных атомов и др.) при отсутствии целостной картины явления. В модельных подходах недостаточное внимание уделялось диффузии по дислокациям и границам зерен, с учетом их миграции в ходе воздействия.

Настоящая диссертация посвящена решению актуальной проблемы исследования кинетики фазовых и структурных превращений в сталях и сплавах, фокусируясь на следующих основных проблемах: последовательная теорий фазовых превращений и механизмы формирования микроструктур в углеродистой стали, зарождение выделений и формирование дисперсных состояний в сплавах замещения на основе железа, теория зернограницных сегрегаций и распада с учетом конечного размера зерен, теория неравновесных фазовых превращений в условиях интенсивной пластической деформации. Особенностью работы является сочетание теоретических подходов различного масштабного уровня и использование результатов первопринципных расчетов для параметризации свободной энергии и последующего моделирования превращений методами Монте Карло или фазовых полей.

Целью работы является разработка последовательных представлений о кинетике фазовых и структурных превращений, включая формирование

микроструктур в стали и сплавах, с использованием теоретических моделей с первопринципной параметризацией.

Задачи исследования:

1. Разработать последовательную теорию фазовых превращений в стали с параметризацией свободной энергии на основе первопринципных расчетов, с учетом решеточных и магнитных степеней свободы, и диффузии углерода.
2. Выявить механизмы формирования микроструктур (феррит, перлит, бейнит, мартенсит) и выполнить моделирование кинетики фазовых и структурных превращений в стали.
3. Выявить роль магнетизма при распаде в сплавах замещения на основе железа. Вычислить предел растворимости и выполнить моделирование кинетики распада в сплаве Fe-Cu методом Монте-Карло с концентрационно-зависящими взаимодействиями.
4. Исследовать кинетику распада и выявить механизмы стабилизации дисперсных состояний в трехкомпонентном сплаве.
5. Исследовать влияние размера зерна на формирование зернограничных сегрегаций и распад сплава. Выявить факторы ответственные за морфологию выделений при распаде, спровоцированном границами зерен.
6. Выявить механизмы реализации неравновесных фазовых превращений в стали и сплавах в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД) на основе анализа экспериментальных данных и теоретических представлений. Исследовать роль диффузии и миграции структурных дефектов (дислокации, границы зерен) в развитии аномальных фазовых превращений при ИПД.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Реализация γ - α превращения в чистом железе и смена сценариев превращений (ферритное, бейнитное, мартенситное) в стали определяются, прежде всего, возрастанием ближнего магнитного порядка при охлаждении аустенита. Предложенная модель фазовых превращений в стали с первопринципной параметризацией свободной энергии, учитывающая решеточные и магнитные степени свободы, а также перераспределение углерода, впервые позволила определить условия смены сценариев превращений в хорошем согласии с экспериментальными данными.
2. Перлитное превращение в стали реализуется по механизму автокаталитического распада, когда в определенном диапазоне концентраций отсутствуют метастабильные равновесия между аустенитом и продуктами его распада. Первопринципная параметризация модели выявляет переход от глобулярного к пластинчатому перлиту при охлаждении, в согласии с экспериментальными данными. Перераспределение углерода в аустените, в поле упругих напряжений, создаваемых перлитной колонией, стабилизирует ее рост, приводя к более регулярной структуре пластинчатого перлита.
3. Верхний бейнит может формироваться в результате автокатализа с участием цементита и видманштеттова феррита; а нижний бейнит – за счет понижения энергии системы при размещении на межфазной границе ферритной планки структурных дефектов, генерируемых в процессе пластической деформации, сопровождающей рост колонии.
4. Предел растворимости меди в ОЦК железе впервые рассчитан в согласии с экспериментальными данными, в рамках модели распада твердого раствора с первопринципной параметризацией свободной энергии, учитывающей зависимость магнитного вклада от температуры и концентрации меди.

5. В сплаве Fe-Cu, при моделировании распада методом Монте-Карло, отсутствует классическая спинодаль, но существует псевдоспинодаль, разделяющая на фазовой диаграмме области гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.
6. Вторичные выделения при распаде в трехкомпонентном сплаве могут приводить к кинетической стабилизации дисперсного состояния, а сегрегации примеси на межфазной границе – к появлению равновесных дисперсных состояний, в которых характерный размер выделений зависит от средней концентрации примеси.
7. В нанокристаллических сплавах существует критический размер зерна, при котором его объем очищается от примеси, а концентрация примеси на границе зерна начинает зависеть от его размера.
8. Модель кинетики фазовых превращений в поликристаллах позволила систематизировать возможные морфологии распада сплава с учетом образования зернограничных сегрегаций, в зависимости от температуры, концентрации и изменения энергетических параметров вблизи границ зерен. Установлен диапазон температур, в котором возможна реализация распада на границах зерен при его отсутствии в объеме зерен.
9. Предложенная диаграмма стационарных состояний сплава в зависимости от температуры и интенсивности пластической деформации позволяет классифицировать неравновесные фазовые превращения, наблюдаемые экспериментально.
10. Модель неравновесных фазовых превращений, обусловленных локальным изменением термодинамических свойств на движущихся границах зерен и дислокациях, позволяет предложить объяснение аномальным превращениям, наблюдаемым в условиях интенсивной пластической деформации (разупорядочение, растворение выделений, распад на неравновесные фазы, формирование диссипативных структур).

Научная новизна.

Предложена теория фазовых и структурных превращений в углеродистой стали с первопринципной параметризацией, и впервые показано, что магнетизм играет ключевую роль в смене сценариев превращений с температурой. Предложены возможные механизмы формирования перлитных и бейнитных колоний. Автокаталитический механизм распада метастабильных фаз отличается от классической нуклеации и спинодального распада, и может иметь отношение не только к перлитному превращению в стали, но и к другим эвтектоидным и эвтектическим системам. Вычислен предел растворимости Cu в матрице ОЦК-Fe в согласии с экспериментом, и выявлена роль магнетизма в распаде сплава замещения Fe-Cu. Обнаружена физическая спинодаль (псевдоспинодаль) при моделировании распада сплава методом Монте-Карло. Предсказаны равновесные дисперсные состояния, возникающие при сегрегации примеси на межфазных границах выделений. Предсказано существование критического размера зерна, при достижении которого изменяются свойства зернограницных сегрегаций. Предложен механизм аномальных диффузионных фазовых превращений в сталях и сплавах в условиях интенсивной пластической деформации, основанный на представлении о локальном развитии неравновесного превращения на структурном дефекте (дислокации либо границе зерна) и последующем замораживании достигнутого состояния после смещения дефекта.

Научная ценность работы определяется решением ряда актуальных теоретических проблем. Цикл работ посвященных теории фазовых превращений в стали с первопринципной параметризацией – отмечен премией ИФМ УрО РАН за победу в конкурсе достижений по итогам 2014 года. Цикл работ посвященных теории неравновесных фазовых превращений в условиях ИПД признан существенным результатом ИФМ УрО РАН по итогам 2019 года.

Практическая значимость.

Быстрое развитие вычислительных технологий открывает перспективы моделирования реалистичной кинетики превращений в 3D моделях в зависимости от скорости охлаждения, при различных концентрациях легирующих элементов. В этой связи последовательная теория фазовых превращений в стали и сплавах, учитывающая сдвигово-диффузионную кинетику превращения, вклад магнетизма в свободную энергию и перераспределение легирующих компонент – может оказаться весьма востребованной для оптимизации технологических процессов. Анализ факторов ответственных за морфологию микроструктур при охлаждении и легировании, классификация сценариев сегрегаций, зернограничного распада и аномальных превращений в условиях ИПД, в результате которых реализуются необычные структурные состояния с уникальными физическими свойствами, могут использоваться при разработке перспективных материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных конечно-разностных схем, тестированием моделей в хорошо изученных сценариев превращений (спинодальный распад, мартенситное превращение, сегрегации в крупнозеренных образцах), а также согласием в ряде ключевых мест с известными экспериментальными данными (кривые старта ферритного, перлитного, бейнитного и мартенситного превращений в системе Fe-C, равновесный предел растворимости в сплаве Fe-Cu и др.) Излагаемые теоретические подходы опираются на новейшие достижения вычислительной физики и были опубликованы в ведущих рейтинговых журналах (Physical Review B, Physical Review Applied, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Physics, JETP Letters, Успехи Физических Наук, Физика Твёрдого Тела и др.)

Апробация работы.

Результаты докладывались на отечественных и международных конференциях и семинарах, в том числе: Научная сессия ИФМ УрО РАН по итогам 2014 г., Екатеринбург, 30 марта-3 апреля, 2015; International Workshop (ADIS-2014), Tegernsee, 26-31 октября, 2014; 10-я Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ-13), С.-Петербург, 25-29 июня, 2013; 19-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012), : Moscow, MISIS, 2012; 14-th Annual Conference of the Materials Research Society of Serbia, Herceg Novi, Montenegro, 3-7 сентября, 2012; Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка – XXXVI», Верхняя Сысерть, 21-27 февраля, 2016; 5th Intern. Symp. “Bulk Nanostructured Materials: from fundamentals to innovations» (BNM-2015), Ufa, 26-28 августа, 2015; 17-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2010), Zurich, 4-9 июля, 2010.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (темы «Магнит» № АААА-А18-118020290129-5, «Структура» № АААА-А18-118020190116-6) и частично поддержана грантом Российского научного фонда (№ 14-12-00673).

Личный вклад автора включает выбор темы исследования, постановку цели и конкретных задач диссертационной работы, расчеты фазовых диаграмм исследуемых систем и анализ кинетики превращений методами фазовых полей и Монте-Карло в рамках моделей с первопринципной параметризацией, с использованием самостоятельно разработанных компьютерных программ. Анализ результатов исследования и подготовка статей к публикации, в большинстве случаев, выполнены совместно с научным консультантом Ю.Н.Горностыревым.

Модель сдвиговых и диффузионных фазовых превращений в железе и стали сформулирована в соавторстве с Ю.Н. Горностыревым и М.И.

Кацнельсоном; концепция неравновесных фазовых превращений при интенсивной пластической деформации – в соавторстве с Ю.Н. Горностыревым и А.Е. Ермаковым. Автором лично предложены теоретические модели, позволившие вычислить предел растворимости меди в сплаве ОЦК-FeCu, обнаружить предел устойчивости однородного твердого раствора с тепловыми флуктуациями состава (псевдоспинодаль), механизмы автокаталитического распада метастабильных фаз, возникновения колоний верхнего и нижнего бейнита, реализации неравновесных превращений обусловленных локальным изменением термодинамических свойств в области дефектов, предсказать появление равновесных дисперсных состояний при сегрегации примеси на межфазной границе, обнаружить критические размеры зерен при развитии сегрегаций и зернограничного распада.

В теоретических моделях использовались параметры, полученные в результате *ab initio* расчетов С.Окатовым, Д.Бухваловым, М.Петриком, О.Горбатовым и др.

Публикации.

Основные результаты диссертации представлены в 25 статьях в ведущих рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и 3 статьях в сборниках трудов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка обозначений, списка литературы из 523 наименований и 2 приложений. Объем диссертации 357 страниц, включая 172 формулы, 6 таблиц и 99 рисунков.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 1: «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов,

неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и пункту 5: «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» Паспорта специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

1 ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ И СПЛАВАХ: ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

1.1 Сценарии фазовых превращений и неравновесные структурные состояния в стали и сплавах

В процессе термической или термомеханической обработки в стали и сплавах реализуются структурные и фазовые превращения, и достигаются равновесные либо существенно неравновесные состояния, определяющие эксплуатационные характеристики полученного материала. Физической причиной реализации фазовых превращений является стремление системы к понижению свободной энергии, которое в общем случае может достигаться как за счет перестройки кристаллической решетки, так и за счет формирования гетерогенных или упорядоченных состояний сплава. Морфология микроструктур, возникающих в результате этих процессов, в значительной степени определяется кинетическими факторами, такими как доступные механизмы перестройки кристаллической решетки (сдвиг или диффузионные скачки атомов), механизмы релаксации упругих напряжений, возникающих в процессе превращения, соотношение скоростей диффузионного и полиморфного превращений, соотношение коэффициентов диффузии различных атомов в многокомпонентных сплавах. С термодинамической точки зрения, в большинстве случаев возникающие микроструктуры следует классифицировать как метастабильные (в кинетическом смысле) неравновесные структурные состояния материала. При этом практический интерес зачастую представляют способы управления микроструктурой и ее свойства, в то время как термодинамическое равновесие не достигается на доступных временах наблюдения.

Дополнительные возможности дизайна неравновесных структурных состояний сплава создаются при внешних воздействиях. В частности,

измельчение зеренной структуры при умеренных температурах приводит к формированию зернограницных сегрегаций легирующих компонент и примесей, которые при достижении малого размера зерен в значительной степени определяют фазовый состав в объеме материала, в результате чего равновесные фазовые диаграммы оказываются неприменимы. Фазовые равновесия, достигаемые при наличии зернограницных сегрегаций, можно классифицировать как метастабильные равновесия, поскольку формально сам факт присутствия границ зерен в объеме материала является неравновесным явлением.

Существенный интерес вызывают также неравновесные фазовые превращения, в процессе которых сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия (а его свободная энергия возрастает) за счет подвода энергии из внешней среды, например, в процессе облучения или интенсивной пластической деформации. В этом случае в результате длительного воздействия в сплаве достигается неравновесное стационарное состояние (в частности, возможно формирование стационарных диссипативных структур, известных из термодинамики открытых систем). Степень удаления от термодинамического равновесия, достигаемая на больших временах воздействия, определяется соотношением энергии подводимой к сплаву в единицу времени и скоростью протекающих в нем релаксационных процессов.

Обсудим детальнее сценарии фазовых превращений и неравновесные структурные состояния, реализуемые в стали и сплавах железа при различных способах термической или термомеханической обработки.

При быстром охлаждении стали из высокотемпературной области фазовой диаграммы и последующем отжиге реализуются фазовые превращения в объеме материала [1,2,3,4], в процессе которых система приближается к термодинамическому равновесию за счет понижения свободной энергии в результате перестройки кристаллической решетки ГЦК→ОЦК (сдвиговое превращение) и диффузионного перераспределения

атомов углерода (распад на цементит и феррит), а также диффузии легирующих компонент и примесей. Кинетика этих процессов включает формирование различных микроструктур (например: феррит, перлит, бейнит, мартенсит в углеродистой стали), которые оказываются “замороженными” при последующем охлаждении до комнатной температуры. Микроструктура стали полученной в условиях непрерывного охлаждения обычно является смесью указанных метастабильных продуктов превращения, представленных в различных объемных долях.

Присутствие легирующих добавок существенно сказывается на кинетике фазовых превращений и эксплуатационных свойствах стали. Так, например, присутствие наноразмерных кластеров ОЦК-Cu в матрице ОЦК-Fe позволяет достичь высокую пластичность и вязкость разрушения стали [5]. Выделение частиц фаз на границах зерен препятствует развитию процессов рекристаллизации и пластическому течению, что может использоваться для повышения прочности материалов. Молибден и бор обычно сегрегируются на границах зерен, препятствуя зарождению феррита и перлита, увеличивая инкубационный период этих превращений [6], но при этом увеличивают движущую силу и связанную с ней скорость роста имеющихся зародышей феррита [7]. Добавки Mo, W используют для повышения температуры рекристаллизации, что способствует жаропрочности стали, однако присутствие углерода, образующего карбиды с этими элементами, приводит к снижению жаропрочности. В то же время, добавки Nb, V, Ti способствуют стабилизации зеренной структуры и повышают прочность стали именно за счет образования карбидов [8]. Добавление Ni, препятствующего реализации мартенситного γ - α перехода, используется при производстве аустенитных сталей. Напротив, добавление Cr используют для повышения объемной доли ферритной составляющей [8].

Следует отметить, что существующие технологии производства сталей и сплавов включают обработку материала давлением (прокатка, прессование, ковка, штамповка и др.), которая приводит к измельчению зеренной

структуры. Сегрегации легирующих элементов и примесных атомов на границах зерен формируются в том случае, если обработка давлением производится при умеренно высокой температуре, когда процессы диффузии не являются замороженными. Отметим также, что пластическая деформация, реализуемая в процессе обработки давлением, способствует гетерогенному зарождению выделений при последующем охлаждении стали, в частности повышает стартовую температуру аустенит-ферритного превращения [9].

В последние десятилетия все большее внимание привлекает обработка сплавов методом интенсивной пластической деформации (например, в шаровых мельницах, в наковальнях Бриджмена). В этом случае в сплаве может быть достигнуто нанокристаллическое состояние, в котором доля атомов находящихся в области границ зерен сопоставима с их объемной долей, и кроме того, в процессе воздействия реализуются неравновесные фазовые превращения (разупорядочение, аморфизация, механосплавление, формирование неравновесных фаз и стационарных дисперсных состояний, и др.) [10,11], в ходе которых механическая энергия преобразуется во внутреннюю энергию сплава, и он удаляется от состояния термодинамического равновесия. Таким образом, удается сформировать принципиально новые материалы с уникальным сочетанием физических и механических свойств.

Во всех перечисленных случаях к моменту начала наших исследований существующая теория фазовых превращений в стали и сплавах оставляла открытыми ряд основных вопросов. В частности, оставались неясными причины закономерной смены сценариев превращений (от ферритного к мартенситному) при охлаждении углеродистой стали, и механизмы формирования регулярных микроструктур (перлит, бейнит); недостаточно развита теория зернограницных сегрегаций с учетом конечного размера зерна; отсутствует целостная картина и остаются дискуссионными микроскопические механизмы неравновесных фазовых превращений в условиях интенсивной пластической деформации. Решение этих проблем

требует построения последовательной кинетической теории структурных и фазовых превращений в стали и сплавах, чему посвящены соответствующие главы диссертации. Следует отметить, что рассматриваемые проблемы не являются независимыми, а представляют тематическое единство как с теоретической, так и с практической точки зрения. Так, например, при обработке стали прокаткой или прессованием измельчается зеренная структура и создаются условия для сегрегаций легирующих компонент на границах зерен, что определяет условия зарождения и морфологию объемных фаз. С другой стороны, в условиях интенсивной пластической деформации реализуются неравновесные фазовые превращения в том числе в сталях, например, при низкотемпературной обработке растворяются выделения интерметаллидов, карбидов и нитридов в аустенитной стали.

1.2 Теоретические подходы к описанию кинетики структурных и фазовых превращений

Среди подходов к описанию кинетики структурных и фазовых превращений можно выделить формальную теорию кинетики превращений, моделирование методом фазовых полей (phase field) и моделирование методом Монте-Карло (МК). Формальная теория кинетики превращений описывает эволюцию объемных долей выпадающих фаз посредством простых феноменологических уравнений с эмпирически подобранными параметрами, что весьма полезно для технологических приложений, однако не раскрывает физику рассматриваемых явлений. Моделирование методом фазовых полей используется для исследования морфологии выделений в процессе превращения; при этом одной из основных физических проблем является корректная запись функционала Гинзбурга-Ландау свободной энергии. Например, в случае превращений в углеродистой стали функционал свободной энергии должен содержать решеточные и магнитные степени свободы, концентрацию углерода, а также вклады связанные с магнитной,

фононной, электронной и конфигурационной энтропией. Моделирование методом Монте-Карло требует более существенных вычислительных ресурсов, и обычно используется для описания процессов зарождения (которые остаются за рамками метода фазовых полей) и начальных стадий роста выделений. Трендом последнего десятилетия стало активное использование при моделировании первопринципных (*ab initio*) энергетических параметров, полученных из квантовомеханических расчетов, что позволяет получать в рамках последовательных теоретических моделей не только правдоподобные качественные, но и количественные результаты. Для целей данной работы наиболее адекватны методы фазовых полей и Монте-Карло, в которых по возможности используются *ab initio* параметры.

Формальная теория кинетики превращений.

В производственных приложениях зачастую достаточно знать эволюцию со временем объемных долей структурных составляющих, не касаясь микроскопических механизмов фазовых превращений и особенностей морфологии выделений. Рассмотрим простейший случай, при котором реализуется единственная ступень превращения аустенита. Прирост объемной доли превращенного вещества ξ в единицу времени определяется, с одной стороны, скоростью зарождения выделений новой фазы, и с другой стороны – скоростью роста имеющихся зародышей. При гомогенном превращении, согласно определению, объем превращающийся в единицу времени пропорционален непревращенному объему, откуда следует элементарное уравнение [12]:

$$d\xi / dt = K(1 - \xi) \quad (1.1)$$

где K – константа скорости превращения. Большинство превращений в стали и сплавах (феррит, перлит, верхний бейнит и др.) реализуется по механизму гетерогенного зарождения выделений на границах зерен и последующего роста, поэтому формула (1.1) имеет весьма ограниченную применимость. Более того, для всех диффузионно-контролируемых превращений скорость

зарождения и скорость роста выделений понижаются со временем в силу истощения вещества в матрице. Среди превращений в стали только нижний бейнит и мартенсит не являются диффузионно-контролируемыми превращениями. При этом мартенситное превращение реализуется со скоростью звука, так что использование для него формулы (1.1) также теряет смысл. В то же время, простое обобщение формулы (1.1) нашло весьма широкое применение.

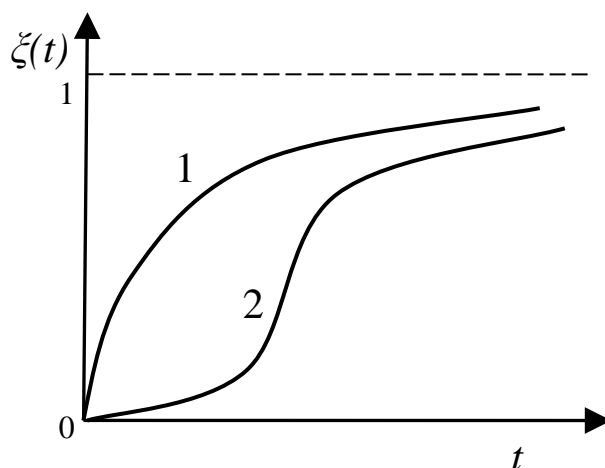


Рисунок 1.1 – Рост объемной доли превращенного вещества в случае гомогенного превращения (1) и превращения развивающегося по сценарию зарождения и роста выделений (2).

Аврами показал [13,14], что при линейном законе роста выделений (то есть для перлитного и бейнитного сценариев) в изотермических условиях уравнение (1.1) должно быть заменено уравнением:

$$d\xi / dt = Kn(1 - \xi)t^{n-1} \quad (1.2)$$

где $3 \leq n \leq 4$, причем предельный случай $n=4$ соответствует ситуации постоянной скорости зарождения, а случай $n=3$ соответствует ситуации истощения со временем преимущественных мест зарождения. Решения уравнений (1.1) и (1.2) имеют существенное качественное различие: в первом случае скорость превращения непрерывно снижается со временем, а во втором случае кривая зависимости $\xi(t)$ имеет характерную сигмоидальную форму (см. Рисунок 1.1). Учитывая, что колонии перлита и верхнего бейнита зарождаются исключительно на границах зерен, в то время как нижний

бейнит зарождается равномерно по объему зерна [15,16], выбор $n \sim 4$ должен быть более адекватен для нижнего бейнита. Ограничением теории Аврами является отсутствие ясных оснований ее использования для превращений с параболическим законом роста выделений (например, в случае аллотриоморфного феррита).

В условиях непрерывного охлаждения скорости роста и зарождения в общем случае изменяются независимо, что существенно затрудняет формулировку модели. В работе [17] было предложено решение для частного случая, когда мгновенная скорость превращения является функцией достигнутой степени превращения и температуры (так называемый принцип аддитивности, $d\xi/dt = h(T)g(\xi)$). В этом случае справедливо уравнение:

$$\left(-\ln(1-\xi)\right)^{1/n} = -\int_{T_s}^T \frac{K^{1/n}}{v_{oxl}} dT \quad (1.3)$$

где T_s – стартовая температура превращения, $v_{oxl} = -dT/dt$. При постоянной скорости охлаждения и независимой от температуры константе скорости превращения ($v_{oxl} = \text{const}$, $K = \text{const}$) уравнение (1.3) легко преобразовать к дифференциальному виду:

$$\frac{d\xi}{dt} = Kn \left| \frac{T_s - T}{v_{oxl}} \right|^{n-1} (1-\xi) \quad (1.4)$$

В случае $n=1$ (гомогенное превращение) кинетика оказывается независимой от скорости охлаждения, и уравнение (1.4) сводится к уравнению (1.1).

Принцип аддитивности, который лежит в основе (1.3),(1.4), не был экспериментально доказан, в то время как точность результатов полученных этим методом, подвергалась критике [18]. В работе [19] уравнение Аврами обобщено на случай непрерывного охлаждения, без использования принципа аддитивности:

$$-\ln(1-\xi) = -\frac{n}{v_{oxl}} \int_{T_s}^T K(T) \left(\frac{T_s - T}{v_{oxl}} \right)^{n-1} dT \quad (1.5)$$

В случае $v_{oxl} = \text{const}$, $K = \text{const}$ легко прийти к дифференциальному виду этого уравнения, который оказывается полностью эквивалентным (1.4). Таким образом, отличие уравнений (1.3) и (1.5) связано с температурными зависимостями $v_{oxl}(T)$, $K(T)$, которые в уравнении (1.5) учитываются более корректно. Заметим, что температурная зависимость скорости охлаждения $v_{oxl}(T)$ обусловлена не только выбором кривой охлаждения, но и тепловыделением при развитии фазовых превращений.

Зависимость $K(T)$ является довольно существенной, поскольку она должна отражать как зануление скорости зарождения при $T = T_s$, так и снижение скорости роста выделений при охлаждении. Было предложено использовать следующее выражение:

$$K^{1/n} = C_{km} \left(\frac{T_s - T}{T} \right)^m \text{Exp} \left[- \frac{U}{kT} \right] \quad (1.6)$$

где C_{km} – константа, m – некоторое число, U – энергия активации роста, k – газовая постоянная. Также показано, что в рамках модельных представлений параметры U и m связаны со стартовой температурой превращения T_s и температурой T_m “клюва” С-образной кривой превращения простым соотношением, позволяющим вычислять энергию U из экспериментальных данных:

$$\frac{U}{m} = k \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_s} \right)^{-1} \quad (1.7)$$

Заметим, что для кинетики ферритного и бейнитного превращений в изотермических условиях предлагались более последовательные (по сравнению с кинетикой Аврами (2)) феноменологические модели [20,21,22,23,24], однако возможности их использования в условиях непрерывного охлаждения остаются неясными.

Отдельно рассматривается кинетика мартенситного превращения, особенностью которого являются быстрая реализация и незавершенный характер. При охлаждении до заданной температуры ниже стартовой

температуры превращения M_s и последующей выдержке на этой температуре, превращение не охватывает весь объем, а реализуется только некоторая доля мартенсита по отношению к общему объему материала, что связано с напряжениями, возникающими в процессе превращения. При охлаждении до более низкой температуры мартенситное превращение возобновляется. Таким образом, если температура зависит от времени, то и доля выпавшего мартенсита зависит от времени. По своей физической сути, этот процесс отражает эволюцию непревращенной доли с температурой. Другой особенностью мартенситного превращения является наличие некоторой температуры M_f ($M_f < M_s$), при быстром охлаждении до которой превращение не происходит даже при наличии непревращенной фазы. При приближении к температуре M_f изотермическая кинетика превращения замедляется, и уже не может считаться быстрым процессом по сравнению со скоростью охлаждения.

В работе [25] для эволюции доли мартенсита использовалась эмпирическая формула

$$\xi(t) = 1 - \text{Exp}[\beta(M_s - T(t))] \quad (1.7)$$

где $\beta \sim 0.011$ – константа материала. Однако, эта формула приводит к заметному отклонению от эксперимента при относительно небольших $\xi(t) \sim 10\%$. К лучшему результату приводит формула предложенная в работе [26]:

$$\xi(t) = 1 - \left[\frac{T - M_f}{M_s - M_f} \right]^3 \quad (1.8)$$

где M_f – температура, при которой мартенситное превращение останавливается.

Хотя формальная теория кинетики превращений выделяет несколько типов микроструктур и находит широкое применение в практике металлургического производства, она ничего не говорит о физических механизмах фазовых превращений. В настоящее время для исследования

движущих сил и кинетических механизмов фазовых превращений широко используются методы компьютерного моделирования с первопринципной параметризацией.

Моделирование кинетики формирования микроструктур методом фазовых полей.

Методом фазовых полей (phase-field) [27,28,29] называют континуальное описание неравновесных термодинамических систем посредством решения кинетических уравнений для одного или нескольких параметров порядка, характеризующих локальное неравновесное состояние системы в зависимости от координаты и времени. При этом различают консервативные (сохраняющие среднее по образцу значение) и неконсервативные параметры порядка [30]. Консервативными параметрами порядка являются, например, концентрации компонент сплава. Неконсервативными параметрами порядка являются степень упорядочения сплава, а также параметры, характеризующие перестройку кристаллической решетки при полиморфных превращениях. В рамках метода фазовых полей возможна лишь качественная физическая интерпретация вводимых параметров порядка, в то время как их строгое математическое определение остается за рамками метода, и предлагается в микроскопических моделях фазовых превращений [31].

Пусть $F(c, \eta, t)$ – функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау [32], зависящий от двух параметров порядка: $c(\mathbf{r}, t)$ – локальная концентрация компонента, $\eta(\mathbf{r}, t)$ – неконсервативный параметр порядка ($0 < \eta < 1$), описывающий, например, перестройку решетки ГЦК \rightarrow ОЦК при мартенситном превращении:

$$F(c, \eta, t) = \int \left[f(c, \eta, t) + \frac{\sigma R^2}{2} [(\nabla c)^2 + (\nabla \eta)^2] \right] d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

где $f(c, \eta, t)$ – локальная плотность свободной энергии, которая обычно записывается в виде разложения по степеням параметров порядка, σ –

поверхностная энергия выделений, R – параметр, определяющий ширину межфазной границы.

Тогда эволюция параметра порядка $c(\mathbf{r},t)$ описывается уравнением предложенным в [27,33] и сводится к модели спиноподобного распада Кана-Хильярда [28]:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nabla I(\mathbf{r},t), \quad I(\mathbf{r},t) = -M_c(\mathbf{r},t)\nabla\mu(\mathbf{r},t), \quad \mu(\mathbf{r},t) = \frac{\delta F}{\delta c} \quad (1.10)$$

где $I(\mathbf{r},t)$ – поток атомов, $\mu(\mathbf{r},t)$ – химический потенциал, $M_c(\mathbf{r},t) = Dc(\mathbf{r},t)/(kT)$ – диффузионная подвижность, D – коэффициент диффузии.

Эволюция неконсервативного параметра порядка $\eta(\mathbf{r},t)$ может описываться релаксационным уравнением Аллена-Кана [29]:

$$\frac{d\eta(\mathbf{r},t)}{dt} = -M_\eta(\mathbf{r},t)\frac{\delta F}{\delta \eta} \quad (1.11)$$

где $M_\eta(\mathbf{r},t)$ – сдвиговая подвижность. Запись (1.11) является, по-существу, соотношением Онзагера [32], которое устанавливает линейную связь между скоростью изменения термодинамической величины и соответствующей обобщенной силой.

Уравнения (1.9)–(1.11) позволяют моделировать кинетику формирования микроструктур, которые возникают в процессе фазовых и структурных превращений. В частности, обобщения метода фазовых полей предлагались для моделирования мартенситного перехода [34,35] (в том числе с учетом аккомодации упругих напряжений [36] и их пластической релаксации [37], см. Рисунок 1.2), для моделирования роста кристаллов видманштеттова феррита [38], и для совместной диффузионно-сдвиговой кинетики превращений [39]. Существенные недостатки этих работ касались скорее вида свободной энергии и ее параметризации (см. детальное обсуждение в Разделе 2.2), и не были связаны с ограничениями метода фазовых полей.

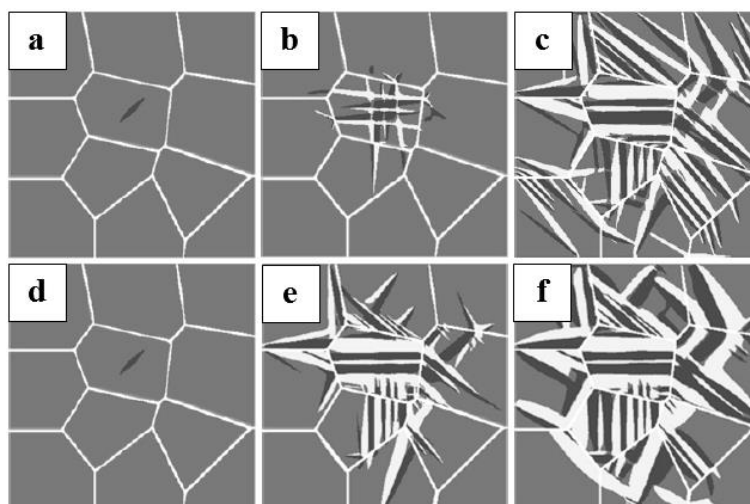


Рисунок 1.2 – Эволюция мартенсита в 2D случае с только упругой (a)–(c) и с упруго-пластической деформацией (d)–(f); $t = (a,d) 0, (b,e) 25, (c,f) 100$ [37].

В качестве общего недостатка метода фазовых полей, следует отметить весьма огрубленное феноменологическое описание кинетики фазовых превращений. Основное ограничение области применимости метода связано с описанием начальных стадий превращения, поскольку кинетика формирования зародышей остается за рамками этого подхода. К тому же произвольный вид подвижностей $M_c(\mathbf{r}, t), M_\eta(\mathbf{r}, t)$ допускает лишь самые общие качественные выводы, что недостаточно для количественного описания кинетики превращений. Для устранения последнего недостатка разрабатываются более последовательные микроскопические подходы [31].

Моделирование фазовых превращений методами Монте-Карло и молекулярной динамики.

В методах Монте-Карло (МК) элементарные акты диффузии или перестройки кристаллической решетки моделируются с использованием генератора случайных чисел. При этом вероятности случайных реализаций назначаются таким образом, чтобы достигаемое стационарное (равновесное) распределение случайной величины соответствовало распределению Гиббса по энергии. МК моделирование может осуществляться как с использованием конечных элементов в рамках континуальной модели (обычно для полиморфных превращений [35,40]), так и на атомистическом уровне. В

последнем случае, кинетические модификации метода (Kinetic Monte Carlo, КМК) оптимальны для исследования процессов зарождения, кластеризации и начальных стадий роста выделений, что находится за пределами области применимости метода фазовых полей. Моделирование КМК позволяет рассматривать выделения со сколь угодно малой шириной межфазной границы, в то время как в континуальных подходах используется предположение о плавном изменении параметров порядка с координатой, которое не находит ясного обоснования.

Простейшим методом Монте-Карло является алгоритм Метрополиса, который в приложении к моделированию диффузии состоит в следующем [41,42]. Кристаллическая решетка задается посредством массива координат и заполняется атомами разных сортов, согласно требованиям задачи к начальным условиям. Случайным образом выбирается произвольный атом, и рассчитывается энергия сплава E_1 . Случайным образом выбирается атом другого сорта, осуществляется перестановка с ним первого атома, и рассчитывается энергия сплава E_2 , которая отличается от энергии E_1 в силу изменения атомной конфигурации в результате перестановки. Если $E_2 < E_1$, новая атомная конфигурация принимается безусловно. Если же $E_2 > E_1$, новая атомная конфигурация принимается с вероятностью $P = \text{Exp}[(E_1 - E_2)/(kT)]$. Затем процесс повторяется для новой пары случайно выбранных атомов. Поскольку энергия атома в металлах и сплавах не всегда может быть сведена к эффективным парным взаимодействиям, для ее расчета используют специальные подходы, такие как метод погруженного атома [43]. Алгоритм Метрополиса обеспечивает правильное равновесное распределение атомов, однако промежуточные стадии моделирования лишены физического смысла, так как перестановка атомов осуществляется на произвольные расстояния, что нефизично.

Для исследования кинетики фазовых превращений часто используется алгоритм Кавасаки [44]. В этом случае, для каждой пары атомов участвующих в перестановке, второй атом выбирается случайным образом из

числа ближайших соседей первого атома, что позволяет наглядно описывать диффузионную кинетику. Физически это означает, что фазовое превращение рассматривается как квазистатический процесс, в котором эволюция системы к термодинамическому равновесию заменяется на последовательность сменяющих друг друга локально-равновесных состояний. Это приближение справедливо, если локальное равновесие достигается за времена много меньше характерных времен развития фазового превращения, что обычно выполняется для изотермических превращений. Именно в этом случае гиббсовские вероятности для частот переходов, $P = \text{Exp}[(E_1 - E_2)/(kT)]$, адекватны на промежуточных этапах кинетики. Характерные времена процессов оцениваются по формуле $t = ND/a_m^2$ (N – число скачков, D – коэффициент диффузии, a_m – расстояние между ближайшими соседями).

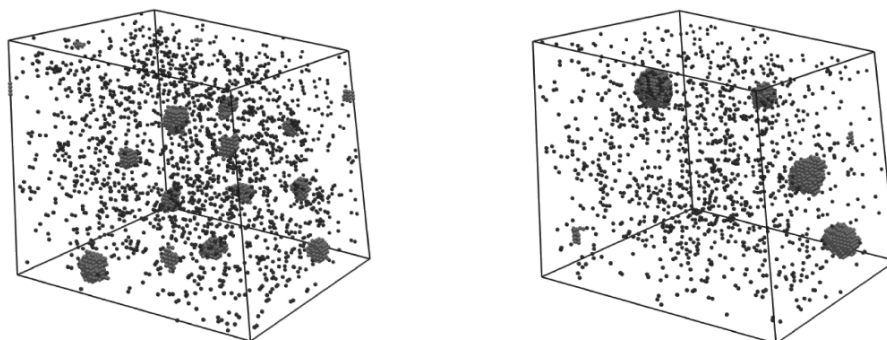


Рисунок 1.3 – Результат моделирования распада сплава FeCu методом КМК с вакансионным механизмом обмена при времени $t=2000$ сек (слева) и 4000 сек (справа) [47].

Более детальный метод кинетического МК учитывает вакансионный механизм обмена, реализуемый в металлах и сплавах [45,46,47,48] (см. Рисунок 1.3). В этом случае в образец вводится одна или несколько вакансий. На каждом шаге метода выбирается вакансия и рассчитываются частоты попыток скачка для соседних с ней атомов, $v_i = \text{Exp}[-(E_S - E_i)/(kT)]$, где E_i – энергия связи i -го атома с окружением, E_S – энергия атома помещенного в седловую точку между исходным и вакантным узлом. Обмен вакансии с одним из ближайших атомов реализуется с помощью генератора случайных

чисел, с вероятностью пропорциональной этим частотам: $P_i = v_i / \sum_i v_i$. По сравнению с методом Кавасаки, метод с вакансионным обменом требует больших вычислительных затрат, потому что в этом случае скачки осуществляются атомами всех сортов, и большинство из них оказываются “холостыми”. В то же время, он позволяет учесть такие эффекты как захват вакансий кластерами, образование бивакансий и др., которые могут существенно сказываться на кинетике превращения.

Алгоритм Кавасаки КМК допускает обобщение для моделирования полиморфных превращений. В этом случае параметр порядка, характеризующий фазовый переход, определяется на сетке конечных элементов. Обычно используется аналогия модели Изинга, допускающая два возможных значения параметра порядка, которые соответствуют исходной фазе и продукту превращения. На каждом шаге метода выбирается один из конечных элементов, и энергия системы рассчитывается для исходного и измененного значения параметра порядка в нем. Новая конфигурация принимается безусловно, если ее энергия E_2 ниже энергии исходной конфигурации E_1 , в противном случае новая конфигурация принимается с гиббсовской вероятностью $P = \text{Exp}[(E_1 - E_2)/(kT)]$. Обобщения метода успешно использовались для моделирования мартенситного превращения [35,40]. Тем не менее, для исследования полиморфных превращений чаще используют либо метод фазовых полей (как более наглядный), либо метод молекулярной динамики (как более точный).

Общей особенностью методов МК при моделировании диффузии является использование заранее заданной кристаллической решетки, в узлах которой находятся атомы, совершающие скачки с известной вероятностью. Более последовательный подход, называемый молекулярной динамикой (МД) [49], приближенный к решению задачи из первых принципов, основан на использовании уравнений движения для всех атомов, причем в качестве входных параметров необходимы только потенциалы межатомных взаимодействий [50], например, Леннарда-Джонса [51], Морзе [52] или

многочастичный потенциал, получаемый в рамках модели “погруженного атома” (Embedded-atom-method, EAM) [53]. В этом случае кристаллическая решетка формируется в результате стремления системы к минимуму энергии и тепловых решеточных колебаний, а диффузионные скачки атомов происходят естественным образом, без постулирования для них каких-либо специальных правил. Однако, поскольку метод МД требует больших вычислительных ресурсов, в настоящее время он используется в основном для моделирования полиморфных превращений [51,54,55,56], для выяснения роли структурных дефектов в этих превращениях [57,58] и механизмов пластической деформации [59], и существенно реже для моделирования диффузии. В работе [60] методом МД исследовано перераспределение углерода в подрешетках мартенсита, которое в основном сводилось к процессам атомного упорядочения (диффузия на расстояния в несколько параметров решетки). Метод МД использован также для расчета коэффициентов диффузии углерода в матрице ОЦК Fe и в дислокационных трубках [61], в матрице ГЦК Fe [62], коэффициентов диффузии Al и Fe в сплаве Al-Fe [63].

Первопринципная параметризация.

В методах компьютерного моделирования структурных и фазовых превращений (фазовые поля, монте-карло, молекулярная динамика) необходимы энергетические параметры (потенциалы межатомных взаимодействий, разность энергий полиморфных модификаций вдоль пути превращения, энергии смещения и упорядочения компонент сплава, энергии сегрегации примеси на границах зерен и дислокациях и др.), которые определяют не только количественные, но и качественные особенности превращений. Подходы основанные на обработке экспериментальных данных (CALPHAD [64], [65]) ориентированы на получение термодинамических величин (плотность энтальпии и энтропии в зависимости от параметров сплава, разность энергий фаз и др.), откуда необходимые для

моделирования микроскопические параметры извлекаются в лучшем случае на основе теоретических моделей. Между тем, ориентиром для развития теоретического материаловедения является согласованное и последовательное описание материала на различных масштабных уровнях – атомном и субатомном (методы квантовой механики), микроскопическом (методы молекулярной динамики и Монте-Карло), мезоскопическом (метод фазовых полей) и макроскопическом (равновесная термодинамика). Поэтому в последние годы все большее распространение получают методы первопринципной параметризации на основе теории функционала электронной плотности (DFT) [66–70], нацеленные на развитие последовательной теории фазовых превращений, без обращения к эмпирическим данным. Первопринципная параметризация теоретических моделей фазовых превращений повышает надежность качественных выводов, и позволяет переходить к количественному описанию кинетики превращений.

Перечислим основные принципы, лежащие в основе методов DFT.

(1) Приближение Борна-Оппенгеймера [66] позволяет при решении уравнения Шредингера разделить электронные (быстрые) и ядерные (медленные) переменные.

(2) Теорема Блоха [67] позволяет заменить описание всей системы описанием одной (супер)ячейки, повторяющейся в пространстве.

(3) Первая теорема Хоэнберга и Кона [68] позволяет выразить потенциал, в котором находится система многих взаимодействующих электронов, через электронную плотность основного состояния. Вторая теорема утверждает, что электронная плотность и энергия основного состояния могут быть найдены минимизацией функционала электронной плотности.

(4) В уравнении Кона-Шэма [69] потенциал системы взаимодействующих частиц заменяется эффективным потенциалом невзаимодействующих частиц, т.е. многочастичная задача сводится к

одночастичной, что позволяет рассчитывать равновесную электронную плотность.

(5) Метод псевдопотенциала [70] (возникший из метода ортогонализированных плоских волн) позволяет рассматривать поведение только валентных электронов (которые определяют большинство физических свойств), в то время как влияние остовных электронов на валентные описывается переходом к псевдопотенциалу ядра, более слабому по сравнению с исходным ионным потенциалом. Данный метод позволяет существенно упростить вычислительную задачу.

Современные модификации методов, основанных на подходе DFT для расчета электронной структуры, реализованы, например, в вычислительных пакетах VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) и SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [71]. При этом функционал электронной плотности аппроксимируется в простейшем приближении локальной плотности (Local Density Approximation, LDA), либо в обобщенном градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation, GGA) [72,73], либо в рамках более последовательной динамической теории среднего поля (Dynamical Mean-Field Theory, DMFT) [74,75].

Основным недостатком развитых на данный момент первопринципных методов является тот факт, что расчеты проводятся для статической кристаллической решетки, в пределе нулевой температуры. Во-первых, отсюда следует, что энтропийные факторы, которые в значительной степени определяют вид равновесных фазовых диаграмм и смену сценариев превращений с температурой, должны учитываться, как и раньше, в рамках огрубленных модельных представлений, либо на основе оценок основанных на эмпирических наблюдениях. Во-вторых, температура существенно сказывается даже на значениях тех параметров, которые вычисляются из первых принципов. Последнее обусловлено, в частности, температурной зависимостью параметра кристаллической решетки. Так расчеты магнитного

обменного интеграла $J(\Omega)$ в ГЦК-Fe, в зависимости от объема элементарной ячейки, продемонстрировали изменение знака $J(\Omega)$ вблизи $\Omega_0=11.5\text{\AA}^3$, предсказывая тем самым появление ферромагнитного ближнего порядка при повышенных температурах (исходя из эмпирически известного коэффициента теплового расширения решетки) [76]. В ОЦК-Fe зависимость $J(\Omega)$ не является столь драматической, однако в любом случае вклад в магнитную энергию $J(\Omega)\langle s_i s_j \rangle$ содержит температурно-зависящий коррелятор спинов $\langle s_i s_j \rangle$, для которого привлекается эмпирическая температурная зависимость [77]. Таким образом, методы первопринципной параметризации, в их приложении к структурным и фазовым превращениям в железе, на данный момент не являются вполне самостоятельными, и при учете температурных эффектов опираются на экспериментальные данные.

1.3 Задачи исследования и структура диссертации

В методическом плане данная работа затрагивает различные направления теоретического исследования, представляя на конкретных примерах картину современных методов теоретического анализа и компьютерного моделирования структурных и фазовых превращений в стали и сплавах. В разных главах исследуются превращения, характерные для различных методов термической и термомеханической обработки.

В Главе 2 ставится задача построения последовательной модели с первопринципной параметризацией, описывающей закономерную смену сценариев превращений при охлаждении углеродистой стали (сплав внедрения Fe-C), строится метастабильная диаграмма состояний выявляющая степень согласия теории с экспериментом, обсуждается роль магнетизма в смене сценариев и влияние внешнего магнитного поля на стартовые условия превращений. Проведенный в Главе 2 термодинамический анализ проясняет необходимые условия реализации превращений, однако он не достаточен для понимания морфологий возникающих микроструктур.

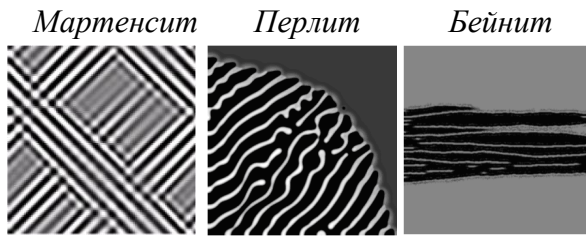
В Главе 3 ставится задача выявления микроскопических механизмов, ответственных за морфологию микроструктуры (феррит, перлит, бейнит, мартенсит). С этой целью проводится моделирование структурно-фазовых превращений методом фазовых полей с использованием предложенного в Главе 2 функционала свободной энергии Гинзбурга-Ландау с первопринципной параметризацией. Обсуждаются условия реализации аллотриоморфного и видманштеттова феррита, пластинчатого и глобулярного перлита, верхнего и нижнего бейнита, изотермического и атермического мартенсита.

В Главе 4 ставится задача построить последовательную теорию распада сплава с первопринципной параметризацией, выяснить роль магнетизма в распаде, и исследовать зарождение и начальные стадии роста выделений в сплавах замещения на основе железа, на примере сплава FeCu. Для исследования процессов зарождения и начальных стадий спинодального распада является наиболее адекватным Монте-Карло моделирование. При этом выяснение роли магнетизма в распаде с необходимостью предполагает учет зависимости эффективного потенциала межатомного взаимодействия Cu-Cu от локальной концентрации меди, которая является немагнитным компонентом, так что изменение ее локальной концентрации смещает локальную температуру Кюри.

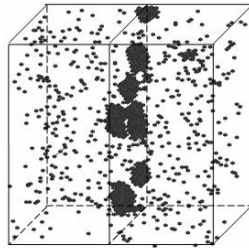
Общей особенностью Глав 2–4 является активное использование параметров полученных из первых принципов, как при построении равновесных фазовых диаграмм, так и при моделировании, что повышает надежность полученных результатов и весьма актуально для развития вычислительного материаловедения.

В Главе 5 ставится задача исследовать кинетику распада в трехкомпонентном сплаве, и выявить возможные механизмы стабилизации формирующихся дисперсных состояний (указанная проблема является технологически значимой, в частности, для сплава ОЦК-FeCu с легирующими добавками).

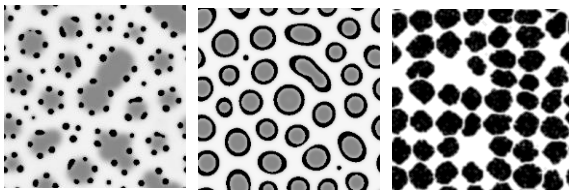
Закономерная смена сценариев превращений при охлаждении углеродистой стали, роль магнетизма, механизмы формирования микроструктур (Главы 2 и 3)



Условия устойчивости и роль магнетизма при распаде сплавов замещения на основе железа. Распад сплава Fe-Cu (Глава 4).



Механизмы стабилизации выделений в многокомпонентных сплавах. Метастабильные дисперсные состояния сплава (Глава 5).



Влияние границ зерен на кинетику распада сплавов. Теория зернограничных сегрегаций для зерен конечного размера (Глава 6).



Неравновесные фазовые превращения: разупорядочение, растворение выделений, диссипативные структуры и др. (Глава 7).

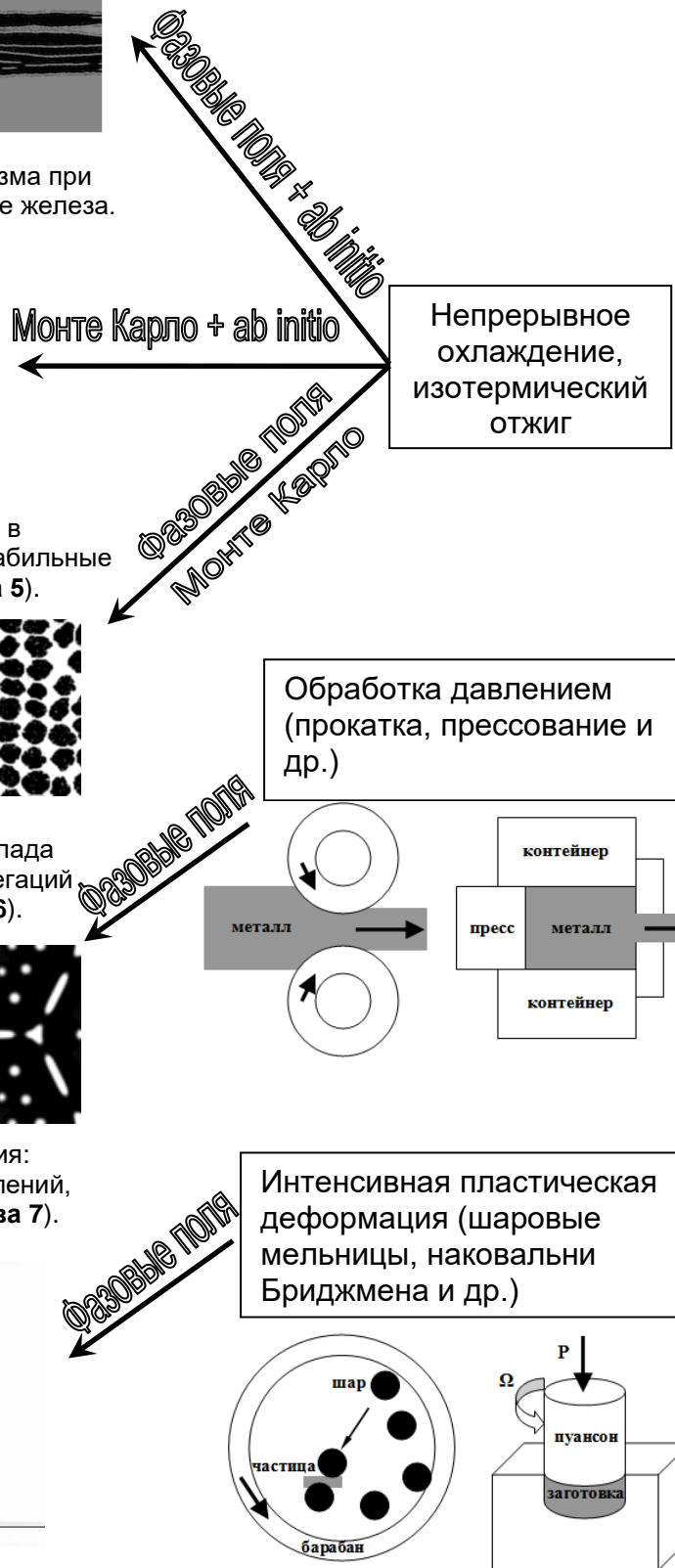
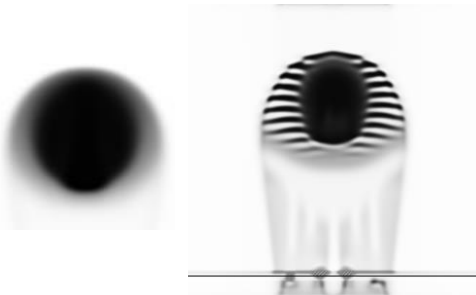


Рисунок 1.4 – Моделирование микроструктур возникающих при различных способах обработки стали и сплавов.

В Главе 6 ставится задача предложить теорию зернограничных сегрегаций и распада сплава спровоцированного границами зерен, с учетом конечного размера зерна. Предложенные модели должны содержать энергетические параметры, которые могут быть определены для конкретных сплавов из первых принципов.

В Главе 7 ставится задача на основе анализа экспериментальных фактов и теоретических представлений сформулировать целостную картину неравновесных фазовых превращений в сплавах в условиях интенсивной пластической деформации, когда в результате внешнего воздействия сплав с течением времени удаляется от состояния термодинамического равновесия. Необходимо выявить микроскопические механизмы ответственные за реализацию таких превращений, предложить математическую модель явления и выполнить моделирование типичных сценариев превращений.

На Рисунке 1.4 решаемые в диссертации задачи схематично поставлены в соответствие различным способам термической и термомеханической обработки сталей и сплавов.

Таким образом, диссертация затрагивает равновесную и неравновесную термодинамику, термодинамику открытых систем, подходы компьютерного моделирования фазовых и структурных превращений на различных масштабных уровнях. Результаты полученные в Главах 6 и 7 имеют достаточно общий характер, и могут использоваться в том числе при анализе фазовых превращений в стали и сплавах железа, подвергнутых обработке давлением или интенсивной пластической деформации.

2 МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С ПЕРВОПРИНЦИПНОЙ ПАРАМАТРИЗАЦИЕЙ

Несмотря на широкое распространение новых материалов, известная с давних пор сталь остается основным конструкционным материалом нашей цивилизации, в связи с высокой доступностью ее основных компонент (Fe и C) и разнообразием свойств, достигаемых при реализации различных (мезо)структурных состояний. Структурным состоянием стали можно управлять благодаря сложной фазовой диаграмме железа, которая содержит несколько структурных переходов при охлаждении от умеренно-высоких температур ($\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$). Кроме того, присутствие углерода приводит к появлению карбидных фаз, из которых наиболее важной фазой является цементит, Fe_3C .

Реализация фазовых превращений в стали включает перестройку кристаллической решетки и перераспределение углерода между фазами. В зависимости от скоростей этих процессов и морфологии продуктов распада металлурги различают несколько основных типов превращений: ферритное, перлитное, бейнитное, мартенситное, которые последовательно сменяют друг друга при понижении температуры. Ферритное и перлитное превращения контролируются диффузией углерода, мартенситное превращение представляет собой сдвиговую перестройку решетки из ГЦК в ОЦК без участия диффузии углерода, а микроскопические механизмы бейнитного превращения на данный момент остаются дискуссионными. Реализация нескольких типов превращений в процессе охлаждения определяет многообразие свойств стали, поэтому их изучение критически важно для понимания металлургических процессов.

Несмотря на высокую практическую значимость и обширные экспериментальные исследования, механизмы фазовых превращений в стали остаются не достаточно изученными. В частности, до сих пор отсутствует

общепринятая количественная теория, описывающая изменение механизма превращения с повышением температуры от мартенситного (решеточная $\gamma \rightarrow \alpha$ неустойчивость по всему объему материала) к ферритному сценарию (диффузионно-контролируемое зарождение и рост α -Fe).

В данной главе, опираясь на результаты первопринципных расчетов [76,78] и комбинируя их с существующими моделями [36,39,79], предложена последовательная модель фазовых превращений в стали. В рамках этой модели показано, что основным фактором, определяющим закономерную смену сценариев фазовых превращений при охлаждении стали, является возрастание ближнего магнитного порядка, главным образом в α -Fe. Построенные кривые старта ферритного, промежуточного (сдвигового бейнитного), мартенситного превращений и выпадения цементита (A_3 , T_0 , M_S , A_{cm}) с хорошей точностью совпадают с экспериментально известными кривыми. Кроме того, в Разделе 2.4 обсуждается изменение стартовых условий превращений во внешнем магнитном поле.

2.1 Современные представления о фазовых превращениях в железе и стали

На Рисунке 2.1a приведена экспериментальная диаграмма фазовых превращений в системе Fe-C, а на Рисунке 2.1b – типичные микроструктуры, возникающие в процессе этих превращений. Границы двухфазных областей “аустенит - феррит” (A_1 , A_3) и “аустенит - цементит” (A_{cm}), включая их метастабильные продолжения, построены в соответствии с данными [80,81,82]. Линии старта бейнитного (B_S) и мартенситного (M_S) превращений проведены согласно [3,83,84]. Также обозначена эвтектоидная температура T_{eutec} ($\sim 1000K$).

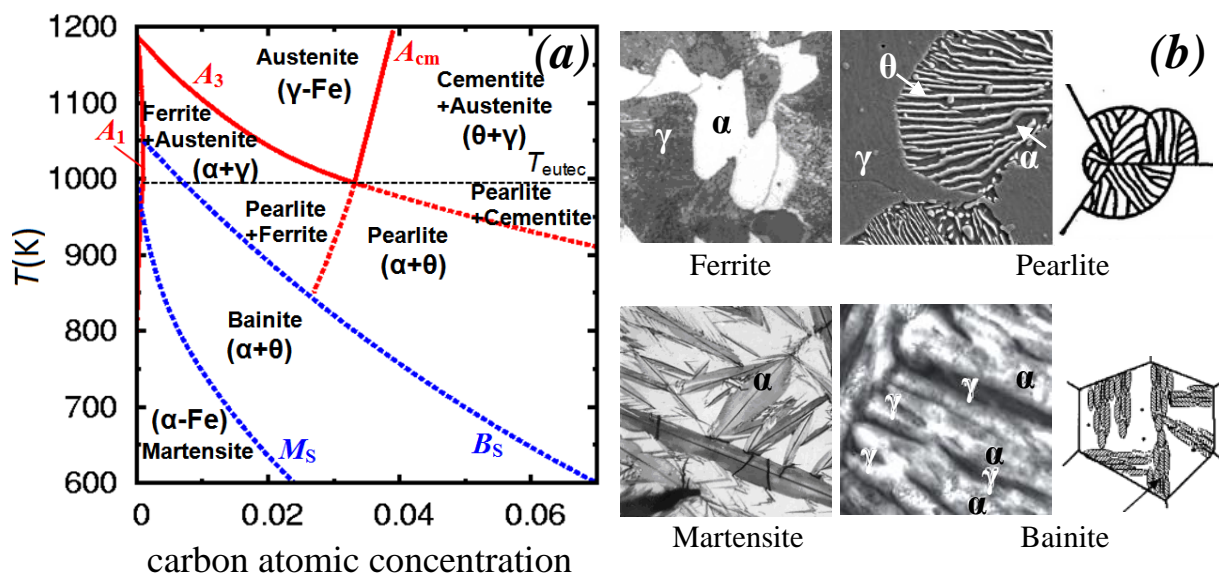


Рисунок 2.1 – (a) Схематичная диаграмма превращений и (b) основные сценарии фазовых превращений в стали. Линии A_1 , A_3 и A_{cm} – границы двухфазных областей $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \theta$, а также их метастабильные продолжения ниже эвтектоидной температуры T_{eutec} [81,82]; B_s и M_s – линии старта бейнитного и мартенситного превращений соответственно [3,83].

При высоких температурах ($T > A_3$, $T > A_{cm}$) ГЦК кристаллическая решетка железа (γ -Fe, аустенит) устойчива. Небольшое переохлаждение аустенита ниже линии A_3 приводит к его диффузионно-контролируемому распаду с выделением феррита (α -Fe, почти чистое ОЦК железо). Ниже линии A_{cm} имеет место распад с выделением цементита (орторомбическая θ фаза содержащая 25% at. углерода). При совместном выполнении условий $T < A_3$ и $T < A_{cm}$, аустенит претерпевает перлитное превращение, в результате которого обычно формируется микроструктура из чередующихся пластин феррита и цементита.

Охлаждение ниже температуры B_s приводит к бейнитному превращению, которое развивается путем автокаталитического зарождения и роста образующих его субъединиц феррита, имеющих одинаковую кристаллографическую ориентацию [3], зачастую разделенных рейками цементита. Согласно распространенным представлениям, важную роль для старта бейнитного превращения играет температура парравновесия T_0 , при которой становятся равны свободные энергии α и γ фаз с одинаковой (т.е. исходной) концентрацией углерода. Температура T_0 была введена в [85] как

обязательное условие для старта бейнитного превращения. Предполагалось, что диффузия происходит медленнее, чем сдвиговое превращение, и поэтому в процессе роста пластинки α фазы не происходит заметного перераспределения углерода между фазами α и γ . Позднее было показано, что в высокоуглеродистой стали верхний бейнит реализуется даже при $T > T_0$ [15], в то время как в пределе чистого железа линия старта бейнитного превращения экстраполируется, по-видимому, на стартовую температуру изотермического мартенсита [86].

При более глубоком переохлаждении аустенита (ниже температуры старта мартенситного превращения, M_S) перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ осуществляется по сдвиговому механизму, без участия диффузии углерода. При этом упругие напряжения, сопровождающие перестройку решетки, компенсируются путем образования колоний, в которых мартенситные пластины находятся по отношению друг к другу в двойниковой ориентации. В работах [2,87,88,89,90] были приведены экспериментальные свидетельства существования двух типов мартенсита, а именно, изотермического (сценарий зарождения и роста колонии пластин α -Fe с чередующейся ориентацией) и атермического (сценарий развития спонтанной решеточной неустойчивости одновременно по всему объему), причем первый сценарий реализуется при более высокой температуре.

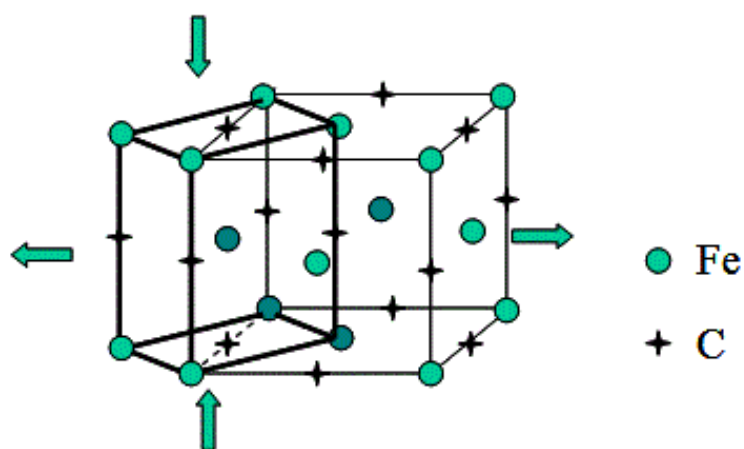


Рисунок 2.2 – Перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, обусловленная деформацией Бейна.

В настоящее время считается [3], что сдвиговый механизм превращения играет существенную роль в реализации мартенситного и бейнитного превращений, а также в формировании некоторых морфологий феррита (видманштеттов и ацикулярный феррит). Следовательно, понимание механизмов решеточной неустойчивости ГЦК (γ) железа является необходимым для анализа фазовых превращений в стали. При этом для понимания морфологии различных видов феррита, перлитных и бейнитных колоний необходимо также описывать диффузию углерода.

Было предложено два возможных механизма перестройки решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, соответствующие схемам деформации Бейна (тетрагональное искажение) [91] и Курдюмова – Закса (двойной сдвиг) [92]. Хотя схема Курдюмова-Закса более соответствует эксперименту, в большинстве теоретических подходов рассматривается деформация Бейна (см. Рисунок 2.2). Причина этого в том, что бейновская схема описывает простейший путь превращения, который, однако, схватывает наиболее важные черты явления. Опираясь на схему превращения Бейна, в работах [93,94] была предложена феноменологическая модель, которая развивалась далее в [36,79], и позволила описать основные особенности мартенситного превращения, включая формирование связанной системы двойниковых доменов.

Подавляющее большинство материалов, демонстрирующих мартенситное превращение, можно отнести к классу так называемых сплавов Юма-Розери, в которых определённая кристаллическая решетка реализуется в некотором интервале значений плотности электронов проводимости [95]. Электронные механизмы потери устойчивости кристаллической решетки для этих сплавов поняты достаточно хорошо. Они связаны с усилением особенностей Ван Хова в спектре энергии электронов и с выигрышем энергии при попадании уровня Ферми в псевдощель [96]. В новой кристаллической структуре геометрия зоны Бриллюэна позволяет разместить в ней все электронные состояния при существенном понижении полной энергии. Поскольку положение энергии Ферми определяется числом

электронов на атом, сплавы Юма-Розери называют также электронными фазами. Как правило, структурные превращения в этих сплавах близки к фазовому переходу второго рода с незначительным гистерезисом; причем низкотемпературная фаза является более плотно упакованной, чем высокотемпературная фаза. Для таких сплавов характерно присутствие мягкой моды в фононном спектре [94,97].

Однако, сплавы железа относятся к особой группе материалов, в которых высокотемпературная фаза (ГЦК, γ) является плотноупакованной, в отличие от низкотемпературной фазы (ОЦК, α). Ни экспериментальные данные [98], ни недавние первопринципные расчеты [99] не обнаруживают мягкой моды в фононном спектре железа выше стартовой температуры мартенситного перехода M_s . Остается неясным вопрос о том, появляется ли мягкая мода при переохлаждении γ -Fe, или механизм мартенситного перехода в железе сложнее, чем в сплавах Юма-Розери, и не может быть описан в терминах индивидуальных мягких фононных мод. Ситуация выглядит парадоксально: $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в железе исторически являлось прототипом мартенситных превращений вообще, однако этот случай до сих пор даже менее изучен и понят, чем обнаруженные позже мартенситные превращения в других системах.

Начиная с классической работы Зинера [100] считается, что магнетизм играет определяющую роль в фазовых равновесиях в железе и его сплавах, включая тот основной факт, что температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в чистом Fe близка к температуре Кюри α -Fe, и что ферромагнитное ОЦК железо стабильно при низких температурах (см., например, [101,102]). Более того, недавние первопринципные расчеты [78,103] показали, что в γ -Fe магнитные и решеточные степени свободы сильно связаны. Поэтому можно ожидать, что классический мартенситный сценарий (через развитие решеточной неустойчивости по всему объему) $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения реализуется при охлаждении ниже некоторой критической температуры, при которой α -Fe

ферромагнитно, а в γ -Fe присутствует достаточно сильный ферромагнитный ближний порядок.

Таким образом, как сдвиговой, так и диффузионно-контролируемый сценарии фазовых превращений в стали требуют детального теоретического изучения. Необходимо объяснить механизмы ответственные за изменение сценариев превращений (феррит \rightarrow перлит \rightarrow бейнит \rightarrow мартенсит) при понижении температуры. Это предполагает учет магнитного вклада в свободной энергии системы, и совместное описание сдвигово-диффузионной кинетики.

2.2 Обобщенный функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау для $\gamma - \alpha$ превращения в стали

Полная энергия на атом вдоль бейновского пути превращения была рассчитана С.В. Окатовым и Д.В. Бухваловым как для ферромагнитного, так и для парамагнитного (disordered local moment, DLM) состояний железа [76,78,A2] (см. Рисунок 2.3а, кружки на кривых 1 и 4). Разница энергий в этих состояниях представляет собой магнитную обменную энергию вдоль бейновского пути.

Из Рисунка 2.3а можно видеть, что в парамагнитном состоянии железа энергия кристаллита минимальна для ГЦК решетки (в отсутствие деформации отношение длин ребер исходной и конечной ячеек: $c/a = 1$), а в ферромагнитном состоянии энергия минимизируется при реализации ОЦК решетки (в этом случае отношение длин ребер исходной и деформированной ячеек $c/a = 1/\sqrt{2}$). Таким образом, первопринципные расчеты показывают, что появление ферромагнитного порядка приводит к смене предпочтительной кристаллической структуры железа с ГЦК на ОЦК. При этом ферромагнитно упорядоченная ГЦК решетка абсолютно нестабильна по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, поскольку кривая бейновского пути

(кривая 1) является выпуклой вблизи точки экстремума $1/\sqrt{2}$. Отсюда можно предположить, что мартенситное превращение в железе реализуется как результат решеточной неустойчивости в связи с возрастанием ближнего ферромагнитного порядка в γFe при охлаждении.

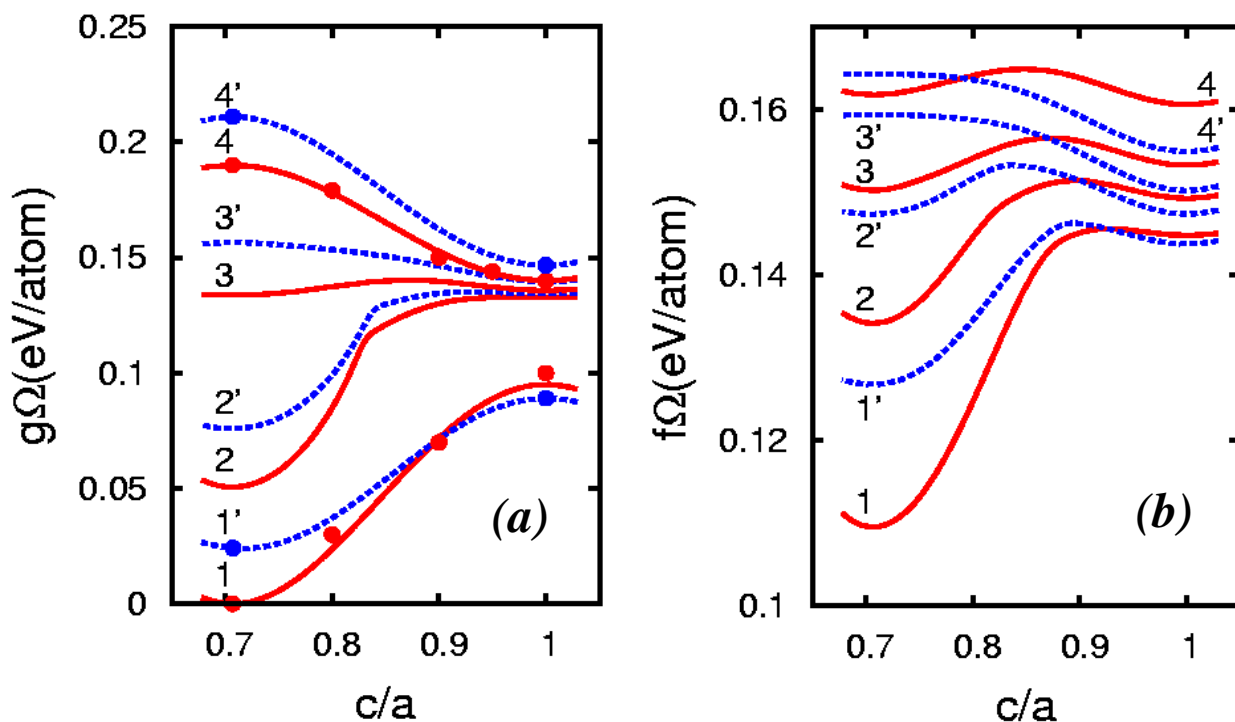


Рисунок 2.3 – (a) Энергия кристаллита вдоль бейновского пути превращения, определенная на основе результатов первопринципных расчетов, как функция тетрагональной деформации в ферромагнитном состоянии ($T=0\text{K}$) (кривые 1,1'), 800K (кривые 2,2'), 1400K (кривые 3,3') и в парамагнитном состоянии (кривые 4,4'); (b) плотность свободной энергии как функция тетрагональной деформации для температур $T=600\text{K}$ (кривые 1,1'), 800K (2,2'), 1000K (3,3'), 1400K (4,4'). Концентрация углерода $C = 0$ (красные кривые 1–4) и $C = 3\text{at}\%$ (синие кривые 1'–4'); кружки соответствуют данным *ab initio* расчетов. Отношение длин ребер исходной и деформированной ячеек c/a равно 1 и $1/\sqrt{2}$ соответственно [A2]

Для расчета стартовых линий и моделирования кинетики превращений необходимо знать выражение для свободной энергии системы в широком температурном интервале, т.е. в частично упорядоченных магнитных состояниях. Для этого представим зависящую от магнетизма часть полной внутренней энергии железа в гейзенберговском виде:

$$E = E_{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - \sum_{i < j} J_{i,j}(\hat{\epsilon}) Q_{ij}(T), \quad (2.1)$$

где $Q_{ij}(T) \equiv \langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle$ – корреляционная функция магнитных моментов на узлах i и j , зависящая от температуры, E_{PM} – энергия парамагнитного состояния, скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю магнитных конфигураций при заданной температуре. Предполагая, что вклады ближайших соседей доминируют в обменных взаимодействиях, представим плотность энергии в виде

$$g(\hat{\epsilon}, T) = g^{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - \tilde{J}(\hat{\epsilon}) \tilde{Q}(T), \quad (2.2)$$

где $\tilde{J} = m^2 J / \Omega$, Ω – объем, приходящийся на один атом, m – магнитный момент, $\tilde{Q}(T) \equiv \langle \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}_1 \rangle / m^2$ – корреляционная функция ближайших соседей, описывающая температурную эволюцию магнитного ближнего порядка; $\tilde{Q} = 0$ в парамагнитном (PM) и $\tilde{Q} = 1$ в ферромагнитном (FM) состоянии. Обменная энергия $J(\hat{\epsilon})$ извлекается из результатов первопринципных расчетов полной энергии как разность:

$$\tilde{J}(\hat{\epsilon}) = g^{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - g^{\text{FM}}(\hat{\epsilon}) \quad (2.3)$$

Здесь принимается, что $J(\hat{\epsilon})$ зависит только от тетрагональной бейновской деформации e_t , а значение дилатации выбирается исходя из минимума энергии при заданной величине e_t .

Для определения спиновой корреляционной функции в работах [A1,A2] мы использовали модель Огучи [104]. В этой модели

$$Q(T) = \frac{(2\text{ch}(h) + 1) - 3e^{-2j}}{(2\text{ch}(h) + 1) + e^{-2j}}, \quad (2.4)$$

$$h = h_0 + (z - 1)\sigma j, \quad h_0 = \frac{g\beta H_0}{kT}, \quad j = \frac{\tilde{J}}{z kT}, \quad (2.5)$$

где $g \approx 2$ – фактор Ланде, β – магнетон Бора, H_0 – внешнее магнитное поле (если оно присутствует), σ – приведенная намагниченность, определяемая из трансцендентного уравнения:

$$\sigma = \frac{2\text{sh}(h)}{e^{-2j} + 2\text{ch}(h) + 1}, \quad (2.6)$$

Важное преимущество модели Огучи (по сравнению с хорошо известной формулой Ланжевена для намагниченности) – учет ближнего магнитного порядка при $T > T_C$, где T_C – температура Кюри.

С учетом этих формул, примем что при $T > T_C$ справедливо асимптотическое поведение $Q(T) \sim 1/T$ (в отсутствие внешнего магнитного поля), в то время как для случая $T < T_C$ используем эмпирическую зависимость намагниченности от температуры [105]. При этом предполагаем, что $Q(T_C) \sim 0.4$, в соответствии с [104]. Температура Кюри связана с обменным интегралом соотношением $kT_C(e_t) = \lambda \tilde{J}(e_t) \Omega$, с коэффициентом $\lambda_\alpha = 0.472$ для α -Fe (этот выбор λ_α обеспечивает согласие температуры Кюри с экспериментом, $T_C = 1043\text{K}$). Коррелятор для γ -Fe выбирается аналогичным образом, с температурой Кюри $T_C^\gamma \approx 300\text{K}$ соответствующей расчетам [76] для фиксированного объема на атом $\Omega \approx 12 \text{ \AA}^3$; при этом $\lambda_\gamma = 0.606$ в соответствии с [106] (см. подробности в работе [A2]). Температурные зависимости используемого коррелятора спинов в α -Fe и γ -Fe приведены на Рисунке 2.4. Нефизичный ферромагнитный дальний порядок в γ -Fe при $T < T_C^\gamma$ несуществен, потому что столь низкие температуры не рассматриваются в данной модели. Однако высокотемпературный ближний магнитный порядок как в α , так и в γ фазе – достаточно важен для термодинамики и кинетики превращений.

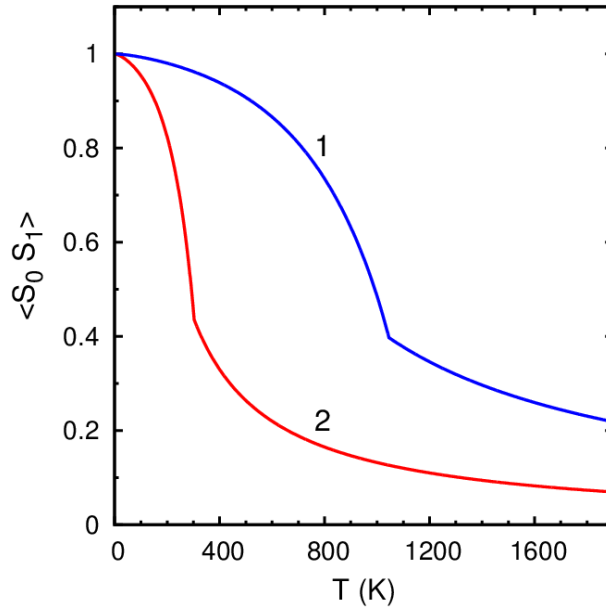


Рисунок 2.4 – Температурные зависимости коррелятора спинов $\tilde{Q}(T)$ для α -Fe (1) и γ -Fe (2).

Принимая, что тетрагональная деформация отсчитывается от ГЦК состояния ($e_t=0$ в γ фазе и $e_t = 1 - 1/\sqrt{2}$ в α фазе), введем параметр порядка $-1 < \phi < 1$, связанный с бейновской деформацией:

$$\phi = \sqrt{2} / (\sqrt{2} - 1) e_t \quad (2.7)$$

Положительные и отрицательные значения ϕ соответствуют двум возможным (взаимно ортогональным) направлениям бейновской деформации в двумерном случае.

Изменение энергии вдоль бейновского пути, найденное из первопринципных расчетов для чистого железа аппроксимируется следующими полиномами:

$$\begin{aligned} \tilde{g}^{\text{PM(FM)}}(\phi) = & g_{\gamma}^{\text{PM(FM)}} + 2 \left(g_{\alpha}^{\text{PM(FM)}} - g_{\gamma}^{\text{PM(FM)}} + \frac{c^{\text{PM(FM)}}}{6} \right) \times \\ & \times \left(\phi^2 - \frac{\phi^4}{2} \right) + c^{\text{PM(FM)}} \left(\frac{\phi^6}{3} - \frac{\phi^4}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Форма этих полиномов обеспечивает экстремумы в точках $\phi = 0$ и $\phi = \pm 1$, а параметры $g_{\gamma[\alpha]}^{\text{PM(FM)}}$, $c^{\text{PM(FM)}}$ определяются фитингом к результатам ab initio

расчетов: $g_{\alpha}^{PM}=0.19$, $g_{\gamma}^{PM}=0.14$, $g_{\gamma}^{FM}=0.095$, $g_{\alpha}^{FM}=0$, $c^{PM}=0.05$, $c^{FM}=-0.08$ (eV/at). Формулы (2.2)–(2.8) позволяют вычислить энергии бейновского пути в чистом железе при конечных температурах (см. Рисунок 2.3а, кривые 1–4).

Энергии бейновского пути изменяются в присутствии углерода:

$$g^{PM(FM)}(\phi, c) = \tilde{g}^{PM(FM)}(\phi) + \varepsilon_{\gamma}^{PM(FM)}c + v_{\gamma}c^2/2 + (1 - f_s(\phi)) \times \\ \times \left[\left(\varepsilon_{\alpha}^{PM(FM)} - \varepsilon_{\gamma}^{PM(FM)} \right) c + (v_{\alpha} - v_{\gamma})c^2/2 \right] \quad (2.9)$$

где функция плавного перехода $f_s(\phi)$ между вкладками в энергию в ОЦК и ГЦК состояниях выбиралась в форме $f_s(\phi) = (1 - \phi^2)^2$. В данном приближении зависимость энергии бейновского пути от концентрации углерода сводится к учету энергий растворения углерода $\varepsilon_{\gamma[\alpha]}^{PM(FM)}$ и взаимодействия “углерод - углерод” (энергии смешения) $v_{\gamma[\alpha]}$ в γ и α фазах, но не в промежуточных состояниях. Энергии растворения углерода были взяты из первопринципных расчетов [103,107,A2]: $\varepsilon_{\alpha}^{FM}=0.8$, $\varepsilon_{\alpha}^{PM}=0.7$, $\varepsilon_{\gamma}^{FM}=-0.2$, $\varepsilon_{\gamma}^{PM}=0.22$ (eV/at), а энергии смешения взяты из [108,109]: $v_{\alpha}=6$, $v_{\gamma}=1$ (eV/at). Стоит заметить, что известные оценки величины v_{γ} широко варьируются от 1 до 3 eV/at, но в любом случае $v_{\gamma}>0$, то есть γ фаза устойчива относительно спонтанного расслоения по углероду. Если концентрации углерода невелики (например, в случаях ферритного, мартенситного и на ранних стадиях бейнитного превращений), вкладом взаимодействий “углерод – углерод” можно пренебречь [A2]. Однако, при образовании цементита (то есть для перлитного и поздних стадий бейнитного превращения) локальная концентрация углерода существенно возрастает (вплоть до $c=0.25$); в этом случае взаимодействия “углерод – углерод” должны учитываться. Кривые энергий вдоль бейновского пути 1’–4’ на Рисунке 2.3а построены по формуле (2.9) для концентрации углерода 3at.% при различных температурах.

Отметим, что углерод понижает энергию ферромагнитного γ -Fe, с энергией растворения порядка -0.2 eV на атом углерода. Последнее не удивительно, так как углерод создает сильный локальный ферромагнитный порядок как в РМ, так и в АФМ γ -Fe [103]. К тому же, по общему правилу, ГЦК решетка предпочтительнее чем ОЦК для примесей внедрения (включая углерод) из геометрических соображений [110] (размер межузельных пор в ГЦК решетке больше чем в ОЦК при одинаковой плотности материала). Это приводит к более выраженному влиянию углерода на энергию α -Fe.

Хотя энергия вдоль бейновского пути критически важна для построения количественной теории фазовых превращений в стали, функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау, определяющий термодинамические свойства системы, должен также учитывать вклады, связанные с магнитной, фононной и электронной энтропией, с конфигурационной энтропией углерода, энергию упругих напряжений и межфазных границ. В общем виде функционал Гинзбурга-Ландау может быть записан так [33]:

$$F = \int \left(f(c, e_t, \eta, T) + f_{el}(e_v, e_s) + \frac{k_t}{2} (\nabla e_t)^2 + \frac{k_\eta}{2} (\nabla e_\eta)^2 \right) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

где $f(c, e_t, \eta, T)$ – локальная плотность свободной энергии зависящая от концентрации углерода c , параметра тетрагональной деформации e_t , температуры T , и параметра порядка η характеризующего превращение аустенита в цементит в точке с координатой \mathbf{r} ; $f_{el}(e_v, e_s)$ – упругая энергия; k_t и k_η – параметры определяющие ширину границы феррита или цементита соответственно [35]; определения деформаций e_v, e_s даны ниже (см. формулу (2.14)).

Рассмотрим сначала локальную плотность свободной энергии в отсутствие цементита. Эта ситуация характерна для ферритного (в малоуглеродистых сталях при $T > T_{eutec}$) и мартенситного (т.е. ниже температуры M_s) превращений. Используя теорему Гелмана – Фейнмана

(Hellmann-Feynman theorem) и формулу (2.2) можно представить плотность свободной энергии чистого железа в виде:

$$f(e_t, T) = g_{\text{PM}} - Ts_0 f_s(e_t) - \int_0^{\tilde{J}} Q(\tilde{J}', T) d\tilde{J}', \quad (2.11)$$

где s_0 – высокотемпературный предел разности энтропии γ и α фаз, включающий фононный вклад; $f_s(e_t)$ – функция обеспечивающая плавное переключение энтропийного вклада от значения в ГЦК к значению в ОЦК решетке ($f_s(e_t)=1$ в ГЦК и $f_s(e_t)=0$ в ОЦК). Согласно существующим представлениям (см., например, [111]) значение s_0 слабо зависит от температуры при $T > T_D$, где T_D – температура Дебая (473К в ОЦК и 324К в ГЦК фазе). Это величина была выбрана таким образом, чтобы температура старта превращения, определяемая условием $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T) \equiv 0$ согласовалась со своим экспериментальным значением в чистом железе, $T_0 = 1184\text{К}$. Данное требование приводит к значению $s_0 = -0.19k$, что достаточно близко к экспериментальным данным [112]. Плотность свободной энергии в чистом железе, рассчитанная по формуле (2.11) при различных температурах, представлена на Рисунке 2.3b (кривые 1–4).

Рассчитанные температурные зависимости разности энергий $\Delta g(T) = g_\gamma(T) - g_\alpha(T)$ и плотностей свободных энергий $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T)$ для чистого железа хорошо согласуются с результатами CALPHAD [124] в диапазоне температур 600÷1200К (см. Рисунок 2.5). При этом магнитный вклад доминирует при $T \leq T_C$, и в значительной степени компенсируется фононным вкладом при $T > T_C$.

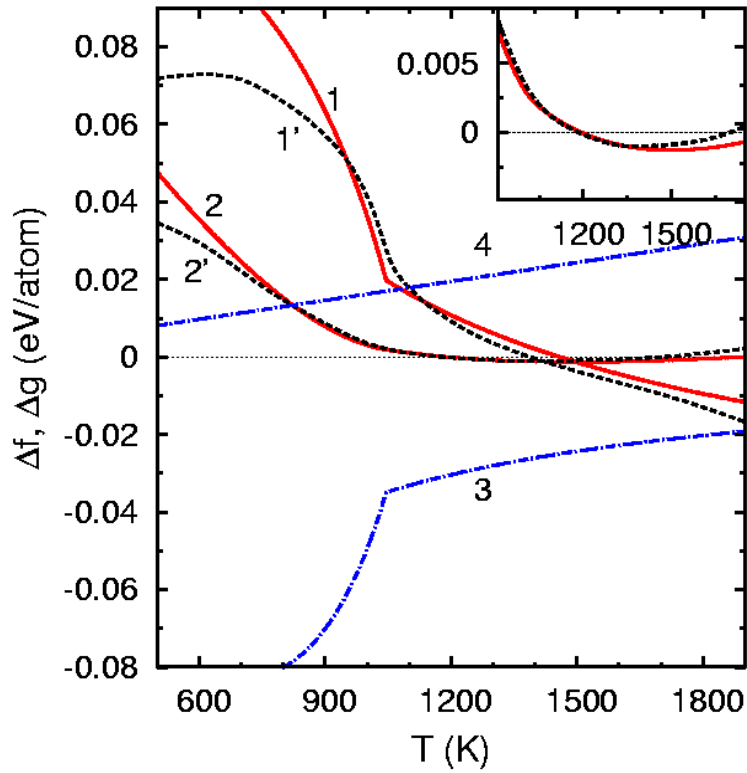


Рисунок 2.5 – Разность плотностей энергий $\Delta g(T) = g_\gamma(T) - g_\alpha(T)$ (кривая 1) и плотностей свободных энергий $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T)$ (кривая 2) при $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе в чистом железе, в сравнении с известными данными (пунктирные линии 1', 2') [112]; вклады связанные с магнитной (кривая 3) и фононной энтропией (кривая 4). [A2]

Конфигурационная энтропия углерода была найдена из модели идеального твердого раствора, в предположении, что при температурах $T > 300\text{K}$ углерод равномерно распределяется по трем подрешеткам октаэдрических междоузлий в $\alpha\text{-Fe}$, в то время как в $\gamma\text{-Fe}$ атомы углерода могут занимать только четвертую часть междоузельных позиций [33,65]. В результате локальная плотность свободной энергии в системе Fe-C (без цементита) может быть представлена в виде:

$$f(c, e_t, T) = g_{\text{PM}} - Ts_0 f_s(e_t) - \int_0^{\tilde{J}} Q(\tilde{J}', T) d\tilde{J}' - T[S_\gamma + (S_\alpha - S_\gamma)(1 - f_s(e_t))] \quad (2.12)$$

где $S_{\alpha(\gamma)}$ – конфигурационная энтропия углерода в $\alpha(\gamma)$ фазе, $S_\alpha \approx -kc \ln(c/3)$, и $S_\gamma = -k[4c \ln(4c) + (1 - 4c) \ln(1 - 4c)]/4$.

Отметим, что в результате бейновской деформации при быстром охлаждении все атомы углерода первоначально оказываются в одной подрешетке октаэдрических междоузлий α фазы, приводя к тетрагональности мартенсита или бейнита. При охлаждении до комнатной температуры такая тетрагональность, по-видимому, является термодинамически выгодной [33]. Анализ метастабильного равновесия кубической и тетрагональной фаз выполнен в работе [113]. Здесь мы ограничиваемся анализом фазовых равновесий при более высоких температурах, когда тетрагональные состояния нестабильны.

Зависимости локальной плотности свободной энергии от тетрагональной деформации, рассчитанные по формуле (2.12) для различных температур, показаны на Рисунке 2.3b. Из сравнения Рисунка 2.3a и Рисунка 2.3b можно видеть, что кривые $g(e_t)$ и $f(e_t)$ качественно подобны, но отличаются глубиной минимумов, соответствующих фазам α и γ . В частности, минимум соответствующий γ фазе существует на кривой $f(e_t)$ вплоть до достаточно низких температур, $\sim 400\text{K}$. Это означает, что при экспериментальной температуре старта мартенситного превращения M_S для перестройки решетки требуется преодолеть некоторый энергетический барьер, поэтому можно ожидать, что мартенситное превращение реализуется в этом случае по механизму зарождения и роста зародыша.

Перестройка решетки $\gamma \rightarrow \theta$ ведущая к образованию цементита – другое структурное превращение, которое реализуется, если локальная концентрация углерода достигает критического значения. При этом параметр η в формуле (2.10) описывает предпочтительную траекторию перехода $\gamma \rightarrow \theta$, которая может включать промежуточную метастабильную структуру (MIS) [114], в случае если цементит зарождается вблизи феррита. Согласно [114], MIS появляется в тонком ферромагнитно упорядоченном слое, существующем в окрестности ферритной пластины. Последующая перестройка решетки MIS $\rightarrow \theta$ происходит по механизму кооперативного смещения атомов, когда локальная концентрация углерода достигает

критического значения $c \sim 0.18$. Затем θ фаза насыщается углеродом до стехиометрического состава цементита ($c_{\text{cem}} = 0.25$). В результате когерентность решетки сохраняется, в то время как упругие напряжения на интерфейсе α/θ хорошо компенсируются.

Поскольку перестройка решетки – достаточно быстрый процесс (в отличие от диффузии), можно считать, что превращение $\gamma \rightarrow \theta$ происходит сразу же, как только становятся равными свободные энергии аустенита и цементита. Поэтому, пренебрегая внутренними напряжениями, можно считать, что локальная концентрация углерода – единственный параметр порядка характеризующий цементит. В этом приближении, плотность свободной энергии цементита была нами представлена в виде [A3]:

$$f_{\theta}(c, T) = f_{\alpha\text{-Fe}}(T) + \Delta f_{\alpha\theta}(T) + \left(f_{\theta}^{(1)}(c) - f_{\theta}^{(1)}(c_{\text{cem}}) \right) + \Delta f_{\theta}^{\text{bound}}(T), \quad (2.13)$$

где $f_{\alpha\text{-Fe}}(T)$ – свободная энергия чистого $\alpha\text{-Fe}$, $\Delta f_{\alpha\theta}(T)$ – свободная энергия образования цементита из чистых компонент ($\alpha\text{-Fe}$ и графит) известная из CALPHAD и ab initio расчетов [65,115,116], $\Delta f_{\alpha\theta} = b_0 + b_1\tau + b_2\tau^2$, где $b_0 = 0.09$, $b_1 = -0.13$, $b_2 = 0.04$ (eV/at), $\tau = T/T_C$, $T_C = 1043\text{K}$, c_{cem} – стехиометрический состав цементита ($c_{\text{cem}} = 0.25$), $f_{\theta}^{(1)}(c)$ – концентрационная зависимость свободной энергии цементита [117]. Значение $\Delta f_{\theta}^{\text{bound}} \sim -0.02\text{eV/at}$ – изменение свободной энергии цементита, обусловленное намагничиванием в слое, прилегающем к ферритной пластине; $\Delta f_{\theta}^{\text{bound}} = 0$ если рассматривается изолированный зародыш цементита.

Упругий вклад в свободную энергию (2.10) выражается формулой

$$f_{\text{el}}(e_v, e_s) = (A_v e_v^2 + A_s e_s^2) / 2, \quad (2.14)$$

где $e_v = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) / \sqrt{2}$ – дилатация, $e_s = \varepsilon_{xy}$ – сдвиговая (тригональная) деформация, ε_{ij} – компоненты тензора деформаций, коэффициенты A_v , A_s выражаются через упругие модули [35], $A_v = C_{11} + C_{12}$, $A_s = 4C_{44}$, $A_v = 20.3$,

$A_s=23.5$ (eV/at). При этом тетрагональная деформация выражается через компоненты тензора деформации следующим образом: $e_t = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) / \sqrt{2}$.

Обсудим, как функционал свободной энергии (2.10) согласуется с ранее существовавшими моделями.

Первые полуэмпирические подходы [65] фокусировались на анализе вклада углерода в свободную энергию различных фаз (аустенит, феррит, цементит). Температурные зависимости энергий при фиксированном содержании углерода параметризовались на основе экспериментальных данных. Роль магнетизма в фазовых превращениях не обсуждалась, упругий вклад в свободной энергии не рассматривался. Эти подходы были достаточно продуктивны при анализе равновесных фазовых диаграмм, однако оставляли за скобками ряд фундаментальных вопросов (в частности, роль магнетизма), а также были недостаточны для моделирования кинетики превращений (в частности, мартенситного превращения).

В моделях [34,35], предназначенных для мартенситного превращения, свободная энергия вдоль бейновского пути $f(e_t, T)$ была представлена как полином шестой степени по степеням e_t : $f_{el} = f_{el}^t = A_2 e_t^2 + A_4 e_t^4 + A_6 e_t^6$, что позволяет задать минимумы энергии при значениях e_t соответствующих ГЦК и ОЦК решеткам, а также реализовать энергетический барьер между этими состояниями. В этом случае переключение механизма превращения от нормального сценария (зарождение и рост) к мартенситному (решеточная неустойчивость) реализуется при уменьшении параметра A_2 , зависимость которого от температуры обычно принимают как $A_2 = A_{20}(T - M_s) / M_s$, где M_s – стартовая температура мартенситного превращения. Однако, в работе [35] было впервые показано, что такое представление упругой энергии является недостаточным, и необходимо учитывать дополнительный вклад $f_{el}(e_v, e_s)$, связанный с остальными компонентами тензора деформаций (2.14), что привело к заметному усложнению проблемы мартенситного перехода.

В работе [39] была предпринята одна из первых попыток учесть влияние углерода на кинетику сдвигового превращения. Для этого, в свободной энергии учтены вклады, обусловленные взаимодействием атомов углерода друг с другом $f_{ch} = v_2 c^2 + v_4 c^4$, а также - с полем деформаций $f_{cpl} = A_t^{(c)} c^2 e_t^2$, и выполнено моделирование кинетики мартенситного и перлитного превращений. Однако, этот подход является чисто феноменологическим и включает предположения, которые некорректны для стали. Например, вклад f_{cpl} не содержит линейного по концентрации члена, хотя энергии растворения углерода различны в γ и α фазах [65,107,118]. Кроме того, эта модель предполагала, что энергия смешения углерода в γ фазе отрицательна, что противоречит экспериментальным данным [108] и *ab initio* расчетам [109]. Соответственно перлитное превращение некорректно рассматривалось как форма спинодального распада, и полученные при моделировании морфологии выделений были далеки от экспериментально наблюдаемых.

Общий (и основной) недостаток теоретических подходов [35,39] – феноменологическая форма записи свободной энергии. В частности, авторы не различают вклады энтальпии и энтропии, поэтому микроскопический смысл параметров утрачивается, и их правильный выбор невозможен. Этот недостаток впервые устраняется предложенной нами формой плотности свободной энергии (2.12), где температурная зависимость энергий достаточно корректно описывается (см. Рисунок 2.5) благодаря вкладу, проистекающему от ближнего магнитного порядка.

2.3 Ключевая роль магнетизма в смене сценариев превращений при охлаждении стали. Метастабильная диаграмма состояний

Предложенная формула плотности свободной энергии (2.12) позволяет построить метастабильную диаграмму состояний для системы Fe-C. Эта диаграмма (см. Рисунок 2.6) включает границы двухфазных областей $\gamma/(\alpha+\gamma)$, $\gamma/(\theta+\gamma)$ (линии A_3 и A_{cm} соответственно, см. Рисунок 2.1), а также их продолжения в метастабильную область ниже эвтектоидной температуры T_{eutec} , и линии потери устойчивости решетки относительно $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \theta$ переходов (T_0 и T_1 , соответственно).

Линии A_3 и A_{cm} определяются из условия равенства химических потенциалов углерода, а линии T_0 and T_1 – из равенства свободных энергий соответствующих фаз при фиксированной концентрации углерода:

$$\frac{df_{\alpha}}{dc}(C_{A1}) = \frac{df_{\gamma}}{dc}(C_{A3}) = \frac{f_{\gamma}(C_{A3}) - f_{\alpha}(C_{A1})}{C_{A3} - C_{A1}}, \quad (2.15)$$

$$\frac{df_{\gamma}}{dc}(C_{Acm}) = \frac{df_{\theta}}{dc}(C_{cem}) = \frac{f_{\gamma}(C_{Acm}) - f_{\alpha}(C_{cem})}{C_{Acm} - C_{cem}} \quad (2.16)$$

$$f_{\alpha}(C_{T0}) = f_{\gamma}(C_{T0}), \quad f_{\gamma}(C_{T1}) = f_{\theta}(C_{T1}), \quad (2.17)$$

где $f_{\alpha(\gamma,\theta)}$ – плотность свободной энергии $\alpha(\gamma,\theta)$ фазы, причем $f_{\alpha(\gamma)}$ определяются формулой (2.12) при $e_t = e_t^{\gamma} = 0$ в γ фазе и при $e_t = e_t^{\alpha} = 1 - 1/\sqrt{2}$ в α фазе, соответственно; f_{θ} определяется формулой (2.13) при $\Delta f_{\theta}^{\text{bound}} = 0$. Линия T_F была построена исходя из условия $f(e_t^{\gamma}, c_0, T) = f(e_t^{\alpha}, c = 0, T)$, где c_0 – начальная (средняя по образцу) концентрация углерода. Линия M_S (температура старта мартенситного превращения) определяется из условия исчезновения барьера на бейновском пути, т.е. когда $\partial^2 f(e_t, c, T) / \partial e_t^2 = 0$. Линия A_1 практически сливается с осью ординат и не представлена здесь. Метастабильная диаграмма состояний при малой концентрации углерода (Рисунок 2.6a), в отсутствие цементита, была построена нами в работе [A2], а при большой концентрации углерода (Рисунок 2.6b) – в работе [A3].

Рассматриваемые здесь линии диаграммы не зависят от вклада упругой энергии $f_{el}(e_v, e_s)$ (которая может релаксировать в ходе превращения) и от энергии межфазных границ в функционале свободной энергии (2.10). Однако, последние вклады необходимы для описания кинетики превращений, которая будет рассматриваться в Главе 3.

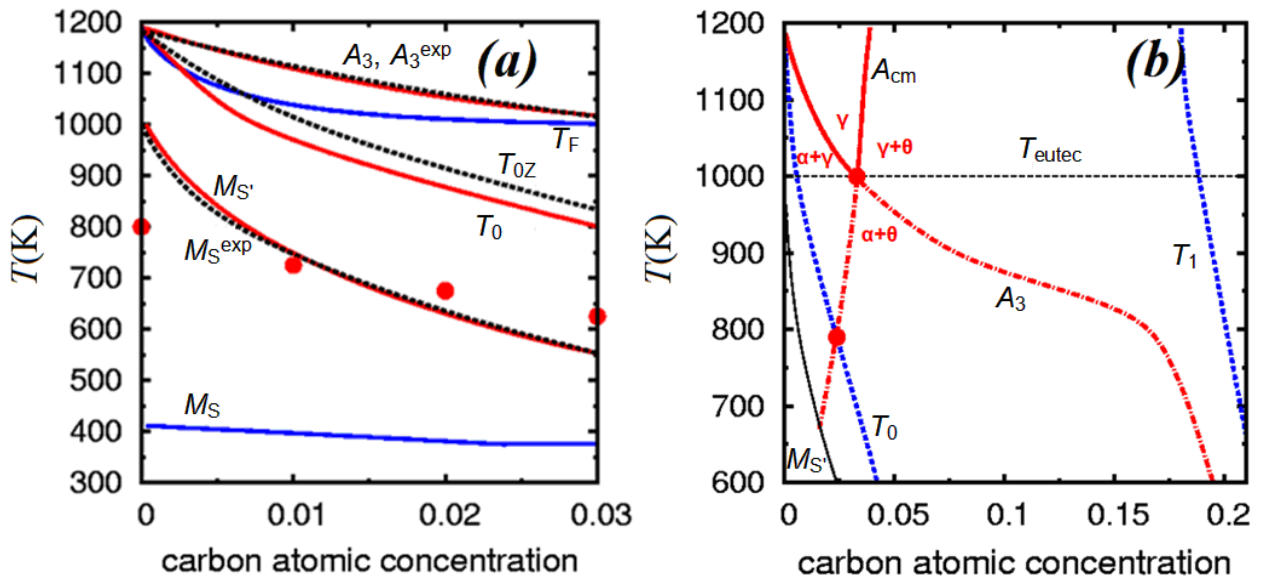


Рисунок 2.6 – (a) Рассчитанные линии (сплошные), соответствующие границе двухфазной области A_3 , быстрому ферритному превращению T_F , линия старта бездиффузионного превращения T_0 (линия паравновесия γ/α), зарождения мартенситных колоний M_S' , абсолютной решеточной неустойчивости M_S . Пунктирными линиями обозначена экспериментальная граница двухфазной области (A_3^{exp}) [81], экспериментальная температура паравновесия (T_{0Z}) [119], экспериментальная температура старта мартенситного превращения (M_S^{exp}) [83]. Кружки соответствуют началу мартенситного превращения при моделировании методом фазовых полей с тепловыми решеточными флуктуациями. (b) Метастабильная диаграмма состояний с учетом образования цементита: границы двухфазных областей $\gamma/(\alpha+\gamma)$, $\gamma/(\theta+\gamma)$ (линии A_3 и A_{cm}) с их метастабильными продолжениями и кривые паравновесия γ/α , γ/θ (T_0 и T_1 соответственно). [A2,A4]

Обсудим ожидаемую качественную картину ферритного и мартенситного сценариев превращений в мало- и среднеуглеродистой стали. При малом охлаждении ниже температуры A_3 ферритное превращение

развивается медленно, поскольку движущая сила незначительна. В этом случае образование феррита в объеме зерна в результате тепловых флуктуаций маловероятно и определяющую роль играют процессы гетерогенного зарождения, в частности, на границах зерен, где условия термодинамического равновесия изменяются. При этом скорость роста выделения ограничена диффузионным отводом углерода из α фазы.

Линия T_F (на которой энергия феррита без углерода равна энергии исходного аустенита) отсутствует на традиционных фазовых диаграммах системы Fe-C. Действительно, если отвод углерода из α фазы осуществляется через матрицу γ фазы, тогда в процессе роста зародыша феррита концентрация углерода в прилегающей к нему области γ фазы повышается, и линия T_F не является физически выделенной. Фактически рост зародыша феррита происходит в условиях локального термодинамического равновесия на границе раздела γ/α , так что в аустените вблизи феррита в процессе роста зародыша поддерживается концентрация близкая к линии A_3 . Ситуация может измениться, если существуют пути быстрого отвода углерода из феррита минуя γ фазу (например, по границам зерен), так что в некотором смысле концентрация углерода перестает быть консервативным параметром порядка. В таком случае линия T_F соответствует старту быстрого ферритного превращения, скорость которого будет лимитироваться стоками углерода.

Дальнейшее понижение температуры приводит к замедлению диффузии углерода и увеличению движущей силы превращения. При умеренных температурах важную роль в определении условий старта превращения играет температура паравравновесия T_0 (см. формулу (2.17)), ниже которой плотность свободной энергии α фазы меньше, чем плотность свободной энергии γ фазы с той же концентрацией углерода. Поскольку диффузионные процессы развиваются медленнее, чем сдвиговое превращение [3,85], перераспределение углерода между α и γ фазами в процессе роста пластин α фазы не происходит. Температура T_0 была введена в [85] как необходимое условие старта бейнитного превращения. Позднее было показано, что в

высокоуглеродистой стали верхний бейнит реализуется даже при $T > T_0$ [15], в то время как в пределе чистого железа линия старта бейнитного превращения экстраполируется на стартовую температуру изотермического мартенсита [86] (см. также Рисунок 2.1). Стартовые условия и различия морфологий верхнего и нижнего бейнита подробнее обсуждаются в Разделе 3.5. В малоуглеродистых сталях возможно соотношение температур $T_{\text{eutec}} < T < T_0$, когда бездиффузионное превращение реализуется в ферритной области диаграммы. Соответствующий сценарий превращения может интерпретироваться как ацикулярный феррит, который реализуется по сдвиговому механизму [120]. Как видно из Рисунка 2.6а, рассчитанные значения A_3 и T_0 хорошо согласуются с известными экспериментальными кривыми A_3^{exp} и T_{0Z} [81,119].

Условие исчезновения барьера на бейновском пути превращения достигается при быстром охлаждении аустенита до температуры M_S , при которой становится существенным ферромагнитный ближний порядок в γ фазе. Ниже этой температуры должна иметь место абсолютная решеточная неустойчивость γ фазы, и полученный мартенсит может быть назван атермическим. Из Рисунка 2.6а можно видеть, что температура M_S , найденная этим способом, существенно ниже экспериментальной температуры старта мартенситного перехода. Согласно концепции изотермического мартенситного превращения [2,87,88,89], фазовый переход по сценарию зарождения и роста колоний мартенситных пластин реализуется при более высокой температуре, когда барьер на бейновском пути становится ниже критического значения, $f_{\text{barrier}}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \tilde{C}_0 kT$. В нашей модели выбор параметра $\tilde{C}_0 = 0.04$ позволяет получить температуру M_S , в хорошем согласии с экспериментом в широком интервале концентраций углерода (Рисунок 2.6а).

Возможность переохлаждения аустенита до температур жидкого азота, с образованием мартенсита только при последующем отжиге, была впервые обнаружена в работе [87]. Это наблюдение ясно указывает на термически

активируемый характер превращения с весьма небольшой энергией активации, около 0.04eV/at [2]. Позднее было показано, что изотермическая кинетика сменяется атермической в некоторых сплавах железа при охлаждении ниже критической температуры [121,122]. Атермический мартенсит в железе и углеродистой стали был обнаружен экспериментально при скоростях охлаждения $\sim 10^5$ К/сек [90]. Недостаточное внимание к проблеме различия изотермического и атермического мартенсита может привести к недоразумениям. Например, в модели [39] рассматривался атермический мартенсит, в то время как в [79] исследовалась кинетика зарождения и роста изотермического мартенсита.

На Рисунке 2.6b представлена диаграмма состояний, расширенная в область больших значений концентрации углерода, и учитывающая образование цементита. Линия A_{cm} – граница двухфазной области $\gamma+\theta$. Эвтектоидная температура T_{eutec} определяется точкой пересечения кривых A_3 и A_{cm} ; ниже этой температуры может развиваться перлитное превращение (pearlite transformation, PT). Согласно традиционной точке зрения, перлитное превращение реализуется между линиями A_3 и A_{cm} экстраполированными в область температур $T < T_{eutec}$ ("Hultgren extrapolation" [123]), где возможно одновременное зарождение α и θ фаз в исходной γ фазе (возможность PT за пределами этой области обсуждалась в [124]).

Заметим, что линия A_{cm} пересекает также линию параравновесия T_0 , так что в бейнитной области выше и ниже A_{cm} можно ожидать различную кинетику превращения, приводящую к формированию различных структур ниже линии T_0 , таких как ацикулярный феррит и различные морфологии бейнита.

Наконец, линия T_1 , описывающая условие старта $\gamma \rightarrow \theta$ превращения, лежит в области высоких концентраций углерода ($c \sim 0.20$). Возможный механизм облегчающий зарождение цементита, связанный с локальным намагничиванием и появлением промежуточного состояния решетки (MIS)

вблизи границы ферритной пластины, обсуждается при моделировании перлитного превращения в Разделе 3.4.

В заключении этого раздела, следует подчеркнуть, что кривые A_3 , A_{cm} , T_0 , T_1 , T_F не зависят от конкретного вида бейновского пути, а определяются только энергиями ГЦК и ОЦК решеток, $g_{\gamma[\alpha]}^{PM(FM)}$. Напротив, кривые старта мартенситного превращения M_S и M_S' зависят от энергетики превращения при промежуточных деформациях e_t . Для рассматриваемых концентраций углерода эффекты магнитного порядка в γ -Fe незначительны при температурах выше $T \sim 400\text{K}$. Поэтому диаграмма состояний определяется, прежде всего, эволюцией магнитного состояния в α -Fe. В частности, $\gamma \rightarrow \alpha$ переход оказывается возможен выше температуры Кюри ($T_C^\alpha \approx 1043\text{K}$) в чистом железе благодаря ферромагнитному ближнему порядку в α -Fe. Ближний магнитный порядок в γ -Fe становится важен при $T < 400\text{K}$, что определяет температуру старта атермического мартенситного превращения M_S , развивающегося по механизму решеточной неустойчивости. Таким образом, температурная зависимость магнитного ближнего порядка является ключевым фактором, определяющим многообразие фазовых превращений в железе и стали. Близость температуры Кюри в α -Fe к температуре структурного превращения не случайна, она связана с природой фазовых превращений в железе и стали.

2.4 Влияние внешнего магнитного поля на условия старта фазовых превращений

Влияние сильного импульсного магнитного поля на мартенситное превращение (martensitic transformation, МТ) в стали было впервые обнаружено в работе [125]. В работах [126] было показано, что магнитное поле линейно смещает температуру старта МТ (M_S^{exp} повышается примерно на 0.5 градуса в поле $H=1\text{кЭ}$). В работах [127,128] был сделан вывод, что

импульсное магнитное поле не влияет на изотермическое МТ, но может провоцировать атермическое МТ, приводя к характерной отличительной морфологии мартенситных кристаллов. Это было объяснено следующим образом: скорость реализации атермического МТ близка к продолжительности импульса магнитного поля ($\sim 10^{-3}$ сек.), в то время как изотермическое МТ может реализоваться только в весьма сильном постоянном поле. В работе [129] было показано, что постоянное поле смещает температуру старта изотермического МТ. Дальнейшие исследования показали, что постоянное магнитное поле величиной 50кЭ ускоряет перлитное и бейнитное превращения, при этом стартовая температура этих превращений смещается вверх примерно на 10 градусов [128]. Интерес к проблеме влияния внешнего магнитного поля на кинетику диффузионно-контролируемых превращений возрос в последние годы [130,131,132,133]. В частности, было обнаружено, что магнитное поле увеличивает массовую долю доэвтектоидного феррита и сказывается на морфологии выделений цементита.

Для объяснения наблюдаемых фактов была предложена модель [128,134], согласно которой магнитное поле смещает термодинамическое равновесие в сторону образования магнитной α фазы. При этом температура начала превращения смещается на величину, определяемую формулой Кривоглаза-Садовского:

$$\Delta T = T_0 V_\alpha M_\alpha H / q, \quad (2.18)$$

где T_0 – стартовая температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в отсутствие магнитного поля, V_α, M_α – объем и намагниченность α фазы, H – магнитное поле, q – теплота превращения. Также из условия равенства химических потенциалов фаз была получена формула для смещения равновесных пределов растворимости:

$$\frac{c_1(H)}{c_2(H)} = \frac{c_1(0)}{c_2(0)} \text{Exp} \left(\frac{H}{RT} \frac{\partial(M_1 V_1)}{\partial c} \right), \quad (2.19)$$

где $c_i(H)$, $c_i(0)$ – пределы растворимости во внешнем магнитном поле и без него.

Необходимо отметить, что формулы (2.18), (2.19) соответствуют линиям T_0 , A_3 (см. Рисунок 2.6), которые определяются условиями равновесия, в то время как линии M_S , $M_{S'}$ связаны с барьером на пути превращения. Следовательно, вопреки распространенному мнению, формулы (2.18), (2.19) нельзя использовать для анализа мартенситного превращения. Согласно нашей модели [A4], атермическое МТ связано с исчезновением барьера γ - α перехода вследствие появления ближнего магнитного порядка в γ фазе, а изотермическое МТ зависит от энергии некоторого промежуточного (между ОЦК и ГЦК) состояния решетки на бейновском пути. Отметим, что обобщение подхода Кривоглаза - Садовского, учитывающее гистерезис γ - α превращения (различие температур T_0 и $M_{S'}$) и эффект магнитострикции, было предложено в работе [135].

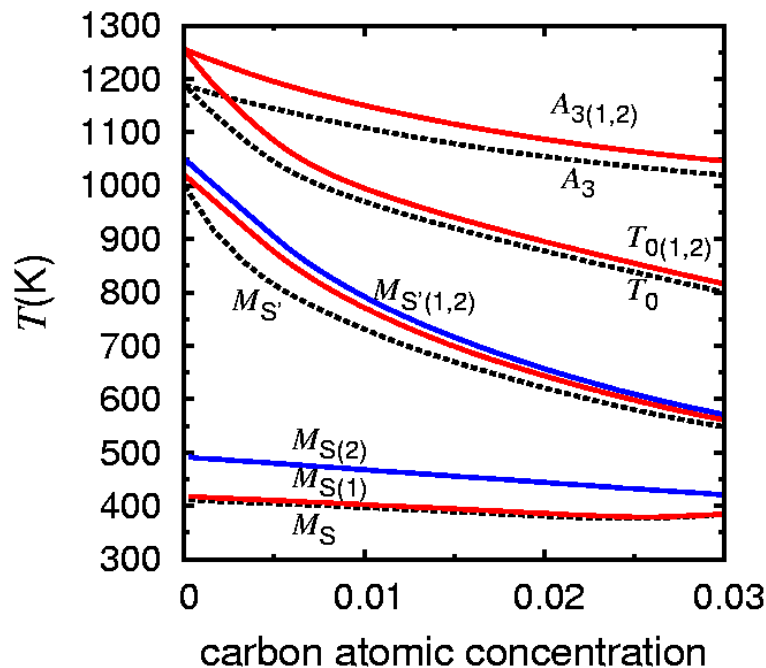


Рисунок 2.7 – Метастабильная диаграмма состояний углеродистой стали при наличии внешнего магнитного поля, $H_0=50\text{кЭ}$. Линии $A_{3(1)}$, $T_{0(1)}$, $M_{S(1)}$, $M_{S'(1)}$ и $A_{3(2)}$, $T_{0(2)}$, $M_{S(2)}$, $M_{S'(2)}$ соответствуют выбору $f_s(\phi) = (1 - \phi^2)^2$ или $f_s(\phi) = 1 - |\phi|$. Пунктирные линии A_3 , T_0 , M_S , $M_{S'}$ соответствуют отсутствию внешнего поля. [A4]

Построим диаграмму состояний в рамках нашей модели, в присутствии внешнего магнитного поля (Рисунок 2.7). Использовались общие формулы (2.1),(2.2) с дополнительным зеемановским вкладом $-g\beta H_0\sigma$ и формулы (2.4) – (2.6) для корреляционной функции спинов. Внешнее магнитное поле приводит к отличию намагниченности от нуля и к возрастанию корреляционной функции спинов при $T>T_C$, и смещает вверх линии диаграммы. При этом изменение величины спинового коррелятора зависит от тетрагональной деформации

$$\Delta Q^H(T, \phi) = \Delta Q_\gamma^H + (\Delta Q_\alpha^H - \Delta Q_\gamma^H)(1 - f_s(\phi)), \quad (2.20)$$

где $\Delta Q_{\gamma(\alpha)}^H$ – изменение коррелятора в $\gamma(\alpha)$ фазе, и $f_s(\phi)$ – функция характеризующая магнитную восприимчивость в промежуточных состояниях решетки. На Рисунке 2.7 представлена диаграмма состояний в поле $H=50\text{кЭ}$ при выборе $f_s(\phi) = (1 - \phi^2)^2$ (кривые $A_{3(1)}$, $T_{0(1)}$, $M_{S(1)}$, $M_{S'(1)}$) и $f_s(\phi) = 1 - |\phi|$ (кривые $A_{3(2)}$, $T_{0(2)}$, $M_{S(2)}$, $M_{S'(2)}$). Можно видеть, что линии A_3 , T_0 не зависят от выбора $f_s(\phi)$, в то время как линии M_S , $M_{S'}$ весьма чувствительны к этому.

Таким образом, предложенная модель позволяет найти смещения линий A_3 , T_0 во внешнем магнитном поле в согласии с [128], а также показывает, что формулы (2.18), (2.19) не должны использоваться для линий M_S , $M_{S'}$. Построение этих кривых при наличии внешнего поля представляет собой отдельную проблему и в рамках предложенной модели требует обоснования вида функции $f_s(\phi)$.

2.5 Выводы к Главе 2

1. Магнетизм дает основной вклад в изменение свободной энергии при γ - α превращении. Поэтому близость температуры Кюри в ОЦК-Fe к температуре структурного превращения не случайна, а связана с природой превращений, как в чистом железе, так и в сталях.

2. Возрастание ближнего магнитного порядка при понижении температуры ответственно за смену сценариев превращений «феррит – бейнит – мартенсит». В частности, стартовое условие ферритного превращения связано с возрастанием ближнего магнитного порядка в α -Fe при охлаждении, в отсутствие дальнего магнитного порядка. Реализация атермического мартенситного перехода может быть обусловлена ближним магнитным порядком в γ -Fe.

3. Предложенные формулы для свободной энергии системы Fe-C с первопринципной параметризацией позволяют построить основные линии метастабильной диаграммы состояний углеродистой стали в хорошем согласии с экспериментом.

4. Влияние внешнего магнитного поля на стартовые условия ферритного и бейнитного превращений адекватно описывается предложенной моделью, в согласии с формулами Кривоглаза-Садовского. Однако влияние внешнего поля на мартенситное превращение, вопреки распространенному мнению, не описывается ни формулами Кривоглаза-Садовского, ни предложенной моделью, и требует дополнительных исследований.

Представленные в главе результаты опубликованы в работах [A1–A4].

3 КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУР В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Свойства стали во многом определяются морфологией выделений, понимание которой требует развития достаточно сложной кинетической теории фазовых превращений, принимающей во внимание решеточные степени свободы и диффузию углерода. Диаграмма состояний (Рисунок 2.6) определяет условия старта фазовых превращений и равновесные доли фаз после большой выдержки. Однако она недостаточна для анализа промежуточных стадий и особенностей формирования микроструктуры, хотя бы по той причине, что в пределах каждого сектора диаграммы реализуется несколько морфологических форм. Так например, аллотриоморфный феррит локализуется на границах зерен, при охлаждении ниже температуры соответствующей линии A_3 , в то время как игловидные кристаллы видманштеттова и ацикулярного феррита образуются в объеме материала начиная с некоторой температуры W_s ($T_0 < W_s < A_3$) [120,136]. При небольшом охлаждении ниже эвтектоидной температуры T_{eutec} в некоторых условиях формируется глобулярный перлит [137], в то время как при более глубоком охлаждении наблюдаются колонии пластинчатого перлита [1]. При бейнитном превращении различают верхний и нижний бейнит [3]. В случае верхнего бейнита ферритные планки с одинаковой кристаллографической ориентацией разделены рейками цементита. В случае нижнего бейнита, который формируется при более низкой температуре, ферритные планки сами зачастую содержат мелкие выделения ϵ -цементита (который превращается в θ -цементит на поздних стадиях превращения), в то время как цементитные рейки между ферритными планками могут отсутствовать. Стартовое условие верхнего бейнита остается дискуссионным. По мнению Бхадешиа [3], оба вида бейнита реализуются при $T < T_0$. Однако по мнению Хиллerta, верхний бейнит отличается от видманштеттова феррита только присутствием цементитных выделений между ферритными планками,

поэтому стартовой температурой является W_s . Существуют также два вида мартенситного превращения – изотермическое (развивающееся по сценарию зарождения и роста колоний двойниковых пластин) и атермическое (путем развития спонтанной решеточной неустойчивости по всему объему), которые отчасти обсуждались в Разделе 2.3. Эти и другие особенности структурно-фазовых превращений в стали остаются малоизученными; механизмы определяющие морфологию выделений зачастую неизвестны.

В данной главе предлагаются механизмы, ответственные за различие морфологических форм продуктов превращений, формулируются уравнения кинетики и проводится моделирование превращений в стали с использованием функционала свободной энергии Гинзбурга-Ландау, предложенного в Главе 2.

3.1 Уравнения диффузионно-сдвиговой кинетики превращений

Для описания кинетики структурно-фазовых превращений в стали в общем случае необходимо принимать во внимание сдвиговую перестройку кристаллической решетки γ - α и диффузию углерода.

В рамках подхода фазовых полей [27] перестройка кристаллической решетки из ГЦК (γ) в ОЦК (α) в ходе мартенситного превращения может быть описана уравнением Алена-Кана [36,79,29,30] для неконсервативного параметра порядка, в качестве которого выбирается тетрагональная деформация e_t :

$$\frac{\partial e_t}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta e_t} \quad (3.1)$$

где $F[e_t]$ – функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау. В модели [34] использовалась простая форма функционала, содержащая исключительно тетрагональные деформации

$$F[e_t] = \int \left[A_2 e_t^2 + A_4 e_t^4 + A_6 e_t^6 + \frac{1}{2} k_t (\nabla e_t)^2 \right] dr, \quad (3.2)$$

При соответствующем выборе параметров A_i (включая их температурную зависимость) функционал (3.2) способен обеспечить минимумы энергии в ОЦК и ГЦК состояниях решетки, энергетический барьер между этими состояниями, а также исчезновение барьера при охлаждении до критической температуры. Одним из недостатков этого подхода был полностью феноменологический выбор параметров. Другой существенный недостаток был впервые замечен в работе [35] и состоит в том, что для правильного описания упругой энергии при полиморфном превращении наряду с параметром порядка e_t должны приниматься во внимание *все* компоненты тензора деформаций, поскольку они связаны условиями совместности Сен-Венана $\nabla \times (\nabla \times e)^* = 0$ [138]. В двумерном случае условие совместности деформаций Сен-Венана выражается следующим уравнением:

$$\nabla^2 e_v - \sqrt{8} \partial_{xy} e_s - (\partial_{xx} - \partial_{yy}) e_t = 0, \quad (3.3)$$

При этом в функционале свободной энергии должен присутствовать вклад $f_{el}(e_v, e_s)$ (см. формулу (2.12)), связанный с дилатацией e_v и сдвиговой (тригональной) деформацией e_s . Это приводит к чрезвычайному усложнению модели, если она стартует с релаксационного уравнения Алена-Кана. Как было показано в работах [36,79], в силу условий совместности Сен-Венана (3.3), уравнение (3.1) преобразуется к интегро-дифференциальной форме, учитывающей эффективные дальнедействующие взаимодействия для поля параметра порядка. В результате учета этого дальнего действия превращение развивается согласованно в различных микрообъемах и сопровождается формированием структур, характерных для МТ. Учет флуктуаций состава и эффектов дальнего действия в поле параметра порядка приводит к формированию специфической твидовой структуры при умеренных температурах.

В работах [39,139] был предложен подход более удобный для моделирования кинетики МТ, стартующий не с уравнения Алена-Кана (3.1),

а с уравнения для эволюции атомных смещений $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ (аналог уравнений Ньютона) [140]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)}{\partial r_j}, \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta F}{\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)}, \quad (3.5)$$

где ρ – плотность материала, $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)$ – компоненты тензора упругих напряжений, ε_{ij} – компоненты тензора деформаций, $\varepsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i} + u_{k,i}u_{k,j})/2$, $u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$, и u_i – атомные смещения. Компоненты тензора деформаций связаны с тетрагональной деформацией e_t , сдвиговой (тригональной) деформацией e_s , и дилатацией e_v формулами: $e_t = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}$, $e_v = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}$, $e_s = \varepsilon_{xy}$.

Решение уравнений (3.4) автоматически удовлетворяет условиям совместности деформаций Сен-Венана, и кроме того они могут учитывать решеточные колебания (температуру решетки).

При анализе ферритного, перлитного и бейнитного превращений кроме перестройки решетки γ - α необходимо описывать диффузию углерода. Для этого дополнительно к уравнению эволюции смещений (3.4) используем второй закон Фика с выражением для потока, в котором химический потенциал определен с учетом записанного выше функционала свободной энергии Гинзбурга-Ландау [33]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla I, \quad I = -\frac{D}{kT} c(1-c) \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right), \quad (3.6)$$

где c – локальная концентрация углерода, D – коэффициент диффузии углерода, который различается в α - и γ -фазах и зависит от температуры. Мы принимаем, что на межфазной границе происходит плавное изменение коэффициента диффузии в зависимости от параметра тетрагональной деформации: $D = D_\gamma + (D_\alpha - D_\gamma)\phi^2(2 - \phi^2)$, где D_α , D_γ являются справочными данными [141]. В пренебрежении зависимостью

коэффициентов диффузии от концентрации углерода, справедливы следующие аппроксимации (м²/сек): $D_\gamma = 4.5 * 10^{-5} \exp(-18530/T)$, $\lg D_\alpha = -4.9 - 0.52X + 1.61 * 10^{-3} X^2$, $X = 10^4 / T$. В частности, при $T=1000\text{K}$ отношение $D_\alpha/D_\gamma \approx 300$, то есть при выделении α -фазы углерод быстро вытесняется в приграничный слой, но слабо диффундирует в объем γ -фазы.

3.2 Изотермический и атермический мартенсит

В работах [A1,A2] мы исследовали кинетику мартенситного превращения путем численного решения уравнений (3.4), (3.5) с функционалом Гинзбурга-Ландау (2.10), параметризованным из первых принципов, с учетом магнитного вклада в свободную энергию.

Компоненты тензора напряжений в этом случае принимают следующий вид:

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{(\sqrt{2}-1)} \frac{df(c, \phi, T)}{d\phi} + \tilde{A}_v e_v - \tilde{k}_t \nabla^2 \phi \quad (3.7)$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{1}{(\sqrt{2}-1)} \frac{df(c, \phi, T)}{d\phi} + \tilde{A}_v e_v + \tilde{k}_t \nabla^2 \phi \quad (3.8)$$

$$\sigma_{xy} = A_s e_s \quad (3.9)$$

где плотность свободной энергии $f(c, \phi, T)$ определяется формулой (2.12), причем используется перенормированная тетрагональная деформация $\phi = \sqrt{2}/(\sqrt{2}-1)e_t$ и перенормированные коэффициенты $\tilde{A}_v = A_v / \sqrt{2}$, $\tilde{k}_t = k_t(\sqrt{2}-1)/2$, $k_t = 10^{-3}$ (в единицах $L^2 \Omega \tilde{J}^\alpha$ где L – размер образца, $\Omega \tilde{J}^\alpha = 0.19 \text{eV/at}$). Для проведения расчетов удобно использовать

безразмерные единицы: $r_i \rightarrow r_i / L$, $u_i \rightarrow u_i / L$, $t \rightarrow t \sqrt{\frac{\tilde{J}^\alpha}{L^2 \rho}}$, $\rho \rightarrow 1$,

$$\sigma_{ij} \rightarrow \sigma_{ij} / \tilde{J}^\alpha.$$

Поскольку сдвиговое превращение происходит со скоростью $\sim 10^3$ m/sec, т.е. на порядки быстрее характерных диффузионных процессов, распределение углерода при МТ может рассматриваться как “замороженное”. С целью увеличения размеров рассматриваемой системы при имеющихся вычислительных ресурсах, мы ограничились двумерной постановкой задачи. Это оказывается достаточным для анализа типичных микроструктур, возникающих в ходе превращения в стали. При численном решении использовалась двухслойная явная конечно-разностная схема для квадратной 2D области, с периодическими граничными условиями.

Как отмечалось выше, при $T < M_S$ формирование мартенсита не требует термической активации, в то время как в температурном интервале $M_S < T < M_S'$ появление изотермического мартенсита ожидается в результате тепловых флуктуаций после некоторой выдержки. Поэтому моделирование должно учитывать тепловые решеточные колебания.

Температура решетки была введена в модель в рамках микроканонического ансамбля. Сначала система нагревается до высокой температуры ($T=1200\text{K}$) за счет контакта с термостатом, который имитируется малыми случайными силами $\xi(\mathbf{r},t)$ (соответствующий вклад добавляется в правую часть уравнения (3.4), приводя к гиббсовскому распределению атомных смещений). Затем случайные силы выключаются, и после “отжига” достигается равновесное состояние. Затем решеточная температура понижается до требуемого значения из интервала 400K...1000K путем перемасштабирования поля скоростей (имитация “закалки”). При этом оценка решеточной температуры производится путем вычисления средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы, $kT = \rho\Omega \langle v^2 \rangle / 2$, где $\langle v^2 \rangle$ – среднеквадратичная скорость по расчетной области.

Типичные картины распределения параметра порядка ϕ , соответствующего тетрагональной деформации (см. формулу (2.7)), в зависимости от времени приведены на Рисунках 3.1–3.4. Черный и белый

цвета соответствуют двум возможным значениям параметра порядка для α фазы в двумерном случае, $\phi = \pm 1$, т.е. двум взаимно ортогональным направлениям бейновской деформации. Серый цвет соответствует исходной фазе (аустенит). Время приводится в безразмерных единицах, $t \rightarrow t\sqrt{\tilde{J}_\alpha / (L^2\rho)}$.

При значительном охлаждении ($T < M_S$) реализуется гомогенное (атермическое) превращение путем развития всех флуктуаций, присутствующих в начальном состоянии. Интересно отметить, что кинетика превращения при старте из состояния с тепловыми решеточными колебаниями (после описанных выше процедур “отжига” и “закалки”) (Рисунок 3.1) отличается от кинетики превращения в той же системе при старте из однородного состояния с малыми флуктуациями, но без предварительных процедур “отжига” и “закалки”, обеспечивающих гиббсовское распределение смещений и правильную температуру решетки (Рисунок 3.2). В первом случае, уже на самых ранних этапах образования мартенсита, в системе присутствует единственное выделенное направление для формирования мартенситных пластин. Во втором случае, превращение стартует с появления двух взаимно перпендикулярных пакетов волн, из которых на более поздней стадии выживает единственный пакет.

В температурном интервале $M_S < T < M_{S2}$ система остается устойчивой по отношению к малым флуктуациям. При старте из однородного состояния с тепловыми колебаниями решетки, фазовое превращение начинается в результате появления критической флуктуации после инкубационного периода (несколько наносекунд) и реализуется по механизму репликации двойниковых пластин (см. Рисунок 3.3). Это связано с тем, что пластина α -фазы создает компенсирующие тетрагональные искажения решетки в γ -фазе в своей окрестности, что облегчает реализацию γ - α перехода в этой области. Подобный механизм наблюдался ранее в работе [79] при моделировании мартенситного превращения в системе с зародышем α фазы введенным в начальное состояние. Двойниковая ориентация соседних доменов понижает

упругую энергию системы; при этом характерный размер домена определяется минимизацией суммы упругого и поверхностного вкладов в полную энергию.

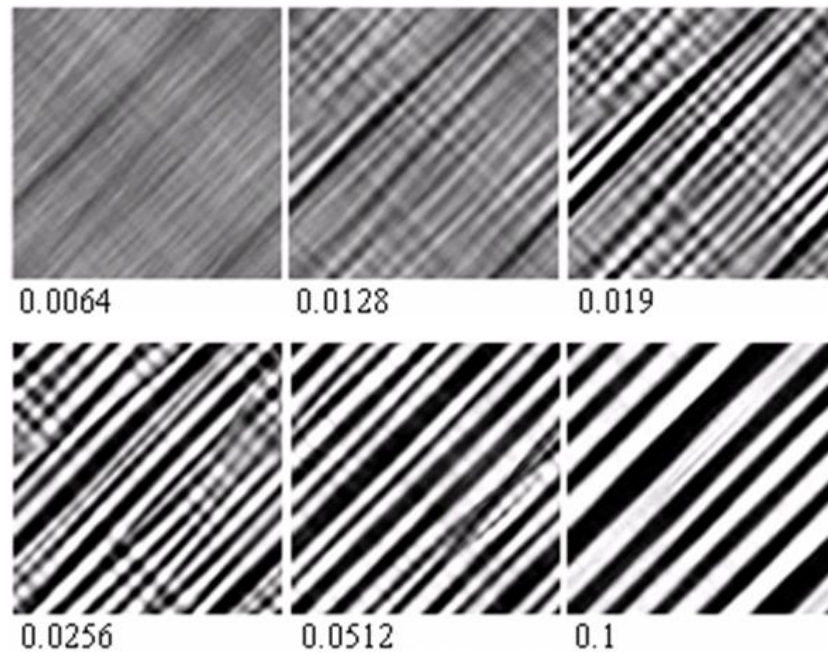


Рисунок 3.1 – Кинетика атермического мартенситного превращения при старте из однородного состояния с тепловыми колебаниями решетки; $T=400\text{K}$, $c=0$. [A1]

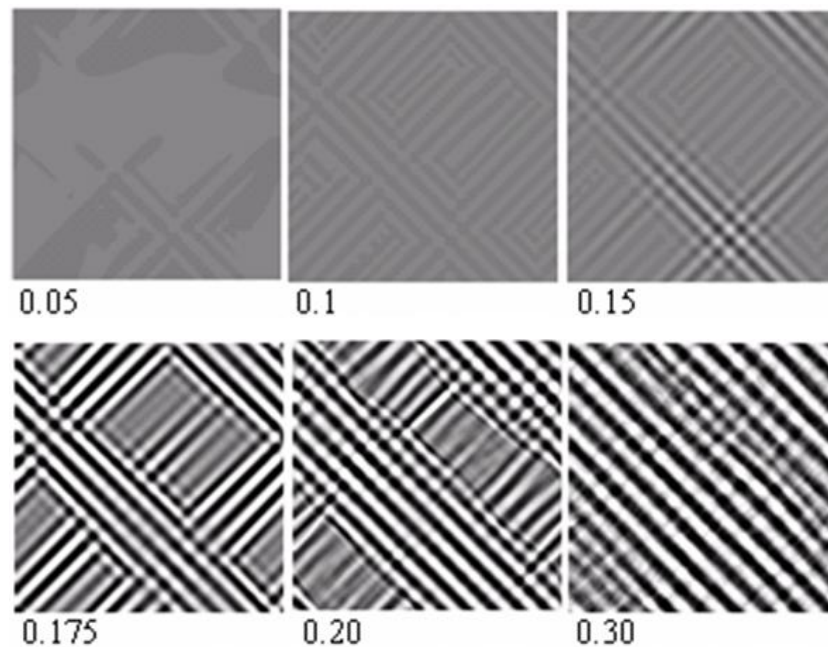


Рисунок 3.2 – Кинетика атермического мартенситного превращения при старте из однородного состояния с малыми флуктуациями параметра порядка; $T=400\text{K}$, $c=0$. [A1]

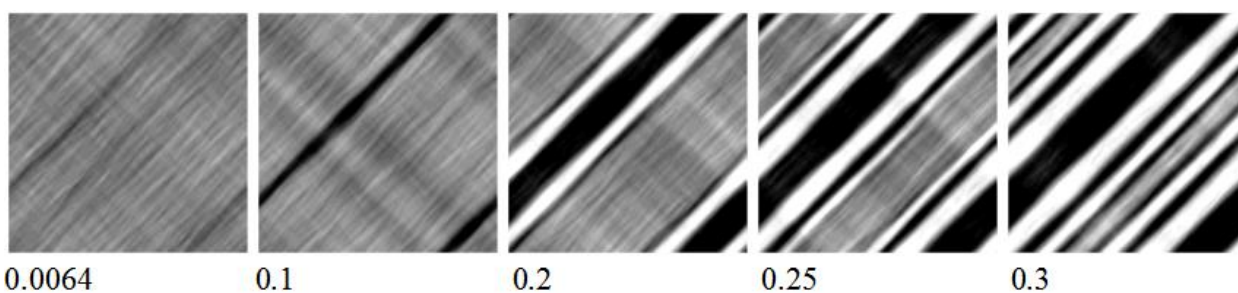


Рисунок 3.3 – Кинетика изотермического мартенситного превращения; $T=800\text{K}$, $c=0$. [A1]

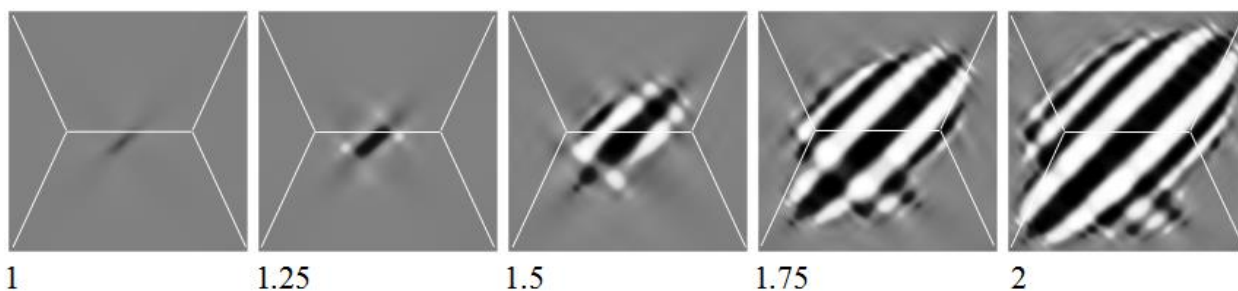


Рисунок 3.4 – Гетерогенное зарождение изотермического мартенсита с учетом релаксации упругих напряжений; $T=700\text{K}$, $c=0.01$. [A2]

Таким образом, упругие напряжения играют критически важную роль в мартенситном превращении. Математически это выражается тем фактом, что условия совместности деформаций Сен-Венана приводят к появлению дополнительных вкладов в функционал Гинзбурга-Ландау, которые ответственны за эффективное дальноедействие на поле параметров порядка, определяющее морфологию структурного состояния при фазовом переходе [36,39,79]. Аккомодация упругих напряжений путем формирования регулярных модулированных структур ранее аналитически рассматривалась в [33]. В настоящее время роль дальнедействующих взаимодействий в формировании таких структур хорошо известна [142,143] и много раз обсуждалась для весьма различных систем, от страйпов в сверхпроводниках [144] до страйп-доменов в ферромагнитных пленках [145,146].

Температура старта мартенситного превращения при моделировании M_{S2} не обязана совпадать с температурой M_S , которая была ранее получена (см. Рисунок 2.6а) из фиттинга к экспериментальным данным. Тем не менее, эти температуры оказываются близки; значения M_{S2} полученные из моделирования обозначены кружками на Рисунке 2.6а.

Как было показано в [37,147,148], релаксация упругих напряжений в ходе превращения является важным фактором, определяющим морфологию мартенсита. Основным каналом релаксации напряжений выступает пластическая деформация, которая происходит, если локальные напряжения превышают предел текучести. Последовательное описание пластической деформации требует существенного усложнения модели, которая должна включать дополнительные параметры порядка. Вместо этого, в работе [A2] мы предложили феноменологический способ учета пластической деформации. Поскольку вклад упругих напряжений в функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау определяется коэффициентами A_v , A_s , реальные значения этих параметров были заменены некоторыми эффективными, температурно-зависящими значениями, $0 < A_v^{\text{eff}} < A_v$, $0 < A_s^{\text{eff}} < A_s$. Тепловые решеточные флуктуации не могут быть учтены в этой схеме, потому что перенормировка A_v , A_s приводит к некорректному изменению амплитуды флуктуаций, что сказывается на условии старта гомогенного перехода и морфологии мартенсита. В отсутствие тепловых флуктуаций, этот подход может рассматриваться как разумный на стадии роста изотермического мартенсита. Он физически соответствует случаю быстрой релаксации напряжений, причем решетка остается когерентной в ходе всего процесса превращения.

Рисунок 3.4 показывает кинетику МТ когда параметры A_v^{eff} , A_s^{eff} выбраны таким способом, что средняя по образцу упругая энергия равна экспериментальному значению запасенной энергии в мартенситае, 0.007eV/at [149] (т.е. $\sim 10\%$ от номинального значения). При этом гетерогенное зарождение обеспечивается дополнительным вкладом в свободной энергии вблизи границы зерна (см. детали в [A2]). В этом случае мартенсит формируется как линзовидная колония двойниковых пластин. Соотношение полуосей эллипсоида определяется степенью релаксации напряжений (эллипсоид вытягивается в длину в условиях слабой релаксации).

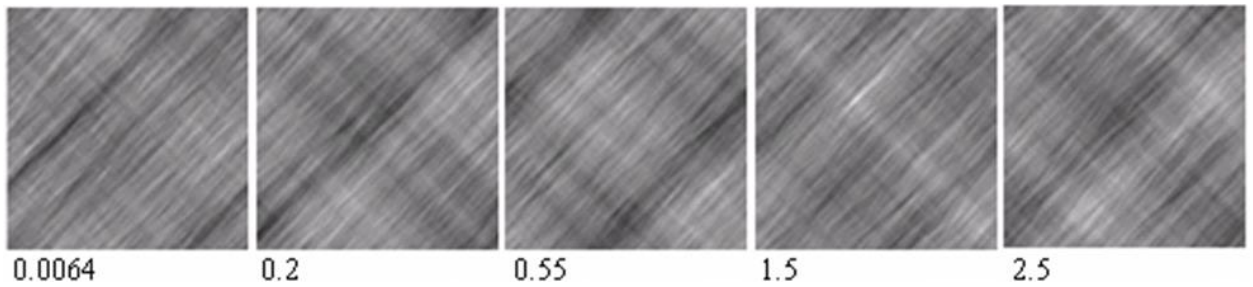


Рисунок 3.5 – Динамическая “твидовая” структура при $T=1000\text{K}$, $c=0$. [A1]

В температурном интервале $M_{S2} < T < T_0$ превращение γ – α термодинамически возможно, однако не развивается по кинетическим причинам, и требует провоцирующего возмущения. Возможные сценарии для этого случая будут рассмотрены в Разделе 3.3. В отсутствие провоцирующего возмущения мы, наблюдали в этом температурном интервале признаки “твидовой” структуры с развитым ближним порядком, где участки искаженной α -фазы на протяжении нескольких наносекунд существуют и движутся в матрице γ -фазы, а затем исчезают (см. Рисунок 3.5). Реализация такого состояния обусловлена тем фактом, что тепловые решеточные колебания имеют достаточно большую амплитуду (хотя и недостаточную для появления критической флуктуации за расчетные времена), в связи с чем в системе присутствуют короткоживущие докритические зародыши α -фазы.

Таким образом, предложенная модель выявляет два типа кинетики мартенситного превращения при различных температурах, атермическую и изотермическую, в соответствии с существующими концепциями [2,121,122]. Экспериментально известная линия старта МТ [83] соответствует изотермическому мартенситу, реализация которого в рамках нашей модели обусловлена возрастанием ближнего магнитного порядка в α -фазе при охлаждении стали. Атермический сценарий является в значительной степени гипотетическим, и в рамках нашей модели обусловлен ближним магнитным порядком в γ -фазе, при более низкой температуре. В железе и углеродистой

стали атермический мартенсит наблюдался экспериментально в работах Д.А.Мирзаева и др. [90] при скоростях охлаждения $\sim 10^5$ К/сек.

3.3 Ферритное, массивное и промежуточное (бейнитное) превращения

Ферритное превращение (ferrite transformation, FT) термодинамически возможно при охлаждении сразу ниже линии A_3 и приводит к появлению почти чистого ОЦК-железа (α фазы). Поскольку движущая сила превращения в этом случае весьма мала, превращение обычно начинается на границах зерен, где облегчается зарождение феррита. В силу малой растворимости углерода в α фазе, углерод выталкивается из нее в γ матрицу, что приводит к появлению областей, обедненных и обогащенных углеродом. FT является диффузионно-контролируемым превращением, поэтому зародыш α фазы не может расти без перераспределения углерода. Диффузионно - контролируемый рост α фазы имеет место в температурной области $T_0 < T < A_3$ (см. Рисунок 2.6), причем в случае выполнения дополнительного условия $T > T_{eutec}$, $T > A_{cm}$ – рост феррита не сопровождается выпадением цементита. Таким образом, при анализе ферритного превращения кроме перестройки решетки γ – α необходимо описывать диффузию углерода.

Если для мартенситного превращения тепловые колебания решетки весьма важны и должны корректно учитываться, то в развитии фазовых превращений в стали при $T > M_s$ роль тепловых решеточных флуктуаций гораздо менее существенна. Зарождение и рост феррита, перлита и бейнита, которые выступают основными структурными составляющими углеродистых сталей, происходит на временах существенно превышающих характерные фонные времена. Поэтому далее при моделировании превращений в углеродистой стали мы не учитываем тепловые колебания решетки, т.е. описанная в предыдущем разделе схема нагрева системы случайными силами, последующего высокотемпературного “отжига” и “закалки” не используется. Вместо этого будем рассматривать гетерогенное

зародышеобразование на границах зерен (в данном разделе используется область с двумя тройными стыками зерен), полагая что вблизи границы зерна (ГЗ) присутствует дополнительный вклад в свободную энергию:

$$\Delta f_{GB}(x) = \Delta f_{GB}^0 \phi^2 (2 - \phi^2) P(x), \quad P(x) = \frac{4\sqrt[4]{3}}{3} \frac{\lambda x}{1 + (\lambda x)^4} \quad (3.10)$$

где x – расстояние до ГЗ (координаты приведены в единицах L (размер образца)) в направлении перпендикулярном к границе, Δf_{GB}^0 – максимальная амплитуда возмущения, λ – параметр характеризующий ширину ГЗ. Формула (3.10) означает, что прилегающая к ГЗ область благоприятна для развития превращения, в то время как распространение превращения через ГЗ подавлено вследствие изменения ориентации кристаллической решетки. Кроме дополнительного вклада (3.10), будем использовать локальное возмущение, провоцирующее начало превращения, $\Delta f_{loc}(r) = \Delta f_{loc}^0 \phi / (1 + (\lambda r)^6)$, где r – расстояние до центра области возмущения.

Релаксация упругих напряжений учитывалась феноменологически, как и в случае мартенситного превращения (см. Раздел 3.2), путем замены коэффициентов A_v , A_s на некоторые эффективные значения, зависящие от температуры. Мы полагаем, что для ферритных температур ($T > T_0$), где скорость превращения лимитируется диффузией углерода, система имеет достаточно времени для полной релаксации напряжений. К тому же считается общепризнанным [3], что в случае аллотриоморфного феррита когерентность решетки на интерфейсе γ/α полностью утрачивается, а перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ в процессе роста выделения осуществляется не путем кооперативного смещения, а в результате индивидуальных скачков атомов Fe. Эти соображения позволяют выбрать $A_v^{eff} = A_s^{eff} \approx 0$ при моделировании зарождения и роста аллотриоморфного или полигонального феррита. Для температурного интервала $M_S < T < T_0$ использовались промежуточные значения коэффициентов A_v^{eff} , A_s^{eff} , которые выбирались таким образом, чтобы средняя по образцу упругая энергия соответствовала

экспериментально известным значениям запасенной энергии видманштеттова феррита и бейнита [3].

При моделировании мы полагали $c = 0.01$ (т.е. 1ат%) и $L = 500$ nm; остальные параметры приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры использованные при моделировании [A2].

	T , К	Δf_{GB}^0 , eV/at	Δf_{loc}^0 , eV/at	λ	$\frac{A_v^{eff}}{A_v}$	$\frac{A_s^{eff}}{A_s}$	D_α , m ² /s	D_γ , m ² /s
$T_0 < T < A_3$	1000	0.01	0.03	50	0	0	1.2E-10	4.0E-13
$M_S < T < T_0$ (I)	850				0.005	0.005	1.6E-11	1.5E-14
$M_S < T < T_0$ (II)	800				0.015	0.015	7.1E-12	3.9E-15

Рисунок 3.6 показывает кинетику FT, полученную путем решения полной системы уравнений (3.4)–(3.6) описывающих сдвигово-диффузионные превращения. Верхний и нижний ряды рисунков соответствуют сдвиговому параметру порядка и концентрации углерода соответственно. Время приводится в безразмерных единицах, $t \rightarrow t\sqrt{\tilde{J}_\alpha / (L^2\rho)}$. Положение границ зерен, вблизи которых действует дополнительный вклад в свободную энергию (3.10), обозначено линиями. В процессе моделирования наблюдаются растущие выделения полигонального феррита, окруженные углеродной оболочкой, что соответствует экспериментальной картине [150]. Поскольку диффузия углерода является гораздо более медленным процессом, чем перестройка решетки, изменения параметра порядка $\phi(\mathbf{r})$ следуют за изменениями локальной концентрации $c(\mathbf{r})$ “почти мгновенно” в рассматриваемом масштабе времен.

Заметим, однако, что в нашей модели перестройка решетки всегда реализуется путем сдвиговой (тетрагональной) деформации, что не соответствует механизму перестройки решетки при формировании аллотриоморфного феррита (путем индивидуальных скачков атомов Fe на интерфейсе γ/α) [3]. Учитывая тот факт, что механизм перестройки решетки никак не сказывается на термодинамике ферритного превращения, по-

видимому, модель может успешно использоваться для описания этого превращения, но при этом следует иметь в виду, что процессы самодиффузии атомов Fe и диффузия атомов углерода происходят с разными скоростями. Поэтому хотя в представленном расчете скорость роста выделений феррита на любой стадии лимитируется диффузией углерода в γ -Fe (это более медленный процесс по сравнению с диффузией углерода в α -Fe), в реальности она может лимитироваться самодиффузией атомов Fe на интерфейсе γ/α . С другой стороны, для атомов Fe речь идет исключительно о диффузии на короткие расстояния (в пределах ширины интерфейса γ/α), в то время как для роста крупных выделений феррита с хорошо сформированной углеродной оболочкой – необходима диффузия углерода на более длинные расстояния (порядка ширины углеродной оболочки, которая возрастает с ростом размера выделения). Поэтому можно предполагать, что закон роста ферритных выделений зависит от их размера; при некотором размере выделений происходит переключение механизма, лимитирующего скорость роста. Из производственной практики известно, что рост ферритных выделений затормаживается при достижении некоторого критического размера выделения. Простая оценка, основанная на экспериментальных данных для коэффициентов диффузии углерода в γ -Fe и самодиффузии атомов железа в $\alpha(\gamma)$ -Fe [141] показывает, что этот характерный размер ферритных выделений ~ 100 нм. Более строгое решение обозначенных здесь проблем является предметом дальнейших исследований.

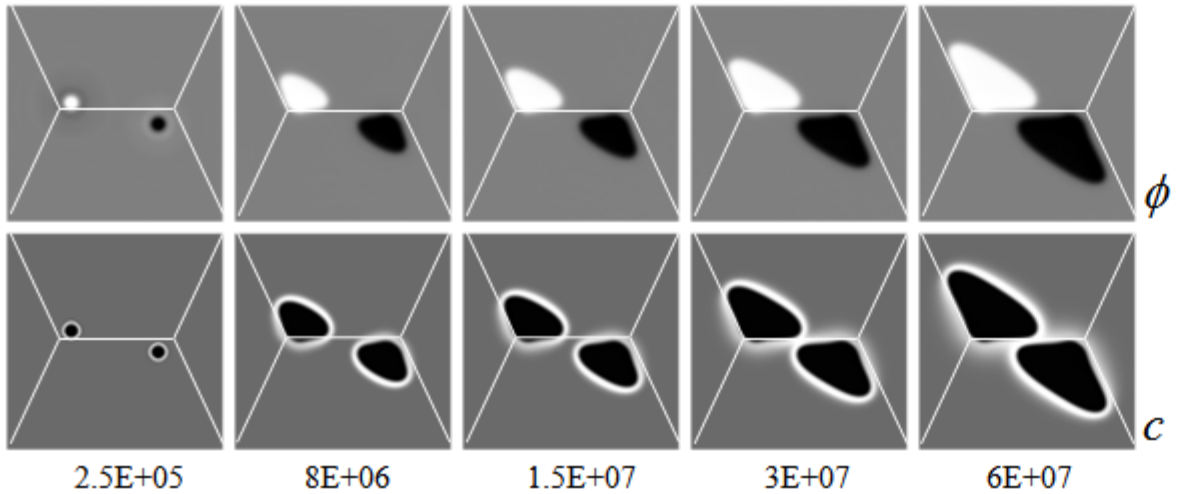


Рисунок 3.6 – Кинетика формирования полигонального феррита на тройных стыках зерен; параметры см. в Таблице 2.1 (случай $T_0 < T < A_3$). [A2,A4]

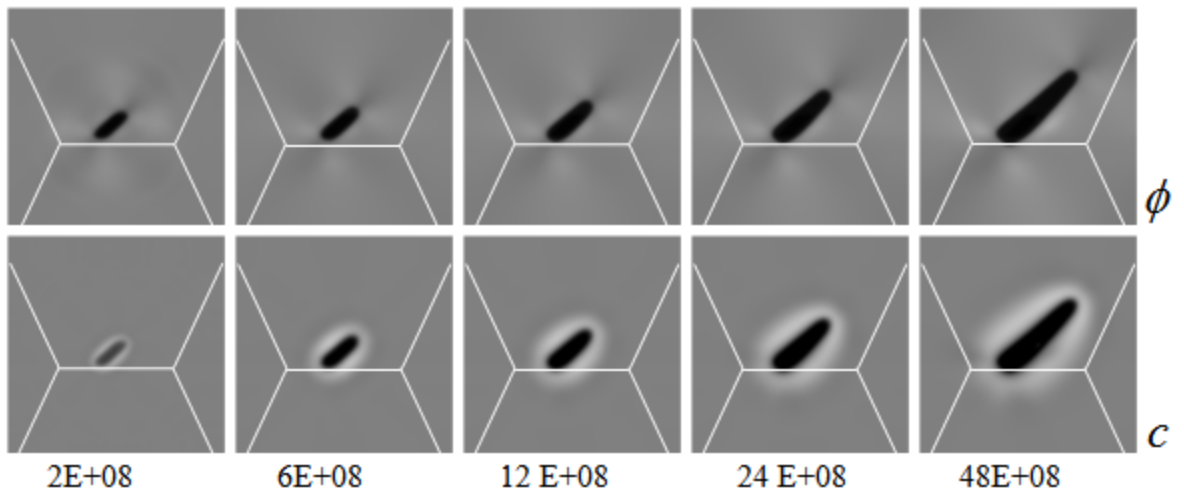


Рисунок 3.7 – Кинетика зарождения и роста пластины видманштеттова феррита; параметры см. в Таблице 2.1 (случай $M_S' < T < T_0$ (I)). [A2,A4]

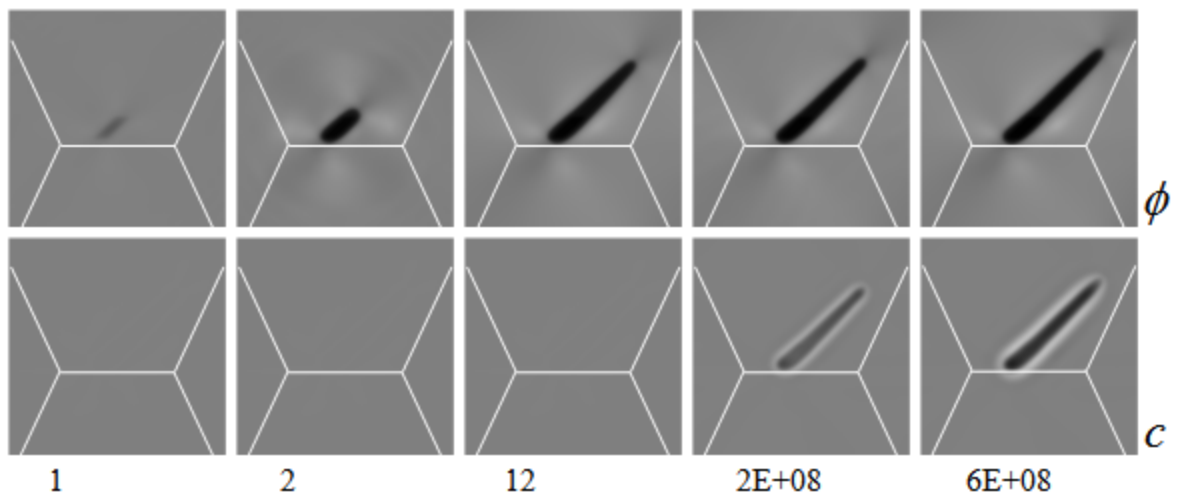


Рисунок 3.8 – Кинетика зарождения и роста бейнитной пластины; параметры см. в Таблице 2.1 (случай $M_S' < T < T_0$ (II)). [A2,A4]

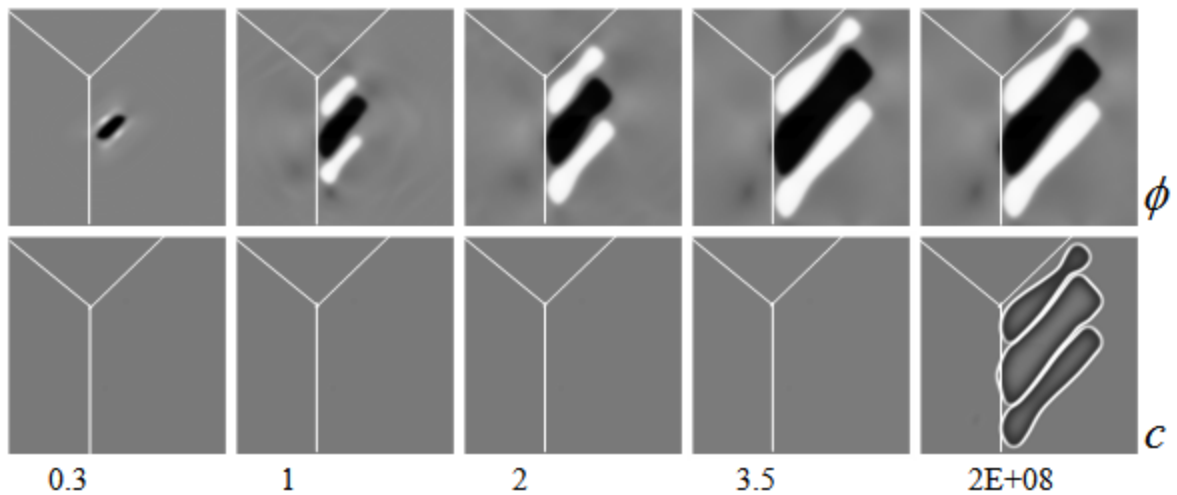


Рисунок 3.9 – Кинетика зарождения и роста пачки бейнитных пластин; параметры см. в Таблице 2.1 (случай $M_S < T < T_0$ (II), амплитуда возмущения Δf_{loc}^0 увеличена в 1.5 раза). [A2,A4]

В температурном интервале $M_S < T < T_0$ модель демонстрирует несколько возможных сценариев. Как отмечалось при обсуждении диаграммы состояний, при температурах $T < T_0$ перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ может происходить даже при сохранении однородного распределения углерода. Однако, диаграмма (Рисунок 2.6) была построена без учета вклада упругих напряжений в свободную энергию. Номинальный вклад упругих напряжений является значительным, однако он уменьшается в результате пластической деформации. При учете напряжений температура старта бездиффузионного сдвигового превращения понижается, $T_0' < T_0$. Здесь мы ограничимся обсуждением сценариев зарождения и роста одиночного выделения феррита в присутствии упругих напряжений, выше и ниже T_0' , без образования цементита; будем их называть сценариями промежуточного превращения.

При повышенных температурах превращение контролируется диффузией углерода, как и на Рисунке 3.6, но при этом выделение α -фазы приобретает форму пластины, подобной бейниту или видманштеттову ферриту (Рисунок 3.7). При более низких температурах ферритный зародыш появляется и растет по сдвиговому (бездиффузионному) механизму, вплоть до некоторого критического размера, определяемого упругими напряжениями (Рисунок 3.8). В этом случае обеднение α пластины углеродом

и ее диффузионный рост происходят на следующей стадии превращения. Кроме того, при тех же температурах, но при большей амплитуде начального возмущения на границе зерна может формироваться пачка ферритных пластин, в которой упругие поля, создаваемые тетрагональными деформациями, компенсируются за счет различной ориентации соседних пластин (Рисунок 3.9). На больших временах углерод скапливается у границ ферритных пластин, где его концентрация достигает больших значений, достаточных для зарождения цементита.

Сценарии промежуточного превращения представленные на Рисунках 3.7–3.9 могут, в принципе, ассоциироваться с видманштеттовым и ацикулярным ферритом, верхним бейнитом и нижним бейнитом. Действительно, широко распространено мнение, что все эти превращения являются сдвиговыми по природе, т.е. в отличие от аллотриоморфного феррита, реализуются посредством кооперативного смещения атомов железа [84]. При этом, согласно Хиллерту [136], одиночные пластины верхнего бейнита и видманштеттова феррита вполне тождественны друг другу; в обоих случаях скорость развития сдвигового превращения лимитируется диффузией углерода (что соответствует Рисунку 3.7). Однако, согласно Бхадешиа [3,120], указанный механизм относится только к видманштеттову ферриту (Рисунок 3.7), в то время как рост выделений верхнего и нижнего бейнита, а также ацикулярного феррита, происходит без участия диффузии (впрочем, диффузия может играть роль на стадии зарождения выделений) (Рисунок 3.8).

Заметим, что в отсутствие напряжений в сценариях представленных на Рисунках 3.8 и 3.9 реализуются округлые выделения, подобные аллотриоморфному ферриту, но в отличие от последнего, их рост происходит без участия диффузии углерода. Этот сценарий соответствует так называемому массивному превращению. Характерными признаками массивного превращения являются равноосная либо неправильная форма выделений, неизменность химического состава (отсутствие

перераспределения углерода), а также отсутствие ориентационных соотношений между исходной и конечной фазами. Последнее свидетельствует о потере когерентности решетки на интерфейсе γ/α , и следовательно, о росте выделений α -фазы за счет самодиффузии атомов Fe через границу раздела фаз, как и в случае аллотриоморфного феррита [151,152]. Учитывая что скорость самодиффузии Fe быстро понижается с температурой, в то время как линия T_0 (ниже которой возможно массивное превращение) имеет отрицательный наклон, реализация этого превращения наиболее вероятна в малоуглеродистых сталях. На практике массивное превращение наблюдалось, например, в сплавах железа с никелем.

Несмотря на отмеченные качественные сходства, имеются также существенные отличия между представленными здесь результатами расчетов (Рисунки 3.7–3.9) и морфологиями превращений известными из экспериментов.

Во-первых, в качестве бейнитной морфологии всегда понимают *колонию* ферритных планок, которые могут быть разделены прослойками цементита. Следовательно, необходимо указать механизм размножения ферритных планок в бейнитной колонии. Вариант расчета представленный на Рисунке 3.9 не может рассматриваться как пример бейнитной колонии, потому что ферритные планки в бейните должны иметь одинаковую кристаллографическую ориентацию, в то время как на Рисунке 3.9 имеет место двойникование планок, аналогичное мартенситу. Возможные механизмы формирования бейнитных колоний обсуждаются в Разделе 3.5.

Во-вторых, хотя представленные расчеты (Рисунки 3.7–3.9) демонстрируют, что вытянутая форма ферритного выделения может быть обеспечена упругими напряжениями, в теоретических исследованиях [38,153] рассматривался более эффективный механизм, обеспечивающий иглообразную форму выделений видманштеттова феррита, связанный с анизотропией поверхностной энергии выделений.

В-третьих, прекращение роста ферритной планки в расчетах представленных на Рисунках 3.7–3.8, обусловлено, по-видимому, граничными условиями (а на Рисунке 3.9 было реализовано принудительно, по достижении заданного времени), в то время как прекращение роста бейнитной пластины объясняют накоплением дефектов и нарушением когерентности решетки на интерфейсе γ/α после пластической деформации [3]. Действительно кооперативное смещение атомов железа невозможно при нарушении когерентности решетки, в то время как рост выделений по сценарию аллотриоморфного феррита (за счет самодиффузии атомов железа на интерфейсе γ/α) заморожен на бейнитных температурах. Следовательно, корректное описание бейнита должно включать последовательную модель пластической деформации и нарушения когерентности решетки на интерфейсе γ/α . Обозначенные проблемы являются предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в зависимости от температуры и учета напряжений, предложенная модель демонстрирует несколько сценариев роста ферритного выделения, которые находят аналогии с экспериментом (аллотриоморфный и видманштеттов феррит, массивное превращение, верхний и нижний бейнит). Основным недостатком подхода является предположение о сохранении когерентности решетки в ходе диффузионно-сдвиговых превращений, что не соответствует сценариям аллотриоморфного феррита и массивного превращения, а также не позволяет описывать прекращение роста бейнитных планок при достижении их критического размера.

3.4 Условия автокаталитического распада метастабильных фаз.

Пластинчатый и глобулярный перлит

3.4.1 Область автокаталитического распада на диаграмме состояний системы

Fe-C

Перлитное превращение (Pearlite Transformation, PT) в углеродистой стали [1,154,155] относится к классу эвтектоидных превращений, при которых исходная метастабильная фаза претерпевает распад ниже эвтектоидной температуры T_{eutec} на две новых фазы по сценарию роста колоний. В ходе перлитного превращения метастабильный аустенит (γ -Fe, ГЦК решетка) распадается на феррит с низкой растворимостью углерода (α -Fe, ОЦК решетка) и цементит содержащий 25 at.% углерода (θ -фаза, орторомбическая решетка); в результате чего обычно формируется регулярная пластинчатая структура. Эвтектоидные превращения наблюдаются также в сплавах Zn-Al [156], Cu-Al [157], Au-In [158] и др.

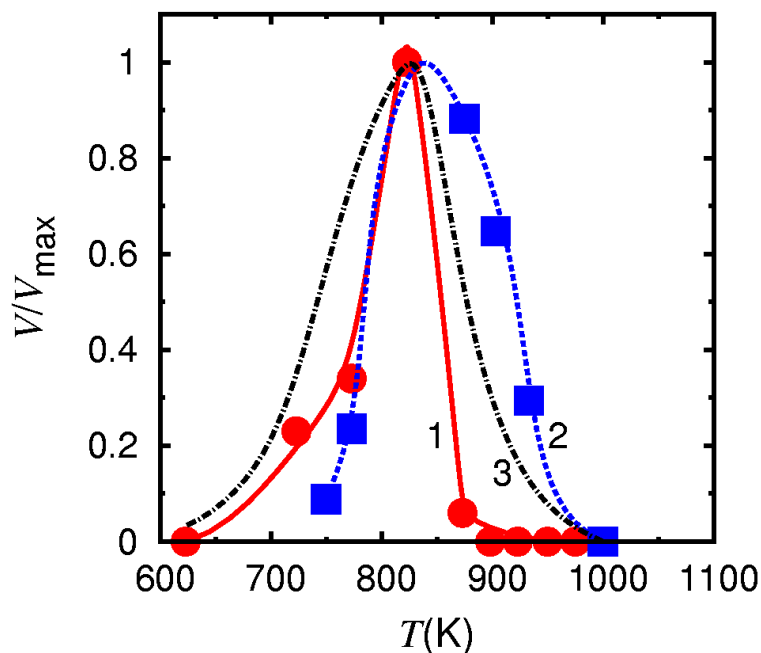


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости скорости зарождения (1) и скорости роста (2) перлитных колоний, и эффективная скорость превращения (3) согласно данным [1].

Считается, что область перлитного превращения на фазовой диаграмме следует ограничить участком между линиями A_3 и A_{cm} экстраполированными на температуры $T < T_{eutec}$ ("Hultgren extrapolation") (см. Рисунок 2.6b),

поскольку именно в этой области исходный аустенит пересыщен по отношению как к ферриту, так и к цементиту, т.е. возможно одновременное зарождение α и θ фаз в исходной γ фазе. Кроме того, поскольку перлитное превращение является диффузионно-контролируемым, область его реализации на фазовой диаграмме ограничена снизу линией T_0 .

Известные из эксперимента температурные зависимости скорости зарождения перлитных колоний, скорости роста и эффективной скорости превращения (см. Рисунок 3.10) имеют максимум вблизи температуры 820К. При этом интересно отметить, что скорость зарождения перлитных колоний (в отличие от скорости роста) близка к нулю в температурном интервале $T_p^{\text{exp}} < T < T_{\text{eutec}}$ и изменяется скачком вблизи температуры $T_p^{\text{exp}} \approx 850\text{К}$ (см. Рисунок 3.10, красная кривая).

Определение области РТ из теоретических предпосылок предполагает конкретизацию механизмов формирования колонии. Легко заметить, что перлитная морфология качественно подобна микроструктуре возникающей в результате прерывистого распада [159,160], когда пересыщенная исходная фаза α_0 распадается на двухфазную структуру $\alpha_0 \rightarrow \alpha + \beta$, где фазы α_0 и α имеют одинаковую кристаллическую структуру, но отличаются по составу. Для объяснения этого явления была предложена модель спинодального распада, спровоцированного границами зерен [161]. Однако, классическая кинетика спинодального распада неприменима к перлитному превращению, так как энергия смещения углерода в γ -Fe положительна ($v > 0$) [108,109], что препятствует формированию концентрационных неоднородностей углерода в γ фазе. Перлитное превращение подобно также росту эвтектических колоний в отсутствие температурного градиента [162,163]; однако модели предложенные для этого случая также предполагали реализацию классического спинодального распада в промежуточном состоянии.

Нами впервые предложен автокаталитический механизм распада метастабильных фаз, отличающийся от нуклеации и от классического спинодального распада [A4,A5]. Его специфика состоит в том, что при

специальном соотношении энергий фаз исходная фаза может быть стабильной относительно бесконечно малых длинноволновых флуктуаций состава, но локально теряет устойчивость при контакте с продуктами превращения, т.е. в тех участках, где в силу стремления системы к локальному равновесию достигается изменение концентрации выше критического. В результате один из продуктов превращения стимулирует быстрое зарождение другого, и распад развивается по сценарию роста колоний.

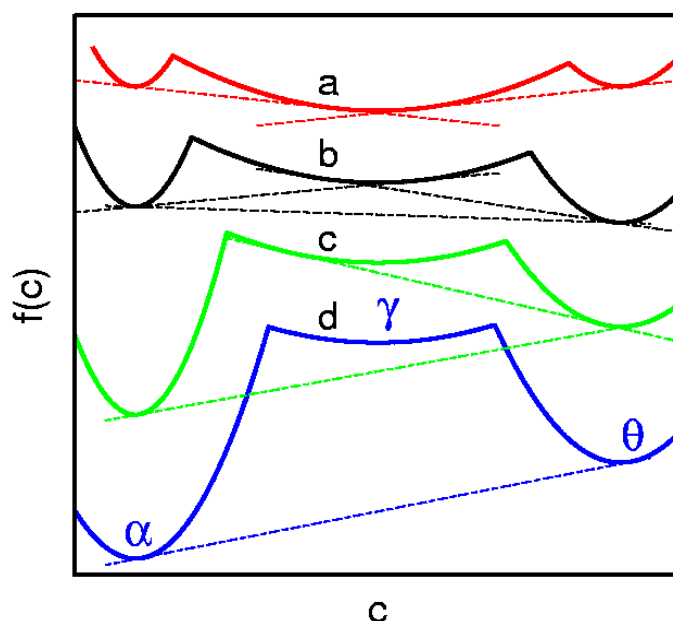


Рисунок 3.11 – Варианты фазовых равновесий в системе с трехъямным потенциалом $f(c)$: качественная картина [A4]. В случае превращений в углеродистой стали нижние кривые соответствуют более низкой температуре: (a) случай $T > T_{eutec}$, (b) при небольшом охлаждении ниже T_{eutec} ; (c) потеря первого метастабильного равновесия при дальнейшем охлаждении; (d) потеря обоих метастабильных равновесий.

Обсудим возможные сценарии распада, используя Рисунок 3.11, на котором схематично представлены свободные энергии фаз в углеродистой стали при различной температуре. При высокой температуре в системе существует стабильное равновесие α/γ или γ/θ (в зависимости от состава), так что в зависимости от концентрации возможен рост выделений феррита или цементита в γ матрице (кривая a). При более низкой температуре, $T < T_{eutec}$, γ фаза метастабильна относительно распада $\alpha+\gamma$ и $\gamma+\theta$, и кроме того,

появляется стабильное равновесие α/θ (кривая b). В этом случае ожидается некоррелированное зарождение и рост выделений α и θ фаз внутри γ -матрицы.

Дальнейшее понижение температуры приводит к потере одного или обоих метастабильных равновесий при сохранении термодинамического равновесия между α и θ фазами (кривые c и d). В результате ожидается изменение в кинетике распада аустенита, потому что становится предпочтительным кооперативное зарождение и рост α и θ фаз. Например, в случае роста выделения феррита (α) углерод вытесняется в прилегающую к нему область, и формируется углеродная оболочка вокруг выделения (см. Рисунок 3.6). В отсутствие метастабильного равновесия γ/α (кривая d) концентрация углерода в оболочке непрерывно возрастает (т.к. система стремится к локальному термодинамическому равновесию), вплоть до порогового значения, при котором реализуется выпадение цементита (θ). Аналогично, в случае выпадения цементита, прилегающая к нему область обедняется углеродом, вплоть до порогового значения, при котором реализуется выпадение феррита (α). Таким образом, при специальном соотношении энергий фаз, т.е. когда отсутствуют метастабильные равновесия между исходной фазой и продуктами ее распада (кривая d), следует ожидать развития распада по автокаталитическому сценарию. При этом, однако, морфология продуктов распада остается заранее неясной, и ее понимание требует моделирования.

В работе [A5] в результате моделирования методом фазовых полей мы наблюдали рост перлитоподобных колоний при старте из однородного метастабильного состояния с иницирующим возмущением в центре расчетной области, либо на границе зерна (см. Рисунок 3.12). Обсуждались качественные аналогии с перлитным превращением. Однако микроскопическая формулировка этой модели (рассматривалась метастабильная упорядоченная фаза в сплаве замещения эквивалентного состава) была далека от перлитного превращения в стали. Затем В.Г.Ваксом

и А.Ю.Строевым [164] было рассмотрено автокаталитическое зарождение выделений на границе зерна в феноменологической модели перлитного превращения (при этом прораствание колонии вглубь зерна не рассматривалось, и условия реализации автокаталитического распада не формулировались).

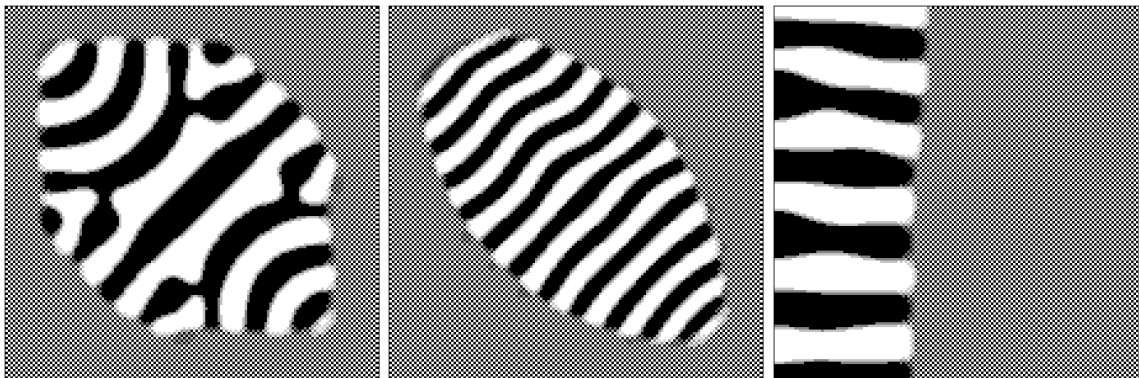


Рисунок 3.12 – Характерные морфологии автокаталитического распада местастабильной фазы при старте из однородного состояния с начальным возмущением в центре (a,b) или на границе (c) расчетной области [A5].

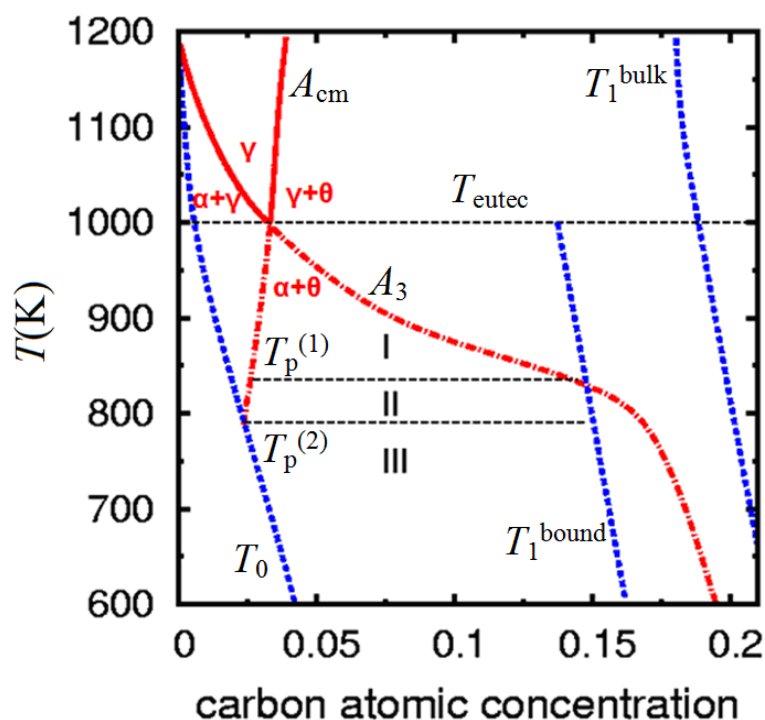


Рисунок 3.13 – Метастабильная диаграмма состояний системы Fe-C с учетом облегченного зарождения цементита вблизи границы феррита. Температурные области I–III определены точками пересечения границ двухфазных областей A_3 и A_{cm} с линиями паравывесия T_0, T_1^{bound} . [A3]

Важный компонент модели перлитного превращения – условие формирования цементита. Действительно, согласно диаграмме состояний, представленной на Рисунке 2.6b, при возрастании концентрации углерода метастабильное равновесие α/γ достигается раньше, чем реализуется образование цементита, потому что линия A_3 проходит гораздо левее, чем T_1 . Поэтому автокаталитический распад не может быть реализован. Для разрешения этой проблемы в работе [A3] мы высказали гипотезу, что зарождение цементита облегчается в тонком ферромагнитном слое вблизи ферритной пластины, где реализуется особое промежуточное состояние “Metastable Intermediate Structure” (MIS), предсказанное в недавних ab initio расчетах [114]. В результате линия T_1 смещается влево на величину $\Delta c_{bound} \sim 0.05$ и пересекает линию A_3 примерно при 15% углерода (см. Рисунок 3.13). Следовательно, появление MIS, предшествующей зарождению цементита, является важным фактором, определяющим кинетику перлитного превращения. Спорным моментом этого утверждения оказывается вопрос о том, существует ли ферромагнитный слой в аустените вблизи ферритной пластины на перлитных температурах, т.к. первопринципные расчеты были выполнены при $T=0\text{K}$. Ранее в работе [165] высказывалось другое предположение, что $\gamma \rightarrow \theta$ превращение реализуется через промежуточный метастабильный ε -цементит с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой, которая ближе к $\gamma\text{-Fe}$ чем орторомбическая θ -фаза. Кроме того, зарождению цементита на границе с ферритом могут способствовать упругие напряжения, которые здесь не учитываются. Хотя вопрос о конкретном механизме структурного $\gamma \rightarrow \theta$ превращения остается на данный момент дискуссионным, отметим что изменение механических свойств перлитной стали после отжига, явно указывает на присутствие метастабильного цементита в “свежем” перлите [1], что является косвенным аргументом в пользу реализации некоторой промежуточной структуры.

На диаграмме состояний представленной на Рисунке 3.13 обозначены три области I–III, где в зависимости от температуры могут реализоваться различные сценарии перлитного превращения. Указанные области определяются точками пересечения линий A_3 и A_{cm} с T_1^{bound} и T_0 и соответствуют кривым свободных энергий b,c,d на схематичном Рисунке 3.11. Появление регулярной пластинчатой структуры по автокаталитическому механизму ожидается в области III, при охлаждении до которой неустойчивость аустенита в отношении распада $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ возрастает скачком. Заметим, что это качественно согласуется с экспериментальными данными [1], согласно которым скорость зарождения перлитных колоний (в отличие от скорости роста) близка к нулю в некотором температурном интервале $T_p^{\text{exp}} < T < T_{\text{eutec}}$ (см. Рисунок 3.10, красная кривая) и изменяется скачком при $T_p^{\text{exp}} \approx 850\text{K}$.

3.4.2 Кинетика перлитного превращения

Теоретические исследования кинетики перлитного превращения были сфокусированы на определении межпластиночного расстояния и его температурной зависимости при стационарном росте колонии, а также на проблеме устойчивости фронта колонии [85,164,166,167,168,169,170,171]. В работах [85,166] было показано, что межпластиночное расстояние обратно пропорционально величине переохлаждения, то есть $\lambda \sim 1/\Delta T$, где $\Delta T = T - T_{\text{eutec}}$. Как было показано в [168], оптимальное межпластиночное расстояние должно обеспечивать максимальную скорость роста колонии; в процессе роста тонкие пластины растворяются, а широкие расщепляются, и таким образом достигается оптимальная ширина пластин. Результаты моделирования методом фазовых полей [164,170,171] подтвердили концепцию максимальной скорости роста.

При этом кинетика зарождения колонии оставалась гораздо менее изученной. В частности, остались неясными вопросы, какая фаза (α или θ)

зарождается первой, или они появляются совместно [172,173,174], и какие факторы обеспечивают устойчивость фронта колонии [168,169,164,170,171]. Для механизма размножения пластин были предложены два объяснения: боковая репликация [1,154,175] и расщепление существующих пластин [176], однако неясно, какое из них является более адекватным. Наконец, представляют существенный интерес причины перехода от пластинчатой к глобулярной структуре с повышением температуры [137,177,178,179,180]. При этом отсутствовали теории, объясняющие появление перлитных колоний при реалистичных значениях параметров, описывающих поведение системы.

Далее обсудим результаты моделирования кинетики перлитного превращения в рамках нашей модели [А3] с функционалом Гинзбурга-Ландау, предложенным в Главе 2.

Поскольку перлитное превращение реализуется выше температуры паравравновесия ($T > T_0$), оно контролируется диффузией углерода. В этом случае уравнение (3.6) может решаться в предположении, что перестройка решетки является быстрым процессом по сравнению с характерными диффузионными временами, так что в заданной точке пространства всегда наблюдается фаза с наименьшей свободной энергией. Поэтому быстрые переменные e_t, η в функционале свободной энергии Гинзбурга-Ландау (2.10) могут быть исключены путем минимизации по ним локальной плотности свободной энергии, так что $f(e_t, \eta, c, T) \rightarrow f_{\text{eff}}(c, T)$. В результате функционал свободной энергии принимает вид:

$$F = \int \left(f_{\text{eff}}(c, T) + f_{\text{el}} + \frac{k_c}{2} (\nabla c)^2 \right) dr, \quad (3.11)$$

$$f_{\text{eff}}(c, T) = \min \{ f_{\alpha}(c, T), f_{\gamma}(c, T), f_{\theta}(c, T) \}, \quad (3.12)$$

где $f_{\gamma(\alpha, \theta)}(c, T)$ – локальная плотность свободной энергии аустенита (феррита, цементита). Поскольку α и θ фазы в перлитной колонии сопрягаются с малым несоответствием, а когерентность решетки теряется

главным образом на фронте превращения [181], вклад упругой энергии f_{el} в работе [A3] был принят равным нулю.

Коэффициенты диффузии углерода были определены следующим образом:

$$D(c) = [D_\gamma + (D_\alpha - D_\gamma)h(C_{T0} - c)]h(C_{T1} - c) + D_\theta h(c - C_{T1}), \quad (3.13)$$

где $h(x)$ – сглаженная функция Хэвисайда, C_{T0}, C_{T1} – концентрации углерода в аустените, соответствующие условиям паравравновесия, а именно, $f_\gamma(c, T) = f_\alpha(c, T)$ и $f_\gamma(c, T) = f_\theta(c, T)$, соответственно. Формула (3.13) обеспечивает коэффициенты диффузии $D_\alpha, D_\gamma, D_\theta$ в объеме соответствующих фаз и принимает промежуточные значения $D(c)$ в области межфазных границ. Отношения коэффициентов $D_\alpha / D_\gamma, D_\gamma / D_\theta$ примерно равны 10^2 или 10^3 [141,182], поэтому моделирование с реалистичными коэффициентами диффузии невозможно, однако качественные тенденции могут быть выявлены при выборе приемлемо больших отношений этих коэффициентов.

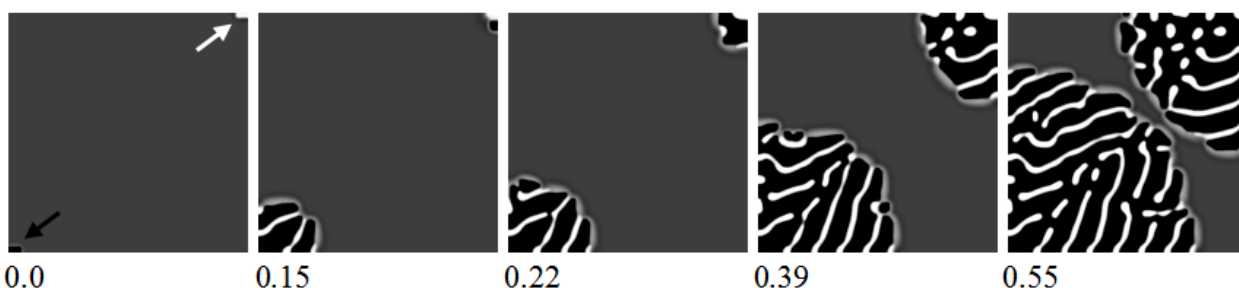


Рисунок 3.14 – Кинетика роста пластинчатой структуры из зародыша помещенного в начальном состоянии на стыке границ зерен (зародыш феррита в нижнем левом и зародыш цементита в правом верхнем углу указаны стрелками); $T=675\text{K}$, $c_0=0.06$, $v_\gamma=1.5$ eV/at [A3]. Концентрация углерода обозначена оттенками серого цвета; черный цвет соответствует ферриту и белый – цементиту. Время приводится в безразмерных единицах, L^2 / D_α .

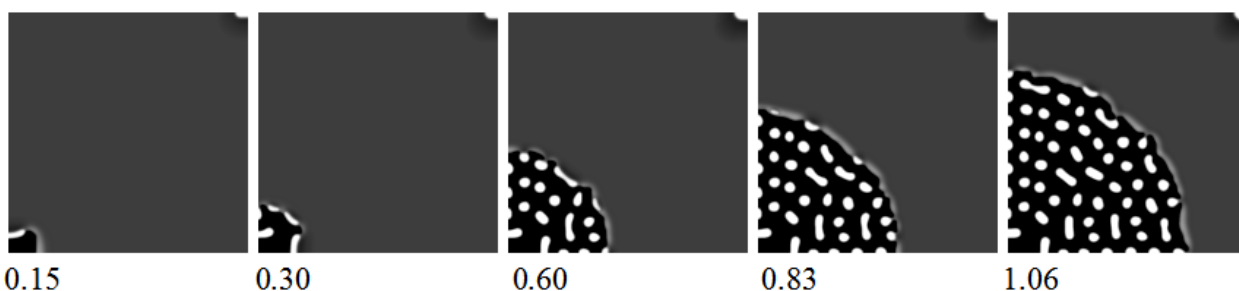


Рисунок 3.15 – Кинетика роста глобулярной колонии из зародыша феррита; $T=800\text{K}$, $c_0=0.06$, $v_\gamma=1.5 \text{ eV/at}$ [A3].

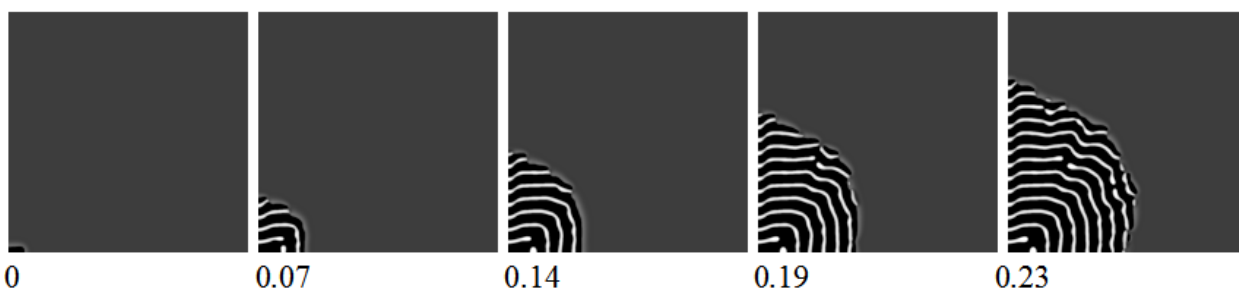


Рисунок 3.16 – Кинетика роста ламельной структуры из зародыша феррита; $T=675\text{K}$, $c_0=0.06$, $v_\gamma=2 \text{ eV/at}$ [A4].

На Рисунке 3.14 представлены типичные картины кинетики превращения, возникающие при охлаждении аустенита в область III фазовой диаграммы. Углерод выталкивается из зародыша феррита (см. Рисунок 3.14, левый нижний угол) потому что энергия его растворения в α фазе гораздо ниже, чем в γ фазе. Поскольку $c(A_3) > c(T_1^{\text{bound}})$ (см. Рисунок 3.13, область III), локальное метастабильное равновесие α/γ не может быть достигнуто, и на границе феррита зарождается цементит. Рост растущего зародыша цементита приводит к обеднению углеродом прилегающего аустенита. Поскольку $c(A_{\text{cm}}) < c(T_0)$ (см Рисунок 3.13, область III), локальное метастабильное равновесие θ/γ также не может быть достигнуто, и поэтому вблизи θ фазы возникает новый слой феррита. Описанный процесс повторяется, так что соответствующий механизм может рассматриваться как автокаталитический. Моделирование эволюции показывает, что в результате формируется достаточно правильная пластинчатая структура, причем движение фронта перлитной колонии сопровождается увеличением ее поперечного размера. В результате колония принимает веерообразную форму, что согласуется с

рядом экспериментальных наблюдений [1,154,180]. Отметим, что аналогичная веерообразная перлитная структура возникает при старте из одиночного зародыша цементита вместо феррита (см. Рисунок 3.14, правый верхний угол).

Рисунок 3.15 показывает кинетику распада в случае, когда в области II существует метастабильное равновесие γ фазы с цементитом, однако ее равновесие с ферритом по-прежнему невозможно, т.е. $T_p^{(1)} > T_p^{(2)}$. В этом случае перлитное превращение стартует только с зародыша феррита, потому что только он не может быть в равновесии с аустенитом. При этом условие автокаталитического размножения пластин нарушается, и моделирование демонстрирует появление глобулярной структуры. Как и в предыдущем случае, углерод выталкивается из зародыша феррита, и на границе с ферритом зарождается цементит. Однако, линия A_{cm} достигается раньше, чем критическая концентрация $c(T_0)$, так что на границе цементита с матрицей реализуется метастабильное фазовое равновесие γ/θ , и новый ферритный слой не возникает. Поэтому реализуется другой сценарий превращения, при котором многочисленные мелкие выделения цементита оказываются в единой ферритной матрице.

В области I на Рисунке 3.13 аустенит распадается по обычному механизму зарождения и роста, как было показано в Разделе 3.3 на примере роста ферритных выделений. Углерод выталкивается из зародыша феррита, и его концентрация у поверхности феррита достигает значения определяемого кривой A_3 . Поскольку $c(A_3) < c(T_1^{\text{bound}})$, реализуется метастабильное фазовое равновесие α/γ , и зарождение цементита в этом случае не происходит. И напротив, если мы стартуем с зародыша цементита, у его поверхности достигается метастабильное фазовое равновесие γ/θ , и феррит не зарождается, потому что $c(A_{cm}) > c(T_0)$.

Таким образом, в рамках предложенной модели, возможны два сценария перлитного превращения – пластинчатый и глобулярный, причем последний

реализуется при более высокой температуре. Описанный выше автокаталитический распад отличается от хорошо известного спинодального распада (SD) тем, что γ фаза теряет устойчивость только при больших отклонениях состава от исходного состояния (такие отклонения состава возникают у поверхности существующих выделений), так что распад протекает по сценарию роста колоний, в то время в процессе SD неустойчивость относительно развития малых флуктуаций состава реализуется гомогенно по всему объему материала.

Формирование глобулярного перлита, известное также как Divorced Eutectoid Transformation (DET), привлекает существенное внимание [137,177,178,179,180]. Это превращение обычно реализуется в результате нагрева существующего пластинчатого перлита выше температуры T_{eutec} вплоть до почти полного растворения цементита, после чего производится охлаждение немного ниже температуры T_{eutec} . В результате наблюдаются морфологии перлита качественно подобные Рисунку 3.15, где многочисленные выделения цементита погружены в единую α матрицу с хорошо выраженным фронтом превращения. Согласно существующей точке зрения, зародыши цементита сохраняются в γ матрице после отжига и начинают расти при последующем охлаждении немного ниже T_{eutec} , в то время как зарождение пластинчатой структуры не успевает произойти вплоть до завершения DET. Этот сценарий совпадает с кинетикой превращения в области I (см. Рисунок 3.13). Более того, в [137] было отмечено, что в доэвтектоидных сталях глобулярный перлит реализуется даже при охлаждении из почти однородного состояния, так что число глобул цементита после DET оказывается гораздо большим, чем число потенциальных зародышей, существующих в исходном состоянии. В контексте представленных результатов моделирования (Рисунок 3.15), этот факт может указывать, что кинетика глобулярного перлита включает автокаталитическое зарождение новых глобул цементита, как это происходит в области II фазовой диаграммы.

Вариация параметров приводит к некоторым изменениям морфологии выделений. Межпластиночное расстояние уменьшается с понижением температуры T в соответствии с известными классическими представлениями [1]. Соотношение температур $T_p^{(1)}, T_p^{(2)}$ может измениться при вариации параметров $\varepsilon_\gamma^{\text{FM(PM)}}$ и ν_γ . Тенденция формирования слоистых структур возрастает с увеличением энергии смещения углерода в аустените ν_γ (см. Рисунок 3.16), однако морфология ламелей в этом случае отличается от классического перлита (наблюдаются концентрические слои вместо радиальных либо параллельных полос). Было также обнаружено, что межпластиночное расстояние увеличивается с ростом отношения коэффициентов диффузии D_α / D_γ . Однако этим эффектом можно пренебречь в связи с малой растворимостью углерода в феррите, так что вариация коэффициента диффузии в феррите не сказывается заметно на микроструктуре вплоть до очень больших значений D_α / D_γ .

Продуктивным по сравнению с предшествующими работами [164,165] оказался отказ от предположения о плоском фронте превращения. В отсутствие плоского фронта, автокатализ выделений перманентно развивается, способствуя формированию пластинчатой структуры, период которой определяется автоматически в процессе превращения. В то же время, в экспериментах ламели обычно ориентированы по нормали к фронту превращения, что не вполне согласуется с нашими расчетами.

Развитые нами качественные представления о кинетике перлитного превращения являются достаточно общими и могут быть отнесены к другим эвтектоидным системам, например, к сплаву Zn-Al [156], где также формируются пластинчатые структуры. В то же время, предложенная модель не объясняет появление небольшого числа колоний широкопластинчатого перлита, который наблюдается в температурном интервале $T_p^{\text{exp}} < T < T_{\text{eutec}}$ [1], т.е. совместно с DET.

3.4.3 Стабилизация роста колонии в результате диффузии углерода в поле упругих напряжений, создаваемых колонией

В экспериментах зачастую реализуются более правильные морфологии перлита по сравнению с полученными в нашем расчете (см. Рисунок 3.14), причем ламели имеют более выраженную тенденцию ориентироваться по нормали к фронту роста колонии. В работе [167] была сформулирована гипотеза, недавно подтвержденная моделированием [164], что устойчивый рост перлитной колонии обеспечивается ускорением диффузии углерода на ее фронте. В работе [164] был сделан вывод, что в отсутствие этого предположения ферритные пластины быстро прорастают в аустенит, после чего регулярная структура колонии разрушается. В то же время, в [183] цитируется мнение Хиллерта, согласно которому трудно ожидать значительного ускорения диффузии на фронте превращения, учитывая и без того быструю диффузию в объеме фаз.

Хорошо известно, что при перлитном превращении когерентность решетки на фронте колонии теряется полностью или частично [176,181,184]. Поэтому в большинстве теорий принимается, что упругие напряжения в аустените не играют существенной роли в кинетике превращения. Однако, такой взгляд на роль напряжений является слишком упрощенным. Даже при отсутствии кооперативного смещения атомов в системе неизбежно возникают решеточные дилатации, обусловленные диффузией углерода и различием объемов фаз. Концентрационные напряжения, обусловленные изменением локальной концентрации углерода вблизи фронта колонии, были учтены Б.Я.Любовым и привели к заметному ускорению превращения [185]. Кроме концентрационных напряжений, вблизи колонии действуют напряжения обусловленные присутствием феррита и цементита, несводимые к локальной концентрации углерода.

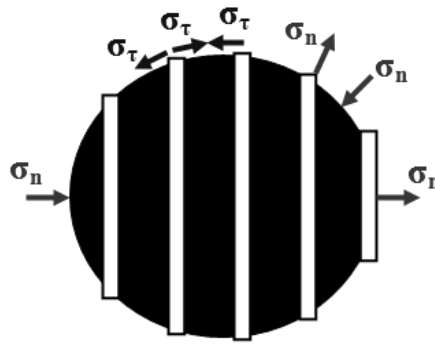


Рисунок 3.17 – Нормальные (σ_n) и тангенциальные (σ_τ) напряжения в окрестности перлитной колонии (схематичный рисунок).

Как видно из схематического Рисунка 3.17, в результате различия объемов аустенита, феррита и цементита, вблизи торцов колонии возникают нормальные напряжения, а в области фронта – тангенциальные напряжения. Поэтому на торцах колонии решетка аустенита растягивается вблизи феррита и сжимается в окрестности цементита. Напротив, перед фронтом колонии решетка аустенита может растягиваться вблизи цементита и сжиматься в окрестности феррита. Поскольку атомы углерода являются центрами дилатации, они диффундируют из областей сжатия в области растяжения. В работе [Аб] мы показали, что учет этого обстоятельства способствует формированию регулярной структуры и повышает температуру старта автокатализа; при этом ламели ориентируются по нормали к фронту колонии, в согласии с экспериментом.

Запишем функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау (3.11) в виде:

$$F = \int \left(f_{eff}(c, T) + \frac{k_c}{2} (\nabla c)^2 \right) d\mathbf{r} + F_{el.in} \quad (3.14)$$

где $F_{el.in}$ – энергия деформационного взаимодействия углерода с напряжениями, создаваемыми растущей колонией. Плотность этой энергии определяется формулой

$$f_{el.in}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}^{(C)} c(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

где $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ – упругие напряжения, создаваемые растущей колонией в точке \mathbf{r} , $\varepsilon_{ij}^{(C)}$ – деформации создаваемые одиночным атомом углерода. Если атом углерода создает только дилатации $\varepsilon_{ij}^{(C)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \delta_{ij} v^{(C)}$, выражение (3.15)

принимает вид $f_{el.in}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{4} v^{(C)} \sigma_{ii}(\mathbf{r}) c(\mathbf{r})$. Напряжения определяются функционалом от деформаций решетки в окрестности точки \mathbf{r} :

$$\sigma_{ii}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^2} \int K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) q(c(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}' \quad (3.16)$$

где L – размер образца, $q(c(\mathbf{r}'))$ – функция отражающая присутствие перлитной колонии в точке \mathbf{r}' и определяемая собственными деформациями превращения e^α, e^θ :

$$q(c(\mathbf{r}')) = e^\theta \chi_\theta(\mathbf{r}') + e^\alpha \chi_\alpha(\mathbf{r}') \quad (3.17)$$

Здесь $\chi_\alpha(\mathbf{r}'), \chi_\theta(\mathbf{r}')$ – функции формы выделений феррита и цементита, которые определим посредством сглаженных функций Хэвисайда, $\chi_\alpha(\mathbf{r}') = h(c(T_0) - c(\mathbf{r}'))$, $\chi_\theta(\mathbf{r}') = h(c(\mathbf{r}') - c(T_1))$. Собственные деформации e^α, e^θ будем рассматривать как скаляры, связанные с изменением состава: $e^{\alpha(\theta)} = \kappa (c_{\alpha(\theta)}^e - c_0)$, где $\kappa \equiv v^{(C)}$ – концентрационный коэффициент объемного расширения решетки; c_0 – исходная средняя концентрация углерода, $c_{\alpha(\theta)}^e$ – равновесные концентрации углерода в феррите и цементите, $c_\alpha^e \approx 0$, $c_\theta^e = 0.25$.

Функция $K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ близка по смыслу к функции Грина, известной в теории упругости [33], и принимается в виде $K(r) = K_0 [1 + (r/d)^4]^{-1}$ (далее в расчетах $d/L = 0.05$). Нормальные напряжения растягивают решетку γ -фазы вблизи феррита и сжимают ее вблизи цементита, поэтому в этом случае $K_0 > 0$. Напротив, выбор $K_0 < 0$ соответствует тангенциальным напряжениям. Рассматриваемая простая модель не позволяет учесть эти напряжения совместно. Однако, учитывая что на торцах колонии преобладают нормальные напряжения, а вблизи фронта колонии могут играть роль

тангенциальные напряжения, их влияние на рост колонии можно исследовать независимо.

Напряжения в объеме колонии исключим из рассмотрения, так как они несущественно сказываются на диффузии углерода, которая в объеме колонии мала в силу $D_\theta / D_\gamma \ll 1$ и $C_{A1} \ll 1$. Учтем, однако, что знак напряжений изменяется на противоположный при переходе через границу колонии, поэтому при определении вклада в функционал свободной энергии $F_{el.in}$ введем функцию $w(c)$, которая обращается в нуль в α и θ фазах: $w(c) = h(c - c(T_0))h(c(T_1) - c)$, где $h(x)$ – сглаженная функция Хэвисайда. Тогда $F_{el.in}$ принимает вид подобный функционалу Кавасаки, который ранее использовался для описания паттернов в различных системах [34]:

$$F_{el.in} = \iint c(\mathbf{r})w(c(\mathbf{r}))K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)q(c(\mathbf{r}'))d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

Параметризация модели была незначительно уточнена по сравнению с работой [A3], с привлечением экспериментальных данных [65] для энергий растворения углерода (см. детали в работе [A6]).

На Рисунках 3.18, 3.19 представлен расчет кинетики превращения при $T=900\text{K}$ и разной величине нормальных напряжений σ_n , но при отсутствии тангенциальных напряжений ($\sigma_\tau=0$). Начальное состояние принималось однородным с одиночным зародышем феррита в углу квадрата. Если величина σ_n выше критического значения, наблюдается зарождение и рост перлитной колонии (Рисунок 3.18), более регулярной по сравнению с Рисунком 3.14, причем ламели ориентируются под малым углом к ее фронту. Заметим, что температура $T=900\text{K}$ лежит выше температуры старта автокатализа в отсутствие напряжений T_p (см. Рисунок 3.13). Таким образом, взаимодействие углерода с решеточными дилатациями смещает вверх температуру старта автокатализа, способствуя зарождению перлита.

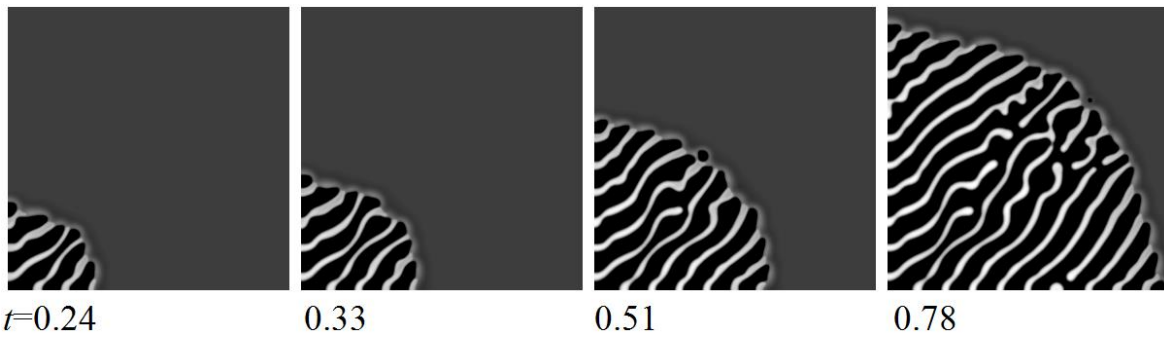


Рисунок 3.18 – Кинетика перлитного превращения при учете нормальных напряжений; $T=900\text{K}$, $c_0=0.06$, $(d/L)^2 K_0 = 1.9\text{eV/at}$. [A6]

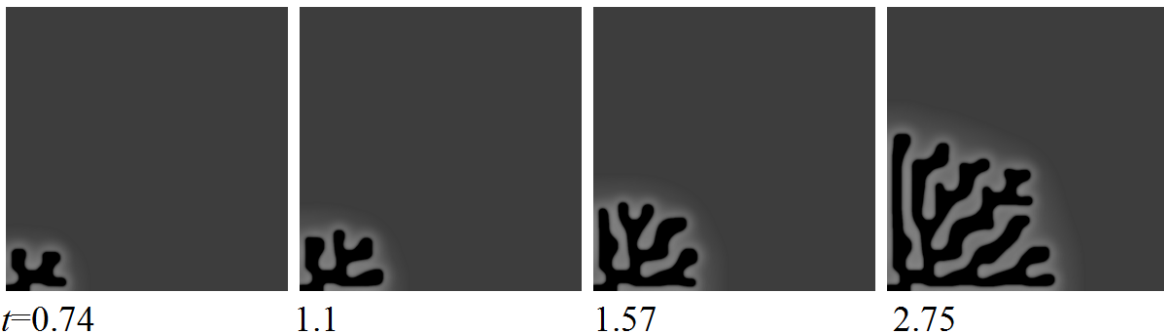


Рисунок 3.19 – Ветвление феррита при учете нормальных напряжений; $T=900\text{K}$, $c_0=0.06$, $(d/L)^2 K_0 = 0.5\text{eV/at}$. [A6]

В случае понижения σ_n при той же температуре зарождение цементита не происходит, и наблюдается рост ветвящейся ферритной структуры (Рисунок 3.19). Хотя подобные морфологии не наблюдаются экспериментально, замеченная тенденция может иметь отношение к перлитному и бейнитному превращениям. В настоящее время в литературе преобладает точка зрения, что пластины перлита размножаются путем боковой репликации [1,154,175], что соответствует автокаталитическому сценарию в нашей модели. Однако в экспериментах Хиллерта наблюдалось размножение пластин путем ветвления [176]. Также наблюдался опережающий рост пластин одного из сортов [186]; а в работе [183] опережающий рост цементитной пластины получен численно при учете напряжений. Более того, обсуждая морфологию ферритной составляющей бейнита, Бхадешиа утверждает, что ферритные планки не являются изолированными, а соединены перемычками в третьем измерении [3]. Механизм размножения ферритных планок бейнита остается на сегодняшний

день неясным. Считается, что диффузия углерода может играть определенную роль в их зарождении, но при этом появление цементита является вторичным процессом.

С математической точки зрения, наблюдаемое на Рисунке 3.19 ветвление феррита объясняется понижением эффективной поверхностной энергии феррита при сегрегации углерода вблизи межфазной границы. Подобный эффект был предсказан Вейсмюллером [187] и экспериментально подтвержден [188,189] для некоторых систем, в которых достигается равновесный размер зерен за счет сегрегации примеси на границах зерен. В нашей работе [A15] эффект Вейсмюллера был обобщен на межфазные границы, приводя к появлению равновесных дисперсных структур. В расчете представленном на Рисунке 3.19 дилатации решетки обеспечивают энергетическую предпочтительность для удержания углерода вблизи феррита. Таким образом, наблюдаемая картина качественно подобна эффекту Вейсмюллера и предсказаниям модели [A15].

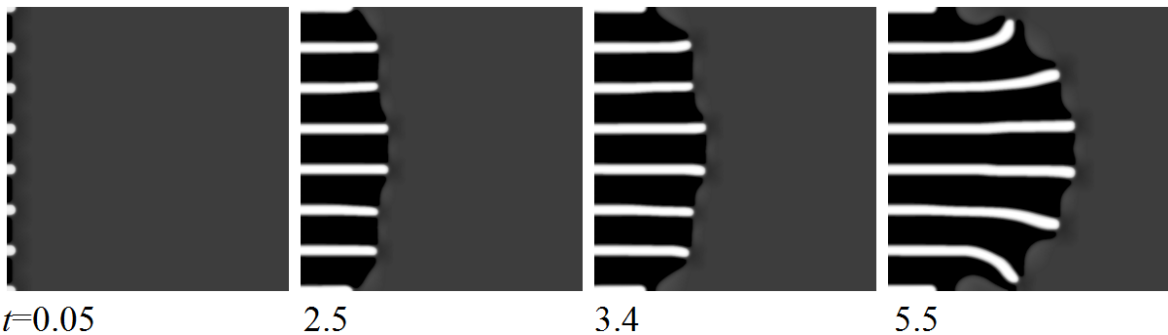


Рисунок 3.20 – Кинетика роста перлитной колонии при учете тангенциальных напряжений;
 $T=900\text{K}$, $c_0=0.06$, $(d/L)^2 K_0=-0.25\text{eV/at}$. [A6]

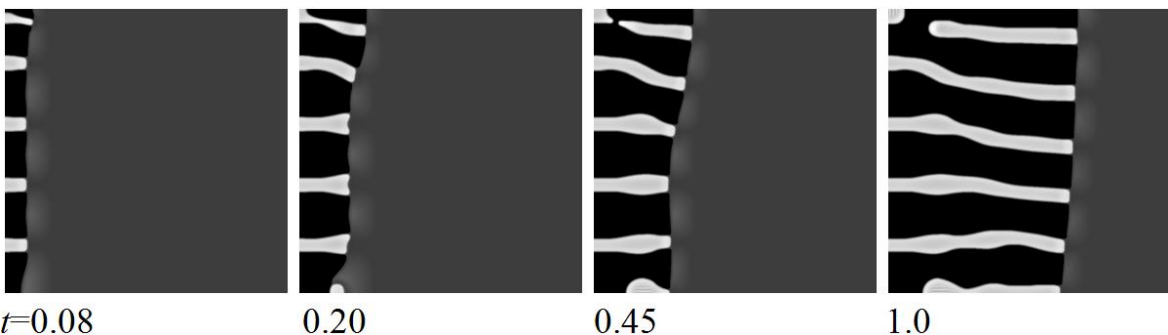


Рисунок 3.21 – Кинетика роста перлитной колонии при учете тангенциальных напряжений;
 $T=750\text{K}$, $c_0=0.06$, $(d/L)^2 K_0=-1.9\text{eV/at}$. [A6]

Для выявления роли тангенциальных напряжений σ_τ было проведено моделирование роста колонии при старте из однородного состояния с цепочкой эквидистантно расположенных выделений феррита и цементита на границе зерна (положение которой совпадает с границей расчетной области), при условии $\sigma_n=0$. Как было показано в [164], автокаталитическое появление такой цепочки выделений на ГЗ возможно при ускорении диффузии углерода на ГЗ по сравнению с объемом аустенита.

Из Рисунка 3.20 видно, что при $T=900\text{K}$ даже небольшие σ_τ поддерживают устойчивый рост колонии, так что ламели ориентируются по нормали к фронту. В то же время, упрощенная постановка задачи с отдельным описанием нормальных и тангенциальных напряжений не позволяет рассматривать зарождение новых ламелей в этом случае. На Рисунке 3.21 представлен рост колонии при наличии σ_τ и более низкой температуре ($T < T_p$), т.е. ниже стартового условия автокатализа в отсутствие напряжений (см. Рисунок 3.13). В этом случае при переходе к режиму стационарного роста выявляется оптимальное межпластиночное расстояние; а на переходном этапе может иметь место осцилляция ширины пластин.

Таким образом, взаимодействие углерода в аустените с дилатациями решетки, создаваемыми растущей колонией перлита, стабилизирует рост колонии, приводя к более регулярным морфологиям распада. Следовательно, ускорение диффузии на фронте колонии не является обязательным условием реализации перлитного превращения.

3.5 Возможные механизмы формирования бейнитных колоний. Верхний и нижний бейнит

Бейнит (наряду с ферритом, перлитом и мартенситом) является одним из возможных продуктов γ - α превращения при охлаждении стали [3]. Легированные бейнитные стали высокой и средней прочности нашли широкое применение в крупногабаритных сварных конструкциях, автомобильной индустрии, энергетике. Однако несмотря на обширные экспериментальные и теоретические исследования, механизмы формирования бейнитной микроструктуры остаются не вполне ясными [84].

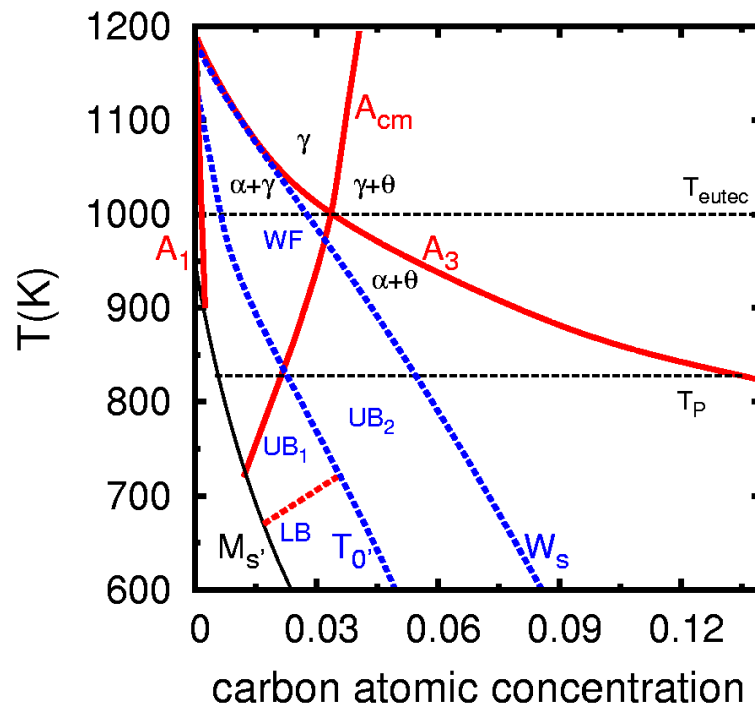


Рисунок 3.22 – Метастабильная диаграмма состояний углеродистой стали с учетом условий формирования верхнего и нижнего бейнита. A_1, A_3, A_{cm} – границы двухфазных областей $\gamma+\alpha$, $\gamma+\theta$; W_s, M_s' – известные из эксперимента стартовые линии видманштеттова феррита [136] и мартенсита, T_0 – линия равенства свободных энергий фаз γ и α (с учетом вклада напряжений) при неизменном содержании углерода [3]; T_p – температура старта перлитного автокатализа [A3]; WF, UB_1, UB_2, LB – предполагаемые области видманштеттова феррита, верхнего и нижнего бейнита. [A7]

Верхний бейнит образован планками видманштеттова феррита (α), разделенными прослойками цементита (θ). В отличие от перлита,

когерентность решетки на интерфейсе γ/α частично сохраняется, а выделения α и θ могут расти некооперативно (в верхнем бейните сначала выделяется феррит [3,15]), хотя соотношение объемных долей α и θ на развитых стадиях роста колонии близко к константе [190]. Нижний бейнит формируется при более низкой температуре, и состоит из ферритных планок, разделенных прослойками аустенита; цементит выпадает на поздних стадиях превращения, как на границах, так и в объеме ферритных планок.

В настоящее время установлено, что бейнитное превращение является сдвиговым по природе [84], но продолжается спор о том, лимитируется ли его скорость диффузией углерода или релаксацией напряжений [3,86,136]. Согласно Бхадешиа [3], оба вида бейнита реализуются ниже температуры T_0' (см. Рисунок 3.22, области UB₁, LB), т.е. в области фазовой диаграммы, где превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ возможно в отсутствие диффузии углерода. Аргументом к этому выступает незавершенный характер бейнитного превращения: в процессе роста колонии концентрация углерода в аустените возрастает, и при достижении линии T_0' зарождение новых планок прекращается, что свидетельствует о сдвиговом характере их зарождения. Впрочем, по-видимому, этот аргумент имеет смысл только для нижнего бейнита, в котором отсутствуют цементитные рейки между бейнитными планками.

Существуют экспериментальные факты [15], согласно которым структура морфологически эквивалентная верхнему бейниту возникает в интервале температур $T_0' < T < W_s$ (W_s – стартовая линия видманштеттова феррита, выше которой превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ не может реализоваться путем кооперативного смещения атомов железа [136]), см. Рисунок 3.22, область UB₂. В этом случае, формирование верхнего бейнита контролируется диффузией углерода, причем области верхнего бейнита и перлита на фазовой диаграмме перекрываются [1,15]. Для перлита характерна полная потеря когерентности решетки на границе γ/α , в то время как для бейнитного феррита она частично сохраняется. Запуск превращения по тому или иному

сценарию зависит, возможно, от стартовых условий зарождения первого выделения феррита.

Остаются неясными стартовые условия как верхнего, так и нижнего бейнита в пределе малых концентраций углерода. Согласно Хиллерту [136], на фазовой диаграмме при малых концентрациях углерода перекрываются области массивного превращения и видманштеттова феррита, так что сдвиговое превращение, в принципе, может реализоваться уже при высоких T , на первой ступени гамма-альфа превращения. Однако, из интерпретации экспериментальных данных [90] следует, что сдвиговое превращение в чистом железе стартует только при охлаждении до температуры изотермического мартенсита M_s . Поэтому на сегодняшний день, в отечественной литературе сложилось мнение [86], что стартовая температура верхнего бейнита в пределе малых концентрации углерода экстраполируется к температуре старта изотермического мартенсита в чистом железе. В работе [86] высказана также гипотеза, что стартовая температура нижнего бейнита при малых концентрациях углерода экстраполируется к промежуточной ступени мартенситного превращения в чистом железе (между изотермическим и атермическим мартенситом), которая на сегодняшний день наблюдалась лишь в экспериментах [90].

Другим неясным вопросом является механизм размножения ферритных планок в бейнитной колонии. В Разделах 3.2–3.4 были представлены результаты моделирования кинетики мартенситного, ферритного и перлитного превращений с использованием предложенного нами функционала свободной энергии Гинзбурга-Ландау с первопринципной параметризацией (Глава 2). Однако, моделирование бейнитного превращения требует уточнений в этой модели, поскольку она не описывает процесс размножения бейнитных планок. Действительно, если размножение планок реализуется по механизму перлитного автокатализа, как это предполагалось в работах [123,191], тогда в рамках этой модели утрачивается критерий различия перлита и бейнита. К тому же, хорошо установлено, что по крайней

мере нижний бейнит может формироваться в отсутствие цементита. С другой стороны, учитываемые в модели упругие напряжения могут стимулировать автокатализ ферритных пластин по мартенситному типу (двойникованием), однако в экспериментах ферритные планки в бейнитной колонии имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку. По мнению Бхадешиа: «It seems that strain-induced autocatalysis does not play an important role in bainite formation» [3].

Иглообразную форму видманштеттова феррита обычно объясняют анизотропией поверхностной энергии [38,153], а именно, высокой поверхностной энергией по направлению роста игольчатых выделений, что связано с наличием плоскости оптимального сопряжения феррита и аустенита, и не учитывалось при моделировании в Разделах 3.2–3.4. По-видимому, эта специфика поверхностной энергии теряется при нарушении когерентности решетки на границе γ/α , приводя к смене сценариев “верхний бейнит / перлит”.

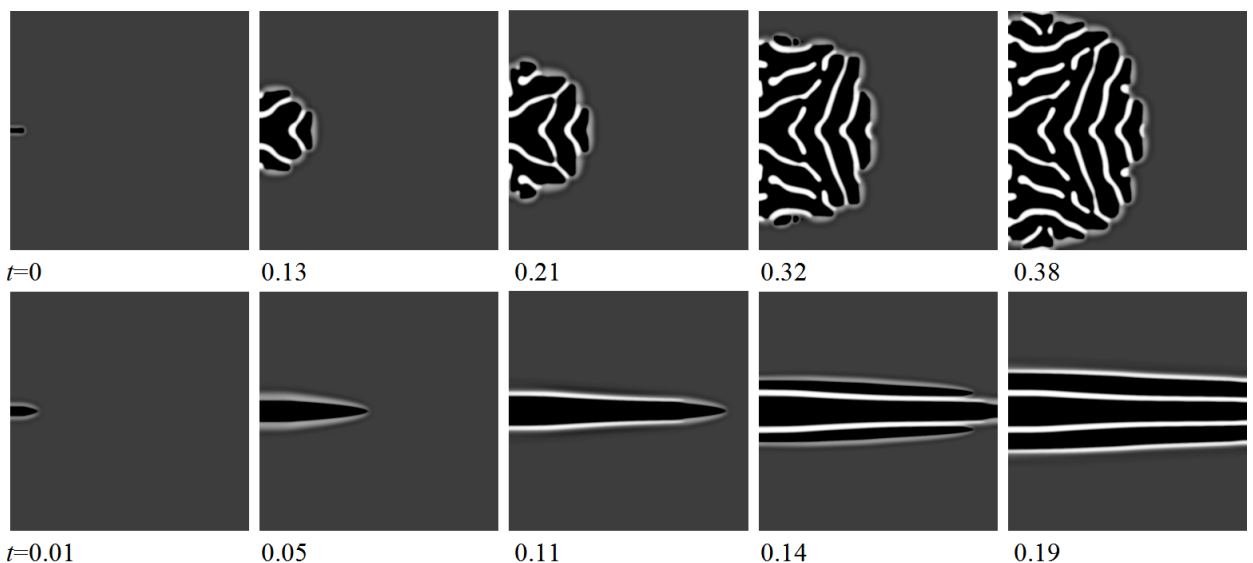


Рисунок 3.23 – Автокалитический распад аустенита (серый цвет) на феррит (черный) и цементит (белый) в рамках модели [A3] с изотропной ($k_c^x/k_c^y=1$, верхний ряд, перлитная колония) и анизотропной ($k_c^x/k_c^y=5$, нижний ряд, аналогия верхнего бейнита) поверхностной энергией; $T=625\text{K}$, концентрация углерода $c_0=0.06$ [A7].

На Рисунке 3.23 представлено моделирование роста колонии выделений феррита и цементита в рамках нашей модели автокаталитического распада [A3], в отсутствие (верхний ряд) и при наличии (нижний ряд) анизотропии поверхностной энергии, которая учтена заменой $k_c(\nabla c)^2 \rightarrow k_c^x(\nabla_x c)^2 + k_c^y(\nabla_y c)^2$ в функционале свободной энергии Гинзбурга-Ландау (3.11). Можно видеть, что кинетика превращения различается в этих случаях. В первом случае имеет место кооперативный рост выделений α и θ . Во втором случае сначала возникает игла феррита, которая уширяется со временем, а цементит появляется на следующем этапе. Данный механизм относится прежде всего к верхнему бейниту в области UB₂ (см. Рисунок 3.22). Бейнит в области UB₁ может формироваться по сходному сценарию: при достаточно высокой температуре углерод, вытесняясь из феррита, образует “запирающую” оболочку, после чего превращение становится диффузионно-контролируемым, и происходит выпадение цементита. Однако этот механизм не объясняет рост колоний нижнего бейнита в отсутствие цементита. По-видимому, существует дополнительный механизм размножения ферритных планок, не связанный ни с цементитом, ни с напряжениями.

Эксперименты показывают существование характерного размера бейнитных планок (как по длине, так и по ширине). Это не может объясняться упругим равновесием с матрицей, т.к. релаксация напряжений при длительной выдержке не приводит к изменению размера планок. К тому же, согласно Бхадешиа [3], планки не являются изолированными, а соединены перемычками, которые не всегда видны в двумерном сечении образца. В последнем случае речь идет скорее о сильном ветвлении единственного выделения феррита, а не об автокаталитическом размножении планок. Отсюда можно заключить, что бейнитная колония подобна системе с нулевой поверхностной энергией, т.е. ограничение роста и слияния выделений феррита обусловлено энергетической выгодностью границ раздела γ/α . Подобный эффект рассматривался Вейсмюллером для рекристаллизации зерен в условиях зернограницной сегрегации (ЗГС)

примеси [187] и был экспериментально подтвержден [188,189]. Было показано, что в некоторых системах благодаря ЗГС, вопреки собирательной рекристаллизации, достигается равновесный размер зерен, при котором энергия их границ является нулевой. В случае бейнитного превращения роль ЗГС могут играть скопления дислокаций, которые генерируются в результате пластической деформации при росте планки и имеют наименьшую энергию при размещении на интерфейсе γ/α , компенсируя несоответствие решеток. В таком случае существование протяженных интерфейсов, при отсутствии заметной тенденции к слиянию выделений феррита, становится энергетически выгодным.

Для качественной демонстрации эффекта сформулируем простую модель без углерода, в которой на интерфейсе γ/α генерируются не дислокации, а некоторые абстрактные точечные дефекты, имеющие отрицательную энергию связи с интерфейсом. Функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау (Г.-Л.) запишем в виде:

$$F = \int \left(f_b(\phi) + \sigma_\phi^x (\nabla_x \phi)^2 + \sigma_\phi^y (\nabla_y \phi)^2 + \sigma_{\phi\xi} \xi (\nabla \phi)^2 + A\xi + \sigma_\xi (\nabla \xi)^2 \right) d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

Здесь ϕ – неконсервативный параметр порядка, характеризующий превращение ($\phi=0$ в аустените, $\phi=\pm 1$ в феррите), ξ – плотность дефектов, $f_b(\phi)$ – плотность энергии вдоль бейновского пути, $\sigma_\phi^{x(y)}$ – параметры анизотропной поверхностной энергии, $\sigma_{\phi\xi}$ – энергия взаимодействия дефектов с интерфейсом выделений, $A\xi$ – собственная энергия дефектов, $\sigma_\xi (\nabla \xi)^2$ – вспомогательный вклад препятствующий кластеризации дефектов. Бейновский путь определим полиномом 6 степени, аналогично формуле (2.8):

$$f_b(\phi) = 2(g_\alpha - g_\gamma + g_b/6)(\phi^2 - \phi^4/2) + g_b(\phi^6/3 - \phi^4/2) + g_\gamma \quad (3.20)$$

где $g_{\alpha(\gamma)}$ – плотность энергии в феррите (аустените), g_b характеризует высоту барьера между этими состояниями. Заметим, хотя собственная энергия дефектов $A\xi$ может быть большой, она не зависит от конфигурации,

и не сказывается на фазовом составе; поэтому полагаем далее $A \equiv 0$. Учитывая качественный характер обсуждения, в данном случае параметры модели выбираются достаточно произвольно.

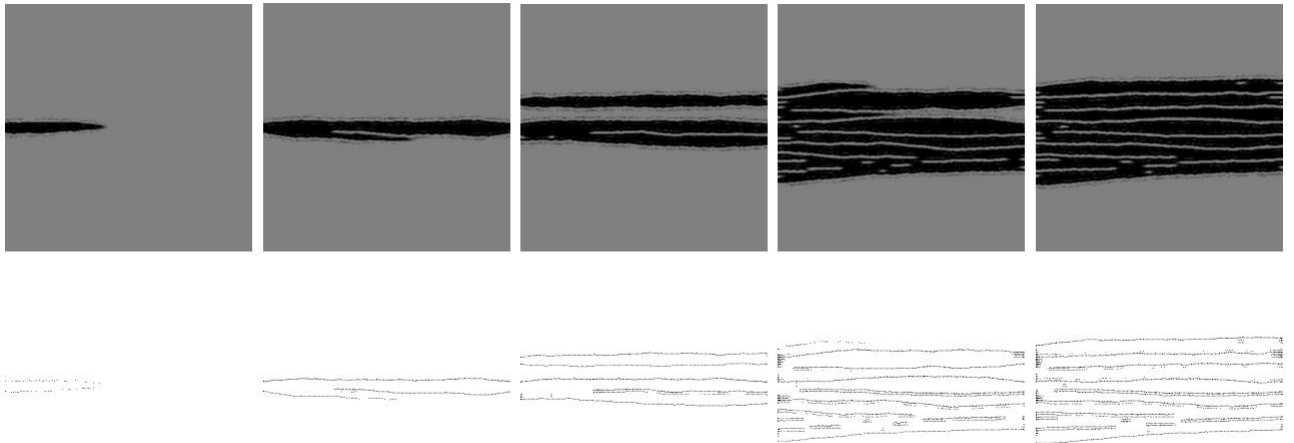
Для анализа эволюции системы используем метод Монте-Карло на квадратной сетке 400×400 , с зеркально-симметричными граничными условиями. В каждом узле сетки (который соответствует физически малому объему материала) мгновенные точечные значения $\bar{\phi}_i, \bar{\xi}_i$ принимают значения 0 либо 1. Среднеполевые параметры порядка ϕ, ξ , присутствующие в функционале (3.19), рассчитываем усреднением $\bar{\phi}_i, \bar{\xi}_i$ по трем координационным сферам. На каждой итерации один из узлов сетки выбирается случайным образом. Значение $\bar{\phi}_i$ в этом узле может измениться на противоположное, а значение $\bar{\xi}_i$ – путем обмена с одним из соседних узлов. Смена значений происходит с вероятностью Метрополиса, при расчете которой используется функционал (3.19). Кроме того, если выбранный узел свободен от дефекта ($\bar{\xi}_i=0$), реализуется попытка генерации дефекта в этом узле ($\bar{\xi}_i=1$) с вероятностью

$$P = -Q_0 \left(\frac{\delta F}{\delta \xi} \right) = Q_0 \left(\sigma_{\phi\xi} (\nabla \phi)^2 + 2\sigma_{\xi} \Delta \xi \right) \quad (3.21)$$

Выражение (3.21) означает, что дефекты генерируются в основном на границе раздела γ/α . Генерация дефектов прекращается, если в окрестности выделенного узла достигнута их предельная концентрация C_{ξ} .

На Рисунке 3.24 представлена типичная эволюция при старте из одиночного зародыша феррита. На начальной стадии, иглообразная форма планки обусловлена анизотропией поверхностной энергии. Уширение планки тормозится скоплением дефектов на интерфейсе, что в итоге определяет ширину планки. Дальнейшая эволюция происходит ветвлением, либо зарождением новых планок. При этом в участках скопления дефектов, в силу $\sigma_{\phi\xi} < 0$, предпочтительным состоянием остается аустенит, а точнее

межфазная граница γ/α . На развитых стадиях формируется колония качественно подобная нижнему бейниту.



$N=2 \cdot 10^7$ $4 \cdot 10^8$ 10^9 $2 \cdot 10^9$ $2.4 \cdot 10^9$
 Рисунок 3.24 – Рост колонии подобной нижнему бейниту на квадратной сетке 400x400 в условиях генерации и скопления дефектов на интерфейсе выделений (верхний ряд) и соответствующее распределение дефектов (нижний ряд). $g_\alpha=0$, $g_\gamma/kT=4$, $g_b/kT=58$, $\sigma_{\phi\xi}/kT=-0.07$, $\sigma_\phi^x/kT=10^{-4}$, $\sigma_\phi^y/kT=10^{-3}$, $\sigma_\xi/kT=10^{-2}$, $C_\xi=0.03$, $Q_0=2.5 \cdot 10^{-5}$. Время выражено числом итераций N . [A7]

Таким образом, проведенный анализ позволяет предположить, что формирование верхнего бейнита является диффузионно-контролируемым превращением, в котором морфология превращения определяется высокой поверхностной энергией по направлению роста игольчатых выделений, аналогично видманштеттову ферриту, а размножение планок осуществляется по механизму перлитного автокатализа, т.е. с участием цементита. В отличие от этого, формирование нижнего бейнита может реализоваться без участия цементита, а размножение / ветвление планок осуществляется за счет эффекта Вейсмюллера, т.е. в результате отрицательной энергии связи дефектов, генерируемых в процессе роста выделений, с интерфейсом γ/α , так что большая площадь границ раздела γ/α оказывается энергетически выгодной.

Изложенные нами представления о возможных механизмах формирования колоний, вообще говоря, не достаточны для определения

стартовых линий верхнего и нижнего бейнита. Действительно, охлаждение до стартовой линии видманштеттова феррита W_S является *необходимым условием* реализации верхнего бейнита, потому что выше этой линии теряется когерентность решетки на интерфейсе γ/α [136], но микроскопические причины этого остаются неясными. Дополнительным (и *достаточным*) условием формирования верхнего бейнита в нашей модели является охлаждение до температуры T_P , ниже которой реализуется автокатализ выделений с участием цементита.

С другой стороны, линия T_0 выступает, по-видимому, *необходимым* условием формирования нижнего бейнита, которое однако не является достаточным, поскольку эксперименты указывают, что в малоуглеродистых сталях стартовая линия бейнитного превращения проходит ниже T_0 [84,90]. Некоторую ясность в этот вопрос вносит работа В.М.Счастливецова [86], согласно которой стартовые условия верхнего и нижнего бейнита обусловлены переключением механизма движения границы выделения α -фазы при понижении T . Выше некоторой линии $W_{S'}$ граница движется по сценарию массивного превращения, и скорость ее движения лимитируется диффузией вакансий в решетке железа. Несколько ниже линии $W_{S'}$ граница выделения α -фазы перемещается в результате миграции уступов и переползания дислокаций несоответствия. Этот процесс происходит довольно медленно, так что вблизи границы успевает установиться локальное равновесие по углероду, и в итоге процесс лимитируется диффузией углерода (даже если предположить, что при малых концентрациях углерода линия $W_{S'}$ пересекает T_0). Этот сценарий соответствует верхнему бейниту. Наконец, переход к нижнему бейниту соответствует смене механизма движения границы α -фазы – с миграции уступов на скольжение системы дислокаций при некоторой критической температуре T_{III} ; в этом случае скорость роста выделения резко возрастает, и превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ может, вероятно, реализоваться без участия диффузии углерода на ранних стадиях.

3.6 Выводы к Главе 3

1. Полученные при моделировании морфологии мартенсита, феррита, перлита и бейнита находятся в качественном согласии с экспериментами.
2. Изотермический мартенсит обусловлен возрастанием ближнего магнитного порядка в α -Fe при охлаждении, и образуется в результате двойникования реек под действием напряжений. Атермический мартенсит может формироваться при более низкой температуре, в результате абсолютной решеточной неустойчивости, спровоцированной ближним магнитным порядком в γ -Fe.
3. Аллотриоморфный феррит и массивное превращение реализуются при потере когерентности решетки на интерфейсе γ/α . Для видманштеттова феррита и бейнита характерно частичное сохранение когерентности решетки на интерфейсе γ/α , что приводит к наличию в системе упругих напряжений.
4. Автокаталитический распад метастабильной фазы по сценарию роста колоний реализуется при специальном соотношении свободных энергий фаз, когда в определенном диапазоне концентраций существования метастабильной фазы отсутствуют термодинамические равновесия между ней и продуктами ее распада.
5. Перлитное превращение в стали является результатом автокаталитического распада метастабильного аустенита. Различие пластинчатого и глобулярного перлита соответствует двум возможным сценариям автокаталитического распада, в зависимости от температуры выдержки. Диффузия углерода в поле упругих напряжений создаваемых колонией стабилизирует рост колонии, приводя к более регулярной морфологии перлита.
6. Причиной смены перлитного сценария на верхний бейнит выступает наличие плоскости оптимального сопряжения решеток аустенит/феррит в случае сохранения когерентности решетки на интерфейсе γ/α . Нижний бейнит может реализоваться без участия цементита, а его морфология

предположительно определяется энергетической выгодностью границ раздела γ/α при размещении на них структурных дефектов, генерируемых в процессе пластической деформации, сопровождающей рост колонии.

Представленные в главе результаты опубликованы в работах [А3–А7].

4 ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РАСПАДА В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ. РАСПАД СПЛАВА Fe-Cu

Требуемые в современных технологиях свойства стали (твердость, прочность, пластичность, предел текучести и др.) зачастую достигаются в результате легирования и выбора специальных режимов охлаждения, при которых в стали реализуется цепочка структурно-фазовых превращений и формируется характерная для данных условий микроструктура. Например, в широко распространенных схемах легирования Nb, V, Ti при охлаждении происходит распад сплава, и формируются дисперсные выделения, обеспечивающие высокий предел текучести. Однако вязкость разрушения остается в этом случае невысокой, что требует поиска более совершенных технологий для изготовления стальных конструкций, эксплуатируемых при повышенных механических нагрузках и при низких температурах, для изготовления корпусов реакторов и др. Интерес к использованию Cu в качестве легирующей добавки возрос относительно недавно [192], хотя упрочняющий эффект преципитатов меди был известен уже давно [193]. По-видимому, некоторое забвение этого сплава в прошлом было обусловлено тем фактом, что сталь с выделениями равновесной фазы ГЦК-Cu не представляет существенного практического интереса по причине высокой хрупкости. Между тем, на ранних стадиях распада в сплаве ОЦК Fe-Cu формируются наноразмерные выделения ОЦК меди когерентные с матрицей; быстрая закалка этого неравновесного состояния обеспечивает высокую пластичность и вязкость разрушения стали. Последнее наблюдение легло в основу новой стали предложенной в Northwestern university (США, 1997) [192].

С учетом сказанного, представляют особенный интерес самые ранние стадии распада сплава Fe-Cu, кинетика которых до сих пор остается предметом дискуссий. В частности, активно обсуждалась проблема химического состава выделений ОЦК-Cu на ранних стадиях распада

[194,195,196,197,198], который может существенно сказываться на стабильности этих выделений и перестройке решетки меди ОЦК→ГЦК. Хотя некоторые экспериментальные данные свидетельствуют в пользу промежуточного состава выделений (по крайней мере в сложнелегированных системах с участием Cu, Ni, Mn, Al, Si), теоретические модели [199,200,47,48], а также малоугловое нейтронное рассеяние проведенное для бинарного сплава Fe-Cu [198], демонстрируют кластеризацию практически чистой меди, начиная с характерного размера выделений ~ 1 нм.

Исследование начальных стадий распада в сплаве Fe-Cu представляет не только экспериментальный, но и теоретический интерес. Существующие теоретические модели не учитывают роль магнетизма в распаде, и в лучшем случае оперируют параметрами, полученными фиттингом к экспериментальным данным [47]. Поэтому, например, предел растворимости меди в железе, демонстрирующий отличие от зависимости Аррениуса вблизи температуры Кюри [5], обычно не воспроизводится в этих моделях. При этом кинетика начальных стадий распада в разбавленном сплаве (концентрация меди ~ 0.01) отличается от спинодальной кинетики, и протекает скорее по сценарию зарождения и роста зародышей. Это требует учета тепловых флуктуаций состава при описании кинетики, и ограничивает возможности применения традиционных среднеполевых подходов.

Кроме того, сплав ОЦК-FeCu оказался удобным объектом для исследования термодинамики распада из первых принципов. Концентрационно-зависящие потенциалы смешения W_{mix} в пара- и ферромагнитном состоянии железа были вычислены методами EMTO-CPA (exact muffin-tin orbitals, coherent potential approximation) [77] и MCE (magnetic cluster expansion) [201]. Эти данные могут служить основой для тестирования моделей и построения последовательной теории распада сплава Fe-Cu с первопринципной параметризацией.

4.1 Проблема существования физической спинодали

В теории фазовых превращений в сплавах [12,33] характер кинетики распада зависит от положения фигуративной точки на фазовой диаграмме сплава. Предел растворимости (бинодаль) определяется условием равенства химических потенциалов фаз, а предел устойчивости однородного состояния (спинодаль) определяется как граница выпуклого участка концентрационной зависимости свободной энергии (см. Рисунок 4.1). Ниже купола спинодали однородное состояние неустойчиво относительно развития бесконечно малых флуктуаций с длиной волны выше критического значения. Между спинодалью и бинодалью заключена область метастабильных состояний, где сплав устойчив относительно малых флуктуаций состава, но претерпевает распад на равновесные фазы при появлении критических зародышей. Физической причиной существования этой области является конфигурационная энтропия атомов сплава, которая приводит к появлению вогнутых участков на графике свободной энергии.

В настоящее время считается [202,203], что спинодаль в значительной степени является только теоретической концепцией. Она существует в пределе бесконечного дальнего действия [204,205,206], однако в системах с короткодействующим потенциалом тепловые флуктуации обеспечивают плавный переход от абсолютной неустойчивости к режиму зарождения и роста, так что невозможно определить линию разделяющую эти два режима кинетики. Об этом свидетельствуют как экспериментальные данные [207,208], так и результаты компьютерного моделирования [209,210].

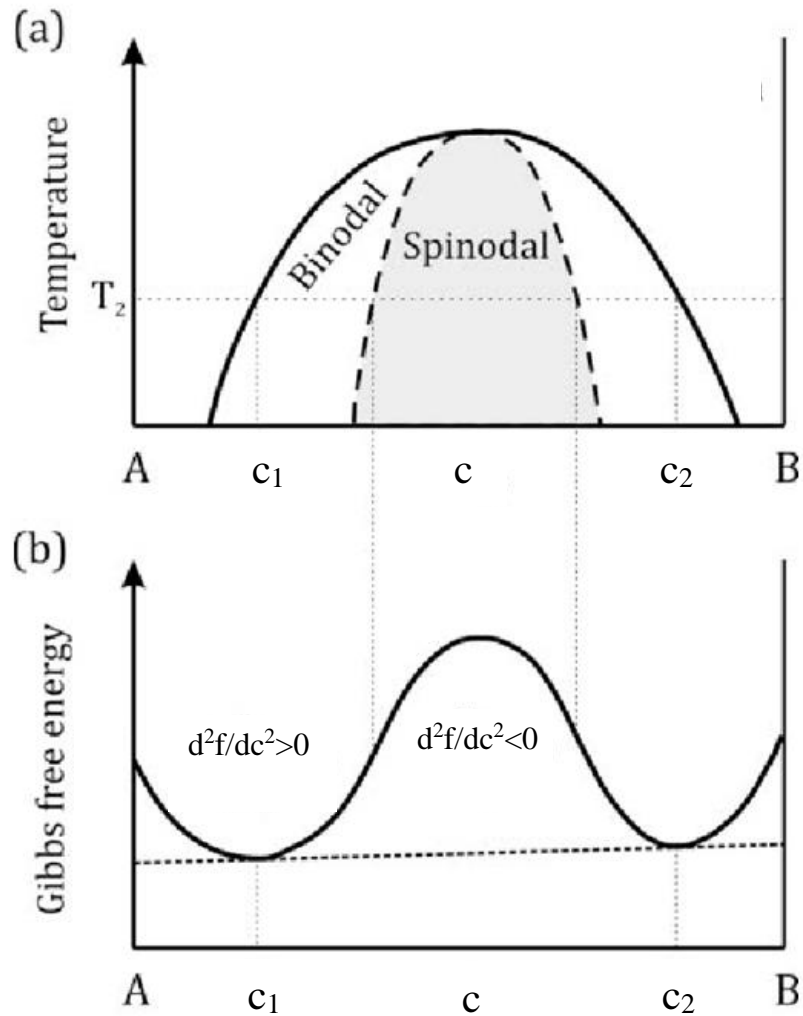


Рисунок 4.1 – Равновесная фазовая диаграмма (а) и свободная энергия (б) в модели регулярного твердого раствора [12] (схематичное изображение).

Процесс зародышеобразования вблизи бинодали менее изучен. В ряде работ обсуждалась необходимость разделения области метастабильных состояний на две подобласти. Так уже в работе [204] была построена схематичная фазовая диаграмма, включающая области "classical nucleation" (сразу ниже бинодали) и "spinodal nucleation" (сразу выше спинодали), хотя переход между этими областями предполагался плавным. В работах [207,211] идея о двух режимах зарождения использовалась для объяснения экспериментов по рассеянию света в жидких бинарных смесях. В работе [212] было теоретически предсказано, что между метастабильной областью и областью неустойчивых состояний существует третья область, где исходное

однородное состояние устойчиво относительно бесконечно малых длинноволновых флуктуаций, но переходит к гетерофазному состоянию под действием конечных тепловых флуктуаций. Линия, ограничивающая сверху эту область, была названа "физической спинодалью". В работе [213] подобная линия получена для однокомпонентного газа вблизи критической точки; было отмечено, что она лежит ближе к бинодали, чем к теоретической спинодали. В [202,214] предсказано существование "псевдоспинодали" в бинарных полимерных смесях, что нашло экспериментальное подтверждение [215]. Псевдоспинодаль совпадает с классической спинодалью в пределе бесконечной молекулярной массы, что математически эквивалентно переходу к дальнодействующему потенциалу. Теория [202] справедлива при достаточно большой (хотя и конечной) молекулярной массе, и не может быть перенесена на сплавы с короткодействующим потенциалом. В работе [216] было выполнено Монте-Карло моделирование фазового перехода в системе с неконсервативным параметром порядка (модель Изинга для спинов), и показано существование псевдоспинодали в этой системе. Из упомянутых работ оставалось неясным, существует ли псевдоспинодаль при распаде в реальных сплавах с короткодействием (системы с консервативным параметром порядка).

В работе [A8] на основе результатов Монте-Карло моделирования распада в сплаве с короткодействующим потенциалом мы показали, что гипотеза о существовании псевдоспинодали при распаде в сплаве Fe-Cu имеет под собой основания. Критерием достижения этой линии является устремление к бесконечности инкубационного периода возникновения критического зародыша, что по-видимому реализуется несколько ниже бинодали. Следовательно, псевдоспинодаль разделяет области, в первой из которых возможно гомогенное, а во второй только гетерогенное зародышеобразование.

Мы использовали простую схему кинетического Монте-Карло (КМС), реализующую динамику Кавасаки [44] с прямым обменом атомами. Для

моделирования был выбран эффективный парный потенциал Cu-Cu в матрице ОЦК-Fe, предложенный в работе [A9]. Для простоты мы ограничились потенциалом в парамагнитном состоянии, пренебрегая деформационной, концентрационной и магнитной поправками. В этом случае значения эффективного потенциала Cu-Cu взаимодействия для первых трех координационных сфер: $\{-7.4, -2.3, -0.3\}$ mRy. Такой выбор не обеспечивает правильного предела растворимости Cu в ОЦК-Fe, но приводит к простой модели, минимально достаточной для качественного обсуждения псевдоспинодали. Расчеты проводились для суперъячейки размером $90 \times 90 \times 90$ либо $60 \times 60 \times 60$ элементарных ячеек, с периодическими граничными условиями.

Достигнутая к некоторому моменту времени степень распада $0 < S < 1$ рассчитывается из конфигурации атомов по правилу:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \theta \left(\frac{1}{Z} \sum_{k=1}^Z n_k^{(j)} - q \right) \quad (4.1)$$

где N – число атомов Cu в образце, $n_k^{(j)}$ – числа заполнения для ближайших соседей вокруг узла j , $Z = 8$ – координационное число для ближайших соседей в ОЦК решетке, $\theta(x)$ – функция Хэвисайда. Согласно (4.1) атом Cu считается принадлежащим выделению, если локальная концентрация Cu в его окрестности не ниже q . Поскольку важно точно установить время старта распада, было принято $q = 0.25$; в таком случае степень распада (4.1) чувствительна даже к появлению малых кластеров.

Проведенные расчеты показывают отсутствие спинодали как физически выделенной линии, отделяющей область абсолютной неустойчивости от области зарождения и роста. С повышением температуры инкубационный период старта распада возрастает монотонно, от весьма малых до очень больших значений (см. Рисунок 4.2), что связано с ростом размера критического зародыша, в соответствии с классическими представлениями [32]. При этом оказывается, что на технически достижимых временах расчета зарождение становится невозможным вблизи некоторой кривой на фазовой

диаграмме, которая может быть названа псевдоспинодалью, либо пределом устойчивости гомогенного состояния, и которая заметно отличается от бинодали.

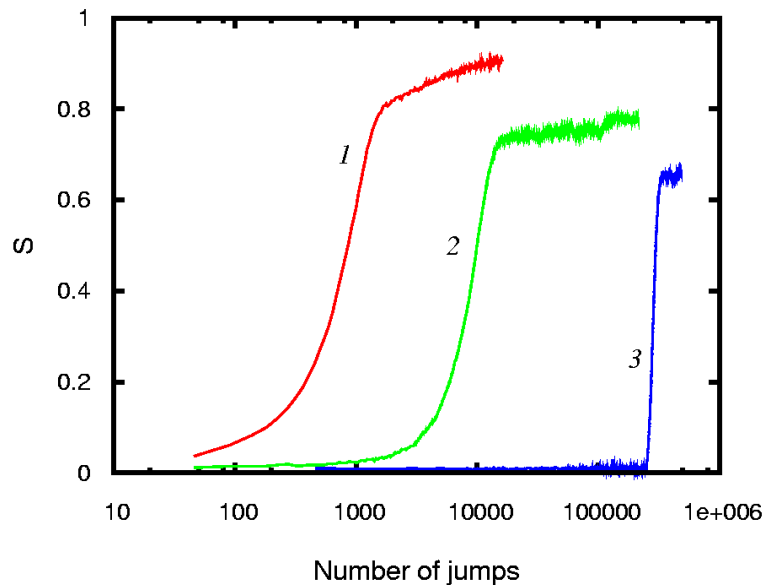


Рисунок 4.2 – Эволюция степени распада в сплаве состава $c=0.015$ при $T=800\text{K}$ (1), 1000K (2), 1100K (3). Время выражено числом скачков в расчете на один примесный атом. [A8]

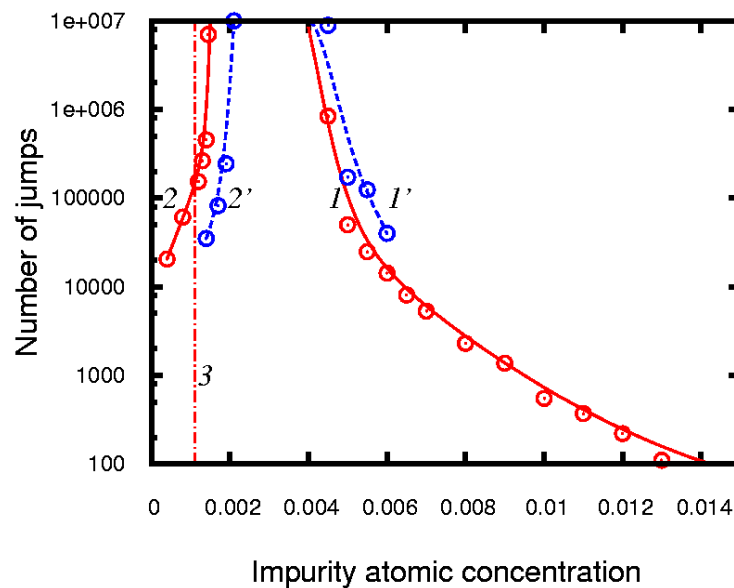


Рисунок 4.3 – Инкубационный период старта распада (1,1') и время растворения выделения (2,2') в зависимости от среднего состава сплава при температуре $T=800\text{K}$. Размер расчетной области $90 \times 90 \times 90$ (кривые 1,2) или $60 \times 60 \times 60$ (кривые 1',2') элементарных ячеек. Линия 3 обозначает равновесную концентрацию примеси в матрице при контакте с крупным выделением. Время выражено числом элементарных перестановок в расчете на один примесный атом [A8]

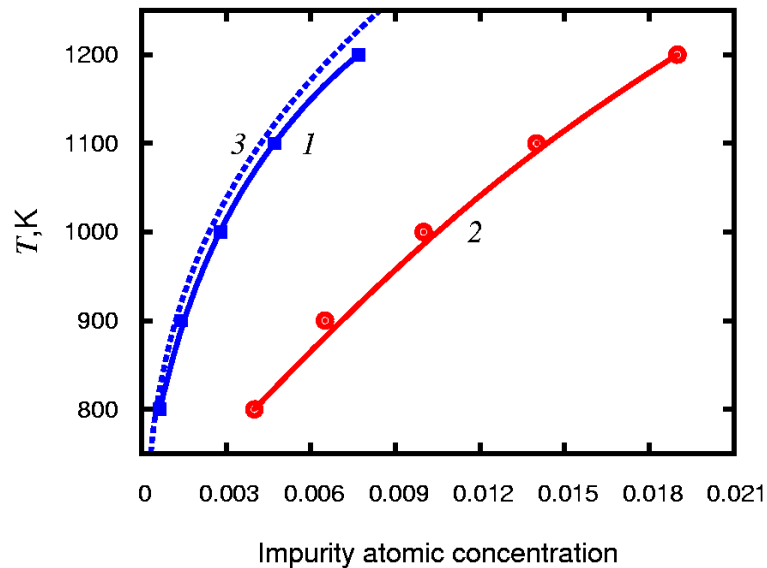


Рисунок 4.4 – Равновесная концентрация примеси в матрице (бинодаль) (1) и псевдобинодаль полученная по условию устремления инкубационного периода к бесконечности (2) [A8]. Пунктирная линия (3) построена по формуле бинодали регулярного раствора [12].

Результаты расчетов при фиксированной температуре и вариации среднего состава представлены на Рисунке 4.3. Кривая 1 представляет инкубационный период старта распада в гомогенной системе, который определялся по условию достижения степени распада $S=0.05$. Кривая 2 представляет время растворения одиночного выделения при старте из двухфазного состояния, где все примесные атомы собраны в одно выделение в центре расчетной области. Штриховая вертикаль (линия 3) обозначает равновесную концентрацию примеси в матрице (бинодаль). Для расчета бинодали крупное выделение Cu помещалось в чистое железо, проводилась длительная выдержка до насыщения матрицы, и затем рассчитывалась средняя концентрация примеси в слое матрицы удаленном от исходного выделения.

Можно видеть, что время растворения выделения (кривая 2) устремляется к бесконечности вблизи равновесной концентрации в матрице (линия 3). Некоторое различие обусловлено эффектом Гиббса-Томсона [217,218], поскольку кривая 2 строится для выделения небольшого размера, в

то время как линия 3 соответствует равновесию массивных фаз. При этом инкубационный период старта распада (кривая 1) по-видимому устремляется к бесконечности при другой концентрации, которая выше равновесной в несколько раз. Учитывая что для старта распада необходимо возникновение критического зародыша из тепловых флуктуаций, а максимально достижимый масштаб флуктуаций должен зависеть от размера расчетной области, мы построили аналогичные линии при уменьшении размера суперъячейки до 60x60x60 (кривые 1',2'). Можно видеть, что обе линии смещаются вправо примерно на одинаковую величину, поэтому различие пределов растворимости и устойчивости нельзя объяснить размерным эффектом.

На Рисунке 4.4 построены графики температурной зависимости бинодали и псевдоспинодали на основании данных МК моделирования (кривые 1 и 2 соответственно). Пунктирная линия 3 соответствует бинодали регулярного твердого раствора [12], которая рассчитывается по формуле $kT = \nu(1 - 2c) / \ln[c/(1 - c)]$, где энергия смешения $\nu = -38.3 \text{ mRy}$ вычисляется из парного потенциала с учетом чисел заполнения координационных сфер, $\nu = \left(\sum_i z_i V_i \right) / 2$, $V_i = \{-7.4, -2.3, -0.3\} \text{ mRy}$, $z_i = \{8, 6, 12\}$. Можно видеть, что МК бинодаль весьма близка к предсказанию модели регулярного раствора. Псевдоспинодаль в области малых концентраций близка к линейной функции, обнаруживая тем самым качественное сходство со спинодалью регулярного раствора, определяемой формулой $kT = -2\nu c(1 - c)$ [12]. Однако она имеет числовые значения на порядок ниже, чем спинодаль регулярного раствора, а по физическому смыслу (линия на которой инкубационный период устремляется к бесконечности) заметно отличается от спинодали, обозначающей порог абсолютной неустойчивости сплава относительно малых длинноволновых флуктуаций. Заметим впрочем, в работе [47] было показано, что спинодаль кластерного приближения (которое является более

точным) лежит гораздо левее спинодали среднего поля, в то время как положение бинодали не изменяется.

Таким образом, результаты Монте-Карло моделирования предсказывают существование на фазовой диаграмме бинарного сплава (в частности, сплава ОЦК-FeCu) линии псевдоспинодали (физической спинодали, предела устойчивости однородного состояния относительно тепловых флуктуаций состава). Эта линия разделяет области гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.

4.2 Растворимость меди в матрицах ОЦК-Fe и ГЦК-Fe. Роль магнетизма

Поскольку магнетизм существует только в матрице железа, и отсутствует в объеме выделений меди, последовательная теория распада сплава Fe-Cu должна учитывать концентрационную зависимость межатомных взаимодействий. До сих пор изменение магнитной энергии с температурой и концентрацией при анализе распада сплава Fe-Cu либо не учитывалось совсем [48,219,220], либо использовался упрощенный потенциал смешения, зависящий только от температуры [77]. При сравнении с экспериментом не учитывалось также смещение предела растворимости в результате перестройки решетки выделений меди ОЦК→ГЦК [48]. В работе [77] не учитывалось различие предела растворимости и предела устойчивости однородного состояния. В работе [47] использовались температурно-зависящие параметры межатомных взаимодействий, полученные фиттингом к экспериментальным данным.

В работах [A10,A11] мы детально исследовали (в рамках метода среднего поля, а также методом КМК) простую модель, учитывающую изменение магнитных свойств сплава в зависимости от концентрации Cu, сравнивая различные варианты параметризации из первых принципов, и обсуждая особенности распада. В частности, мы показываем принципиальную необходимость учитывать различие ближнего и дальнего

магнитного порядка вблизи температуры Кюри при расчете растворимости меди в железе, демонстрируем хорошее согласие с экспериментом вычисленных пределов растворимости ОЦК и ГЦК меди в матрице ОЦК железа, вводим концентрационно-зависящий потенциал Cu-Cu взаимодействия на основе ЕМТО-СРА и МСЕ расчетов, исследуем качественное и количественное различие предела растворимости и предела устойчивости однородного состояния (физической спинодали), обсуждаем влияние дефектов на положение физической спинодали и ТТТ (time-temperature-transformation) диаграмму. Таким образом, мы представляем достаточно полное описание термодинамики и кинетики распада в разбавленном сплаве FeCu с учетом концентрационной зависимости межатомных взаимодействий.

4.2.1 Свободная энергия сплава FeCu с концентрационно-зависящим магнитным вкладом

Стартуем с конфигурационного гамильтониана, содержащего вклад парамагнитного (PM) состояния H_{PM} в виде ряда по степеням n_i [221] и энергию взаимодействия спинов H_{mag} в гейзенберговской форме [222]:

$$H = H_{PM} + H_{mag}, \quad (4.2)$$

$$H_{PM} = E_0 + \varepsilon \sum_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}^{PM} n_i n_j + \dots,$$

$$H_{mag} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} Y_{ij} \sigma_i \sigma_j (1 - n_i)(1 - n_j)$$

где n_i – числа заполнения узлов (1 если в узле i находится атом Cu, и 0 в противоположном случае); σ_i – значение спина на узле i (считаем спин нормированным на 1); Y_{ij} – параметр обменного взаимодействия спинов; ε – изменение энергии системы при внесении одиночного атома Cu; V_{ij}^{PM} – потенциал Cu-Cu взаимодействия в PM состоянии. Величины E_0, ε являются

константами (по отношению как к концентрации меди, так и к магнитному состоянию), поэтому термодинамические свойства сплава от них не зависят, и соответствующие вклады в (4.2) могут быть опущены [12]. Для учета многочастичных взаимодействий в выражении для H_{PM} ограничимся переходом к эффективному парному потенциалу, зависящему от локальной концентрации Cu: $V_{ij}^{PM} = V_{ij}^{PM}(c_i)$, где $c_i = \langle n_i \rangle$ – концентрация Cu на узле i в приближении среднего поля.

Проведем в (4.2) усреднение по конфигурациям атомов и спинов, полагая что взаимодействуют только ближайšie спины, а концентрации c_i слабо меняются на расстояниях порядка радиуса действия потенциала. Затем перейдем к континуальному представлению и выпишем выражение для плотности внутренней энергии сплава (опуская нулевой и линейный вклады):

$$g(c) = v_{PM}(c)c^2 - J(c)Q_1(c)(1-c)^2 \quad (4.3)$$

где $Q_1 = Q(|r_i - r_j|) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ – коррелятор ближайших спинов,

$J(c) = \frac{1}{2} \sum_j Y_{ij}(c_i)$, $v_{PM}(c) = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij}^{PM}(c_i)$. В работе [77] методом ЕМТО-СРА,

а в работе [201] методом МСЕ, были вычислены потенциалы смешения $W_{mix}(c) = E_{mix}(c)/[c(1-c)]$ в пара- и ферромагнитном состояниях, причем энтальпия смешения $E_{mix}(c) = g(c) - (1-c)E_{Fe} - cE_{Cu}$, где E_{Fe}, E_{Cu} – энергии чистых ОЦК Fe и Cu. В принятых выше обозначениях $E_{Fe} = g(c=0) = -J_0Q_1^0$, $Q_1^0 = Q_1(c=0)$, $E_{Cu} = g(c=1) = v_{PM}(1)$. Учитывая $Q_1^{PM} = 0$, $Q_1^{FM} = 1$, получаем из (4.3):

$$J(c) = \frac{J(0) - (W_{mix}^{FM}(c) - W_{mix}^{PM}(c))c}{(1-c)} \quad (4.4)$$

Используя далее для $J(c)$ разложение по степеням $J(c) = J_0 + J_1c + J_2c^2 + J_3c^3$, получаем коэффициенты разложения по данным ЕМТО-РСА $J_0=15.2$, $J_1=12.7$, $J_2=-1.6$, $J_3=20$ (mRy), и по данным МСЕ $J_0=13.086$, $J_1=7.698$, $J_2=-0.528$, $J_3=-4.523$ (mRy). В обоих случаях величина J

возрастает с ростом концентрации Cu (см. Рисунок 4.5), но по-видимому при больших концентрациях МСЕ расчет более адекватен. Заметим, что по крайней мере произведение $J(c)(1-c)^2$, определяющее величину магнитного вклада в энергию (4.3), оказывается достаточно близким в обоих расчетах (см. кривые 1',2').

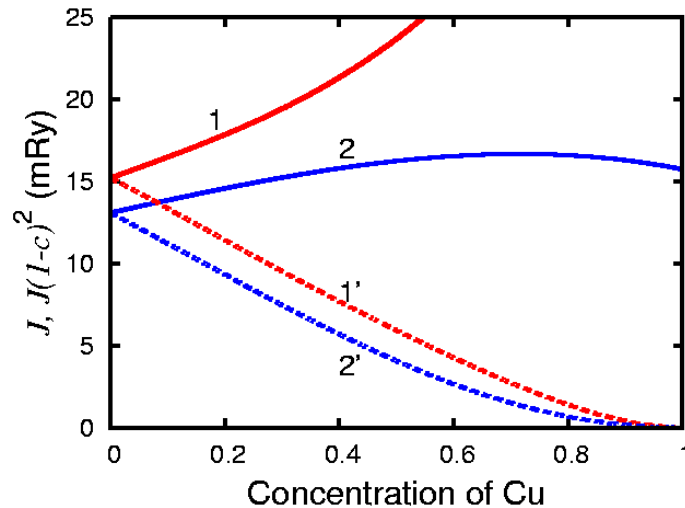


Рисунок 4.5 – Обменная энергия $J(c)$ в зависимости от концентрации меди согласно расчетам ЕМТО-СРА (1) и МСЕ (2); соответствующее произведение $J(c)(1-c)^2$ (1',2'). [A11]

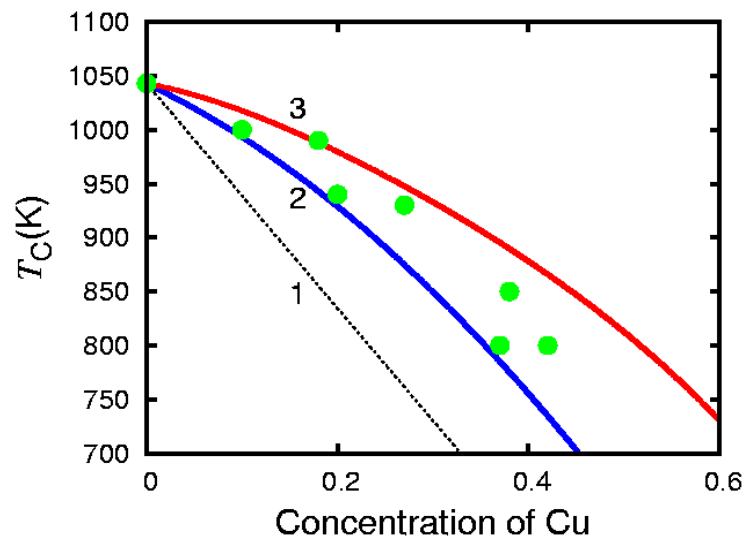


Рисунок 4.6 – Температура Кюри в зависимости от концентрации меди в предположении $J(c)=const$ (1), исходя из расчетов МСЕ (2), ЕМТО-СРА (3) [A11]. Кружки соответствуют эксперименту [223].

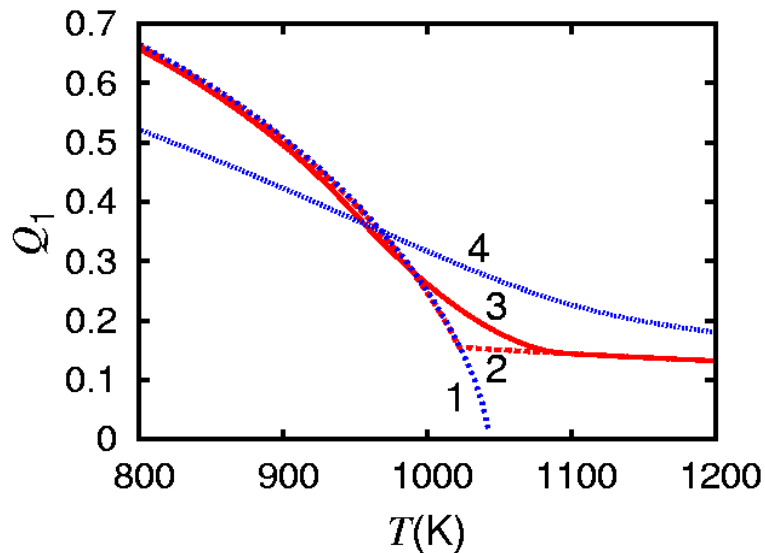


Рисунок 4.7 – Коррелятор ближайших спинов в чистом α Fe из эмпирической формулы для намагниченности [224] (1), с учетом ближнего порядка при $T > T_c$ (2), после сглаживания (3), в модели со спин-решеточной динамикой [225] (4). [A10,A11]

Энергия $v_{PM}(c)$ в (4.3) оценивается из ab initio данных для $W_{mix}^{PM}(c)$.

Учитывая $Q_1^{PM} = 0$ и подставляя (4.3) в определение $E_{mix}(c)$, получаем

$$W_{mix}^{PM}(c) = \frac{-v_{PM}(1) + v_{PM}(c)c}{1-c} \quad (4.5)$$

Из данных [77] легко убедиться, что зависимость $v_{PM}(c)$ является слабой, так что с достаточной точностью может быть принято $v_{PM}(c) = -28.8 \text{ mRy} = \text{const}$.

Локальную температуру Кюри $T_C(c)$ определим из соотношения

$$T_C(c) = T_C(0)(1-c)J(c)/J(0) \quad (4.6)$$

справедливого как в теории Кюри-Вейса, так и в более точном квазихимическом приближении и кластерных методах [106]. При этом учитываем, что температура Кюри в чистом α Fe равна $T_C(0) = 1043 \text{ K}$. На Рисунке 4.6 приведены графики зависимости $T_C(c)$ полученные в предположении $J(c) = J(0) = \text{const}$ (кривая 1), из расчета $J(c)$ методами МСЕ (кривая 2) и ЕМТО-СРА (кривая 3). Можно видеть, что возрастание $J(c)$ с концентрацией меди приводит к выпуклой зависимости $T_C(c)$, в согласии с экспериментом [223].

На Рисунке 4.7 представлены различные варианты выбора коррелятора ближайших спинов для чистого αFe : с учетом только дальнего магнитного порядка $Q_1(T) = m^2(T/T_C)$ и привлечением эмпирической формулы для намагниченности [224] (кривая 1), с учетом ближнего магнитного порядка при $T > T_C$ в качественном согласии с теорией Огучи [104] (кривая 2), тот же коррелятор после сглаживания (кривая 3), коррелятор предложенный в модели со спин-решеточной динамикой [225] (кривая 4). Можно видеть, что при $T < T_C$ коррелятор модели [225] существенно занижает степень магнитного порядка по сравнению с эмпирической кривой [224]. Поэтому сглаженный коррелятор на основе эмпирической зависимости $m(T)$ с ближним порядком при $T > T_C$ (кривая 3) оказывается предпочтительным. Заметим, что в силу зависимости $T_C(c)$ (формула (4.6)) коррелятор существенно зависит от концентрации меди. Для учета температурной и концентрационной зависимости корреляторов мы использовали следующие формулы.

Эмпирическая зависимость намагниченности согласно [224]:

$$m(\tau) = [1 - 0.35\tau^{3/2} - 0.65\tau^4]^{1/3} \quad (4.7)$$

где $\tau = T/T_C(c)$, и для $T_C(c)$ используем формулу (4.6).

Ближний порядок при $T > T_C$ учитываем в качественном согласии с теорией Огучи:

$$Q_1(T) = \begin{cases} m^2(T), & \text{если } T < T^* \\ m^2(T^*) \frac{T^*}{T}, & \text{если } T > T^* \end{cases}, \quad (4.8)$$

где $T^* = \beta T_C$, $\beta = 0.98$. Коррелятор (4.8) имеет нефизичный излом при $T = T^*$, который устраняется сглаживанием ($\Delta T = 150\text{K}$):

$$\tilde{Q}_1(T) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T-\Delta T/2}^{T+\Delta T/2} Q_1(T') dT' \quad (4.9)$$

В этом случае масштаб ближнего магнитного порядка при $T > T_C$ близок к полученному в [226] методом спин-решеточной динамики для сплава Fe-Ni.

Для сравнения используем также коррелятор полученный в модели спин-решеточной динамики [225] для ОЦК железа, аппроксимируя его формулой $Q_1(T) = 1 - 1/(1 + 0.38 \text{Exp}[-4.5(T - T_C)/T_C])$ и полагая, что в случае сплава FeCu имеет место зависимость $T_C(c)$ в соответствии с формулой (4.6).

Плотность свободной энергии определяется формулой

$$f(c) = g(c) - TS_{conf} \quad (4.10)$$

где конфигурационную энтропию S определим в приближении регулярного твердого раствора [12]:

$$S_{conf} = -k[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (4.11)$$

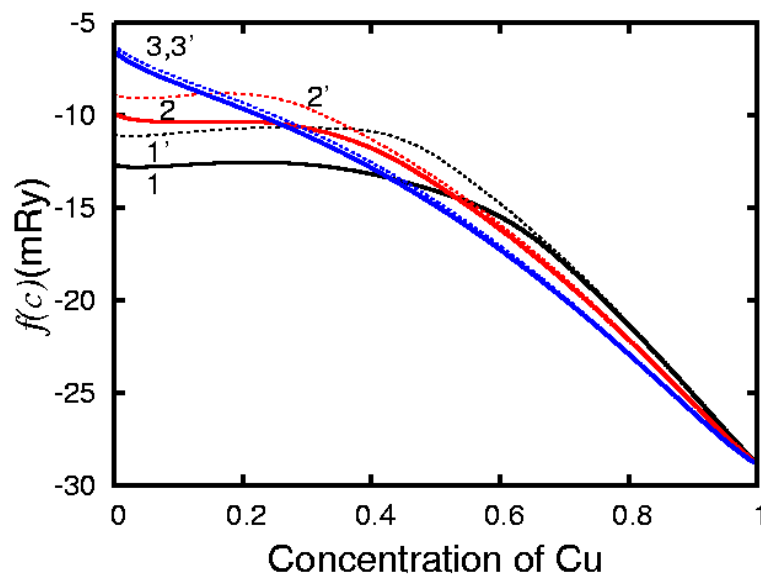


Рисунок 4.8 – Плотность свободной энергии сплава в зависимости от концентрации меди при $T=700\text{K}$ (1,1'), 900K (2,2'), 1100K (3,3'), с параметризацией $J(c)$ согласно расчетам EMTO-CPA (1–3) и MSE (1'–3'). [A11]

На Рисунке 4.8 построен график $f(c)$ при различных температурах. При построении использовался коррелятор с учетом ближнего магнитного порядка при $T > T_C$ (кривая 3 на Рисунке 4.7). Основной особенностью полученного графика $f(c)$ является характерное “плато” при невысоких концентрациях меди ($c < 0.4$), обусловленное магнитным вкладом в энергию. В пределах “плато”, при старте из однородного состояния, тенденция распада является слабой либо отсутствует (на вогнутых участках кривой $f(c)$ однородный сплав сохраняет устойчивость относительно малых флуктуаций

состава [12]). Небольшие дополнительные вклады в энергию могут привести к появлению локальных минимумов свободной энергии в области “плато”. Возможно, этим обусловлено формирование выделений промежуточного состава, наблюдаемое в сложно легированных системах на основе FeCu [196]. Формула (4.11) описывает свободную энергию в сплаве с ОЦК решеткой. В случае перестройки решетки выделений меди в ГЦК, при больших концентрациях Cu необходимо ввести в (4.11) дополнительный вклад:

$$f_{Fe_in_fccCu}(c) = -\phi + g(c) - TS_{conf} \quad (4.12)$$

где разность энергий ОЦК и ГЦК меди $\phi \approx 3.3\text{mRy}$ [219].

4.2.2 Предел растворимости выделений ОЦК и ГЦК меди

Предел растворимости рассчитывается из условия равенства химических потенциалов фаз:

$$\left. \frac{df}{dc} \right|_{c_1} = \left. \frac{df}{dc} \right|_{c_2} = \frac{f(c_2) - f(c_1)}{c_2 - c_1} \quad (4.13)$$

где c_1, c_2 – равновесные концентрации в фазах. Пределы растворимости ОЦК и ГЦК Cu (оба в матрице ОЦК Fe) различаются в силу (4.12). Известные экспериментальные данные [5,227,228] относятся к растворимости ГЦК Cu в матрице ОЦК Fe. Равновесие ОЦК Cu с твердым раствором ОЦК Fe метастабильно (имеет место при размере выделений $<10\text{nm}$, т.е. на ранних стадиях распада), соответствующий предел растворимости из эксперимента неизвестен. Используемое приближение среднего поля позволяет получить правильный предел растворимости при малых концентрациях (~ 0.01) [47], что подтверждается моделированием распада сплава методом Монте-Карло [A8]. Эксперименты показывают, что предел растворимости выделений ГЦК Cu в ОЦК Fe не превосходит 0.02 (при $T=1150\text{K}$) [5,227,228]. При этом легко оценить, что из-за различия энергий ОЦК и ГЦК Cu ($\phi \approx 3.3\text{mRy}$) предел растворимости ОЦК Cu выше примерно в 1.5 раза. Таким образом,

растворимость ОЦК и ГЦК Cu в матрице ОЦК Fe может быть с достаточной точностью описана формулами (4.3)–(4.13).

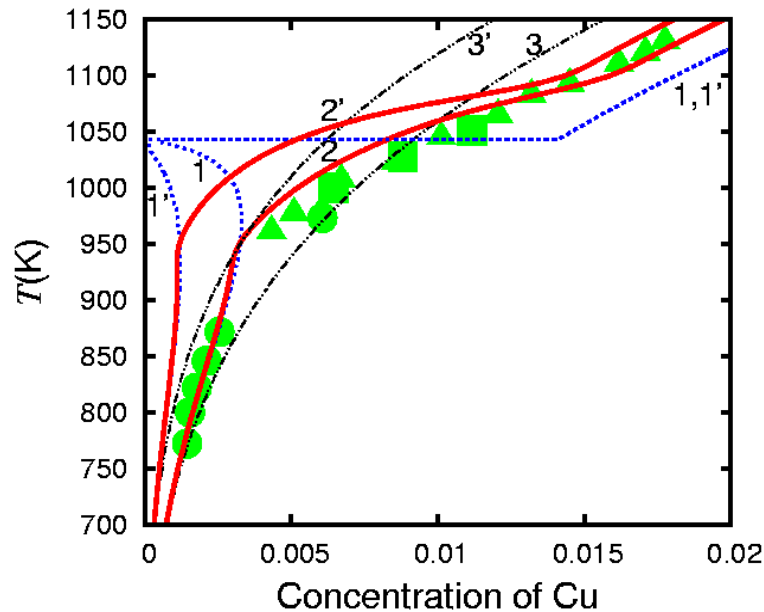


Рисунок 4.9 – Предел растворимости Cu в ОЦК решетке с параметризацией модели на основе расчета $J(c)$ методом ЕМТО-СРА (1–3) и МСЕ (1'–3'): с учетом только дальнего магнитного порядка (1,1'), с учетом ближнего магнитного порядка (сглаженный коррелятор) (2,2'), с коррелятором модели со спин-решеточной динамикой [225] (3,3'), [A11]. Кружки, треугольники и квадраты – экспериментальные данные для растворимости ГЦК Cu в ОЦК Fe [5,227,228].

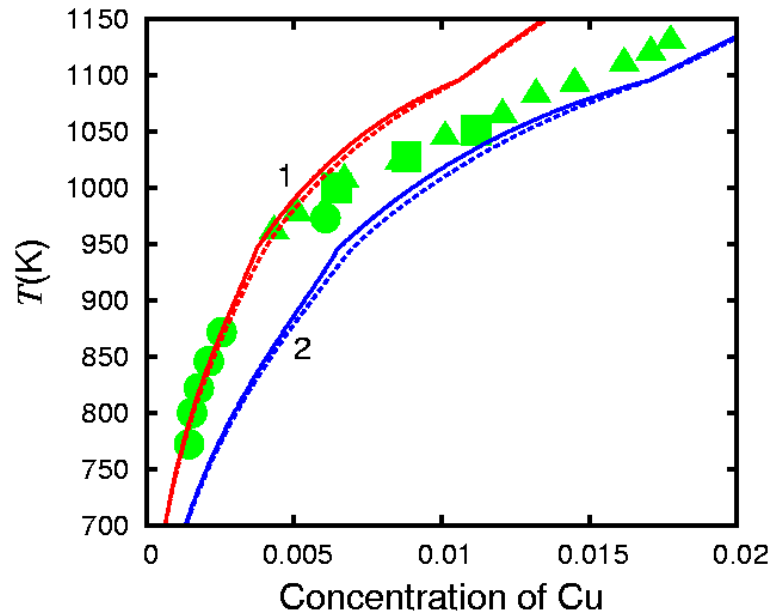


Рисунок 4.10 – Пределы растворимости ГЦК Cu (1) и ОЦК Cu (2) в ОЦК Fe при выборе $J_0=13.1\text{mRy}$, $J_1=12.7\text{ mRy}$; пунктирные кривые построены с учетом магнитной энтропии [A9]. Кружки, треугольники и квадраты – экспериментальные данные для растворимости ГЦК Cu в ОЦК Fe [5,227,228].

На Рисунке 4.9 представлен результат расчета растворимости Cu в ОЦК матрице, с выбором зависимости $J(c)$ на основе ЕМТО-СРА (кривые 1–3) и МСЕ расчетов (кривые 1'–3'). В качестве ориентира приведены также экспериментальные данные для предела растворимости ГЦК Cu в ОЦК Fe. Можно видеть, что предел растворимости рассчитанный с учетом только дальнего магнитного порядка (кривые 1,1'), скачком обращается в нуль при $T=T_C(0)=1043\text{K}$, что качественно противоречит эксперименту. Предел растворимости, построенный со сглаженным коррелятором, учитывающим ближний магнитный порядок при $T>T_C$, демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными при выборе $J(c)$ на основе расчета ЕМТО-СРА (кривая 2). Однако это согласие не является вполне удовлетворительным, потому что расчетные кривые описывают растворимость ОЦК Cu, в то время как экспериментальные данные относятся к ГЦК Cu. Выбор коррелятора из модели со спин-решеточной динамикой [225] несколько понижает качественное согласие с экспериментом (кривые 3,3'). Выбор $J(c)$ на основе расчета МСЕ во всех случаях приводит к заниженному пределу растворимости (кривые 1'–3').

	ЕМТО-СРА	МСЕ	Фиттинг (Рисунок 4.10)
J_0, mRy	15.2	13.1	13.1
J_1, mRy	12.7	7.70	12.7

Таблица 4.1 – Параметры обменной энергии при малых концентрациях меди, $J(c) = J_0 + J_1c$.

Важной качественной особенностью является тот факт, что поскольку предел растворимости определяется правилом “общей касательной” (4.13), он не зависит от поведения $J(c)$ при больших c , так что играют роль только коэффициенты J_0 и J_1 (см. Таблицу 4.1). При понижении J_0 предел растворимости смещается вправо, а при понижении J_1 влево. Величина $J_0=15.2\text{mRy}$ из расчета ЕМТО-СРА [77] кажется завышенной. Ранее в теории фазовых превращений в углеродистой стали, в этом же температурном

интервале, мы успешно использовали независимую оценку $J_0=14\text{mRy}$ [A2]. К наилучшему согласию с экспериментом приводит выбор $J_0=13.1\text{mRy}$ (из MCE), $J_I=12.7\text{mRy}$ (из EMTO-CRA). В этом случае предел растворимости ГЦК Cu хорошо согласуется с экспериментом при $T < T_C(0)$ (Рисунок 4.10, кривая 1). При высоких T наблюдается его отклонение влево от экспериментальных значений, что может быть обусловлено неучтенным вкладом энтропийной природы.

Для грубой оценки роли конфигурационной магнитной энтропии S_m , используем модель Изинга со спином $\frac{1}{2}$, для которой согласно [106]:

$$S_m = k(1-c) \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} [(1+m) \ln(1+m) + (1-m) \ln(1-m)] \right\} \quad (4.14)$$

Представляется возможным при $T > T_C$ использовать в (4.14) вместо локальной намагниченности спиновый коррелятор, $m \rightarrow \sqrt{Q_1}$. Пунктирные кривые на Рисунке 4.10 построены с учетом вклада (4.14) в полную энтропию, и демонстрируют пренебрежимо малый эффект. По-видимому, отклонение предела растворимости от экспериментальных значений обусловлено другими вкладами в свободную энергию, например, вибрационной энтропией.

В заключении раздела обсудим роль упругих напряжений. Поскольку сравнение предела растворимости с экспериментом проведено в конечном итоге для выделений ГЦК-меди, для которых когерентная связь с матрицей утрачена, используемый в расчете предел растворимости для ОЦК-выделений не должен учитывать упругий вклад. Однако, этот вклад все же полезно оценить, поскольку с практической точки зрения интересны именно выделения ОЦК-Cu когерентные с матрицей. Известно, что вклад упругих напряжений сводится к поправке в энергию смешения ν [12,33]. Величина этого вклада для сплава ОЦК-FeCu оценена из первых принципов в работе [229] как незначительная (около 2% от величины энергии смешения). Это связано с тем, что атомы Fe и Cu имеют близкие атомные радиусы.

4.3 Моделирование кинетики распада сплава ОЦК-FeCu методом кинетического Монте-Карло с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями

4.3.1 Эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия

Попытки моделирования кинетики распада в сплаве ОЦК-FeCu методом Монте-Карло предпринимались ранее [48,77,220]. Однако в работе [48] не учитывался магнитный вклад в эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия, в работе [220] магнитный вклад принимался не зависящим от температуры, а в работе [77] – не зависящим от концентрации меди. При этом в работе [77] при моделировании распада не проводилось различия между физической спиной (псевдоспиной) и пределом растворимости. Поскольку только железо обладает магнитными свойствами, учет концентрационной зависимости эффективного потенциала Cu-Cu взаимодействия необходим при исследовании роли магнетизма в распаде. Кроме того, в Разделе 4.2 было показано, что при последовательном учете магнетизма необходимо учитывать не только дальний, но и ближний порядок, т.к. в противном случае на кривой предела растворимости меди возникает нефизичный разрыв, и он устремляется к нулю при температуре Кюри чистого железа (см.Рисунок 4.9).

Автором диссертации была написана программа для моделирования распада сплава методом Монте-Карло с учетом концентрационной зависимости межатомных взаимодействий. В программе реализована схема кинетического Монте-Карло, реализующая динамику Кавасаки [44] с прямым обменом атомами. На каждой итерации метода случайным образом выбирается пара ближайших соседей разных сортов. Перестановка этих атомов осуществляется по правилу Метрополиса. Для этого рассчитываются энергии исходной конфигурации E_1 и конфигурации возникающей в результате предполагаемой перестановки E_2 . Если $E_2 < E_1$, перестановка атомов осуществляется безусловно. В противном случае перестановка

осуществляется с вероятностью $p_{12} = \text{Exp}[(E_1 - E_2)/kT]$. При расчете энергий E_1 и E_2 учитываются только парные взаимодействия, которые однако могут зависеть от локальной концентрации в окрестности взаимодействующих атомов. Локальная концентрация рассчитывалась усреднением чисел заполнения по первой координационной сфере вокруг атомов каждой взаимодействующей пары Cu-Cu, соседствующей с узлами начальной и конечной позиции при скачке. (Важно отметить, что учет концентрации только вокруг пары атомов участвующих в скачке является недостаточным, и приводит к неправильному решению, потому что перестановка атомов сопровождается изменением локальной концентрации на соседних узлах, что дает вклад в полную энергию конфигурации). При этом в программе предусмотрена возможность использовать радиус действия потенциала до пяти координационных сфер. В рамках такого подхода время распада выражается числом P перестановок соседних атомов. Реальное время выдержки $t = P\tau$ устанавливается из соотношения между коэффициентом диффузии меди железе D_i и временем τ , необходимым для успешного скачка атома Cu в соседнюю позицию:

$$D_i = d^2 / \tau \quad (4.15)$$

где $d = 0.248\text{nm}$ – расстояние между ближайшими узлами в решетке ОЦК Fe. Экспериментальные данные по температурной зависимости коэффициента диффузии Cu в ОЦК-Fe могут быть взяты из работ [230,231].

Предел растворимости (бинодаль) вычисляется по концентрации Cu в твердом растворе α -Fe при достижении равновесия с крупным выделением Cu. Предел устойчивости однородного состояния (физическая спинодаль, псевдоспинодаль) вычисляется как концентрация твердого раствора, при которой инкубационный период старта распада устремляется к бесконечности.

Моделирование кинетики может быть выполнено, например, с использованием эффективного потенциала Cu-Cu взаимодействия, ранее предложенного в работе [77] в рамках PDLM модели [232] на основе

результатов первопринципных расчетов энергетических параметров, и учитывающего в том числе концентрационную зависимость. Соответствующий результат моделирования с этим потенциалом (расчет предела растворимости и физической спинодали) представлен на Рисунке 4.11.

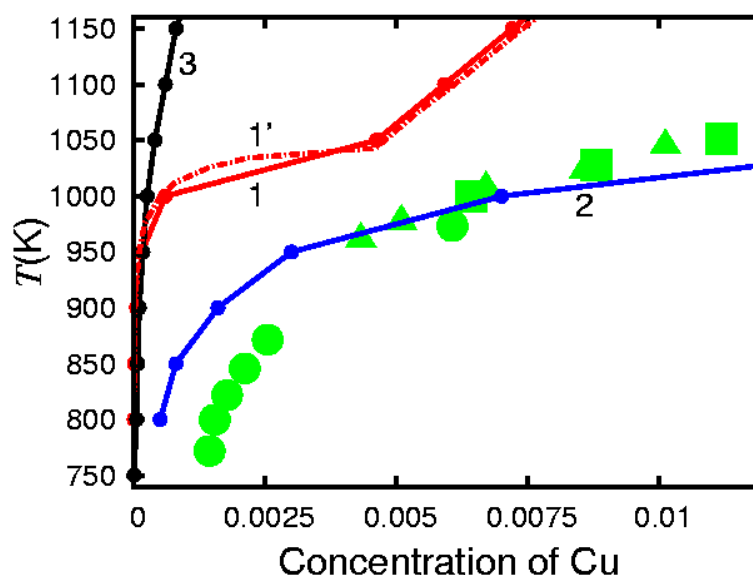


Рисунок 4.11 – Расчет предела растворимости ОЦК-Cu (кривая 1) и предела устойчивости однородного состояния (кривая 2) методом Монте-Карло с эффективным потенциалом предложенным в [77], вычисленным при $c=0.01$. Кривая (3) – предел растворимости ОЦК-Cu с учетом концентрационной зависимости потенциала предложенного в [4]. Кривая 1' – аналитическая оценка предела растворимости в рамках модели регулярного твердого раствора при соответствующем потенциале; [A9]. Кружки, треугольники и квадраты – экспериментальные данные для предела растворимости ГЦК-Cu в ОЦК-Fe [5,227,228].

Из Рисунка 4.11 следует, что вывод работы [77] о согласии с экспериментом предела растворимости меди в железе, рассчитанного методом Монте-Карло по алгоритму Метрополиса, без учета концентрационной зависимости потенциала, был некорректным. Процедура расчета предела растворимости в работе [77] сводилась к поиску стартового условия распада при старте из однородного начального состояния и последующей длительной выдержке. При этом не было учтено, что инкубационный период старта распада устремляется к бесконечности на линии физической спинодали (предел устойчивости однородного состояния). Также в работе [77] не

учитывался тот факт, что расчет проводится в ОЦК решетке, в то время как экспериментальные данные для предела растворимости относятся к выделениям ГЦК-Cu. Из нашего расчета на Рисунке 4.11 видно, что рассчитанная кривая в работе [77] на самом деле является физической спинодалью в ОЦК решетке (кривая 2), а ее близкое совпадение с экспериментальными данными для предела растворимости выделений ГЦК-Cu в матрице ОЦК-Fe оказывается случайным. Предел растворимости вычисленный методом Монте-Карло с этим потенциалом (кривая 1) с достаточной точностью совпадает с предсказанием модели регулярного раствора при соответствующей температурно-зависящей энергии смещения (кривая 1'), однако на 1 – 2 порядка отличается от экспериментальных данных. Учет концентрационной зависимости этого потенциала (кривая 3) лишь дополнительно удаляет результаты расчета от эксперимента. Различие энергий ОЦК-Cu и ГЦК-Cu (см. формулу (4.12)) также понижает предел растворимости примерно в 1.5 раза. Таким образом, предложенный в работе [77] эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия не применим для анализа роли магнетизма в распаде.

В работе [A10] было предложено определить эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия исходя из выражения для внутренней энергии сплава (см. формулу (4.3)). Функция $g(c)$ раскладывается в ряд по концентрации:

$$g(c) = K_0 + K_1c + v_{eff}(c)c^2 \quad (4.16)$$

$$K_0 = -J_0Q_1^0, \quad Q_1^0 = Q_1(c=0), \quad K_1 = (2J_0 - J_1)Q_1^0 - J_0 \left. \frac{dQ_1}{dc} \right|_0 \quad (4.17)$$

В силу суммирования по координационным сферам (КС),

$$v_{eff}(c) = \left(\sum_p z_p V_p^{eff}(c) \right) / 2, \text{ однозначное определение потенциала } V_p^{eff}(c) \text{ из}$$

формул (4.16),(4.17) невозможно. Однако, согласно [77], вклад от первой КС является доминирующим. Поэтому ограничимся приближением ближайших соседей, т.е. $z_1=8$, $z_p=0$, $p>1$. Тогда концентрационно-зависящий потенциал Cu-Cu взаимодействия определяется из (4.16),(4.17) по правилу:

$$V^{eff}(c) = v_{eff}(c)/4 \quad (4.18)$$

Заметим, что в РМ состоянии из (4.3),(4.16)–(4.18) следует

$$V_{PM}^{eff}(c) = v_{PM}(c)/4.$$

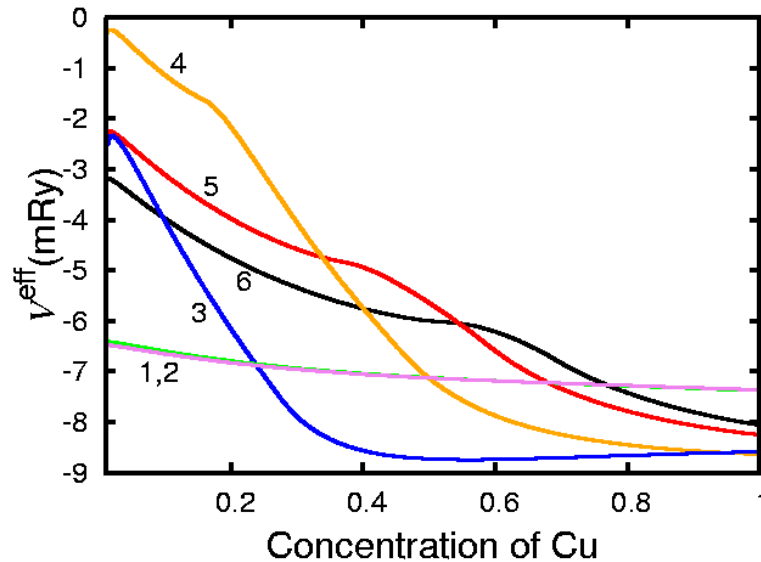


Рисунок 4.12 – Концентрационно-зависящие эффективные потенциалы Cu-Cu взаимодействия в зависимости от концентрации Cu, при выборе $J(c)$ на основе ЕМТО-СРА расчета [77]. $T=1200\text{K}$ (1), 1100K (2), 1000K (3), 900K (4), 800K (5), 700K (6). [A11]

На Рисунке 4.12 представлены потенциалы $V^{eff}(c)$ рассчитанные по формулам (4.3),(4.16)–(4.18) для различных температур на основе ЕМТО-СРА расчета для $J(c)$ [77], с использованием спинового коррелятора учитывающего ближний порядок при $T > T_C$ (см. кривую 3 на Рисунке 4.7 и формулы (4.7)–(4.9)). Как и следовало ожидать из графика свободной энергии (Рисунок 4.8), основной качественной особенностью $V^{eff}(c)$ является обусловленное магнетизмом повышение устойчивости однородного сплава, т.е. ослабление потенциала при невысоких концентрациях на промежуточных температурах (непосредственно выше и ниже T_C чистого железа). В то же время, в объеме выделений меди ($c \sim 1$) потенциал усиливается за счет эффективного вклада, проистекающего от магнетизма матрицы.

4.3.2 Инкубационный период старта распада и физическая спинодаль

На Рисунке 4.13 приведены графики концентрационной зависимости инкубационного периода для разных температур при использовании в расчете этих потенциалов. Общей качественной особенностью является резкий скачок инкубационного периода при понижении c до критического значения, соответствующего достижению физической спинодали.

На Рисунке 4.14 представлены для сравнения предел растворимости Cu в ОЦК решетке (кривая 1) и физическая спинодаль (кривая 2), рассчитанные методом Монте-Карло с потенциалами представленными на Рисунке 4.12. Основной качественной особенностью является немонотонное температурное поведение физической спинодали, обусловленное повышением устойчивости однородного сплава относительно малых флуктуаций состава под действием магнетизма. В то же время, классическая спинодаль, определяемая точкой перегиба графика $f(c)$ не обнаружилась как физически выделенная линия при Монте-Карло расчетах, и мы ее не приводим.

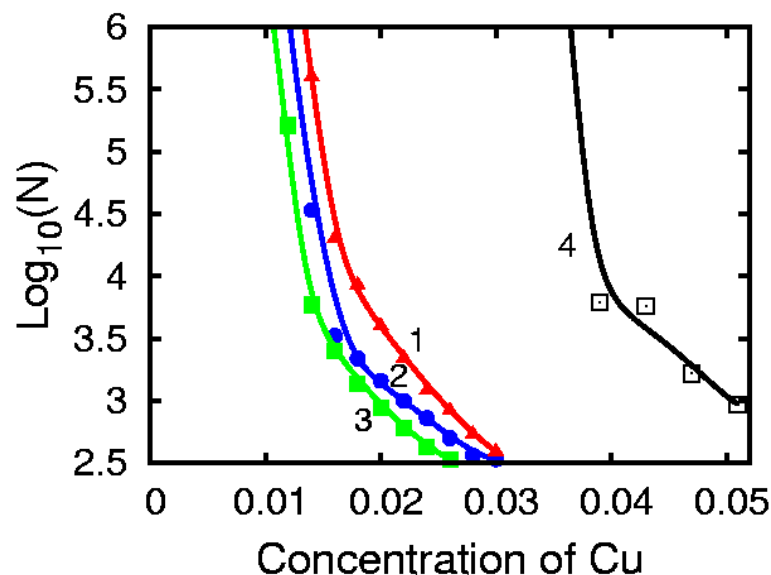


Рисунок 4.13 – Инкубационный период старта распада в однородном сплаве (размер образца 70x70x70 ячеек) в зависимости от концентрации Cu при $T=800\text{K}$ (1), 900K (2), 1000K (3), 1100K (4). Расчет выполнен методом КМК с потенциалами представленными на Рисунке 4.12. Время выражено средним числом скачков на один атом Cu. [A11]

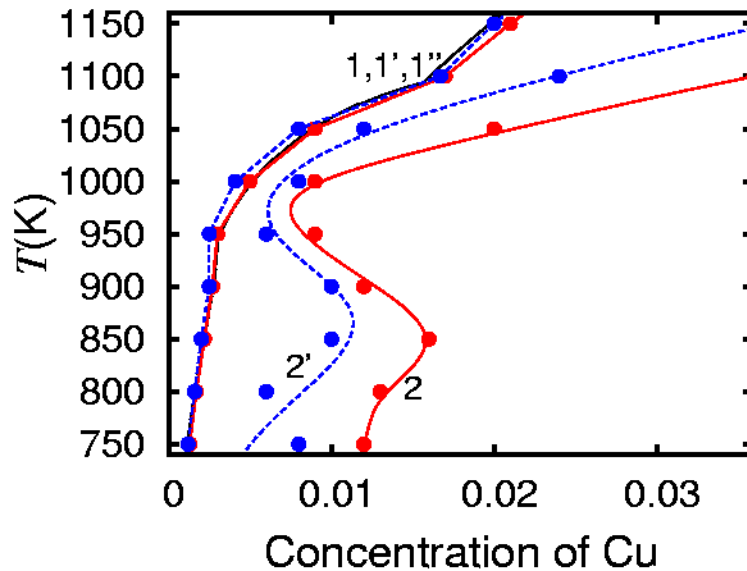


Рисунок 4.14 – Предел растворимости (1,1') и предел устойчивости однородного состояния (2,2'), рассчитанные методом КМК с потенциалами представленными на Рисунке 4.12, в отсутствие (1,2) и при наличии (1',2') в образце дислокации с энергией сегрегации $E_{segr}=4mRy$ (см. описание в Разделе 4.3.3). Кривая 1'' – предел растворимости вычисленный из условия равенства химических потенциалов фаз по формуле (4.13). [A11]

При моделировании кинетики распада метастабильные выделения промежуточного состава не наблюдались. Причина наблюдения таких выделений в сложнолегированных сплавах [196] остается предметом дальнейших исследований.

Заметим, здесь мы обсуждаем только качественные особенности модели. Количественная оценка положения физической спинодали зависит от поведения обменной энергии $J(c)$ на промежуточных концентрациях, включая коэффициенты J_2 и J_3 , которые различаются для расчетов ЕМТО-СРА и МСЕ (см. Рисунок 4.5). Поскольку энергия $J(c)$ присутствует в формуле (4.3) в виде произведения $J(c)Q_i(c)(1-c)^2$, где коррелятор Q_i и множитель $(1-c)^2$ обращаются в нуль при больших концентрациях Cu, различие первопринципных расчетов ЕМТО-СРА и МСЕ (Рисунок 4.5) не является драматическим. Тем не менее, оно должно приводить к смещению не только предела растворимости (см. Рисунок 4.9), но и физической спинодали.

4.3.3 Влияние структурных дефектов на кинетику распада

Типичная кинетика распада в области фазовой диаграммы справа от физической спинодали сводится к следующему. На первой стадии образуется множество мелких кластеров из атомов Cu (количество таких кластеров возрастает, а их начальный размер уменьшается при понижении температуры выдержки, однако в любом случае концентрация атомов Fe внутри выделений пренебрежимо мала). Доля атомов Cu остающихся в твердом растворе определяется не столько временем их миграции до ближайшего кластера, сколько эффектом Гиббса-Томсона, т.е. изменением равновесных условий над поверхностью малых выделений [218]. Далее крупные выделения растут за счет мелких, подчиняясь кинетике Лившица-Слезова [233]. С ростом среднего размера кластера, доля атомов в твердом растворе снижается, приближаясь к равновесному пределу растворимости.

В работе [48] было показано, что процесс роста выделений существенно ускоряется на ранних стадиях при вакансионном механизме диффузии, поскольку вакансии захватываются кластерами, и как следствие, диффузия осуществляется не только одиночными атомами в твердом растворе, но и миграцией самих кластеров. Подобный механизм (столкновение и слияние капель в результате их тепловой диффузии) ранее обсуждался Биндером и Штауффером [234], однако в большинстве моделей распада он исключается из рассмотрения. Используемая нами программа КМК реализует прямой обмен ближайших соседей, следовательно при оценке характерных времен необходимо вводить поправку на ускорение превращения за счет захвата вакансий кластерами.

Между кривыми 1 и 2 на фазовой диаграмме (Рисунок 4.14) заключена область, где распад может стартовать только по механизму гетерогенного зарождения, т.е. после сегрегаций атомов Cu на дефектах структуры (на дислокациях, границах зерен и т.п.) Экспериментальные данные [5] свидетельствуют, что по-видимому распад действительно происходит в этой области.

В рассматриваемой модели присутствие структурного дефекта смещает предел устойчивости однородного сплава влево от физической спинодали, причем величина смещения определяется энергией сегрегации на дефекте. На Рисунке 4.14 кривые 1' и 2' представляют предел растворимости (вычисляемый как обычно, по остаточной концентрации в матрице по завершении распада) и предел устойчивости однородного состояния – при введении единственной дислокации, которая имитируется изменением энергии Cu на величину $E_{segr} = -4mR\gamma$ в трубке радиусом в один параметр решетки, проходящей через центр куба. Можно видеть, что предел растворимости остается практически неизменным, потому что сегрегационная емкость дислокации мала. В то же время, предел устойчивости заметно смещается влево, приближаясь к пределу растворимости.

В зернах малого размера примесные атомы успевают сегрегироваться на ГЗ за время меньшее, чем инкубационный период старта распада в объеме, так что в результате сегрегации на ГЗ концентрация в объеме опускается ниже псевдоспинодали $c(T_{ps})$. В этом случае распад в объеме не начинается, а выделения новой фазы будут сосредоточены вдоль ГЗ. Подобный качественный эффект был ранее получен нами при моделировании распада методом фазовых полей [A18] (см. Главу 6), а также И.Карькиным при Монте-Карло моделировании для сплава Fe-Cu [229]. В работе [A13] мы провели более детальное обсуждение этого эффекта в терминах псевдоспинодали и интегральной степени распада (см. формулу (4.1)).

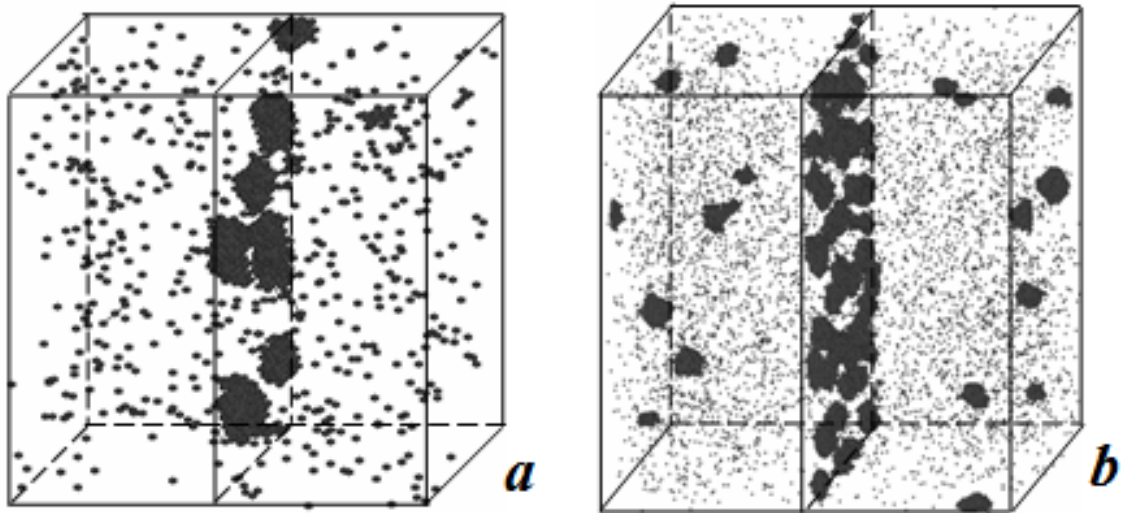


Рисунок 4.15 – Типичные картины распада сплава ОЦК-Fe-Cu в кубе $40 \times 40 \times 40$ (a) и $90 \times 90 \times 90$ (b) элементарных ячеек, при достижении степени распада $S=0.20$. Граница зерна имитируется плоскостью проходящей через центр куба; $c_0=0.012$, $T=700\text{K}$. Отображаются только атомы Cu. [A13]

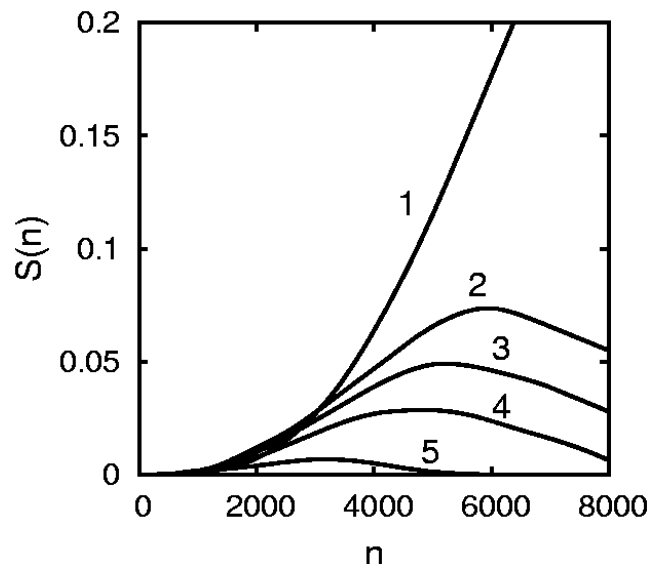


Рисунок 4.16 – Эволюция степени распада в объеме в зависимости от числа скачков приходящихся на один примесный атом, в бесконечной среде (1) и при размере зерна $L/d=45$ (2), 40 (3), 35 (4), 30 (5); $c_0=0.012$, $T=700\text{K}$. Приграничная область исключается из рассмотрения. [A13]

На Рисунке 4.15 представлены результаты моделирования распада при различном размере зерна. Моделирование проводилось для образца в форме куба с периодическими граничными условиями методом кинетического Монте-Карло с эффективным потенциалом Cu-Cu взаимодействия $\{-7.4, -2.3, -0.3\}$, как и ранее в [A8]. Данный потенциал не учитывает магнитных

эффектов, и не имеет концентрационной зависимости, однако он достаточен для качественного анализа. Было принято, что через центр образца проходит плоскость, вблизи которой (в слое шириной 2 параметра решетки) энергия сегрегации меди составляет $\delta\varepsilon_s = 0.05\text{eV/at}$ согласно [229]. Таким образом, плоскость имитирует границу зерна, в то время как размер зерна соответствует стороне куба. Из Рисунка 4.15а можно видеть, что в зерне малого размера распад завершается образованием выделений на ГЗ, в то время как в зернах более крупного размера распад развивается и в объеме, но с задержкой, и на существенном удалении от границы (Рисунок 4.15b).

На Рисунке 4.16 представлена эволюция степени распада в объеме при различном размере зерна. При построении данных графиков приграничная область шириной 10 параметров решетки исключалась из рассмотрения, после чего степень распада рассчитывалась по формуле (4.1). Из сравнения кривой (1), построенной в отсутствие границы зерна, с кривыми (2)–(5), можно видеть, что влияние ГЗ на распад в объеме остается существенным для образцов размером $L/d \sim 50$ (L – размер куба, d – ширина ГЗ). Это влияние выражается в замедлении распада на начальных стадиях в силу возрастания инкубационного периода в объеме, а также в ускоренном переходе к стадии испарения-конденсации, при которой выделения в объеме зерна растворяются (и соответственно степень распада в объеме $S(n)$ снижается) в результате роста выделений на ГЗ.

Условие реализации распада в объеме зерна в первом приближении имеет вид:

$$L > \sqrt{D\tau(c_0)} \quad (4.19)$$

где $\tau(c_0)$ – инкубационный период начала распада. Формула (4.19) выражает тот факт, что распад в объеме подавлен, если за время соответствующее инкубационному периоду примесный атом успевает пройти расстояние порядка радиуса зерна и сегрегироваться на ГЗ. Для уточнения формулы (4.19) можно учесть, что в результате развития сегрегаций концентрация

примеси в объеме отклоняется от исходной, в силу чего инкубационный период возрастает со временем. В любом случае, МК моделирование остается на сегодняшний день единственным способом определения зависимости $\tau(c)$.

Для описания кинетики превращения часто используют ТТТ диаграмму (time-temperature-transformation), которая показывает время необходимое для достижения заданной степени распада при заданной температуре [235,236]. Проведенные нами в работах [А9, А12] оценки характерных времен распада с использованием формулы (4.15) демонстрируют расхождение с экспериментом [5] на несколько порядков. По-видимому, это расхождение обусловлено прежде всего необходимостью поправочного множителя в формуле (4.15), связанного с целым рядом неучтенных факторов. Далее полагаем:

$$t = K(T)P\tau \quad (4.20)$$

где поправочный коэффициент $K(T)$ учитывает некоторые особенности кинетики превращения (ускорение диффузии за счет захвата вакансий кластерами, уменьшение со временем числа атомов в твердом растворе в результате преципитации, ускорение диффузии в области дислокаций и границ зерен, изменение поверхностной энергии выделений в связи с частичным нарушением когерентности решетки на интерфейсе, предел чувствительности экспериментальных методик и др.) Анализ показывает, что можно использовать температурную зависимость $K(T)$ в виде:

$$K(T) = K_0 \text{Exp}[-Q/kT] \quad (4.21)$$

где $Q=55\text{mRy}$ в отсутствие дефектов, 102mRy при зарождении выделений на дислокациях, 141mRy при зарождении выделений на границах зерен (здесь условная величина Q служит для аппроксимации кинетической кривой и не является, вообще говоря, энергией активации).

Действительно, представим $K(T)$ в виде произведения:

$$K(T) = K_0 K_V(T) K_{SS}(T) K_{def}(T) \quad (4.22)$$

Множитель $K_V(T)$ учитывает ускорение диффузии за счет захвата вакансий кластерами. Если диффузия осуществляется в основном кластерами из двух атомов (что может быть справедливо на ранних стадиях распада), тогда согласно [48] $K_V(T) \sim \text{Exp}[-Q_V/kT]/3$, $Q_V=25.7\text{mRy}$.

Множитель $K_{SS}(T)$ описывает долю атомов Cu находящихся в твердом растворе. Эта доля изменяется со временем, но по крайней мере при достижении локального равновесия она близка к равновесному пределу растворимости, и тогда $K_{SS}(T) \sim \text{Exp}[-v/kT]/c_0$, где $v \sim 28.8\text{mRy}$.

Множитель $K_{def}(T)$ учитывает ускорение диффузии на дефектах. Исходя из того, что скорость диффузии определяется формулой вида $\sim \text{Exp}[-Q/kT]$, и используя известные данные для коэффициентов диффузии Cu в объеме, на дислокации и границе зерна в матрице ОЦК-Fe (см. Таблицу 4.2), можно оценить $K_{def}(T) \sim \text{Exp}[-Q_{def}/kT]$, где $Q_{def} = 47\text{mRy}$ для дислокации, и 86mRy для границы зерна. Использование $K_{def}(T)$ предполагает, что зарождение и рост выделений контролируются диффузией на соответствующих дефектах.

$\frac{D_{bulk}^{1000K}}{D_{bulk}^{800K}}$ [230,231]	$\frac{D_{disl}^{1000K}}{D_{disl}^{800K}}$ [237]	$\frac{D_{GB}^{1000K}}{D_{GB}^{800K}}$ [141]
567	85	18

Таблица 4.2 – Отношение коэффициентов диффузии Cu в объеме, на дислокации и на границе зерна в матрице ОЦК-Fe. (За отсутствием экспериментальных данных, для дислокации используются данные по самодиффузии Cu).

Известные экспериментальные данные для ТТТ диаграммы [5] относятся к области фазовой диаграммы между кривыми 1 и 2 (см. Рисунок 4.14), где согласно нашей модели, распад возможен только в присутствии структурных дефектов. На Рисунке 4.17 представлена ТТТ диаграмма, построенная при введении в образец (размер куба $80 \times 80 \times 80$ элементарных ячеек) единственной дислокации либо плоской границы зерна (характерный масштаб дефекта выбран равным 2 параметра решетки). Эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия определен формулами (4.16)–(4.18), степень распада рассчитывалась по формуле (4.1). Можно видеть, что в

отсутствие поправочного множителя $K(T)$ скорость распада падает при охлаждении на порядки быстрее, чем в эксперименте. В то же время, с учетом $K(T)$ достигается адекватный вид ТТТ диаграммы, при зарождении выделений как на дислокации, так и на границе зерна. Не зависящий от температуры коэффициент K_0 в формуле (4.21) при построении ТТТ диаграммы выбирался фиттингом к экспериментальным данным. Среди неучтенных факторов отметим реальную плотность числа дефектов (в расчетах используется единственная дислокация или граница зерна), а также изменение поверхностной энергии выделений в связи с частичным нарушением когерентности решетки на интерфейсе.

Таким образом, в наших расчетах качественно адекватный вид ТТТ диаграммы обеспечивается ускорением диффузии и предпочтительным зарождением выделений на дефектах. В отсутствие дефектов в нашей модели распад в области фазовой диаграммы соответствующей экспериментальным данным не реализуется.

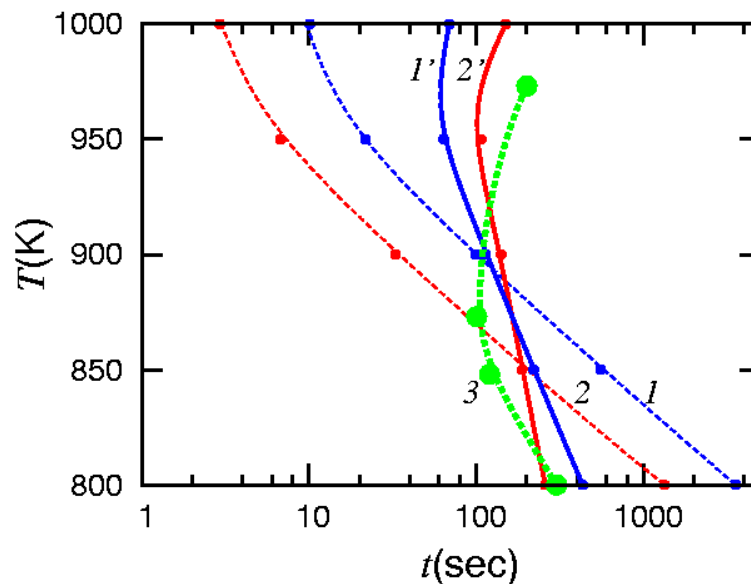


Рисунок 4.17 – Кинетическая ТТТ диаграмма при КМК моделировании [A11]. Кривые соответствуют достижению степени распада 10% при имитации присутствия в образце дислокации (1,1') и границы зерна (2,2') с энергией сегрегации $E_{segr}=-8\text{mRy}$; без учета (1),(2) и с учетом (1'),(2') поправочного коэффициента $K(T)$. Кривая (3) – экспериментальные данные [5].

4.4 Выводы к главе 4

1. Существует физически выделенная линия (псевдоспинодаль), разделяющая области гомогенного и гетерогенного зародышеобразования на фазовой диаграмме сплава, имеющего термодинамический стимул к распаду.

2. Предложена простая модель распада сплава FeCu с учетом концентрационной зависимости магнитного вклада в свободную энергию, с первопринципной параметризацией. Вычисленный в рамках модели предел растворимости меди в α -Fe хорошо согласуется с экспериментом, и существенно зависит от ближнего магнитного порядка вблизи температуры Кюри.

3. Методом кинетического Монте-Карло построены предел растворимости и псевдоспинодаль в сплаве ОЦК-FeCu. Предел растворимости с хорошей точностью совпадает с аналитической оценкой. Псевдоспинодаль демонстрирует немонотонное температурное поведение, обусловленное магнитным вкладом в энергию, который повышает устойчивость сплава в области малых концентраций Cu.

4. Присутствие структурных дефектов (например, дислокаций) смещает предел устойчивости однородного сплава влево, к пределу растворимости, в результате чего рассчитанная ТТТ диаграмма сплава ОЦК-FeCu сближается с экспериментально известной.

Представленные в главе результаты опубликованы в работах [A8–A13, A27].

5 КИНЕТИКА РАСПАДА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА. МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СОСТОЯНИЙ

В последние годы значительное внимание привлекают материалы, уникальные свойства которых достигаются благодаря формированию структурного состояния, содержащего наноразмерные выделения. Известными примерами являются мартенситные стареющие стали [238,239], сталь содержащая выделения ОЦК-Cu [192], сплавы на основе переходных металлов с композитной структурой, используемые для создания постоянных магнитов [240], а также сплавы на основе алюминия [241] и титана [242]. Перспективным способом управления структурным состоянием сталей является использование легирующих элементов, повышающих стабильность выделений [243,244,245,246,5]. Однако, несмотря на важное практическое значение этой проблемы (в частности, для сплава ОЦК-FeCu, где наноразмерные ОЦК меди выделения обеспечивают высокие эксплуатационные свойства стали, а при достижении критического размера выделений их кристаллическая решетка перестраивается в ГЦК, и высокие свойства утрачиваются), процессы протекающие на ранних стадиях распада и механизмы, обеспечивающие устойчивость формирующегося дисперсного состояния, недостаточно изучены. Экспериментально наблюдаемые в ряде сплавов (в том числе Fe-Cu-Ni, Fe-Be и др.) модулированные структуры обычно объясняют влиянием упругих напряжений [33,247] либо кулоновским взаимодействием (при распаде оксидов) [248]. В некоторых работах обсуждалась кинетическая стабилизация первичных выделений в результате формирования вокруг них оболочки из малоподвижных атомов [249]. Стабилизация когерентных выделений в результате формирования вокруг них оболочки третьей фазы, в пределах которой понижены растворимость или коэффициенты диффузии компонент сплава, детально исследована в нашей работе [A14]. Появление равновесного размера выделения в результате сегрегации примеси на межфазной границе с

нарушенной когерентностью предсказано в работе [A15] по аналогии с эффектом Вейсмюллера, известным для зернограничных сегрегаций. В данной главе представлены в основном результаты работ [A14,A15].

5.1 Формирование микроструктуры при распаде многокомпонентных сплавов: экспериментальные и теоретические исследования

Влияние легирующего элемента на кинетику распада исследовалось в ряде работ на примере трехкомпонентного сплава. Например, в [250] изучена коалесценция выделений (Ostwald ripening) [251] в трехкомпонентном сплаве с учетом эффекта Гиббса-Томпсона. В работе [252] было впервые показано, что даже при выборе средней концентрации третьего компонента в области растворимости, возможно обогащение межфазной границы этим компонентом. Детальные исследования этого необычного эффекта были проведены для сплава Fe-Cu-Ni(Mn,Al), в котором наблюдается обогащение границы выделений Cu примесями Ni(Mn,Al) [253]. Объяснение такого явления было предложено в [254] на основе представлений об особенностях локального равновесия в переходном слое на диффузной межфазной границе. Однако результаты моделирования распада методом Монте-Карло [255] привели к выводу, что примесная оболочка Ni (Mn) в данном случае играет малую роль в стабилизации выделений, а наблюдаемая высокая плотность выделений [253] обусловлена быстрым зарождением новых кластеров Cu на примесных центрах на начальной стадии распада и замедлением последующей диффузии меди в присутствии Ni.

Следует отметить, что микроструктура, возникающая при распаде тройного сплава, сильно зависит от соотношения коэффициентов диффузии компонент. Так в сплаве Al-Sc-Zr согласно оценкам [249] различие коэффициентов диффузии Zr и Sc приводит к формированию кинетически обусловленной оболочки вокруг выделений $Al_3Sc_xZr_{1-x}$, которая блокирует огруб-

ление микроструктуры на развитых стадиях распада. Другая ситуация рассматривалась в работе [256], где проводилось моделирование распада бинарного сплава с введенными в начальное состояние неподвижными частицами третьей фазы (соответствующий коэффициент диффузии принимался равным нулю). Было показано, что присутствие выделений третьей фазы приводит к торможению распада, а морфология возникающей микроструктуры зависит от «смачиваемости» введенных частиц образующейся новой фазой [257]. В работе [258] был рассмотрен случай формирования выделений смешанного состава и показано, что распад замедляется, если одна из примесей имеет низкий коэффициент диффузии. Таким образом, наряду с термодинамическими факторами, особенности кинетики протекающих процессов также играют существенную роль в формировании дисперсной структуры выделений.

Обогащение межфазной границы третьим компонентом не обязательно будет приводить к образованию новой фазы, однако может существенно изменять поверхностную энергию выделений и, тем самым, кинетику их роста. Благодаря сегрегации примеси на межфазной границе, могут формироваться аномальные дисперсные состояния, с равновесным размером выделений, возрастающим при уменьшении средней концентрации примеси [A15]. В работе [259] детально исследована стабилизация выделений Mg_2Sn за счет сегрегации Zn на межфазной границе и определен равновесный размер этих выделений.

В Разделах 5.2–5.5 исследуется задача о спинодальном распаде в трехкомпонентном сплаве в рамках модельного подхода; при этом особое внимание уделено механизмам ограничения роста первичных выделений, когерентных с матрицей. Мы показываем, что эффективным механизмом торможения распада является формирование сплошной либо прерывистой “запирающей” оболочки в виде прослойки новой фазы вокруг частиц выделений, при условии, что в ней понижены растворимость или коэффициенты диффузии компонент сплава. Обсуждаются термодинамические и ки-

нетические условия формирования таких оболочек и показано, что соотношение коэффициентов диффузии компонент может выступать исключительно важным параметром, определяющим качественную картину распада. Также низкая растворимость компонент сплава в оболочке позволяет блокировать подвод вещества к растущему выделению, обеспечивая стабилизацию выделений. В Разделе 5.6 рассмотрен случай, когда энергия растворения примесных атомов понижается на межфазной границе выделений по сравнению с объемом фаз, что приводит к появлению сегрегаций на межфазной границе, по аналогии с сегрегациями на границах зерен. Если при этом энергия сегрегации выше критического значения, дисперсное состояние оказывается энергетически выгодным, и появляется равновесный размер выделения, зависящий от средней концентрации примеси в сплаве. Последняя ситуация наиболее характерна для сплавов с нарушенной когерентностью решетки на интерфейсе выделений, поскольку именно в этом случае межфазная граница по своей структуре подобна границе зерна.

5.2 Функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау и уравнения диффузии для трехкомпонентного сплава

В приближении среднего поля функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау [33] для трехкомпонентного А-В-М сплава можно записать в виде

$$F = \int \left\{ f(c_A, c_B) + E_{surf} \right\} d\mathbf{r} \quad (5.1)$$

где $f(c_A, c_B)$ – плотность свободной энергии, зависящая от локальных значений концентраций $c_A(\mathbf{R})$, $c_B(\mathbf{R})$, E_{surf} – вклад поверхностной энергии; концентрации компонент связаны условием $c_A + c_B + c_M = 1$. Плотность свободной энергии содержит вклады связанные с внутренней энергией и конфигурационной энтропией [12]:

$$f(c_A, c_B) = g(c_A, c_B) + kT \sum_{\alpha} c_{\alpha} \ln c_{\alpha} \quad (5.2)$$

Плотность внутренней энергии имеет вид:

$$g(c_A, c_B) = \sum_{\alpha} E_{\alpha} c_{\alpha} = g_0 + \varepsilon_A c_A + \varepsilon_B c_B + \nu_{AM} c_A^2 + \nu_{BM} c_B^2 + \nu c_A c_B \quad (5.3)$$

где $g_0 = \text{const}$, ε_{α} – энергия растворения компонента α в матрице, $\nu_{\alpha\beta}$ – энергии смешения компонент α, β ; $\nu = \nu_{AM} + \nu_{BM} - \nu_{AB}$. Энергии $\nu_{\alpha\beta} < 0$ обеспечивают возможность распада с выделением компонент $\alpha = \{A, B\}$, в то время как энергия ν характеризует склонность атомов A, B к формированию выделений смешанного состава ($\nu < 0$) или, наоборот, к распаду ($\nu > 0$).

Если энергии растворения примесей ε_{α} не зависят от концентраций, они не влияют на термодинамические свойства сплава, и соответствующие слагаемые в (5.3) могут быть опущены. В общем случае ε_{α} различаются в разных фазах, что может быть учтено посредством концентрационной зависимости $\varepsilon_{\alpha}(c_A, c_B)$. При этом удобно опустить в (5.3) линейные вклады и перейти к эффективным энергиям смешения, которые включают в себя концентрационную зависимость как $\varepsilon_{\alpha}(c_A, c_B)$, так и $\nu_{\alpha\beta}(c_A, c_B), \nu_{AB}(c_A, c_B)$:

$$g(c_A, c_B) = \tilde{\nu}_{AM}(c_A, c_B) c_A^2 + \tilde{\nu}_{BM}(c_A, c_B) c_B^2 + \tilde{\nu} c_A c_B(c_A, c_B) \quad (5.4)$$

В частном случае, когда энергии растворения линейно изменяются с концентрацией, можно записать:

$$\tilde{\nu}_{\alpha\beta}(c_A, c_B) = \nu_{\alpha\beta}(c_A, c_B) + \frac{d\varepsilon_{\alpha}}{dc_{\alpha}}, \quad \alpha = \{A, B\}, \quad (5.5)$$

$$\tilde{\nu}(c_A, c_B) = \nu_{AM}(c_A, c_B) + \nu_{BM}(c_A, c_B) - \nu_{AB}(c_A, c_B) + \frac{d\varepsilon_A}{dc_B} + \frac{d\varepsilon_B}{dc_A} \quad (5.6)$$

Вклад в поверхностную энергию, связанный с градиентами концентраций, может быть записан в виде [28]:

$$E_{surf} = \frac{R^2}{2} (\sigma_A (\nabla c_A)^2 + \sigma_B (\nabla c_B)^2 + \sigma_{AB} (\nabla c_A \nabla c_B)) \quad (5.7)$$

Здесь R – параметр характеризующий ширину межфазной границы; σ_α – энергетические коэффициенты определяющие поверхностную энергию выделений сортов А, В; σ_{AB} – изменение поверхностной энергии при контакте выделений разных сортов. Если σ_{AB} выше некоторого критического значения, энергия E_{surf} становится отрицательной; в этом случае следует ожидать реализации фазового перехода полного смачивания [260,261], при котором выделения одной из фаз растекаются по поверхности выделений другой фазы.

В общем случае энергии σ_α могут зависеть от локальных концентраций компонент сплава, $\sigma_\alpha = \sigma_\alpha^{(0)} + \sigma_{\alpha\beta}c_\beta + \dots$, приводя к вкладам в функционал вида $c_\beta(\nabla c_\alpha)^2$, ответственным за сегрегацию примеси на межфазных границах. Если при этом энергия $\sigma_{\alpha\beta} < 0$ и по абсолютной величине выше некоторого критического значения, энергия E_{surf} становится отрицательной. В этом случае следует ожидать реализации условий [A15], при которых за счет сегрегации примесных атомов на межфазной границе достигается стабилизация выделений (эффект Вейсмюллера), и появляется равновесный размер выделения. Анализ этих проблем (фазовый переход смачивания и эффект Вейсмюллера) в рамках подхода фазовых полей требует учета в уравнении (5.7) градиентных вкладов более высокого порядка, так как в противном случае при решении уравнений диффузии формируется бесконечно тонкая межфазная граница, и они становятся неразрешимы. Поэтому в Разделах 5.3–5.5 мы ограничимся анализом случая $E_{surf} > 0$, то есть не рассматриваем указанные эффекты. Затем в Разделе 5.6 для случая формирования сегрегаций на межфазной границе проводится моделирование методом Монте-Карло, что позволяет технически корректно рассматривать случай $E_{surf} < 0$ без введения вспомогательных вкладов в функционал свободной энергии.

Для описания эволюции концентраций используем второй закон Фика [12]:

$$\frac{\partial c_{A(B)}}{\partial t} = -\nabla J_{A(B)} \quad (5.8)$$

Потоки атомов $J_{A(B)}$ определяются линейной комбинацией градиентов химических потенциалов всех компонент, $J_i = -c_i M_{ij} \nabla (\delta F / \delta c_j)$, причем для недиагональных компонент матрицы подвижностей выполняются соотношения Онзагера, $M_{ij} = M_{ji}$ [12]. Поскольку недиагональные элементы матрицы кинетических коэффициентов обычно малы, определяющий вклад в (5.8) вносят диагональные элементы. Поэтому примем для простоты $M_{ij} = M_{ji} = 0$ при $i \neq j$, так что

$$J_{A(B)} = -\frac{D_{A(B)}(c_A, c_B)c_{A(B)}c_M}{kT} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{A(B)}} \right) \quad (5.9)$$

Коэффициенты диффузии различаются в разных фазах, что можно учесть феноменологически, посредством концентрационной зависимости:

$$D_\alpha = D_\alpha^{(M)} + (D_\alpha^{(\beta)} - D_\alpha^{(M)}) \left[1 + \text{Exp} \left(\frac{c_\beta^{cr} - c_\beta}{\lambda} \right) \right] \quad (5.10)$$

где $D_\alpha^{(M)}, D_\alpha^{(\beta)}$ – коэффициенты диффузии атомов сорта $\alpha = \{A, B\}$ в матрице и выделениях сорта β соответственно, c_β^{cr} – пороговая концентрация соответствующая появлению фазы β , малый параметр $\lambda \sim 0.01$. Коэффициенты самодиффузии атомов сорта α в выделениях α примем для простоты равными коэффициентам диффузии в матрице $D_\alpha^{(M)}$.

Анализ выражения (5.9) позволяет сделать общие выводы об условиях стабилизации выделений при распаде сплава. Термодинамически равновесное дисперсное состояние возникает, когда химические потенциалы компонент не зависят от координат ($\delta F / \delta c_\alpha = \text{const}$). Это соответствует случаю равновесных дисперсных состояний, появление которых может быть обусловлено упругими напряжениями [33] или сегрегацией примеси на межфазных границах [A15]. Кинетический механизм стабилизации выделений реализуется, когда оказывается мал множитель перед градиентом

в выражении (5.9), что достигается если выделение окружено оболочкой, в которой коэффициент диффузии гораздо ниже, чем в матрице, либо равновесная концентрация компонент сплава близка к нулю, $c_{A(B)} \approx 0$. Выполнения этих условий следует ожидать, когда оболочка, формирующаяся вокруг выделения, является самостоятельной фазой.

При численном решении уравнений будем использовать безразмерные время $\tau = tD_A^{(M)} / L^2$ и координаты x/L (L – размер расчетной области). При этом интегральную степень распада для компонента А удобно определить формулой:

$$S_{dec} = \frac{1}{2c_A^0(1-c_A^0)L^d} \int |c_A(\mathbf{r}) - c_A^0| d\mathbf{r} \quad (5.11)$$

где d – размерность задачи, c_A^0 – средняя по образцу концентрация компонента А, $0 \leq S_{dec} \leq 1$. Для характеристики степени дисперсности выделений удобно использовать величину

$$S_{disp} = \frac{R^2}{L^d} \int \sqrt{(\nabla c_A(\mathbf{r}))^2} d\mathbf{r} \quad (5.12)$$

В ряде случаев при анализе удобно ограничиться рассмотрением задачи с осевой симметрией, и перейти к цилиндрическим координатам. Пусть x – расстояние до оси цилиндра, L – размер расчетной области. Тогда уравнение диффузии (5.8) записывается в виде

$$\frac{\partial c_{A(B)}}{\partial t} = -\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} (x J_{A(B)}(x)) \quad (5.13)$$

с выражением для потока компонент:

$$J_{A(B)}(x) = -\frac{D_{A(B)}(c_A, c_B)c_{A(B)}c_{Fe}}{kT} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{df}{dc_{A(B)}} \right) - \right. \\ \left. - R^2 \sigma_{A(B)} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial c_{A(B)}}{\partial x} \right) \right) - \frac{R^2 \sigma_{AB}}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial c_{B(A)}}{\partial x} \right) \right) \right] \quad (5.14)$$

В этом случае интегральная степень распада (5.11) преобразуется к виду:

$$S_{dec} = \frac{1}{c_A^0(1-c_A^0)L^2} \int_0^L x |c_A(x) - c_A^0| dx \quad (5.15)$$

5.3 Примесные оболочки вокруг выделений при сохранении двухфазного состояния

Сначала рассмотрим сплав, в котором отсутствуют термодинамические стимулы к формированию третьей фазы с участием элемента В. Внутренняя энергия сплава в этом случае имеет вид $g = \tilde{v}_{AM} c_A^2 + \tilde{v}_C c_A c_B$, $\tilde{v}_{\alpha\beta} = \text{const}$. Ниже критической температуры при $\tilde{v}_{AM} < 0$ происходит распад с выделением компонента А. При $\tilde{v} > 0$ реализуется расслоение сплава по компонентам А и В, а при $\tilde{v} < 0$ формируются выделения смешанного состава. Конкуренция стимулов к перераспределению компонент, определяемых величинами $\tilde{v}_{AM}, \tilde{v}$ приводит к двухфазному состоянию, в котором (в отличие от распада бинарного сплава) равновесные концентрации в фазах зависят от средних концентраций c_α^0 .

5.3.1 Кинетически обусловленная оболочка

Рассмотрим рост одиночного выделения из метастабильного пересыщенного твердого раствора (фигуративная точка на фазовой диаграмме находится между бинодалью и спинодалью [12]) в простейшем случае, когда $\tilde{v}_{AM} < 0$, $\tilde{v} = 0$. Ограничимся рассмотрением двумерной задачи и предполагая наличие осевой симметрии выделения, будем использовать цилиндрические координаты. Пусть средняя концентрация примеси c_B^0 выше равновесного предела растворимости компонента А в матрице $c_{A_eq}^{(M)}$. Тогда компонент В вытесняется из растущего выделения А в матрицу, несмотря на отсутствие собственного термодинамического стимула к распаду. Если при этом скорость диффузии компонента В в матрице мала ($D_B^{(M)} \ll D_A$), а в

объеме выделения достаточно велика ($D_B^{(A)} \sim D_A$), на промежуточной стадии превращения вокруг выделения возникает оболочка с высокой концентрацией компонента В (Рисунок 5.1а). Проращение выделения А сквозь эту оболочку оказывается невозможным, так как при высокой концентрации компонента В локально нарушены условия распада (фигуративная точка на фазовой диаграмме локально смещена в область растворимости по компоненту А). Поэтому дальнейшая эволюция требует смещения либо растворения оболочки, что лимитируется низким коэффициентом $D_B^{(M)}$. В результате скорость распада существенно уменьшается (сравни кривые 1 и 2 на Рисунке 5.1б, построенные в отсутствие и при наличии оболочки). Можно показать, что распад дополнительно замедляется, если коэффициент диффузии компонента А в оболочке существенно ниже, чем в матрице, $D_A^{(shell)} \ll D_A^{(M)}$, что могло бы реализоваться, если бы оболочка представляла собой самостоятельную фазу (см. Разделы 5.4, 5.5), однако вряд ли достижимо для кинетически обусловленной оболочки, рассмотренной в данном разделе.

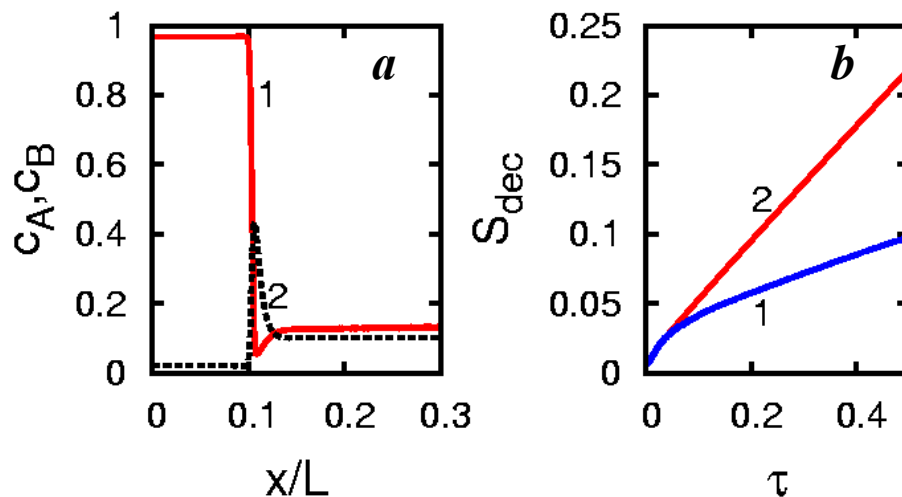


Рисунок 5.1 – (а) Распределение концентраций компонент А (1) и В (2) в момент времени $\tau=2.65$ при $D_B^{(M)}/D_A=10^{-4}$, $D_B^{(A)}/D_A=3$; (б) эволюция степени распада при $D_B^{(M)}/D_A=10^{-4}$, $D_B^{(A)}/D_A=3$ (1); $D_B/D_A=10^{-4}$ (2). $\tilde{v}_{AM}/kT=-4$, $\tilde{v}_{BM}=\tilde{v}=0$, $c_A^0=0.15$, $c_B^0=0.10$, $\sigma_{A(B)}(R/L)^2/kT=10^{-5}$, $\sigma_{AB}=0$; x – расстояние до центра образца. [A14]

5.3.2 Обогащение межфазной границы примесью при учете взаимодействия компонент А и В

Рассмотрим более общий случай $\tilde{v}_{AM} < 0$, $\tilde{v} \neq 0$. При $\tilde{v} > 0$ атомы сорта В вытесняются из выделений А в матрицу, и кинетика роста выделения качественно подобна рассмотренной выше. В случае $\tilde{v} < 0$ внутренняя энергия $g = \tilde{v}_{AM}c_A^2 + \tilde{v}c_Ac_B$ понижается как за счет взаимодействия атомов сорта А, так и разных сортов А,В. В результате возникает конкуренция между процессами кластеризации атомов сорта А и образованием выделений смешанного состава А-В. Если $\tilde{v}/\tilde{v}_{AM} > 1$, отношение равновесных концентраций компонента В в матрице и объеме выделения $c_{B_eqv}^{(A)}/c_{B_eqv}^{(M)} > 1$. При этом концентрация c_B в области межфазной границы демонстрирует необычное поведение, и может в разы превышать равновесные значения $c_{B_eqv}^{(A)}, c_{B_eqv}^{(M)}$. Таким образом, в процессе роста выделения А из метастабильного пересыщенного твердого раствора на его межфазной границе образуется оболочка, обогащенная компонентом В (Рисунок 5.2а).

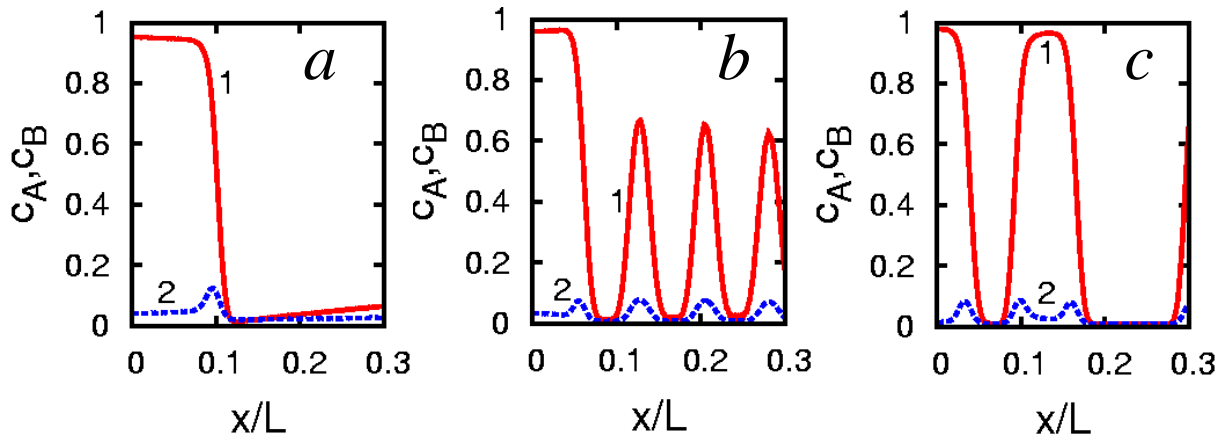


Рисунок 5.2 – Распределения компонент А (1) и В (2) при росте выделения из метастабильного пересыщенного раствора при $c_A^0=0.10$, $\tau=0.08$ (а); и на различных стадиях спиnodального распада при $c_A^0=0.25$, $\tau=0.003$ (b), 0.32 (c). $c_B^0=0.03$, $D_B/D_A=1$, $\tilde{V}_{AM}/kT=-5$, $\tilde{V}/kT=-6$, $\tilde{V}_{BM}=0$, $\sigma_{A(B)}(R/L)^2/kT=4 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_{AB}=0$; x – расстояние до центра образца. [A14]

При понижении температуры или повышении концентрации c_A^0 фигуративная точка перемещается в область фазовой диаграммы ниже купола спинодали, и в сплаве реализуется распад, кинетика которого включает несколько стадий. На ранней волновой стадии распада формируются выделения, обогащенные компонентом В (Рисунок 5.2b). На поздних стадиях распада в объеме выделений достигаются равновесные значения концентраций, а межфазная граница оказывается обогащенной компонентом В (Рисунок 5.2c).

В оболочке достигается локально-равновесная концентрация компонента В, которая устанавливается в соответствии с концентрацией компонента А, плавно изменяющейся на межфазной границе. Из условия постоянства химического потенциала компонента В на межфазной границе при достижении равновесия получаем:

$$\frac{(1 - c_{A_eqv}(x) - c_{B_eqv}(x))c_{B_eqv}^{(M)}}{(1 - c_{A_eqv}^{(M)} - c_{B_eqv}^{(M)})c_{B_eqv}(x)} = \ln \left[\frac{\tilde{v}(c_{A_eqv}(x) - c_{A_eqv}^{(M)})}{kT} \right] \quad (5.16)$$

При $c_{A_eqv}(x) \gg c_{A_eqv}^{(M)}$, $c_{B_eqv}^{(M)} \ll 1$ из (5.16) следует выражение, связывающее равновесные концентрации примесей на межфазной границе:

$$c_{B_eqv}(c_{A_eqv}) = \frac{(1 - c_{A_eqv}(x))c_{B_eqv}^{(M)}}{c_{B_eqv}^{(M)} + \text{Exp} \left[\frac{\tilde{v}c_{A_eqv}(x)}{kT} \right]} \quad (5.17)$$

Легко видеть, что зависимость $c_{B_eqv}(c_{A_eqv})$ немонотонна, так что при промежуточном значении концентрации c_{A_eqv} (т.е. в области межфазной границы) концентрация c_{B_eqv} может быть значительно больше, чем в объеме фаз. При этом основным условием появления такой оболочки является $\tilde{v} < 0$. Поскольку такая оболочка не является самостоятельной фазой, трудно ожидать существенного отличия ее свойств (например, коэффициентов диффузии) от свойств объема выделений и, следовательно, существенного

торможения распада при ее образовании. Поэтому здесь мы ограничились простым случаем $D_A = D_B = \text{const}$.

Качественно подобная оболочка возникает, даже в случае $\tilde{v} = 0$, но при наличии градиентного вклада в энергию смачивания ($\sigma_{AB} > 0$). Как видно из Рисунка 5.3, в случае $\sigma_{AB} > 0$ межфазная граница обогащается компонентом В (кривая 2), в то время как при $\sigma_{AB} = 0$ концентрация компонента В монотонно изменяется при переходе из одной фазы в другую (кривая 2').

Таким образом, каждый из энергетических факторов, характеризующий склонность к распаду ($\tilde{v} < 0$) или «смачиванию» межфазной границы ($\sigma_{AB} > 0$) может приводить к обогащению межфазной границы компонентом В. Формирование оболочки, исследованное ранее численным моделированием [254] для сплава Fe-Cu-Ni(Mn) было, по-видимому, обусловлено совместным действием этих факторов.

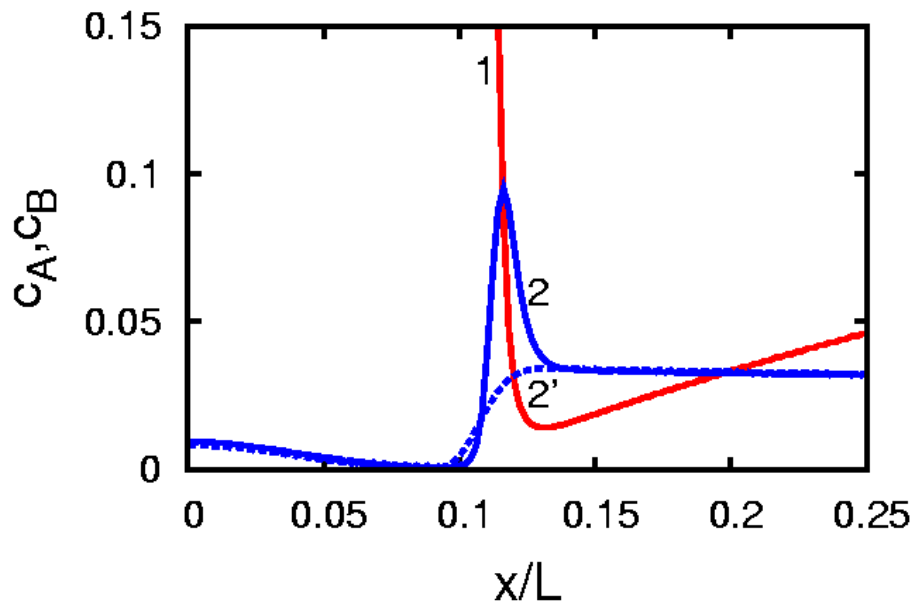


Рисунок 5.3 – Распределения компонент А (1) и В (2,2') при росте выделения из метастабильного пересыщенного раствора при $\tilde{v} = 0$, $\sigma_{AB}(R/L)^2/kT = 7 \cdot 10^{-4}$ (2), 0 (2'); $\tau = 0.10$, остальные параметры аналогичны Рисунку 5.2а. [A14]

5.4 Оболочки из фазы чистого компонента. Пиннинг первичных выделений

Рассмотрим сплав, в котором имеются термодинамические стимулы к формированию в матрице выделений обоих сортов, А и В. При этом для простоты считаем, что примеси не взаимодействуют друг с другом, то есть внутренняя энергия сплава имеет вид $g = \tilde{v}_{AM} c_A^2 + \tilde{v}_{BM} c_B^2$, $\tilde{v}_{AM} < 0$. Сначала рассмотрим рост одиночного выделения А из метастабильного пересыщенного твердого раствора, полагая что фигуративная точка сплава находится между бинодалью и спинопалью (по обоим компонентам). В процессе роста выделения А компонент В вытесняется из его объема в прилегающую область матрицы, где в некоторый момент зарождается выделение сорта В. Пусть $c_{A_eqv}^{(M)}$, $c_{A_eqv}^{(B)}$ – равновесные концентрации компонента А в матрице и в объеме выделений В. Если до формирования выделения В скорость роста выделения А, согласно (5.9), пропорциональна $c_{A_eqv}^{(M)}$, то после возникновения выделения В скорость подвода вещества к выделению А определяется концентрацией $c_{A_eqv}^{(B)}$. Если энергия смешения \tilde{v}_{BM} по абсолютной величине существенно превышает \tilde{v}_{AM} , между равновесными концентрациями устанавливается соотношение $c_{A_eqv}^{(B)} \ll c_{A_eqv}^{(M)}$, что предотвращает дальнейший роста выделения А.

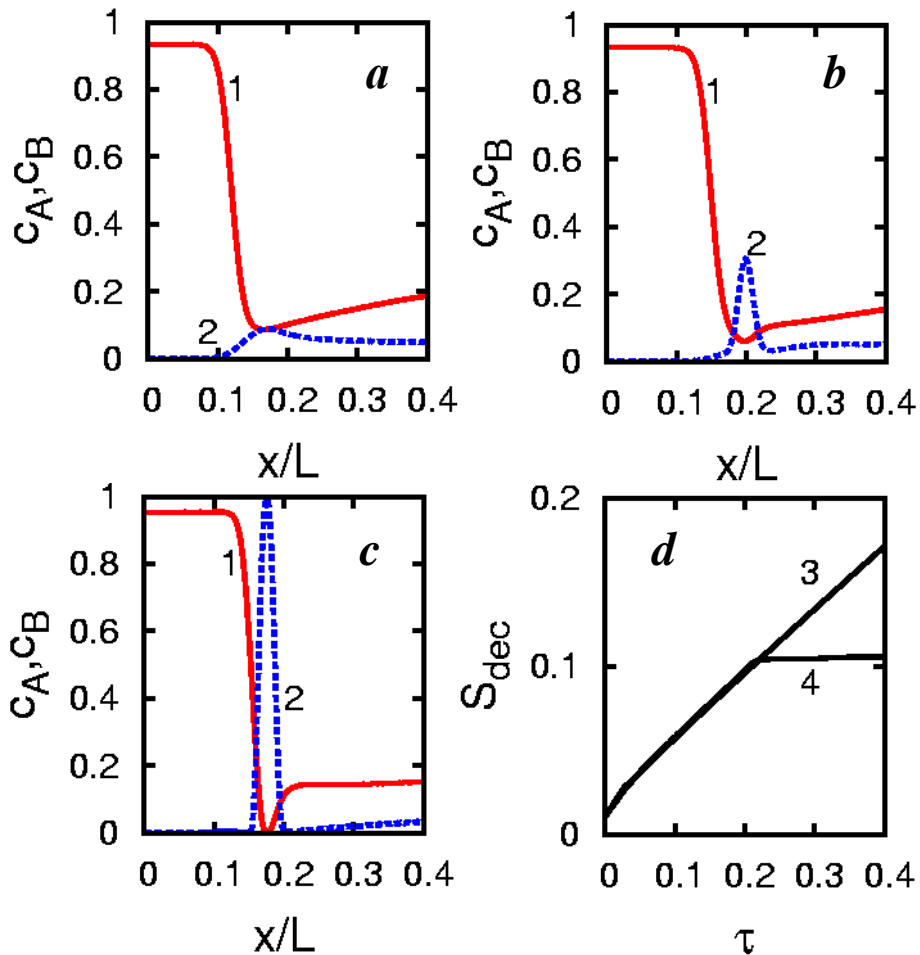


Рисунок 5.4 – Кинетика распада с формированием выделений А (1) и В (2), в моменты времени $\tau=0.11$ (a), 0.20 (b), 0.25 (c) и эволюция степени распада по компоненту А (d) при $\tilde{v}_{BM}=0$ (3) и $\tilde{v}_{BM}/kT=-7$ (4). $D_B/D_A=1$, $\tilde{v}_{AM}/kT=-3$, $\tilde{v}_{BM}/kT=-7$, $\tilde{v}=0$, $\sigma_{AB}=0$, $\sigma_{A(B)}(R/L)^2/kT=4*10^{-4}$ (eV), $c_A^0=0.2$, $c_B^0=0.05$. [A14]

На Рисунках 5.4a-d представлены различные стадии рассматриваемого процесса: рост исходного выделения А и образование выделения В. На Рисунке 5.4d представлена эволюция степени распада для компонента А; можно видеть, что выделение А монотонно растет в отсутствие выделения В, однако рост практически прекращается после формирования выделения В.

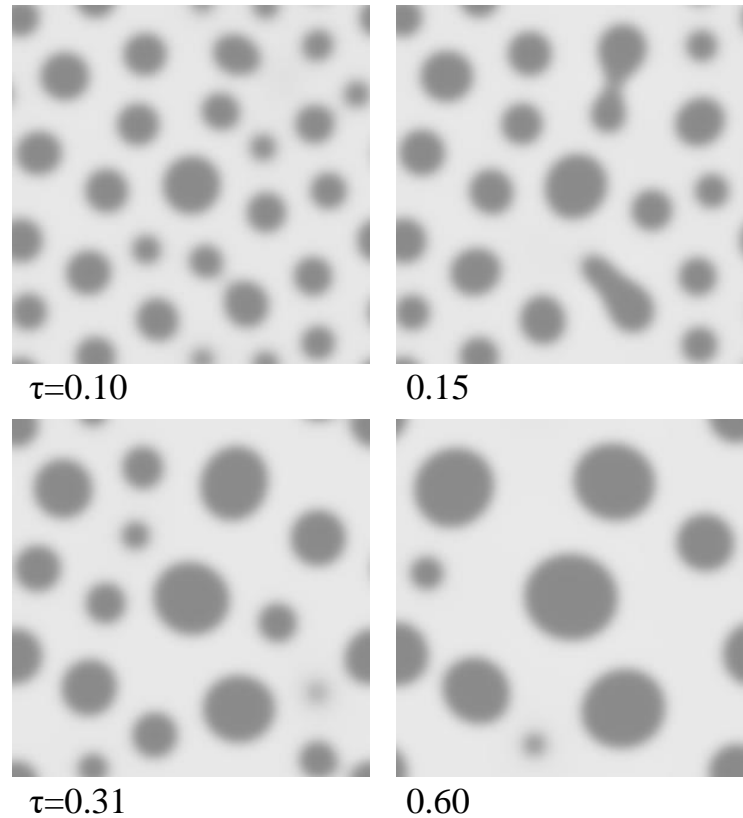


Рисунок 5.5 – Кинетика спиноподального распада при $c_A^0=0.30$, $c_B^0=0.08$, $\tilde{v}_{AM}/kT=-3$, $\tilde{v}_{BM}/kT=-7$, $\tilde{v}=0$, $\sigma_{A(B)}(R/L)^2/kT=4*10^{-4}$, $\sigma_{AB}=0$, $D_A=\text{const}$, $D_B=0$. [A14]

При повышении средних концентраций c_A^0, c_B^0 , или при понижении температуры, в сплаве реализуется спиноподальный распад (SD) по одному или обоим компонентам. При этом для формирования структуры выделений А окруженных оболочкой В благоприятна ситуация, когда c_A^0 лежит в спиноподальной, а c_B^0 в метастабильной области диаграммы; в этом случае распад по компоненту В происходит только в окрестности выделений А после вытеснения из них компонента В, и не развивается в объеме матрицы.

Рассмотренная выше постановка с учетом цилиндрической симметрии задачи позволяет проанализировать условия формирования оболочки. Однако она не учитывает возможность развития распада вдоль межфазной границы и поэтому не позволяет корректно описать кинетику огрубления структуры. Поэтому дальнейшее обсуждение мы проводим для 2D модели, в которой начальное состояние выбирается однородным с малыми, случайно

распределенными флуктуациями и используются периодические граничные условия.

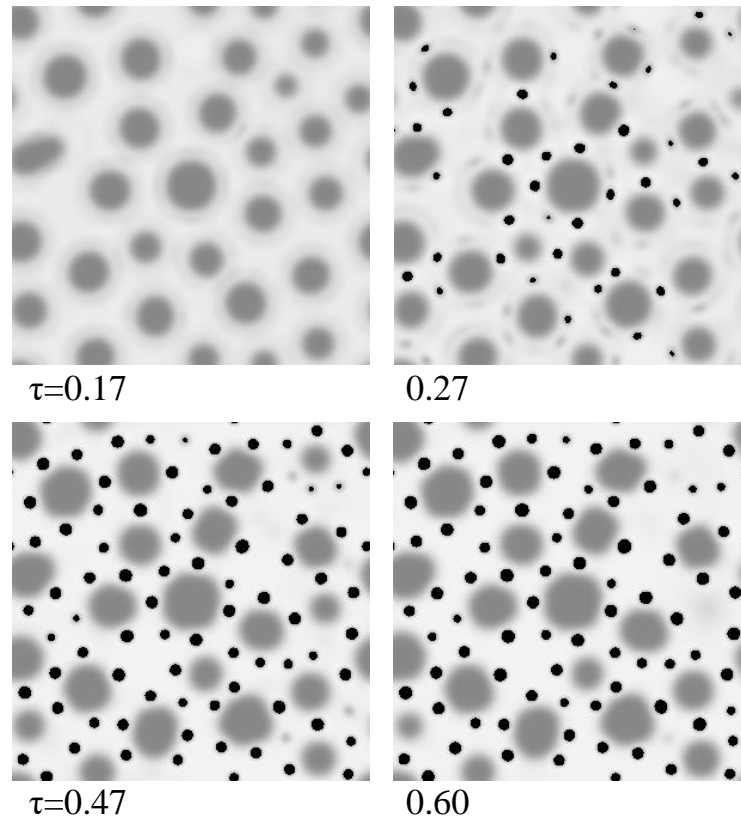


Рисунок 5.6 – Кинетика спиnodального распада при $D_B^{(M)} / D_A = 10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A = 1$, $D_A = \text{const.}$. Остальные параметры те же, что и на Рисунке 5.5. [A14]

На Рисунках 5.5, 5.6 представлена кинетика распада, описываемая уравнениями (5.8),(5.9) в отсутствие диффузии компонента В, $D_B=0$ (Рисунок 5.5) и при наличии слабой диффузии этого компонента, $D_B^{(M)} / D_A \ll 1$ (Рисунок 5.6). Выделения А обозначены серым, выделения В – черным, а матричная фаза белым цветом. Можно видеть, что во втором случае вокруг выделений А образуются цепочки из мелких выделений В. При этом прорастание выделения А между соседними выделениями В затруднено, поскольку сопровождается существенным повышением поверхностной энергии. В результате, возникает ситуация качественно подобная пиннингу границ зерен мелкими выделениями. Заметим, что при высокой скорости диффузии компонента В в матрице ($D_B^{(M)} / D_A > 1$), напротив, сначала реализуется спиnodальный распад по компоненту В, и возникающие затем

выделения А легко прорастают между хаотично распределенными выделениями В; подобный сценарий был рассмотрен ранее в работе [256].

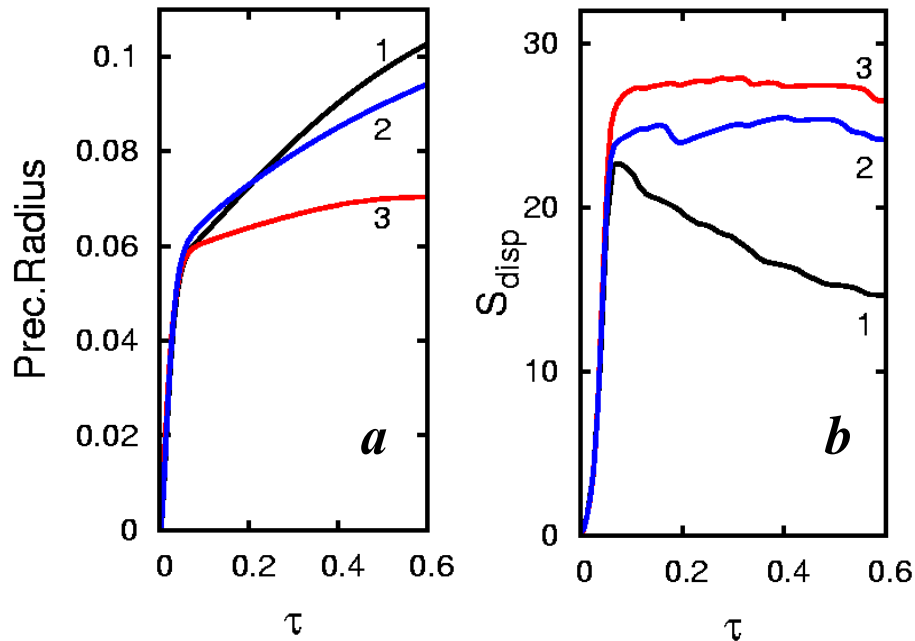


Рисунок 5.7 – Эволюция (а) максимального размера выделения и (б) степени дисперсности выделений при $D_B=0$ (1), $D_B^{(M)}/D_A=10^{-2}$, $D_B^{(A)}/D_A=10^{-2}$ (2), $D_B^{(M)}/D_A=10^{-2}$, $D_B^{(A)}/D_A=1$ (3). Остальные параметры те же, что и на Рисунке 5.5. [A14]

На Рисунке 5.7 представлено изменение размера максимального выделения и степени дисперсности выделений при различном соотношении коэффициентов диффузии компонент А и В. Видно, что наиболее эффективная стабилизация дисперсного состояния достигается в том случае, когда атомы сорта В быстро диффундируют из объема выделений А, но теряют подвижность в матрице ($D_B^{(A)}/D_A \sim 1$, $D_B^{(M)}/D_A \ll 1$).

Учет параметров \tilde{v} , σ_{AB} , ответственных за развитие процессов смачивания, и существенное повышение концентраций c_B^0 не изменяют качественно наблюдаемую картину (Рисунок 5.8). Выделения компонента В располагаются в поверхностном слое выделений А, однако условие $\tilde{v}_{BM} < \tilde{v}_{AM}$, необходимое для торможения распада в обсуждаемом случае, приводит к формированию прерывистой, а не сплошной оболочки вокруг выделений. При этом, если энергия σ_{AB} выше критического значения,

поверхностная энергия при контакте фаз становится отрицательной, и рассматриваемая модель теряет применимость; эта ситуация требует специального рассмотрения.

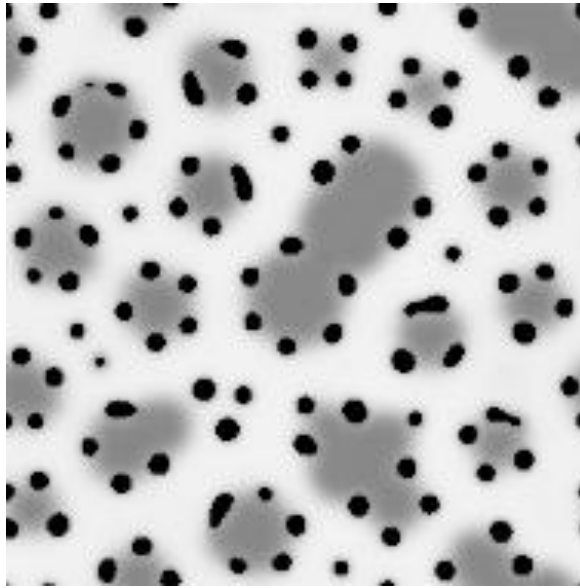


Рисунок 5.8 – Распределение выделений к моменту времени $\tau=0.60$ при $c_B^0=0.12$, $\tilde{\nu}=-3$, $\sigma_{AB}(R/L)^2/kT = 2 \cdot 10^{-4}$. Остальные параметры те же, что и на Рисунке 5.6 [A14]

Таким образом, совместное действие термодинамических и кинетических факторов, обеспечивающих образование частиц новой фазы на межфазной границе первичных выделений, может служить эффективным механизмом торможения распада.

5.5 Фаза промежуточного состава на интерфейсе выделений

В общем случае энергии смешения $\tilde{\nu}_{\alpha\beta}$ в формуле (5.4) могут быть функциями концентраций, что приводит к большому многообразию возможных микроструктур. Рассмотрим случай, когда в сплаве возможен распад по обоим компонентам ($\tilde{\nu}_{AM} < 0$, $\tilde{\nu}_{BM} < 0$), причем энергия $\tilde{\nu}_{BM}$ зависит от концентраций:

$$\tilde{\nu}_{BM} = \tilde{\nu}_{BM}^0 + \tilde{\nu}_{BM}^{(A)} c_A + \tilde{\nu}_{BM}^{(M)} c_M + \tilde{\nu}_{BM}^{(AM)} c_A c_M + \dots \quad (5.18)$$

Энергии $\tilde{v}_{BM}^{(A)}$, $\tilde{v}_{BM}^{(M)}$ влияют на термодинамический стимул к образованию частиц компонента В в объеме выделений А либо в матрице. Для формирования оболочки вокруг выделений А необходимо обеспечить кооперативное развитие распада по компонентам А и В, то есть при контакте выделений. Это может быть обеспечено выбором $\tilde{v}_{BM}^{(A)} < 0$ или $\tilde{v}_{BM}^{(M)} > 0$.

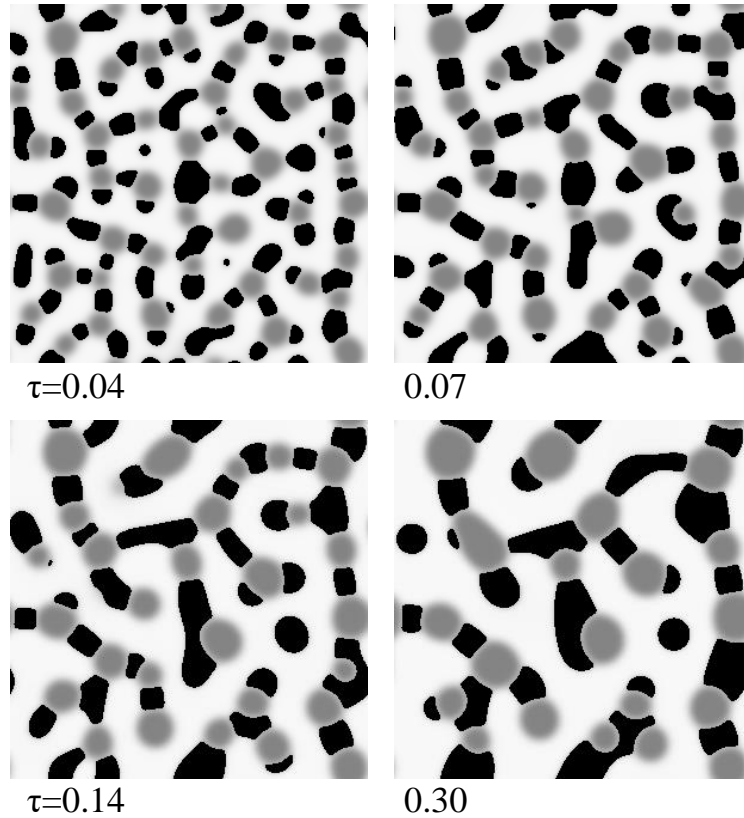


Рисунок 5.9 – Кинетика спинопального распада при $D_A^{(M)}=D_B$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-3}$; $c_A^0=0.30$, $c_B^0=0.07$, $\tilde{v}_{AM} / kT=-3.5$, $\tilde{v}_{BM}^0=\tilde{v}=0$, $\tilde{v}_{BM}^{(AM)} / kT=-100$, $\sigma_{A(B)}(R/L)^2 / kT=4*10^{-4}$, $\sigma_{AB} = 0$. [A14]

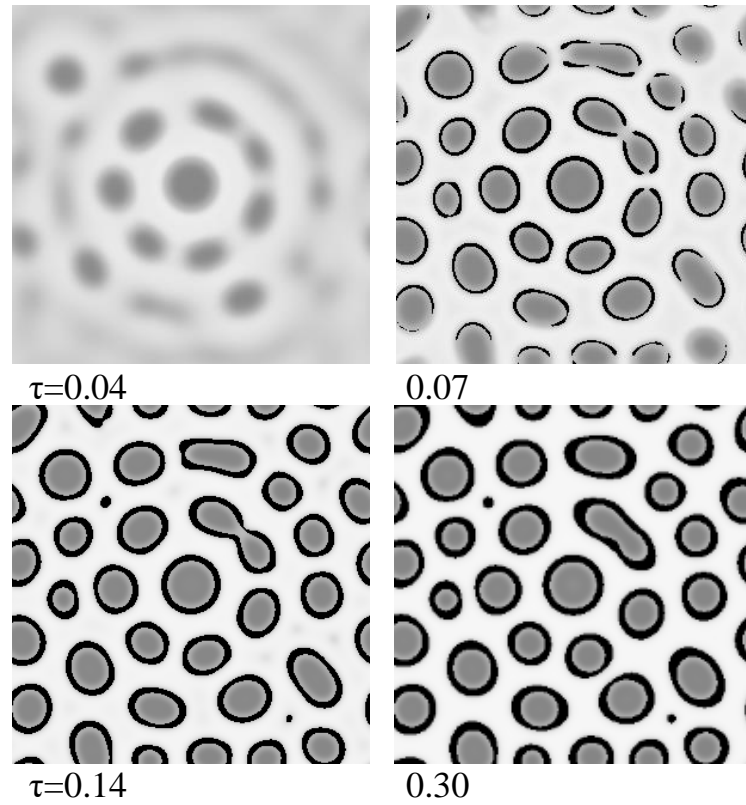


Рисунок 5.10 – Кинетика спинопального распада при $D_B^{(M,PIC)} / D_A^{(M)} = 10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A^{(M)} = 3 \cdot 10^{-3}$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)} = 10^{-3}$. Остальные параметры те же, что и на Рисунке 5.9 [A14]

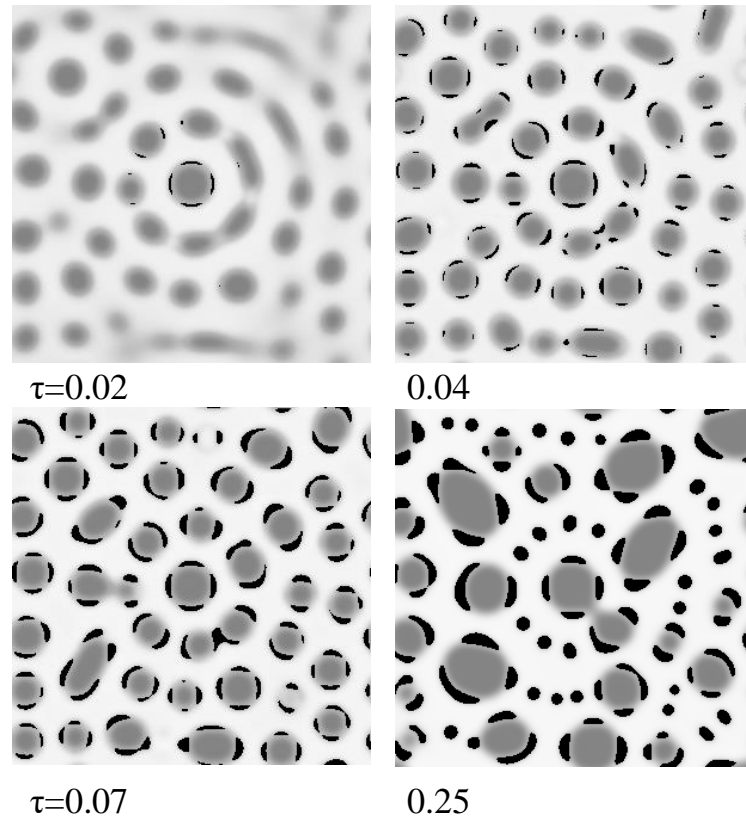


Рисунок 5.11 – Кинетика спинопального распада при $c_b^0 = 0.05$, $D_B^{(M,PIC)} / D_A = 10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A = 1$, Остальные параметры те же, что и на Рисунке 5.9 [A14]

Обратим внимание, что в случае $\tilde{v}_{BM}^{(AM)} < 0$ возникает дополнительный стимул распада по компоненту В непосредственно на интерфейсе выделений А (т.е. в области с промежуточными концентрациями обоих компонент А,М).

Во всех этих случаях при определенном соотношении параметров вокруг выделений А формируются выделения фазы промежуточного состава (PIC). Если при этом компонент В присутствует в сплаве в виде малой легирующей добавки, $c_B^0 \ll c_A^0$, он может быть полностью израсходован на образование PIC, так что равновесное состояние сплава оказывается трехфазным: М, А и мелкие выделения промежуточной фазы. Задача о стабилизации выделений А сводится к поиску таких условий распада, при которых промежуточная фаза в процессе распада образует “запирающую оболочку” вокруг выделений А. Наш анализ показывает, что оболочка наиболее выражена в случае $\tilde{v}_{BM}^{(AM)} < 0$, когда PIC содержит все компоненты примерно в равных долях. Поэтому далее ограничимся обсуждением упрощенной ситуации $\tilde{v}_{BM} = \tilde{v}_{BM}^0 + \tilde{v}_{BM}^{(AM)} c_A c_M$.

На Рисунках 5.9–5.11 представлена кинетика распада в трехкомпонентном сплаве, описываемая системой уравнений (5.1)–(5.10) и протекающая с образованием промежуточной фазы. Выделения компонента А обозначены серым, матричная фаза белым, выделения PIC черным цветом. Морфология выделений в значительной степени определяется соотношением коэффициентов диффузии компонент. При близких скоростях диффузии компонент А и В ($D_A^{(M)} \sim D_B^{(M)}$), и достаточной концентрации атомов обоих сортов, формируется микроструктура из цепочек чередующихся выделений А и PIC (Рисунок 5.9); аналогичная картина наблюдалась ранее в работе [252] при распаде тройного сплава в спинодальной области фазовой диаграммы. Заметим, что в случае $D_A^{(PIC)} \ll D_A^{(M)}$ скорость распада несколько понижается, что, однако, не изменяет качественную картину.

Если скорость диффузии компонента В в матрице существенно ниже, чем скорость диффузии компонента А ($D_B^{(M)} \ll D_A^{(M)}$), формируется

микроструктура из выделений компонента А окруженных оболочкой PIC фазы (Рисунок 5.10). При этом для появления оболочки необходимо вытеснение компонента В из объема растущих выделений А; скорость этого процесса лимитируется коэффициентом диффузии $D_B^{(A)}$, поэтому при понижении $D_B^{(A)}$ оболочка возникает на более поздних стадиях распада, когда скорость роста выделений становится уже достаточно низкой. Выделения окруженные оболочкой формируются на промежуточной стадии распада и коагулируют на больших временах выдержки как за счет объединения частиц PIC, так и вследствие диффузии компонента А через оболочку (скорость этих процессов лимитируется коэффициентами $D_B^{(M,A)}$ и $D_A^{(PIC)}$ соответственно). Понижение средней концентрации c_B^0 или повышение коэффициента диффузии $D_B^{(A)}$ приводят к ситуации, когда к моменту образования PIC вблизи выделения недостаточно компонента В. В этом случае вокруг выделений А возникает прерывистая оболочка, которая не является надежным стопором для дальнейшего развития распада по компоненту А (Рисунок 5.11).

Основное отличие рассмотренной ситуации от случая формирования оболочки из чистого компонента (Раздел 5.4) состоит в следующем. Поскольку PIC содержит в значительном количестве компонент А, она в общем случае остается “прозрачной” для диффузии этого компонента из объема матрицы к растущему выделению, и не тормозит рост выделений А. Однако, существенное замедление распада достигается, если коэффициенты диффузии компонент А или В в области фазы PIC существенно ниже, чем коэффициент диффузии компонента А в матрице, $D_A^{(PIC)} \ll D_A^{(M)}$ или $D_B^{(PIC)} \ll D_A^{(M)}$. В первом случае подвод компонента А к выделению осуществляется через оболочку и затруднен, а во втором случае – рост выделения А предполагает миграцию оболочки, обогащенной медленным компонентом В.

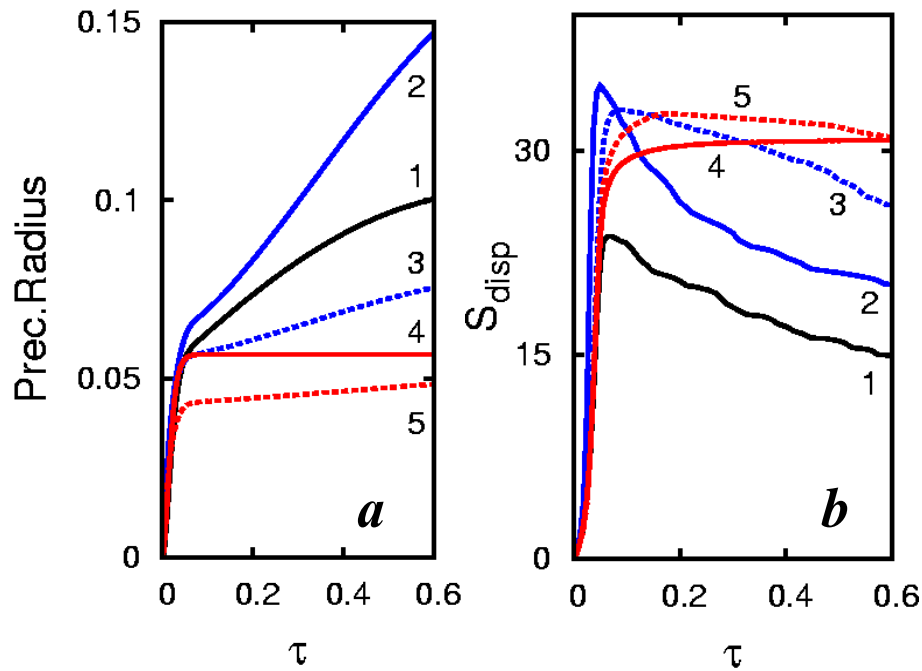


Рисунок 5.12 – Эволюция (а) максимального размера выделения и (б) степени дисперсности выделений при (1) $D_B=0$; (2) $D_B^{(M,PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-1}$, $D_B^{(A)} / D_A^{(M)}=1$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)}=1$; (3) $D_B^{(M,PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A^{(M)}=1$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)}=1$; (4) $D_B^{(M,PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A^{(M)}=3*10^{-3}$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-3}$; (5) $D_B^{(M,PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A^{(M)}=1$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)}=10^{-3}$. Остальные параметры те же, что и на Рисунке 5.9 [A14]

На Рисунках 5.12a,b приведены изменение максимального размера выделения компонента А и степени дисперсности, при различных соотношениях коэффициентов диффузии в фазах (но при одинаковой во всех случаях скорости диффузии компонента А в матрице, $D_A^{(M)}$). Кривая 1 соответствует полностью замороженной диффузии компонента В ($D_B=0$). В этом случае максимальный размер выделения монотонно возрастает, а степень дисперсности достигает максимума в конце волновой стадии спинодального распада, после чего монотонно уменьшается на стадии испарения-конденсации.

Кривые 2 и 3 построены при различных значениях $D_B^{(M,A)}$, но в отсутствие снижения диффузионной подвижности компонента А в области РС ($D_A^{(PIC)}=D_A^{(M)}$). Из сравнения кривых 1,2,3 следует, что высокая скорость диффузии компонента В в матрице ($D_B^{(M)}$) ускоряет распад по компоненту А, в то

время как достаточно низкий коэффициент $D_B^{(M)}$ замедляет этот процесс, так как способствует стабилизации оболочки.

Кривые 4 и 5 построены с учетом торможения диффузии компонента А в PIC ($D_A^{(PIC)} \ll D_A^{(M)}$), и отличаются только значением коэффициента диффузии $D_B^{(A)}$. Из сравнения кривых 4 и 5 видно, что высокий коэффициент $D_B^{(A)}$ более эффективно стабилизирует выделения А на начальных стадиях, благодаря быстрому формированию оболочки PIC, однако затем распад медленно продолжается вследствие разрушения оболочки. Наконец, из сравнения кривых 3 и 5 следует, что распад затормаживается при замораживании диффузии компонента А в оболочке ($D_A^{(PIC)} \ll D_A^{(M)}$). Наиболее эффективная стабилизация дисперсных выделений на стадии испарения-конденсации достигается для кривой 4, которая соответствует случаю $D_A^{(PIC)} \ll D_A^{(M)}$, $D_B^{(M,A)} \ll D_A^{(M)}$ (Рисунок 5.10).

5.6 Равновесные дисперсные состояния, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах с нарушенной когерентностью

В случае нарушения когерентности решетки на границе раздела фаз следует ожидать, что энергия растворения примесных атомов изменяется при их переносе из объема выделений на межфазную границу, которая вследствие этого обогащается примесью. Действительно, при нарушении кристаллического порядка межфазная граница оказывается подобна границе зерна, на которой формируются зернограничные сегрегации. Для описания этих сегрегаций применимы изотермы МакЛин [262] и Фаулера [263], уравнения кинетики [A16] и особенности сегрегаций в нанозеренных образцах [A13,A16] (см. Главу 6).

Одним из предсказаний теории зернограничных сегрегаций является аномальная кинетика роста зерен в результате понижения энергии системы при сегрегации примеси на межзеренных границах (эффект Вейсмюллера)

[187]. Если в чистом металле в процессе собирательной рекристаллизации рост крупных зерен за счет мелких неограничен во времени и обусловлен стремлением системы понизить суммарную энергию межзеренных границ, то в сплаве с примесью энергия границы зерна может обратиться в нуль за счет сегрегации примеси, приводя к появлению равновесного размера зерна. Этот эффект был подтвержден экспериментально [188,189] и результатами численного моделирования [264]. Однако, вытекающая из выше приведенной аналогии возможность синтеза равновесных дисперсных микроструктур (в процессе распада при старте из однородного состояния, или даже при отжиге двухфазного состояния) за счет сегрегации примеси на межфазной границе выделений, по-видимому ранее не обсуждалась, вплоть до нашей работы [A15].

В рамках модельного подхода представленного в Разделе 5.2, за тенденцию сегрегаций компонента В на межфазной границе выделений А ответствен вклад в поверхностную энергию вида $\sigma_{AB}c_B(\nabla c_A)^2$. Если $\sigma_{AB} < 0$, свободная энергия сплава понижается при размещении атомов сорта В на межфазной границе, т.е. в области с высоким градиентом $|\nabla c_A|$. Если при этом величина σ_{AB} по абсолютному значению выше некоторого критического значения, градиентный вклад в поверхностную энергию E_{surf} (5.7) становится отрицательным, т.е. за счет сегрегации примеси присутствие в системе межфазных границ оказывается энергетически выгодным. Поскольку количество примесных атомов в сплаве ограничено, следует ожидать, что при некотором характерном размере выделений достигается насыщение, т.е. в результате конкуренции обычного вклада в поверхностную энергию $\sigma_0(\nabla c_A)^2$, где $\sigma_0 = \text{const}$, и вклада $\sigma_{AB}c_B(\nabla c_A)^2$ связанного с сегрегацией примеси В на межфазной границе, – достигается равновесный размер выделений, возрастающий при понижении средней концентрации примеси В в сплаве.

Численное решение уравнений (5.8),(5.9) с функционалом свободной энергии определенными формулами (5.1)–(5.7) невозможно в интересующем нас случае $E_{surf} < 0$, поскольку данный подход допускает возможность понижения свободной энергии за счет неограниченного возрастания градиента концентрации $|\nabla c_A|$ на межфазной границе. Аналогичная проблема возникает при изучении ламельных микроструктур в жидких смесях [265,266], где для ее решения используют континуальные уравнения с функционалом Гинзбурга-Ландау, содержащим вспомогательный градиентный вклад более высокого порядка, $\sim (\Delta c_A)^2$, обеспечивающий непрерывность решения на межфазной границе. Уравнения диффузии, полученные с использованием функционала такого вида, содержали бы производные от концентрации до 6-ого порядка включительно, что кажется неоправданным. Монте-Карло (МК) моделирование по алгоритму Кавасаки [44] дает более точное и простое в технической реализации решение. При этом вспомогательный вклад в функционал вида $\sim (\Delta c_A)^2$ не требуется, потому что проблема разрывности решения в МК моделировании не возникает.

Рассмотрим 2D модель с простой квадратной решеткой. Для компенсации уменьшения координационного числа при переходе к 2D модели, считаем, что радиус взаимодействия атомов составляет 3 координационные сферы (КС), так что каждый атом взаимодействует с 12 соседями ($Z=12$). Гамильтониан сплава имеет вид:

$$H = \sum_{\{i,j\}} H^{(i,j)}, \quad H^{(i,j)} = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{(i,j)} n_{\alpha}^{(i,j)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta,kl} v_{\alpha\beta}^{(i,j;k,l)} n_{\alpha}^{(i,j)} n_{\beta}^{(k,l)} \quad (5.19)$$

где индексы α, β обозначают сорта примесных атомов, $\alpha = \{A, B\}$, $\beta = \{A, B\}$, $(i,j), (k,l)$ – узлы решетки; $n_{\alpha}^{(i,j)}$ – число заполнения равно 1, если в узле (i,j) находится атом сорта α , и равно 0 в противном случае; $v_{\alpha\beta}^{(i,j;k,l)}$ – энергия взаимодействия атомов сортов α, β на расстоянии определяемом узлами $(i,j), (k,l)$; $\sigma_{\alpha}^{(i,j)}$ – энергия взаимодействия атома сорта α с межфазной границей

(т.е. энергия сегрегации). Концентрацию атомов сорта α в узле (i,j) определим усреднением чисел заполнения по 3 КС, $c_\alpha^{(i,j)} = \sum_{\{4CS\}} n_\alpha^{(i,j)} / 13$, и соответственно вклад в энергию атома сорта β на межфазной границе равен $\sigma_\beta^{(i,j)} = \tilde{\kappa}_\beta^{(i,j)} \left[\left(c_\alpha^{(i+1,j)} - c_\alpha^{(i-1,j)} \right)^2 + \left(c_\alpha^{(i,j+1)} - c_\alpha^{(i,j-1)} \right)^2 \right] / 4$, где $\tilde{\kappa}_\beta^{(i,j)} = \kappa_\beta^{(i,j)} R^2 / a^2$, a – параметр решетки. Согласно нашей гипотезе, $\kappa_\beta < 0$, то есть энергия атомов сорта β понижается при их размещении на межфазной границе.

При моделировании случайным образом выбирается пара соседних атомов, и вычисляются энергии исходной конфигурации E_1 и после перестановки атомов местами, E_2 . Новая конфигурация принимается безусловно, если $E_2 < E_1$, в противном случае она принимается с вероятностью $P = \text{Exp}[(E_1 - E_2)/(kT)]$. Затем выбирается другая пара ближайших соседей, и алгоритм повторяется. Расчеты проводились на сетке размером 250x250, граничные условия принимались периодическими, а коэффициенты диффузии атомов всех сортов одинаковыми.

Рассмотрим сначала бинарный АВ сплав, в котором ниже критической температуры реализуется распад, и при этом энергия атомов сорта В понижается на межфазной границе АВ. На Рисунке 5.13 представлены характерные морфологии выделений в сплавах с различным составом, полученные после длительной выдержки при старте из однородного начального состояния. Концентрация компонента А обозначается на рисунках градациями серого цвета (белый цвет соответствует значению концентрации 1, черный – 0). Из сравнения фрагментов (a)–(d) и (e)–(h) можно видеть, что если отношение $\tilde{\kappa}_B / (Zv)$ выше критического (верхний ряд рисунков), формируется дисперсная структура выделений. Морфология этой микроструктуры существенно зависит от состава сплава. Если атомы сорта А являются примесью (т.е. атомами меньшинства), возникает ячеистая микроструктура, качественно подобная зеренной структуре, с сегрегациями атомов сорта А по границам зерен (Рисунок 5.13а). При этом размер ячеек снижается с увеличением средней по образцу концентрации $\langle C_A \rangle$ (Рисунок

5.13а,б). Если же примесью являются атомы сорта В, происходит объединение этих атомов в кластеры, которые не имеют стимула дальнейшего роста. При этом плотность числа кластеров в единице объема возрастает с увеличением $\langle C_B \rangle$ (Рисунок 5.13с,д). В расположении кластеров прослеживается ближний порядок. Наконец, в случае если $\tilde{\kappa}_B / (Z\nu)$ ниже некоторого критического значения, при неизменных остальных параметрах, реализуются морфологии выделений типичные для спинодального распада (Рисунок 5.13е–h).

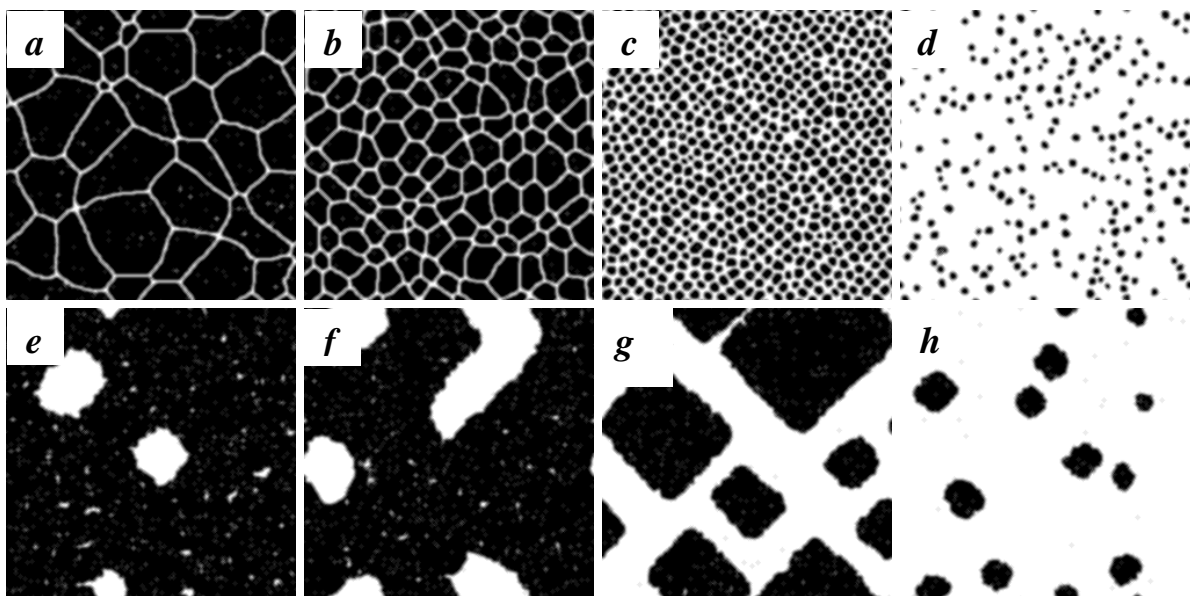


Рисунок 5.13 – Распределение компонент в бинарном сплаве при старте из однородного состояния и больших временах выдержки ($\sim 1\text{E}+09$ перестановок разноименных атомов); $Z\nu / (kT) = -11$; $\tilde{\kappa}_B / (Z\nu) = 16$ (а–д), 4 (е–h); $\langle C_A \rangle = 0.1$ (а,е), 0.20 (б,ф), 0.50 (с,г), 0.10 (д,h).

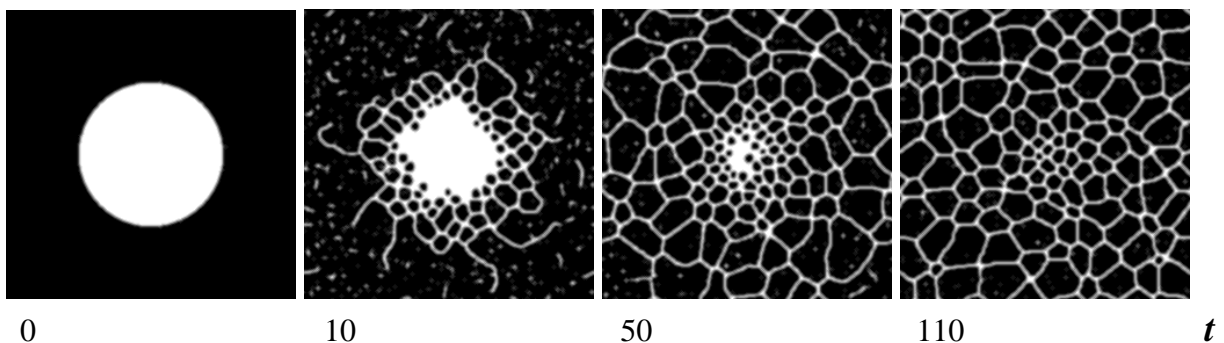


Рисунок 5.14 – Эволюция бинарного сплава к равновесному состоянию при $\tilde{\kappa}_B / (Z\nu) = 16$, $\langle C_A \rangle = 0.2$, $Z\nu / (kT) = -11$. Единица времени t соответствует $1\text{E}+07$ перестановок разноименных атомов.

Следует обратить внимание, что представленные на Рисунках 5.13a–d структуры близки к равновесным, и не зависят от выбора начального состояния. При этом дисперсность системы может возрастать в процессе ее эволюции. Для иллюстрации этого факта на Рисунке 5.14 приведены картины кинетики превращения при старте из двухфазного состояния. Можно видеть, что при значительной выдержке формируется ячеистая микроструктура качественно аналогичная Рисунку 5.13b. Заметим, что такая микроструктура формально эквивалентна равновесной зеренной структуре, возникающей при сегрегации примеси на границах зерен (эффект Вейсмюллера [187]).

Рассмотрим теперь формирование дисперсных структур в трехкомпонентном сплаве. Примем для простоты $v_{AA} < 0$, остальные энергии смешения $v_{\alpha\beta} = 0$; $\sigma_A = 0$, $\sigma_B = \kappa_B R^2 (\nabla c_A)^2$. Таким образом, ниже критической температуры в рассматриваемой системе реализуется распад за счет притяжения атомов сорта А, в то время как атомы сорта В взаимодействуют с границами возникающих выделений.

На Рисунке 5.15 приведены картины распределения концентраций в различные моменты времени при старте из двухфазного состояния А-М с примесью компонента В, равномерно распределенного в обеих фазах. Выбор такого исходного состояния позволяет наблюдать действие различных механизмов превращения в процессе распада. За короткие времена, по механизму спиnodального распада, образуются кластеры атомов сорта В в фазе образованной компонентом А. Однако дальнейшая кинетика превращения существенно отличается от коагуляции выделений, характерной для спиnodального распада. Возникшие в фазе А выделения компонента В насыщаются атомами сорта М, так что компонент В вытесняется на межфазные границы. Параллельно с этим процессом в фазе М образуются прожилки из атомов сорта А, декорированные сегрегациями атомов сорта В. Процесс роста выделений в фазе А и дробление фазы М приводит в итоге к формированию дисперсной микроструктуры с ближним

порядком выделений. Как видно из представленного рисунка, в этой микроструктуре могут существовать сверхдефекты вакансионного типа. Данная микроструктура качественно отличается от кластерной структуры в бинарном сплаве (Рисунок 5.13с,d), потому что размер выделений определяется теперь концентрацией примеси $\langle C_B \rangle$ и может быть достаточно большим.

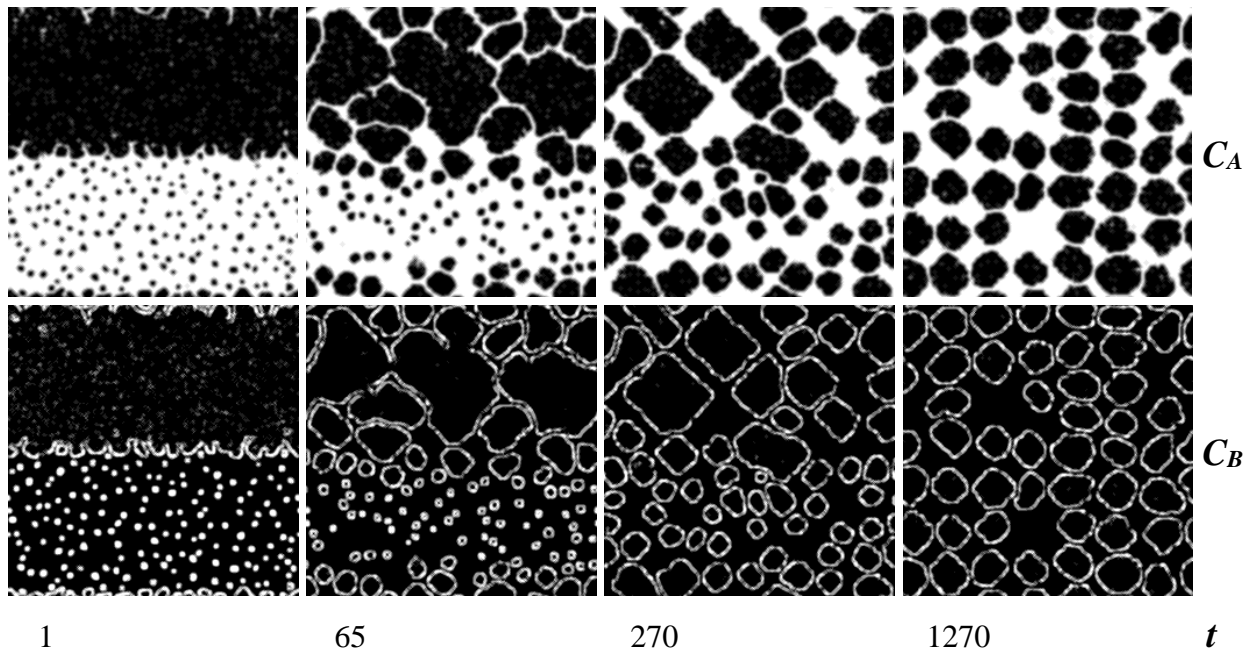


Рисунок 5.15 – Эволюция трехкомпонентного сплава к равновесному состоянию при $\tilde{\kappa}_B / (Zv_{AA}) = 16$, $\langle C_B \rangle = 0.1$, $Zv_{AA} / (kT) = -11$, остальные $v_{\alpha\beta} = 0$. Единица времени t соответствует $1E+07$ перестановок разноименных атомов.

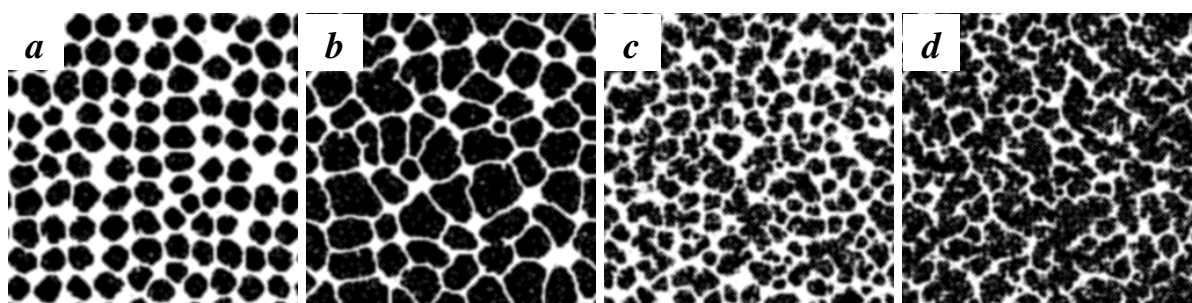


Рисунок 5.16 – Распределения концентрации компонента А, достигаемые при больших временах выдержки ($\sim 1E+10$ перестановок разноименных атомов); $\langle C_B \rangle = 0.15$; $\tilde{\kappa}_B / (Zv_{AA}) = 16$; $Zv_{AA} / (kT) = -11$ (a,b), -9 (c,d); $\langle C_A \rangle = 0.42$ (a,c), 0.30 (b,d).

На Рисунке 5.16 представлены распределения концентраций, достигаемые при больших временах выдержки в сплаве с концентрацией примесных атомов $\langle C_B \rangle$ увеличенной в 1.5 раза, при различной

концентрации $\langle C_A \rangle$ и температуре. Можно видеть, что с повышением $\langle C_B \rangle$ дисперсность микроструктуры возрастает (ср. Рисунок 5.16а и Рисунок 5.15). Напротив, с понижением $\langle C_A \rangle$ выделения укрупняются, их форма становится менее округлой, и картина качественно приближается к случаю бинарного сплава (ср. Рисунок 5.16б и Рисунок 5.13а,б). При повышении температуры выделения измельчаются и теряют правильную форму (Рисунок 5.16с,д); тем не менее для некоторого интервала температур имеет место развитый ближний порядок в расположении атомов.

Обсудим, как изложенные в этом разделе представления соотносятся с экспериментальными данными. В отличие от сегрегаций на границах зерен (см. Главу 6), сегрегации примеси на межфазных границах реже наблюдаются в эксперименте и гораздо менее изучены. При этом сегрегации на межфазной границе следует отличать от прослойки равновесной третьей фазы. Основным критерием отличия выступает тот факт, что прослойка равновесной фазы с течением времени неограниченно расширяется, в то время как ширина сегрегационного слоя достигает равновесного значения (порядка ширины межфазной границы) и далее сохраняется неизменной. Так в работе [267] в дисперсном сплаве Al-Cu-Ag, используемом в аэрокосмической промышленности, на дислокациях окаймляющих границу выделений Al_2Cu в матрице Al, наблюдались сегрегации Ag шириной 2 атомных слоя. В работе [268] исследованы сегрегации Au на границе фаз обедненной и обогащенной Cu в сплаве Ag-Cu-Au. Предсказанный в работе [A15] равновесный размер выделений, возникающий за счет сегрегации примеси на интерфейсе выделений, по-видимому, обнаружен экспериментально в сплаве Mg-Sn-Zn [269], где достигается стабилизация по размеру выделений Mg_2Sn за счет сегрегации атомов Zn на их межфазной границе. Эффекты такого рода в стали и сплавах железа на данный момент не обнаружены.

5.7 Выводы к Главе 5

1. Причиной появления оболочки вокруг выделений могут быть термодинамические или кинетические факторы, или их совместное действие, в связи с чем характер оболочки качественно различается (обогащение примесью непосредственно межфазной границы или приграничного слоя, или формирование новой фазы на интерфейсе выделений).

2. Появление оболочки не всегда способствует стабилизации дисперсного состояния. Эффективное затормаживание распада достигается, если в области оболочки локально понижены растворимость или коэффициенты диффузии компонент сплава.

3. При нарушении когерентности решетки на межфазной границе возникает тенденция сегрегации на ней примесных атомов. Если энергия сегрегации выше критического значения, появляется равновесный размер выделения, зависящий от средней концентрации примеси в сплаве.

Представленные в главе результаты опубликованы в работах [A14, A15].

6 ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА КИНЕТИКУ РАСПАДА СПЛАВОВ. СЕГРЕГАЦИИ В ЗЕРНАХ КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА

Механическая обработка сталей и сплавов (наряду со специальными режимами охлаждения и легированием) является одним из способов достижения требуемых свойств материала. В процессе пластической деформации измельчается зеренная структура, что сопровождается развитием зернограничных сегрегаций (ЗГС) в ходе воздействия, либо при последующем отжиге, а также реализацией неравновесных фазовых превращений.

Зернограничные сегрегации определяют многие эксплуатационные характеристики материала, прежде всего его прочность, пластичность и ползучесть [270,271], электрические свойства [272,273], влияют на надежность и долговечность оборудования [274,275], на достигаемый при ИПД размер зерна [189,276,277], способствуют развитию фазовой неустойчивости [278], в частности, влияют на кинетику образования карбидов и перлитных колоний [257]. Важно отметить, что средняя по образцу концентрация примесей может оставаться весьма незначительной, в то время как их влияние на свойства сталей и сплавов, определяемые границами зерен, в результате развития ЗГС оказывается существенным. В ультрадисперсных системах, когда доля приграничных атомов сопоставима с объемной долей, ЗГС существенно изменяют и термодинамику сплава в целом, в результате чего традиционные диаграммы состояния сплавов оказываются непригодны [A17,A18,A19]. При этом конкретные свойства ЗГС определяются их химическим составом. Так, например, примеси P, S, Sn, Sb вызывают межзеренное охрупчивание Fe, в то время как C и V усиливают когезию границ зерен (ГЗ), повышая прочностные свойства сталей [279].

По механизму образования и характерным свойствам принято разделять сегрегации на равновесные и неравновесные [280]. Равновесные сегрегации образуются в результате изменения химического потенциала атомов на

свободной поверхности [281] или границах зерен [282]; в последнем случае они устойчивы в той же мере, в какой устойчива зеренная структура. Стационарное состояние таких сегрегаций описывается изотермами Ленгмюра–МакЛин [262] и Фаулера [263], а кинетика образования – уравнениями МакЛин [262] и Слезова [283]. В отличие от них, неравновесные сегрегации возникают только на промежуточных этапах кинетики, обычно в результате воздействия на вещество, и исчезают при длительном отжиге. Неравновесные сегрегации хорошо известны при облучении [284], также они вероятно появляются при ИПД, как результат действия потоков неравновесных вакансий [285] или диффузии в области ядер движущихся дислокаций [286, А25]. Иногда термин “неравновесные сегрегации” применяют к промежуточным стадиям формирования равновесных сегрегаций, что на наш взгляд является неоправданным.

В данной главе рассматриваются только равновесные сегрегации (их термодинамика и кинетика формирования), а также распад спровоцированный границами зерен в первоначально однородном сплаве при отжиге на умеренных температурах, после измельчения зеренной структуры. Неравновесные фазовые превращения, протекающие непосредственно в ходе ИПД, в результате которых сплав с течением времени поглощает подводимую к нему энергию и удаляется от состояния термодинамического равновесия, будут рассмотрены в Главе 7.

6.1 Существующие представления о сегрегациях и распаде спровоцированном границами зерен

В модели регулярного твердого раствора [12] плотность свободной энергии бинарного сплава определяется формулой

$$f(c) = \varepsilon c + \nu c^2 + kT[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (6.1)$$

где ε – энергия растворения примеси, ν – энергия смешения (взаимодействия примесных атомов), последнее слагаемое описывает вклад, проистекающий от конфигурационной энтропии смешения. Можно показать, что значения энергетических параметров ε, ν выражаются через значения энергий связи атомов с окружением следующим образом: $\varepsilon = \Phi_{AM} - \Phi_{MM}$, $\nu = -(2\Phi_{AM} - \Phi_{AA} - \Phi_{MM})/2$, где $\Phi_{AM}, \Phi_{AA}, \Phi_{MM}$ – энергии связи соответственно уединенного примесного атома с чистой матрицей М, и энергии связи атомов А, М в соответствующих решетках чистых компонент.

При анализе ЗГС полагают, что энергии ε, ν различаются в объеме и на границе зерна, и рассматривают объемную и зернограничную фазы. Тогда при достижении равновесия из условия равенства химических потенциалов примеси в объеме и на ГЗ

$$\left. \frac{df}{dc} \right|_{bulk} = \left. \frac{df}{dc} \right|_{GB} \quad (6.2)$$

следует уравнение Фаулера [263]:

$$\frac{c_{GB}}{(1-c_{GB})} = \frac{c_b}{(1-c_b)} \exp \left[\frac{\delta\varepsilon + 2\nu_b c_b - 2\nu_{GB} c_{GB}}{kT} \right] \quad (6.3)$$

где c_{GB}, c_b – концентрации компонента на ГЗ и в объеме, $\delta\varepsilon = \varepsilon_b - \varepsilon_{GB}$ – энергия сегрегации примеси на ГЗ. В случае идеального твердого раствора ($\nu_{GB} = \nu_b = 0$) уравнение (6.3) переходит в изотерму Ленгмюра-МакЛин [262]. Радикальное упрощение формулы (6.3) достигается, если концентрации примеси в объеме и на ГЗ можно считать малыми, $c_{bulk} \ll 1$, $c_{GB} \ll 1$. Тогда

$$c_{GB}(T) = c_b \text{Exp} \left[\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right] \quad (6.4)$$

Второе упрощение состоит в том, что обычно рассматривается сегрегация примеси на границе полубесконечной среды. В этом случае при достижении равновесия концентрация компонента в объеме (даже в непосредственной близости от ГЗ) равна исходной концентрации, $c_b = c_0$. Таким образом,

задача об изменении концентрации в объеме зерен конечного размера в результате развития ЗГС, требующая рассмотрения одновременно с (6.3) дополнительного условия баланса вещества, остается за рамками анализа.

Следует обратить внимание, что уравнения (6.3),(6.4) применимы только к идеальным и слабо неидеальным растворам. Их использование для характеристики равновесных состояний в сплавах претерпевающих распад возможно в пределах области растворимости фазовой диаграммы, т.е. выше купола бинодали, определяемой условием равенства химических потенциалов объемных фаз. В рамках модели регулярного твердого раствора бинодаль определяется равенством $\left. \frac{df}{dc} \right|_c = \left. \frac{df}{dc} \right|_{1-c}$, где плотность свободной энергии $f(c)$ определена формулой (6.1). Отсюда следует уравнение бинодали:

$$\frac{v}{kT}(1-2c) = \ln\left(\frac{c}{1-c}\right) \quad (6.5)$$

С другой стороны, при охлаждении ниже купола спинодали, определяемой условием $d^2 f / dc^2 = 0$,

$$1 + \frac{2v}{kT}c(1-c) = 0 \quad (6.6)$$

в системе реализуется “восходящая диффузия”, т.е. первоначально однородный сплав теряет устойчивость относительно нарастания бесконечно малых длинноволновых флуктуаций состава [12]. В этом случае изотерма Фаулера (6.3) принимает характерный S-образный вид, так что одной температуре соответствуют разные значения c_{GB} , т.е. имеет место разрыв решения [280]. Для анализа морфологии сегрегаций на ГЗ и распада в приграничной области в этом случае необходимо использовать уравнения спинодального распада (модель Кана-Хилларда [28]), см. Раздел 6.3.

Если решение уравнения Фаулера (6.3) оказывается в области метастабильных состояний фазовой диаграммы (между бинодалью (6.5) и спинодалью (6.6)), сегрегации на ГЗ являются метастабильными. В полосе

метастабильных сегрегаций повышается вероятность формирования критических зародышей новой фазы, после появления которых решение для ЗГС полученное из (6.3) неприменимо.

Уравнение кинетики формирования сегрегаций на границе полубесконечной среды было предложено МакЛин для случая идеального твердого раствора [262]:

$$\frac{c_{GB}(t) - c_{GB}(0)}{c_{GB}(\infty) - c_b} = 1 - \text{Exp}\left(\frac{PDt}{\beta^2 p^2}\right) \text{erfc}\left(\sqrt{\frac{PDt}{\beta^2 p^2}}\right) \quad (6.7)$$

где $P=4$ для ГЗ и 1 для свободной поверхности; $c_{GB}(t)$ – концентрация на границе в момент времени t ; D – объемный коэффициент диффузии растворенного вещества; величина p – связана с размерами атомов растворенного вещества и матрицы, r_1 и r_0 , соответственно, $f = r_0^3 r_1^{-2}$. Коэффициент обогащения β определяет отношение концентрации компонента на ГЗ к концентрации в соседних слоях объема кристалла.

Наиболее перспективная модель совместной сегрегации примесей двух сортов на поверхностях принадлежит Гуттману [287], затем она трансформировалась и обсуждалась рядом исследователей [288,289]. Важным направлением развития этих моделей является учет взаимодействия атомов разных сортов, находящихся в адсорбционном слое. В частности, было показано, что явления конкуренции или кооперации примесей разных сортов могут сопровождаться (в зависимости от температуры, соотношения начальных концентраций примесей в объеме материала и энергий их взаимодействия) немонотонностью процесса сегрегации [290,291], и сильной задержкой его темпа вплоть до образования промежуточных неравновесных долгоживущих фаз на поверхностях раздела, что открывает широкие возможности управления структурным состоянием и свойствами материалов.

В качестве главного фактора, контролирующего образование сегрегаций и когезионную прочность ГЗ, часто называют деформационное взаимодействие атома легирующего элемента с границей зерна, определяемое «свободным объемом» на ГЗ и размерным несоответствием

между растворенным атомом и матрицей [262]. В этом случае энергия сегрегации оценивается по формуле

$$E_{el} = \frac{24\pi K\mu_0 r_0 (r_1 - r_0)^2}{3K + 4\mu_0} \quad (6.8)$$

где K - объемный модуль упругости раствора, μ_0 - модуль сдвига матрицы, r_0 и r_1 - атомные радиусы матричного и примесного атома соответственно [262]. Эти представления достаточно адекватны для примесей внедрения, создающих значительные искажения решетки. Однако, для примесей замещения определяющую роль играют скорее особенности электронной структуры [292,293], так что энергии сегрегации в этом случае не могут быть получены из простых аналитических оценок, и для их определения требуются первопринципные расчеты. В последние годы появился целый ряд работ, где первопринципные методы успешно использовались для расчета энергий сегрегации в различных сплавах [294,295,296,297,298]. Полученные энергетические параметры могут затем использоваться при моделировании ЗГС методами молекулярной динамики и Монте-Карло [294,299,300,301], либо в рамках аналитических подходов МакЛин и Фаулера [297]. Эти исследования, в частности, показывают что энергия сегрегации зависит от угла разориентации границ, и может быть существенно различной (вплоть до смены знака) в различных позициях вблизи ГЗ.

В последние десятилетия был достигнут также заметный прогресс в развитии экспериментальных методов (трансмиссионная электронная микроскопия [302], трехмерная атомно-зондовая томография (3D atom probe tomography, 3DAP) [303]), что позволило получить новую информацию о структуре ЗГС и кинетике их формирования. Так в работе [303] исследовались сегрегации углерода на ГЗ в термоупрочненных стальных листах с низким содержанием углерода. Было обнаружено, что ширина сегрегаций является довольно значительной (~2нм), в то время как максимальное отклонение концентрации углерода на ГЗ от объемного значения составило около 2 ат.%, то есть относительно невелико. Таким

образом, было показано, что распространенное мнение о высокой склонности примесей внедрения к образованию Σ сегрегаций нуждается в пересмотре.

В работе [304] методом 3D atome-probe томографии исследованы зерно-граничные сегрегации углерода в стали Fe-4.4C-0.3Mn-0.39Cr-0.21Cr (at.%), после деформации холодным волочением и последующего отжига в течение 2 мин при 400°C. Показано, что ширина сегрегаций достигает нескольких нанометров и зависит от разориентировки соседних кристаллитов. В работе [305] обнаружены сегрегации Nb, В, Р, Мо шириной 2-3 нм на большеугловых ГЗ в сложнолегированной ферритной стали после деформации горячей прокаткой (860°C). В случае сегрегаций С их значительная ширина может быть обусловлена только структурными изменениями кристаллической решетки в области ГЗ. В случае же совместной сегрегации примесей причины появления широких сегрегаций требуют дополнительного рассмотрения, так как для одних примесей (Nb, Мо) движущей силой сегрегации является взаимодействие с ГЗ, а для других (В, Р) – взаимодействие с первыми.

Одной из малоисследованных проблем является влияние размера зерна на величину Σ С. Эта проблема особенно актуальна при малом содержании легирующих добавок, когда в силу баланса вещества предельно достижимая концентрация примеси на ГЗ оказывается зависящей от размера зерна, в технологически значимом при производстве стали интервале значений 100 нм – 10 мкм. Кроме того, в результате интенсивной пластической деформации сплавов может быть достигнуто нанокристаллическое (НК) состояние (с размером зерен менее 100 нм), в котором доля узлов решетки, находящихся в области ГЗ сопоставима с их объемной долей. В настоящее время получение сталей с нанозеренной структурой считается перспективным направлением [306]; комбинируя пластическую деформацию с коротким отжигом удается получить сталь с размером зерен 20–200 нм [307,308,309]. В этих случаях размер зерна становится важным термодинамическим фактором, определяющим фазовый состав как на ГЗ, так и

объеме сплава. Основным механизмом, обеспечивающим связь размера зерна с фазовым составом, является формирование сегрегаций примесных и легирующих элементов на ГЗ [280,310,311,312]. Существуют, однако, лишь единичные работы ([313,283,290]), где рассматривалась теория ЗГС с учетом размерного фактора, причем в фокусе этих работ оставался идеальный твердый раствор.

Другой стороной этой проблемы является влияние границ зерен на морфологию выделений при распаде. Очевидно, при достаточно малом размере зерна морфология распада может полностью определяться границами зерен. Несмотря на кажущуюся простоту темы, роль размерного фактора в развитии сегрегаций и зернограничного распада изучена недостаточно. При исследовании спинодального распада спровоцированного границами зерен в рамках феноменологических phase-field моделей [161,314] основное внимание уделялось тенденции сегрегации примеси на ГЗ и роли зернограничной диффузии. Более последовательный микроскопический подход, позволяющий в единой схеме учесть тенденцию сегрегации примеси на ГЗ, локальное изменение энергий смешения и упорядочения, а также увеличение диффузионной подвижности компонент сплава вблизи ГЗ, вероятно, впервые был предложен в наших публикациях [A17–A20,A26].

6.2 Размерные эффекты при формировании зернограничных сегрегаций

6.2.1 Критические размеры зерен в идеальном твердом растворе

Рассмотрим зерно в форме шара радиуса L с приграничным слоем ширины d (~ 1 нм). Пусть в зерне достигнуто равновесное распределение концентраций, так что концентрация примеси на границе зерна равна c_{GB} , и концентрация примеси в объеме равна c_b . Тогда закон сохранения вещества имеет вид:

$$c_b(L-d)^3 + c_{GB}(L^3 - (L-d)^3) = c_0L^3 \quad (6.9)$$

где c_0 – средняя по зерну концентрация примеси. Используя также уравнение Фаулера (6.3) с эффективной энергией сегрегации $\delta\varepsilon$ и ограничившись для простоты случаем идеального твердого раствора ($\nu_{GB} = \nu_b = 0$), получаем систему двух уравнений (6.9),(6.10) для нахождения неизвестных величин c_b, c_{GB} при заданном размере зерна L :

$$\frac{c_{GB}}{(1-c_{GB})} = \frac{c_b}{(1-c_b)} \text{Exp} \left[\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right] \quad (6.10)$$

Эта система имеет аналитическое решение, полученное нами в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica 5.0 [A16]:

$$c_{GB}(L) = \frac{2c_0(\tilde{\varepsilon} + 1)}{1 + q + \tilde{\varepsilon}(p + c_0)}, \quad c_b(L) = -\frac{1 - q + (p - c_0)\tilde{\varepsilon}}{2\tilde{\varepsilon}(1 - \tilde{d})^3}, \quad (6.11)$$

$$q = \sqrt{4c_0(1 - \tilde{d})^3 \tilde{\varepsilon} + [c_0 + (1 - \tilde{d})^3 + (p - c_0)(1 + \tilde{\varepsilon})]^2},$$

$$\tilde{d} = \frac{d}{L}, \quad \tilde{\varepsilon} = \text{Exp} \left[\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right] - 1, \quad p = 3\tilde{d} - 3\tilde{d}^2 + \tilde{d}^3$$

Хотя исходная система уравнений (6.9),(6.10) была сформулирована в работе [283], аналитическое решение (6.11) ранее не выписывалось, вероятно, в силу громоздкости формул. Если $c_{GB} \ll 1$, $c_b \ll 1$, из (6.10),(6.11) следует более простое решение:

$$c_{GB}(L) = c_b(L) \text{exp} \left[\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right], \quad c_b(L) = \frac{c_0}{(1 - \tilde{d})^3 + \text{exp} \left[\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right] (1 - (1 - \tilde{d})^3)} \quad (6.12)$$

Качественный вид решения (6.12) не зависит от среднего состава c_0 , который входит в формулу для $c_b(L)$ только в качестве множителя. Кривые $c_b(L), c_{GB}(L)$ имеют монотонный вид; при размерах зерен более 1 мкм заметная зависимость сегрегаций от размера зерна прослеживается, если $\delta\varepsilon/kT > 5$ (см.Рисунок 6.1).

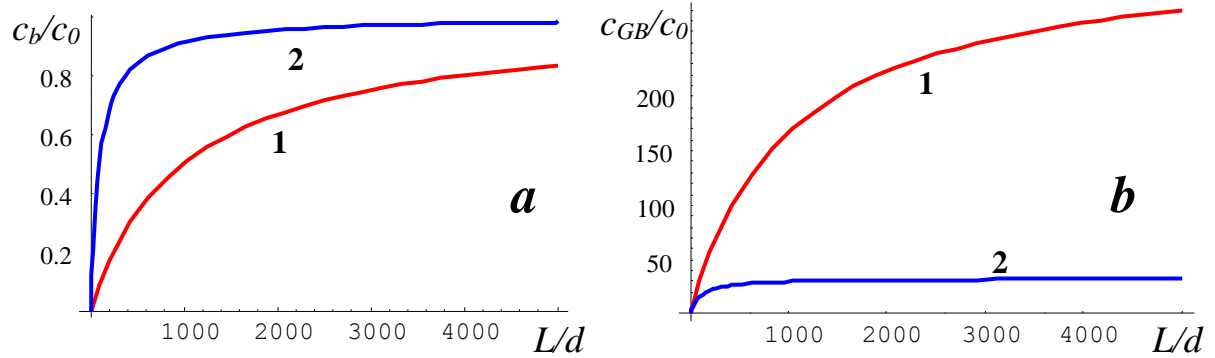


Рисунок 6.1 – Зависимости равновесной концентрации примеси в объеме (а) и на границе зерна (б) от размера зерна $c_0=10^{-4}$; $\delta\varepsilon/kT = 5.8$ (кривая 1), 3.5 (кривая 2).

Для нанокристаллических сплавов ($L < 100$ нм) предложенное решение (6.11) демонстрирует необычные качественные особенности. Из Рисунка 6.2 видно, что в разбавленных сплавах в пределе низких температур ($\delta\varepsilon/kT \gg 1$) существует критический размер зерен (отмечен на Рисунке 6.2 вертикальными красными черточками), при достижении которого объем зерна полностью очищается от примеси, $c_b=0$ (Рисунок 6.2а), а концентрация примеси на ГЗ начинает снижаться по сравнению с более крупными зернами, где она оставалась почти константой (Рисунок 6.2б). Эффект ослабления сегрегаций в зернах малого размера был продемонстрирован в работе [313], и подтверждается экспериментально [315], однако критический размер зерна ранее не вводился, и аналитическое решение не предлагалось.

Существование критического размера зерна при развитии сегрегаций имеет простое физическое объяснение. В случае достаточно низкой температуры при достижении критического размера зерна реализуется исчерпание примеси в объеме, т.к. вся примесь оказывается сосредоточена на ГЗ. При дальнейшем снижении размера зерна достигаемая концентрация примеси на ГЗ снижается, поскольку согласно предположениям модели, примесь равномерно распределяется по всей площади границ. Критический размер зерна $L_{cr}^{(1)}$ разумно определить по точке перегиба кривой $c_b(L)$.

Для характеристики сегрегаций полезно ввести интегральную степень расслоения:

$$S_d = \frac{1}{2c_0(1-c_0)V} \int |c(\mathbf{r}) - c_0| d\mathbf{r} \quad (6.13)$$

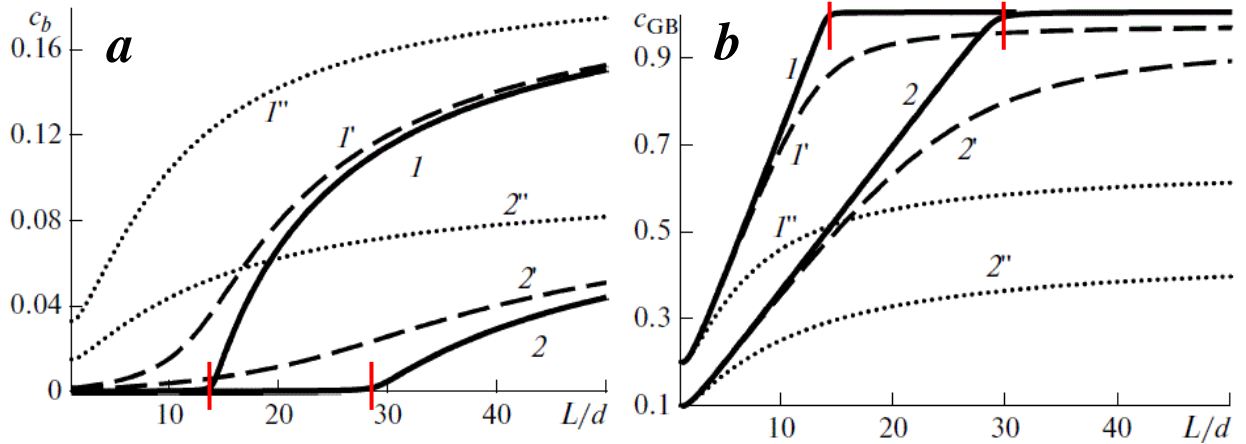


Рисунок 6.2 – Зависимости равновесной концентрации примеси в объеме (а) и на границе зерна (б) от размера зерна при $c_0=0.20$ (1,1',1''), $c_0=0.10$ (2,2',2'') при различной энергии сегрегации на границе: $\delta\varepsilon/kT = 10$ (1,2), 5 (1',2'), 2 (1'',2'') [A16].

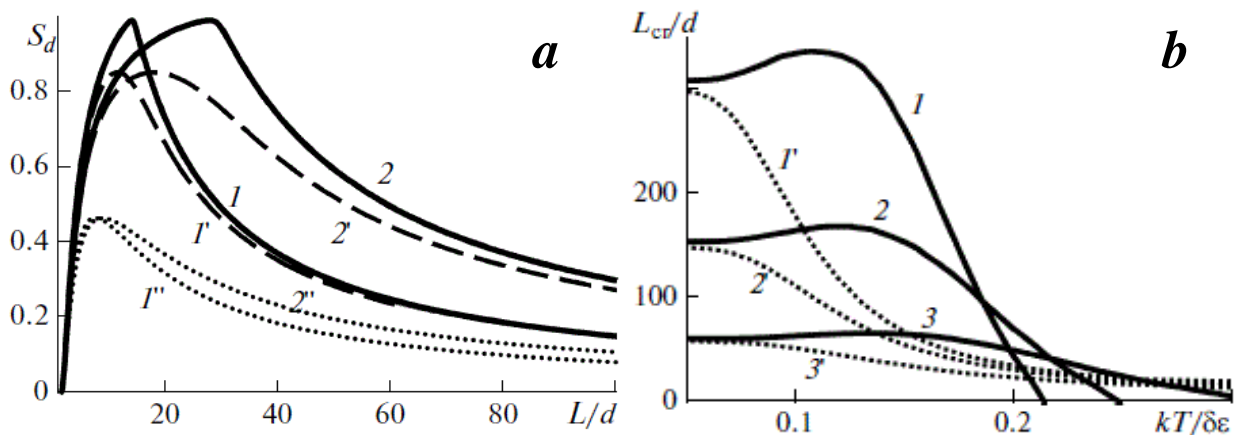


Рисунок 6.3 – (а) Зависимости интегральной степени распада от размера зерна, обозначения см. на Рисунке 6.2. (б) Зависимости критических размеров $L_{cr}^{(1)}$ (1–3) и $L_{cr}^{(2)}$ (1'–3') от температуры при $c_0=0.01$ (1,1'), 0.02 (2,2'), 0.05 (3,3') [A16].

Величина S_d может принимать значения от 0 (нет расслоения) до 1 (распад на чистые компоненты); она характеризует макроскопические свойства материала, и полезна для интерпретации экспериментов, в которых распад регистрируется по косвенным признакам (магнитная восприимчивость образца, намагниченность, изменение среднего параметра решетки и т.д.) Для зерна в форме шара радиуса L с приграничным слоем ширины d при $c_0 \ll 1$ формула (6.13) принимает вид:

$$S_d(L) = \frac{(1 - d/L)^3 (c_0 - c_b(L))}{c_0(1 - c_0)} \quad (6.14)$$

На Рисунке 6.3а представлены графики интегральной степени распада $S_d(L)$ в зависимости от размера зерна при тех же параметрах. Из рисунка видно, что кривая $S_d(L)$ имеет максимум, с положением которого можно связать второй критический размер $L_{cr}^{(2)}$. Для произвольной температуры критические размеры $L_{cr}^{(1)}$ и $L_{cr}^{(2)}$ не совпадают, однако они сближаются в пределе низких температур. Графики температурных зависимостей $L_{cr}^{(1)}(T)$ и $L_{cr}^{(2)}(T)$ при различной концентрации примеси приведены на Рисунке 6.3б. Можно видеть, что критический размер $L_{cr}^{(1)}$ существует только ниже некоторой пороговой температуры, которая понижается с уменьшением c_0 , в то время как $L_{cr}^{(2)}$ существует, в принципе, при сколь угодно высокой температуре. При этом оба критических размера быстро возрастают с понижением c_0 , достигая значений в сотни нанометров уже для $c_0=0.01$.

Для зерна в форме шара свойства ГЗ одинаковы по всей поверхности зерна. Однако в реальной зеренной структуре присутствуют границы различных типов (малоугловые и большеугловые), а плоские участки ГЗ чередуются с областями тройных стыков зерен, где искажение решетки больше и соответственно энергия сегрегации $\delta\varepsilon$ выше. Это позволяет предполагать наличие иерархии критических размеров, при достижении которых свойства материала существенно изменяются. Так, например, объемная доля атомов, находящихся в области тройных стыков, естественно возрастает с уменьшением L . Это позволяет предполагать для сильно разбавленных твердых растворов существование критического размера $L_{cr}^{(3)}$, при котором не только объем, но также и ГЗ очищаются от примеси идеально, так что все примесные атомы собираются на тройных стыках.

6.2.2 Подавление зернограничного распада в нанокристаллических материалах

Представленные выше результаты для критических размеров зерен получены в рамках модели идеальных твердых растворов ($\nu_{GB} = \nu_b = 0$). Реальные сплавы зачастую далеки от этой модели. В промышленности используют стали, содержащие до 10% и более Ni, Cr, Mn, Mo, Co, в меньшем количестве V, Ti, Si и др. Согласно первопринципным расчетам [316,317,318], типичные значения энергии смешения составляют $\nu = \pm 0.3 \text{ eV/at}$; сплав Fe-Ni при повышенных температурах ($>1000\text{K}$) близок к идеальному твердому раствору ($\nu \approx 0$). При этом формирование сегрегаций зачастую имеет существенные особенности, требующие специального рассмотрения (зависимость энергетических параметров от концентраций, тенденции упорядочения, выпадение промежуточных фаз и др.) В работе [A13] мы показали, что качественные выводы касающиеся критических размеров зерен, представленные в Разделе 6.2.1, вполне справедливы также для твердых растворов сплавов с тенденцией смешения ($\nu > 0$) и слабо-неидеальных твердых растворов в которых $\nu < 0$.

Специального рассмотрения требует случай, когда тенденция распада твердого раствора ($\nu < 0$) достаточно велика, так что ЗГС провоцируют формирование выделений фаз на границе зерна. Зернограничный распад в легированных сталях обычно представлен карбидами хрома и других металлов, также он наблюдался в сплаве замещения Fe-Mn [319]. Следует отметить, что при образовании карбидов атомы металла могут не иметь выраженной тенденции притяжения в чистом Fe, а преципитаты образуются за счет выигрыша энергии при образовании карбида. Полагая что углерод присутствует в достаточном количестве, можно все же говорить об эффективном притяжении примесей замещения, $\nu \sim -0.5 \text{ eV/at}$. При этом типичные энергии сегрегации этих примесей составляют $\delta\varepsilon \sim 0.2 \text{ eV/at}$.

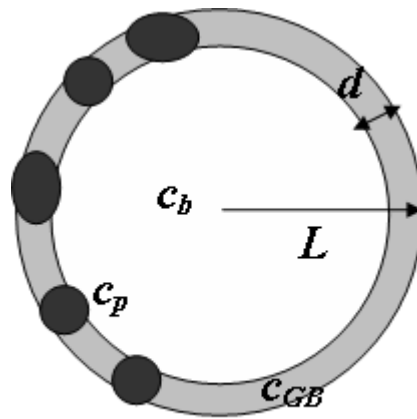


Рисунок 6.4 – Зерно в форме шара радиуса L с приграничным слоем шириной d . Концентрации c_b , c_{GB} , c_p реализуются соответственно в объеме зерна, на его границе и в преципитатах новой фазы при достижении равновесия.

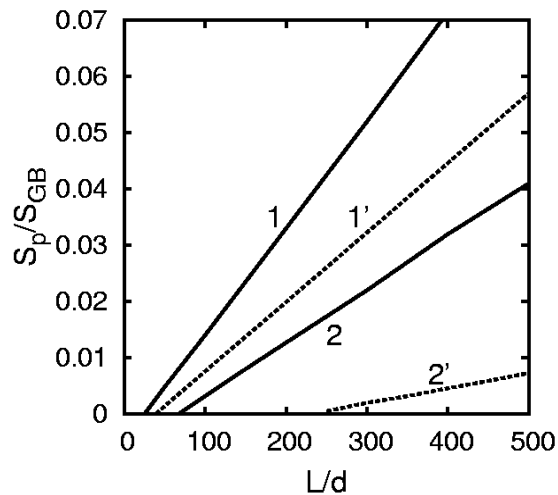


Рисунок 6.5 – Доля зернограничной фазы на поверхности зерна в зависимости от размера зерна при достижении равновесия. $\delta\varepsilon = 0.2$ eV/at, $\nu = -0.5$ eV/at; $T = 1100$ K (1, 1'), 1160 K (2, 2'); $c_0 = 0.0012$ (1, 2), 0.001 (1', 2') [A13].

Рассмотрим зерно в форме шара радиуса L с приграничным слоем шириной d , причем на границе может происходить зернограничный распад, при котором формируются преципитаты новой фазы (см. Рисунок 6.4). При достижении равновесия концентрации примеси на ГЗ и в объеме каждой из фаз связаны условием равенства химических потенциалов $\mu_{GB} = \mu_{b(p)}$, $\mu = \delta f / \delta c$, откуда следует уравнение Фаулера (6.3); кроме того, из закона

сохранения вещества следует размерная зависимость распределения концентраций (6.9). Таким образом, возникает система уравнений:

$$\frac{c_{GB}}{(1-c_{GB})} = \frac{c_b}{(1-c_b)} \text{Exp} \left[\frac{\delta\varepsilon_b + 2\nu(c_b - c_{GB})}{kT} \right], \quad \delta\varepsilon_b = \varepsilon_b - \varepsilon_{GB} \quad (6.15)$$

$$\frac{c_{GB}}{(1-c_{GB})} = \frac{c_p}{(1-c_p)} \text{Exp} \left[\frac{\delta\varepsilon_p + 2\nu(c_p - c_{GB})}{kT} \right], \quad \delta\varepsilon_p = \varepsilon_p - \varepsilon_{GB} \quad (6.16)$$

$$(\tilde{L}-1)^3 c_b + (\tilde{L}^3 - (\tilde{L}-1)^3) (c_{GB}(1-\tilde{V}_p) + \tilde{V}_p c_p) = \tilde{L}^3 c_0 \quad (6.17)$$

где ε_{GB} , ε_b , ε_p – энергии растворения примеси на ГЗ, в объеме зерна и в преципитатах, c_{GB} , c_b , c_p – соответствующие концентрации примеси, c_0 – средняя по образцу концентрация примеси, $\tilde{L} = L/d$ – относительный размер зерна, \tilde{V}_p – доля поверхностного слоя занятая новой фазой, $\tilde{V}_p = V_p / (4\pi[L^3 - (L-d)^3]/3) = S_p / S_{GB}$, где S_p, S_{GB} – площадь поверхности зерна занятая выделениями новой фазы и остальная площадь поверхности, V_p – объем занятый новой фазой. Для простоты было принято, что энергия смещения всюду одинакова, $\nu_{GB} = \nu_b = \nu_p = \nu$. Три уравнения (6.15)–(6.17) содержат 4 неизвестных (c_{GB} , c_b , c_p , \tilde{V}_p). В качестве дополнительного уравнения при описании распада в двухфазных системах привлекают условие общей касательной к минимумам свободной энергии [12]:

$$\mu_{GB} = \mu_p = \frac{f_p(c_p) - f_{GB}(c_{GB})}{c_p - c_{GB}} \quad (6.18)$$

Здесь $f_p(c_p)$, $f_{GB}(c_{GB})$ – свободные энергии в преципитате и на остальной поверхности ГЗ, вычисляемые согласно (6.1) при $\varepsilon = \varepsilon_p$ и $\varepsilon = \varepsilon_{GB}$ соответственно.

Численное решение показывает (см. Рисунок 6.5), что доля новой фазы на границе зерна S_p / S_{GB} линейно снижается с уменьшением размера зерна L . Более того, в общем случае существует некоторый критический размер зерна, при котором величина S_p / S_{GB} обращается в нуль, потому что

примеси в сплаве оказывается недостаточно для достижения порога распада на границе. Таким образом, зернограничный распад может быть полностью подавлен в нанокристаллическом состоянии.

6.2.3 Размерные эффекты в трехкомпонентном сплаве

Плотность свободной энергии N компонентного сплава в приближении идеального твердого раствора ($\nu^{(i)} = 0$) записывается по аналогии с (6.1):

$$f\left(\{c^{(i)}\}\right) = \sum_{i=1}^N \left(\varepsilon^{(i)} c^{(i)} + kT c^{(i)} \ln c^{(i)} \right) + kT \left[\left(1 - \sum_{i=1}^N c^{(i)} \right) \ln \left(1 - \sum_{i=1}^N c^{(i)} \right) \right] \quad (6.19)$$

где $\varepsilon^{(i)}, c^{(i)}$ – энергия растворения и концентрация i -той примеси. Тогда по аналогии с формулами (6.9), (6.10) справедлива система уравнений для концентраций примесей в объеме и на ГЗ:

$$c_b^{(i)} (1 - d/L)^3 + c_{GB}^{(i)} (1 - (1 - d/L)^3) = c_0^{(i)} \quad (6.20)$$

$$c_{GB}^{(i)} \left(1 - \sum_{i=1}^N c_b^{(i)} \right) = c_b^{(i)} \left(1 - \sum_{i=1}^N c_{GB}^{(i)} \right) \text{Exp} \left[\frac{\delta \varepsilon^{(i)}}{kT} \right] \quad (6.21)$$

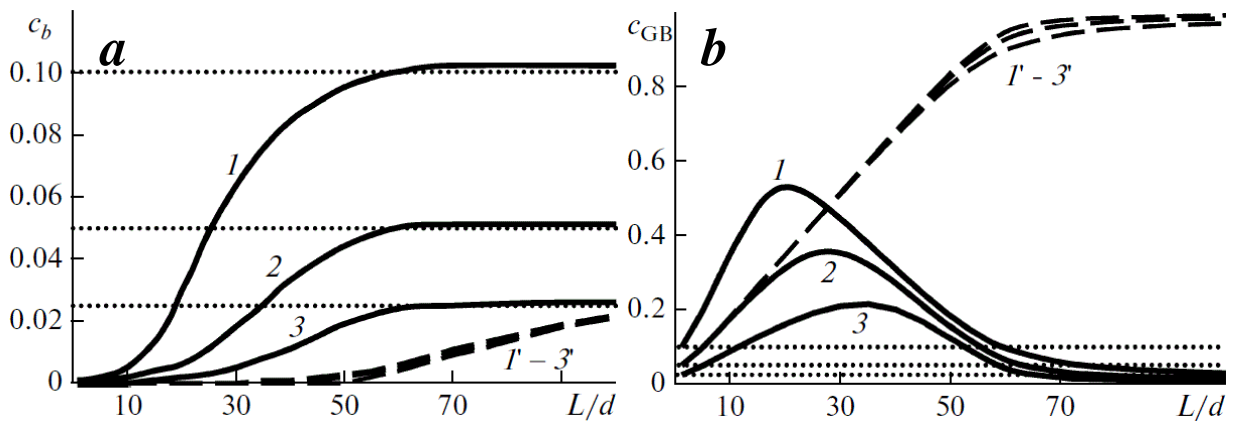


Рисунок 6.6 – Равновесные концентрации примесей (а) в объеме зерна $c_b^{(1)}$ (кривые 1–3) и $c_b^{(2)}$ (кривые 1'–3') и (б) соответствующие концентрации примесей на границе зерна $c_{GB}^{(1)}, c_{GB}^{(2)}$ в зависимости от размера зерна в тройном сплаве при $\delta \varepsilon^{(1)} / kT = 5$, $\delta \varepsilon^{(2)} / kT = 10$, $c_0^{(2)} = 0.05$; $c_0^{(1)} = 0.10$ (1), 0.05 (2), 0.025 (3). Пунктиром обозначены уровни однородного распределения $c_0^{(1)}$. [A16]

На Рисунке 6.6 представлено типичное решение этой системы для трехкомпонентного сплава в зависимости от размера зерна. Можно видеть, что в крупных зернах на ГЗ сегрегируется компонент с большим значением $\delta\varepsilon$ (кривые 1'–3'), в то время как концентрация второй примеси может даже понизиться на ГЗ и почти не меняется в объеме (кривые 1–3). Таким образом, в крупных зернах в условиях термодинамического равновесия, компонент с меньшим $\delta\varepsilon$ оказывается “запертым” в объеме. В то же время, при уменьшении размера зерна до критического значения $L_{cr}^{(1)}$ за счет сегрегации на ГЗ достигается исчерпание в объеме компонента с большим $\delta\varepsilon$, поэтому с дальнейшим уменьшением зерна достигаемая концентрация этого компонента на ГЗ снижается (Рисунок 6.6b, кривые 1'–3'). В результате возникает возможность сегрегации этого компонента на ГЗ, так что его концентрация на ГЗ становится максимальной при некотором оптимальном размере зерна (Рисунок 6.6b, кривые 1–3). Описанный эффект был впервые предсказан в работе [313], подтверждается нашими расчетами, и приводится здесь для полноты изложения.

6.2.4 Кинетика сегрегаций с учетом размерного фактора

Система алгебраических уравнений для кинетики ЗГ сегрегаций в зернах конечных размеров была впервые предложена в [283,290] (однако ее решение не приводилось). В основе этой системы лежит разумное допущение, что граница зерна достаточно узкая, а коэффициент диффузии на ней велик по сравнению с объемным. Поэтому локальное термодинамическое равновесие на ГЗ устанавливается за времена много меньше характерных времен кинетики сегрегаций, которые определяются диффузией примеси из объема. Это позволяет использовать уравнение Фаулера либо изотерму Ленгмюра–МакЛин на произвольном этапе кинетики, для связи между концентрациями примеси на границе зерна $c_{GB}(t)$ и в непосредственно примыкающем к ней

слое $\lambda(t)$. Для зерна в форме шара, в приближении идеального твердого раствора, система алгебраических уравнений имеет вид:

$$c_{GB}^{(i)}(t) = c_0^{(i)} + \frac{2}{\pi^2} \left(\frac{L}{d} - 1 \right) \left(c_0^{(i)} - \lambda^{(i)}(t) \right) S(t) \quad (6.22)$$

$$S(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - \text{Exp} \left(- \frac{D^{(i)} \pi^2 n^2}{(L-d)^2} t \right) \right] \quad (6.23)$$

$$c_{GB}^{(i)}(t) \left[1 - \sum_{i=1}^{N-1} \lambda^{(i)}(t) \right] = \lambda^{(i)}(t) \left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} c_{GB}^{(i)}(t) \right) \text{Exp} \left(\frac{\delta \varepsilon^{(i)}}{kT} \right) \quad (6.24)$$

Решение этой системы для бинарного сплава было получено нами в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica 5.0 [A16]:

$$c_{GB}(t) = - \frac{p+q}{2\tilde{\varepsilon}}, \quad (6.25)$$

$$p = c_0 + (\tilde{S}(t) - 1)(c_0 - 1) + (\tilde{\varepsilon} + 1)(1 + c_0 + c_0(\tilde{S}(t) - 1)),$$

$$q = \sqrt{-4c_0\tilde{\varepsilon}(\tilde{\varepsilon} + 1)\tilde{S}(t) + (\tilde{\varepsilon} + \tilde{S}(t) + c_0\tilde{\varepsilon}\tilde{S}(t))^2}, \quad \tilde{\varepsilon} = \text{Exp} \left(\frac{\delta \varepsilon}{kT} \right) - 1,$$

$$\tilde{S}(t) = 1 + S(t) \left(\frac{L}{d} - 1 \right)$$

Найти аналитическое решение системы (6.22)–(6.24) для многокомпонентного сплава затруднительно. Поэтому актуальна задача поиска приближенных решений. Обратим внимание, что обычно энергии сегрегации примесей велики по сравнению с тепловой энергией, $\delta \varepsilon^{(i)} / (kT) \gg 1$. Так, например, в [320] энергия сегрегации Ag на границах зерен в сплаве γFe –40 мас.% Ni оценивается 47 кДж/моль, что при $T = 1000\text{K}$ примерно в 5 раз выше тепловой энергии. В [280] обобщены экспериментальные результаты и теоретические предсказания многих работ, из которых следует, что энергия сегрегации В, Р, S, Sb, Sn в αFe имеет примерно такие же значения. В таком случае, по крайней мере на начальных этапах кинетики, ГЗ выступает для примесей идеальным стоком, т.е. $\lambda^{(i)}(t) = 0$, и тогда система (6.22)–(6.24) упрощается до одного уравнения:

$$c_{GB}^{(i)}(t) = c_0^{(i)} \left\{ 1 + \frac{2}{\pi^2} \left(\frac{L}{d} - 1 \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - \text{Exp} \left(- \frac{D^{(i)} \pi^2 n^2 t}{(L-d)^2} \right) \right] \right\} \quad (6.26)$$

Для случая $\lambda^{(i)}(t)=0$ уравнение формы близкой к (6.26) было нами выведено альтернативным способом. Из закона сохранения вещества следует:

$$\frac{4}{3} \pi [L^3 - (L-d)^3] [c_{GB}^{(i)}(t) - c_0^{(i)}] = \int (c_0^{(i)} - c^{(i)}(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r}, \quad (6.27)$$

где интегрирование проводится по объему шара радиуса $R=L-d$, причем $c^{(i)}(\mathbf{r}, t)$ – справочное решение для внутренней области шара с граничным условием $c^{(i)}(R, t) = \lambda^{(i)}(t) = 0$ [321]:

$$c^{(i)}(r, t) = c_0^{(i)} \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \text{Sin} \left(\frac{\pi r}{R} \right) \text{Exp} \left(- \frac{D^{(i)} \pi^2 n^2 t}{R^2} \right) \quad (6.28)$$

Вычисляя в (6.27) интеграл с учетом (6.28) получаем следующее решение:

$$c_{GB}^{(i)}(t) = \frac{c_0^{(i)}}{1 - (1-d/L)^3} \left[1 - \frac{6(1-d/L)^3}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{Exp} \left(- \frac{D^{(i)} \pi^2 n^2 t}{L^2 (1-d/L)^2} \right) \right] \quad (6.29)$$

Учитывая $\sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2 = \pi^2/6$, легко убедиться, что (6.29) совпадает с (6.26) в первом порядке разложения по d/L . В этом смысле, в пределе $\delta\varepsilon^{(i)}/(kT) \gg 1$, $t \rightarrow 0$ полученная нами формула (6.29) учитывает зависимость кинетики сегрегаций от размера зерна точнее, чем (6.26).

По мере насыщения примесью, ГЗ прекращает быть идеальным стоком, и условие $\lambda^{(i)}(t)=0$ нарушается. Следовательно, точность приближенного решения (6.29) понижается вблизи равновесных значений концентраций, которые для многокомпонентного сплава определены системой (6.20)–(6.21), а для бинарного сплава формулами (6.11). Следовательно, более адекватное приближенное решение получается в результате “склейки” решения (6.29) при малых временах с указанными равновесными значениями концентраций в пределе больших времен. Для бинарного сплава разумно осуществлять такую “склейку” выбором наименьшего из двух решений.

Сложнее выглядит ситуация в многокомпонентном сплаве, где в силу различия коэффициентов диффузии примесей, концентрация некоторой примеси на ГЗ может сначала возрастать, достигая высоких значений, а затем снижаться в силу вытеснения другой примесью, по мере поступления последней на ГЗ [290]. Конкуренция примесей на ГЗ приводит к дополнительному ограничению области применимости формулы (6.29), которое состоит в том, что сумма концентраций не должна превосходить 1. В этой связи заметим, что в силу падения равновесных $c_{GB}^{(i)}(L)$ при уменьшении размера зерна (см. Рисунки 6.2b, 6.6b), последнее условие обязательно выполняется начиная с некоторого размера, т.е. формула (6.29) становится более адекватной для нанокристаллических сплавов.

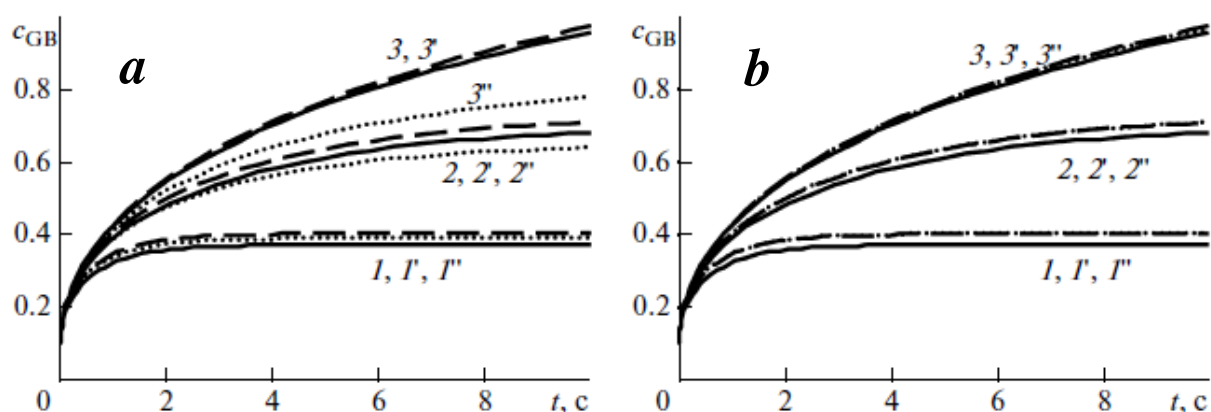


Рисунок 6.7 – Кинетика сегрегаций на ГЗ в бинарном сплаве при $c_0=0.1$, $D = 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, $d = 1 \text{ нм}$, $L/d = 10$ ($1, 1', 1''$), 20 ($2, 2', 2''$), 40 ($3, 3', 3''$); $\delta\varepsilon/kT = 5$ (**a**), 10 (**b**). Решения получены по формулам: (6.29) – сплошные линии, (6.26) – штриховые, (6.22)–(6.24) – пунктирные [A16].

На Рисунке 6.7 представлены для сравнения графики эволюции сегрегаций, рассчитанные по формулам (6.22)–(6.24), (6.26) и (6.29). Приближенные формулы (6.26) и (6.29) оказываются наиболее адекватны при $\delta\varepsilon/kT \geq 10$. При этом формула (6.29) более адекватна по сравнению с (6.26) для малых зерен, и дает в этом случае правильное решение даже при выходе на режим насыщения. Причина этого состоит в том, что при $L < L_{cr}^{(1)}$ граница

зерна продолжает действовать как идеальный сток примеси, вплоть до самого исчерпания примеси в объеме зерна. Следовательно, при совместном выполнении условий $L < L_{cr}^{(1)}$, $\delta\varepsilon / (kT) \gg 1$ в бинарном сплаве, даже на поздних этапах кинетики, отсутствуют факторы ограничивающие применимость формулы (6.29).

6.2.5 Равновесные ширина границы и размер зерна

Рассмотренные выше особенности ЗГС относятся к системам с фиксированными размером зерна L и шириной границы d . Между тем, при достаточно высокой температуре в ходе измельчения зерен реализуется динамическая рекристаллизация, а после прекращения воздействия – сначала первичная, затем собирательная рекристаллизация. Движущей силой двух первых типов рекристаллизации является понижение объемной энергии за счет “сброса” дефектов в рекристаллизованном материале, а для собирательной рекристаллизации движущей силой выступает понижение суммарной энергии межзеренных границ за счет увеличения среднего размера зерна. Для собирательной рекристаллизации характерен нормальный рост зерен (крупные зерна растут за счет поглощения мелких). Этот процесс описывается уравнением ХиллERTA [322], совпадающим по своей структуре с уравнением Лифшица–Слезова для роста зародышей [32], и в теории развивается необратимо вплоть до перехода к монокристаллу. Представленные выше результаты, полученные для фиксированного отношения L/d , могут интерпретироваться как квазистационарные состояния, достигнутые в процессе измельчения зерен при температуре T с последующей быстрой закалкой до температур, при которых процессы диффузии (а значит и рекристаллизация) заморожены.

В работе [187] впервые было обращено внимание, что ЗГС, понижая свободную энергию сплава, могут привести зеренную структуру к метастабильному равновесию при некотором характерном размере зерна,

вопреки ожидаемой кинетике Лифшица–Слезова. Этот вывод был затем подтвержден как экспериментально [277,323], так и результатами численного моделирования [264,323]. В работе [189] было показано, что равновесный размер зерна может существенно возрастать при понижении концентрации примеси в сплаве. При этом исследователи склонны рассматривать в качестве свободного параметра именно размер зерна L . Однако в формуле для минимума свободной энергии присутствует безразмерное отношение d/L . В работе [A16] мы обратили внимание, что минимизация энергии может быть обеспечена не только оптимизацией L при неизменной ширине ГЗ, но также оптимизацией d при неизменном L , либо при их совместном изменении.

Действительно, представим для простоты объем образца V_0 заполненным одинаковыми зернами, причем объем каждого зерна эквивалентен объему шара радиуса L с приграничным слоем шириной d . Тогда число зерен в объеме V_0 обратно пропорционально объему шара, а для свободной энергии образца можно записать:

$$F(\tilde{d})/V_0 = (1 - \tilde{d})^3 f(c_b(\tilde{d})) + (1 - (1 - \tilde{d})^3) [f(c_{GB}(\tilde{d})) + \gamma], \quad \tilde{d} = d/L \quad (6.30)$$

где γ – плотность собственной энергии зернограничного слоя в отсутствие примеси, $f(c_b)$ и $f(c_{GB})$ – плотности свободной энергии сплава, рассчитанные при концентрациях в объеме и на ГЗ, согласно предложенному нами решению (6.11). Из формул (6.11), (6.30) видно, свободная энергия образца зависит от безразмерного отношения параметров $\tilde{d} = d/L$. Это позволяет предложить механизм стабилизации неравновесных границ зерен за счет формирования сегрегационного слоя.

Неравновесные ГЗ возникают в условиях интенсивной пластической деформации материала при достижении малого размера зерна (10–100 нм) и характеризуются сильным нарушением кристаллического порядка в слое шириной 1–2 нм, а также сильными упругими напряжениями в более широком приграничном слое [324]. Исходной причиной возникновения сегрегаций на таких границах при ИПД могут быть не только

термодинамические, но кинетические факторы (дислокационные [A23,A25] или вакансионные [285] потоки). Изложенные соображения позволяют предполагать, что в некоторых случаях неравновесные сегрегации, возникшие на неравновесных границах зерен, приводят к понижению энергии ГЗ и стабилизируются, т.е. дефектная структура границы и возникший на ней сегрегационный слой приобретают равновесные свойства. В таком случае дальнейшее измельчение зерен может оказаться невыгодным, потому что за счет увеличения равновесной величины d уже был достигнут минимум свободной энергии $F(d/L)$. Отсюда можно обоснованно полагать, что подавление процесса формирования широких сегрегаций должно способствовать дальнейшему измельчению зеренной структуры.

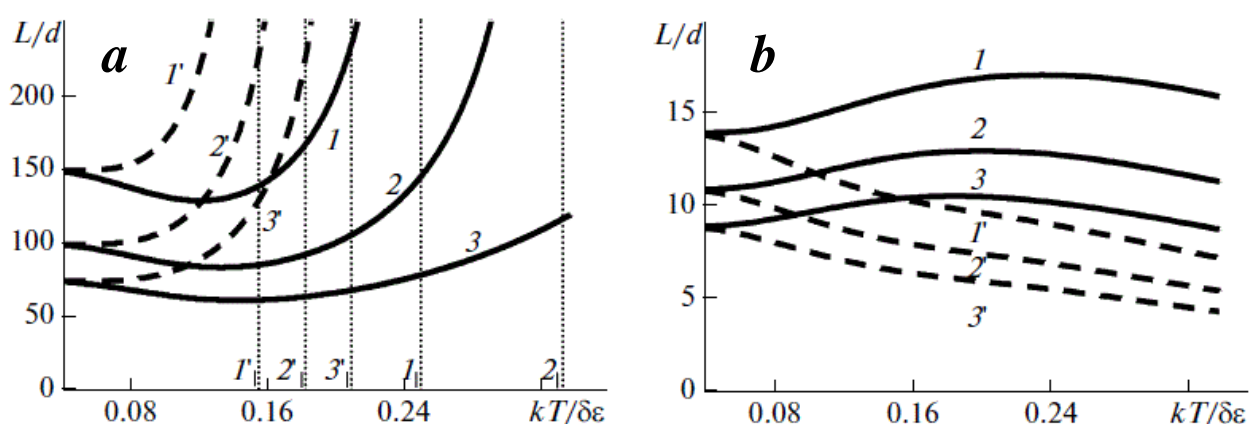


Рисунок 6.8 – Зависимости равновесного отношения L/d от температуры при $\gamma=0.2$ eV/at (1–3) и $\gamma=0.1$ eV/at (1'–3') и различном составе сплава: (a) $c_0=0.02$ (1,1'), 0.03 (2,2'), 0.04 (3,3'); (b) 0.20 (1,1'), 0.25 (2,2'), 0.30 (3,3'). [A16]

На Рисунке 6.8 представлены графики зависимости равновесного отношения L/d от температуры для идеального твердого раствора, при различных составе сплава и собственной энергии границы. Для построения использовались формулы (6.11), (6.29). Представленные кривые имеют в общем случае немонотонный характер: для разбавленных растворов на умеренных T достигается минимум L/d (Рисунок 6.8a), а для концентрированных – напротив, наблюдается максимум L/d в области умеренных температур (Рисунок 6.8b). Эти особенности, по-видимому, ранее

не обсуждались в литературе. В разбавленных твердых растворах равновесное отношение L/d существует только ниже критической температуры; с ростом концентрации примеси равновесное отношение L/d быстро снижается.

6.3 Влияние границ зерен на кинетику распада сплавов. Обобщенная диаграмма состояний сплава

6.3.1 Выражения для потоков атомов в микроскопической модели, учитывающей изменение энергий химической связи на границах зерен.

В последние годы для исследования кинетики распада сплавов, с выделением новых фаз, все чаще используются методы прямого атомистического моделирования (Монте-Карло) [48,229,234,325,326,327,А8–А13], позволяющие получить наиболее правдоподобные количественные результаты для конкретных систем, и при этом автоматически учитывающие кинетику тепловых флуктуаций, которая является самостоятельной проблемой в других подходах. Однако МК моделирование не всегда удобно при качественном анализе, когда необходимо сделать общие выводы о кинетике фазовых превращений. К тому же наиболее адекватные схемы МК, учитывающие вакансионный механизм обмена, остаются довольно ресурсоемкими, что ограничивает возможности их использования [48,А27]. Поэтому к началу XXI века большинство результатов, касающихся кинетики превращений в сплавах, было получено с использованием полуфеноменологических уравнений типа Онсагера [27,328,329,330,331]. Соответствующий подход, в основе которого лежит модель спиnodального распада Кана-Хильярда [28,328] и релаксационное уравнение Аллена-Кана для неконсервативных параметров порядка [332], получил в литературе название “метод фазовых полей (phase field)” [27]. Несмотря на достаточную универсальность, этот подход имеет существенные недостатки, одним из

которых является проблема выбора кинетических коэффициентов в уравнениях, зависимость которых от температуры, концентраций компонент и других параметров в рамках данного подхода не определена. Наряду с методом фазовых полей, развивались более последовательные микроскопические подходы [221,333], стартующие с основного кинетического уравнения (“master equation”) для эволюции функции распределения атомов. В этих подходах четко определен физический смысл используемых коэффициентов, а также их зависимость от температуры и параметров порядка, но при этом зачастую утрачивается простота и прозрачность формул, которая являлась основным преимуществом кинетических уравнений по сравнению с МК моделированием.

В работах [A17–A20,A26] мы сформулировали минимально необходимую микроскопическую модель фазовых превращений в бинарном сплаве, которая остается в рамках простых приближений среднего поля, и вместе с тем учитывает вакансионный механизм диффузии и изменение энергий химической связи (тенденции сегрегации, распада и разупорядочения) на границах зерен. В основе этой модели лежит так называемый “метод дырочного газа” [334], представляющий собой по сути основное кинетическое уравнение в приближении среднего поля для случая вакансионного механизма обмена. Область возможного применения модели не ограничивается тематикой диссертации и связана, например, с фазовыми превращениями в отсутствие равновесия вакансионной подсистемы (диффузионная ползучесть, облучение).

Рассмотрим формулировку модели для случая сплава, в котором перераспределение атомов между двумя эквивалентными подрешетками может приводить к упорядочению (для определенности, тенденция упорядочения B2). Затем обсудим предельные переходы к частным случаям локального равновесия вакансионной подсистемы и неупорядоченного твердого раствора, а также согласие полученных уравнений с феноменологией метода фазовых полей.

Концентрации $C_{\sigma(V)}^{(n)}(\mathbf{r})$ атомов сорта $\sigma = A, B$ и вакансий в узле \mathbf{r} подрешетки n отождествим с вероятностями их обнаружения в этом узле, откуда, в частности, следует $C_A^{(n)} + C_B^{(n)} + C_V^{(n)} = 1$. Полагаем, что диффузия происходит по вакансионному механизму, скачок атома возможен только в позицию одного из ближайших соседей (т.е. в другую подрешетку), а парными корреляциями в распределении атомов можно пренебречь. Тогда уравнения эволюции концентраций имеют вид ($n \neq m$):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\sigma}^{(n)}}{dt}(\mathbf{r}) = & \sum_{l=1}^Z \omega_{\sigma}^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{r}) C_V^{(n)}(\mathbf{r}) C_{\sigma}^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) \\ & - \omega_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_l) C_V^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) C_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.32)$$

По сути уравнение (6.32) выражает баланс вещества: изменение (в единицу времени) вероятности обнаружения атома сорта $\sigma = A, B$ в узле \mathbf{r} складывается из вероятностей перехода атомов этого сорта из всех узлов ближайшего окружения в данный узел за вычетом вероятностей обратного перехода. Частоты переходов определим формулами:

$$\begin{aligned} \omega_{\sigma}^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{r}) = & \omega_{\sigma 0} \exp\left[\left(E_{\sigma}^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) - E_{\sigma}^S\right)/kT\right] \\ \omega_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_l) = & \omega_{\sigma 0} \exp\left[\left(E_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{r}) - E_{\sigma}^S\right)/kT\right] \end{aligned} \quad (6.33)$$

где $E_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{r})$ – энергия связи с окружением атома сорта $\sigma = A, B$ лежащего в подрешетке $n = 1, 2$ в узле с радиус-вектором \mathbf{r} ; E_{σ}^S – энергия атома в седловой точке (далее для простоты полагаем $E_{\sigma}^S = \text{const}$).

Введем локальную степень упорядочения $\eta_{\sigma} = (C_{\sigma}^{(1)} - C_{\sigma}^{(2)})/2$ и локальную среднюю концентрацию $C_{\sigma} = (C_{\sigma}^{(1)} + C_{\sigma}^{(2)})/2$. Величина η_{σ} является неконсервативным, а C_{σ} – консервативным параметром порядка. Предполагая, что концентрации $C_{\sigma(V)}^{(n)}(\mathbf{r})$ медленно меняются на расстояниях порядка a , проведем в (6.32) разложение в ряд по \mathbf{a}_l и выпишем уравнения эволюции η_{σ} , C_{σ} ограничившись первыми неисчезающими членами:

$$\frac{d\eta_\sigma}{dt} = Z \left[\omega_\sigma^{(2)} C_\sigma^{(2)} C_V^{(1)} - \omega_\sigma^{(1)} C_\sigma^{(1)} C_V^{(2)} \right], \quad \frac{dC_\sigma}{dt} = -\nabla \mathbf{l}_\sigma \quad (6.34)$$

$$\mathbf{l}_\sigma = \frac{Za^2}{4} \sum_n \omega_\sigma^{(n)} \left[C_\sigma^{(n)} \nabla C_V^{(m)} - C_V^{(m)} \nabla C_\sigma^{(n)} - C_\sigma^{(n)} C_V^{(m)} \nabla E_\sigma^{(n)} / kT \right] \quad (6.35)$$

$$\omega_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) = \omega_{\sigma 0} \exp \left[\left(E_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) - E_\sigma^S \right) / kT \right] \quad (6.36)$$

Из формул (6.34),(6.35) видно, что упорядочение является быстрым процессом по сравнению с диффузией. Поэтому можно использовать приближение локально - равновесного упорядочения:

$$\omega_\sigma^{(2)} C_\sigma^{(2)} C_V^{(1)} = \omega_\sigma^{(1)} C_\sigma^{(1)} C_V^{(2)} \quad (6.37)$$

Перепишем (6.35) в приближении локально-равновесного упорядочения и локального равновесия вакансий $J_V \rightarrow 0, J_A + J_B \approx 0$ выбрав для определенности $\sigma = A, n=1$:

$$\mathbf{l}_A = \frac{Za^2 \omega_A^{(2)} \omega_B^{(2)} C_A^{(2)} C_B^{(2)} C_V^{(1)}}{2(\omega_A^{(2)} C_A^{(2)} + \omega_B^{(2)} C_B^{(2)})} \nabla \left[\ln \left(\frac{C_B^{(1)}}{C_A^{(1)}} \right) + \frac{(E_B^{(1)} - E_A^{(1)})}{kT} \right] \quad (6.38)$$

Конкретизируем энергии связи, выражая их через потенциалы парных взаимодействий, и пользуясь приближением среднего поля независимо для каждой из подрешеток:

$$E_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'=A,B} \sum_{i,m} \varphi_{\sigma\sigma'}^{(nm)}(\mathbf{q}_i) C_{\sigma'}^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{q}_i) \quad (6.39)$$

Суммирование ведется по узлам i каждой подрешетки $m=1,2$. После разложения по \mathbf{q}_i формула (6.39) преобразуется к виду:

$$E_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'=A,B} \Phi_{\sigma\sigma'}^0 \left(C_{\sigma'}^{(n)} + R^2 \Delta C_{\sigma'}^{(n)} \right) + \Phi_{\sigma\sigma'}^+ \left(C_{\sigma'}^{(m)} + R^2 \Delta C_{\sigma'}^{(m)} \right), \quad m \neq n \quad (6.40)$$

где энергии связи атома сорта σ со “своей” и “чужой” подрешеткой, заполненной атомами сорта σ' соответственно:

$$\Phi_{\sigma\sigma'}^0 = \sum_i \varphi_{\sigma\sigma'}^{(nm)}(\mathbf{q}_i); \quad \Phi_{\sigma\sigma'}^+ = \sum_i \varphi_{\sigma\sigma'}^{(nm)}(\mathbf{q}_i) \quad (6.41)$$

С учетом (6.40), выражение для потока атомов (6.38) преобразуется к виду:

$$\mathbf{l}_A = -\tilde{M} \left[\frac{(1 - \Psi C_A^{(1)} C_B^{(1)})}{C_A^{(1)} C_B^{(1)}} \nabla C_A + \frac{(1 - \Xi C_A^{(1)} C_B^{(1)})}{C_A^{(1)} C_B^{(1)}} \nabla \eta_A \right] \quad (6.42)$$

$$-R^2 \nabla (\Xi \Delta \eta_A + \Psi \Delta C_A) - \Lambda \Big]$$

где обобщенная подвижность

$$\tilde{M} = \frac{Za^2}{2} C_V^{(1)} \frac{C_A^{(2)} C_B^{(2)} \omega_A^{(2)} \omega_B^{(2)}}{\left(\omega_A^{(2)} C_A^{(2)} + \omega_B^{(2)} C_B^{(2)} \right)}, \quad (6.43)$$

а безразмерные энергии смещения Ψ и упорядочения Ξ определены суммой и разностью подрешеточных энергий смещения: $\Psi = (v^0 + v^+) / kT$, $\Xi = (v^0 - v^+) / kT$, $v^{0(+)} = 2\Phi_{AB}^{0(+)} - \Phi_{AA}^{0(+)} - \Phi_{BB}^{0(+)}$. Малый параметр R имеет смысл эффективного радиуса взаимодействия атомов; слагаемые порядка R^2 в (6.42) необходимы для описания эволюции концентраций в области межфазных и антифазных границ.

Символом Λ в формуле (6.42) обозначена группа дополнительных членов, связанных с решеточными деформациями. Если вблизи ГЗ решетка существенно искажена, энергии связи зависят от координат: $\Phi_{\sigma\sigma'}^{0(+)} = \Phi_{\sigma\sigma'}^{0(+)}(\mathbf{r})$.

Тогда

$$\Lambda = -\frac{\nabla \phi}{2} + \left(C_A - \frac{1}{2} \right) \nabla \Psi + \eta_A \nabla \Xi, \quad \phi = \frac{\Phi_{AA}^0 + \Phi_{AA}^+ - \Phi_{BB}^0 - \Phi_{BB}^+}{kT} \quad (6.44)$$

С учетом определения энергий (6.40), условие локально-равновесного упорядочения (6.37) преобразуется к известной формуле Брэгга-Вильямса [12,221]:

$$\frac{(C_\sigma - \eta_\sigma)(1 - C_\sigma - \eta_\sigma)}{(C_\sigma + \eta_\sigma)(1 - C_\sigma + \eta_\sigma)} = \exp[-2\Xi \eta_\sigma] \quad (6.45)$$

Условие перехода от неупорядоченного состояния к упорядоченному может быть получено как предел $|\eta_\sigma| \rightarrow 0$ путем разложения (6.45) в ряд по η_σ и имеет вид $1 - \Xi C_A C_B = 0$; условие $\Xi = 4$ определяет критическую температуру упорядочения. Максимальное упорядочение $\eta_\sigma = \pm 1/2$ достигается при $T \rightarrow 0$, $C_\sigma = 1/2$.

В случае $\Xi = 0$ упорядочение отсутствует ($\eta_\sigma = 0$), подрешеточные концентрации равны ($C_\sigma^{(1)} = C_\sigma^{(2)} = C_\sigma$), а выражение для потока атомов (6.42) преобразуется к виду:

$$\mathbf{I}_A = -\frac{Za^2\omega_A\omega_B C_V C_A C_B}{2(\omega_A C_A + \omega_B C_B)} \left[\frac{(1 - \Psi C_A C_B)}{C_A C_B} \nabla C_A - R^2 \nabla(\Psi \Delta C_A) - \Lambda \right], \quad (6.46)$$

$$\Lambda = -\frac{\nabla\phi}{2} + \left(C_A - \frac{1}{2} \right) \nabla\Psi$$

Первое слагаемое в квадратных скобках отвечает за восходящую диффузию в закритической области [335], второе имеет тот же смысл, что и вклад границ концентрационных неоднородностей в уравнении Кана-Хильярда [28,328]; наконец, последнее слагаемое отвечает за изменение энергий связи в области границ зерен и было впервые предложено нами [A17,A26].

Поскольку параметры $\Phi_{\sigma\sigma'}$ через энергию связи входят в определение подвижностей (6.36), их изменение в области ГЗ не только приводит к появлению дополнительного слагаемого в потоке (6.46), но сказывается также и на подвижностях. Подвижности атомов вблизи структурных дефектов должны увеличиваться, т.к. в этих областях повышена энергия атомов.

Обсудим, как предложенная микроскопическая модель согласуется с феноменологической теорией. В рамках приближений регулярного твердого раствора плотность свободной энергии АВ сплава с упорядочением типа B_2 может быть записана в виде [12,33]:

$$f(c) = \varepsilon c + \nu c^2 + \theta \eta^2 + \frac{kT}{2} \sum_n \left[c^{(n)} \ln c^{(n)} + (1 - c^{(n)}) \ln(1 - c^{(n)}) \right] \quad (6.47)$$

где ε, ν, θ – энергии растворения, смешения и упорядочения; c, η – локальные концентрация выбранного компонента и степень упорядочения. Выражение для потока атомов определяется через вариационную производную функционала свободной энергии Гинзбурга-Ландау $F(c)$:

$$I = -\frac{Dc(1-c)}{kT} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right) \quad (6.48)$$

$$F = \int \left[f(c) + \frac{\sigma R^2}{2} [(\nabla c)^2 + (\nabla \eta)^2] \right] d\mathbf{r} \quad (6.49)$$

где σ – поверхностная энергия выделений. Наконец, для эволюции параметра порядка η предложено релаксационное уравнение Аллена-Кана [332]:

$$\frac{d\eta}{dt} = -M \frac{\delta F}{\delta \eta} \quad (6.50)$$

где $M = \kappa_0 D / kT$ – коэффициент, определяющий частоту скачков атомов между разными подрешетками, $\kappa_0 \sim a^{-2}$, a – параметр решетки.

Легко убедиться, что условие локально-равновесного упорядочения ($df/d\eta = 0$ исходя из (6.50)) приводит к уравнению Брэгга-Вильямса (6.45), в котором $\Xi = -2\theta/kT$. Кроме того, для случая неупорядоченного сплава ($\eta=0$) из (6.47),(6.48) следует выражение для потока атомов аналогичное (6.46), в котором $\Psi = -2\nu/kT$. При этом коэффициент диффузии D в уравнении (6.48) выражается через концентрацию вакансий и частоты скачков атомов: $D = Za^2 \omega_A \omega_B C_V / [2(\omega_A C_A + \omega_B C_B)]$. Таким образом, в результате конкретизации параметров достигается разумное согласие микроскопического и феноменологического подходов. Интересно отметить, что в микроскопическом подходе не использовалось выражение для конфигурационной энтропии атомов, которое в феноменологическом подходе привлекается из модели идеального раствора (последний член в выражении для плотности свободной энергии (6.47)), применяемой по отдельности к каждой подрешетке, и не имеет ясного обоснования.

6.3.2 Кинетика формирования микроструктур при распаде сплава
спровоцированном границами зерен

Рассмотрим сначала влияние ГЗ на кинетику распада неупорядоченного твердого раствора, в результате которого формируются фазы на основе чистых компонент [A17,A18,A26].

Исследование кинетики распада проводилось путем численного интегрирования уравнений (6.34), (6.46) для зерна размера $L \times L$ в предположении, что распределение концентраций за пределами зерна зеркально-симметрично относительно его границ (сложно-периодические граничные условия). В качестве начального состояния принималось однородное распределение, в которое введено 100 малых гауссовых флуктуаций состава. Мы полагали, что возмущение, вносимое ГЗ в термодинамические параметры сплава имеет дальнедействующий характер с характерным масштабом ξ :

$$\Psi = \Psi_0 - \delta_\Psi / (1 + x^2 / \xi^2), \quad \phi = \phi_0 - \delta_\phi / (1 + x^2 / \xi^2) \quad (6.51)$$

где δ_Ψ, δ_ϕ - параметры, задающие максимальную амплитуду возмущения. Естественной мерой длины в задаче является величина R , которая характеризует толщину межфазной границы; время τ измерялось в единицах $C_V Z (a/L)^2 (\tilde{\omega}_{A0} + \tilde{\omega}_{B0}) / 2$, $\tilde{\omega}_{\sigma 0} = \omega_{\sigma 0} \text{Exp}[-E_\sigma^S / kT]$. Приведенные ниже результаты получены при $L = 100R$, $\xi = (1 \div 10)R$.

При переохлаждении ниже кривой спинодали (определяемой условием $1 - \Psi C_A (1 - C_A) = 0$), однородное состояние сплава является неустойчивым. В этом случае распад сплава может быть спровоцирован даже незначительным изменением химического потенциала компонент вблизи ГЗ. На Рисунке 6.9–6.11 представлены характерные картины развития волновой стадии спинодального распада при изменении термодинамических параметров (6.51) вблизи границ квадратной области. Видно, что данный подход приводит к существенно более богатой картине распада, чем

традиционные модели спиnodального распада спровоцированного поверхностью (surface directed spinodal decomposition, SDS) [336].

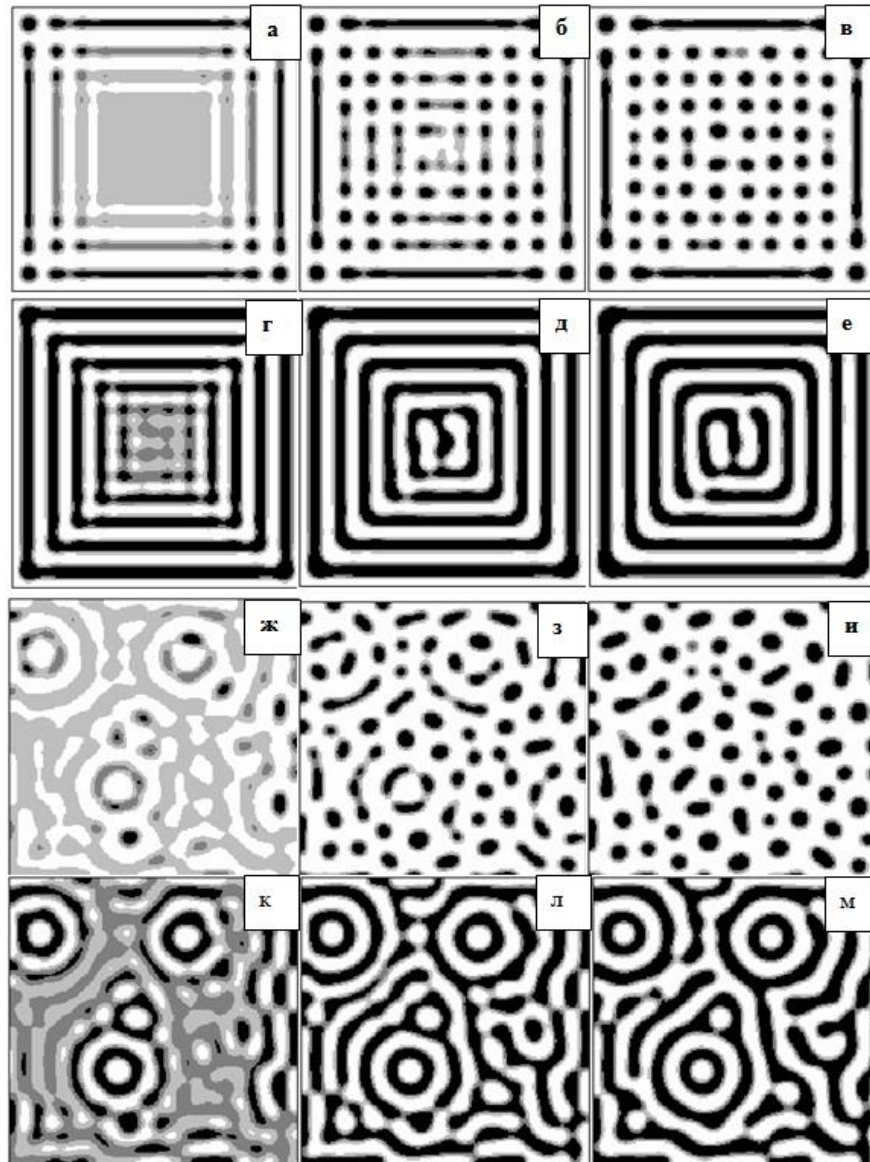


Рисунок 6.9 – Кинетика спиnodального распада стимулированного сегрегациями на ГЗ, $\delta_\phi = 0.25\phi_0$ (а-е) и в отсутствие возмущений на ГЗ (ж-и). Фрагменты (а-в), (ж-и) и (г-е), (к-м) иллюстрируют “капельный” и “ленточный” механизмы распада при $C_A^0 = 0.3$ и $C_A^0 = 0.5$, соответственно. Время $\tau = 4$ (а,г,ж), 7.5 (б,д,з) и 10 (в,е,и). $\Psi_0 = 8$, $\xi = R$, $\phi_0 = -2$ (а-г), $\phi_0 = 0$ (ж-и). [A17,A26]

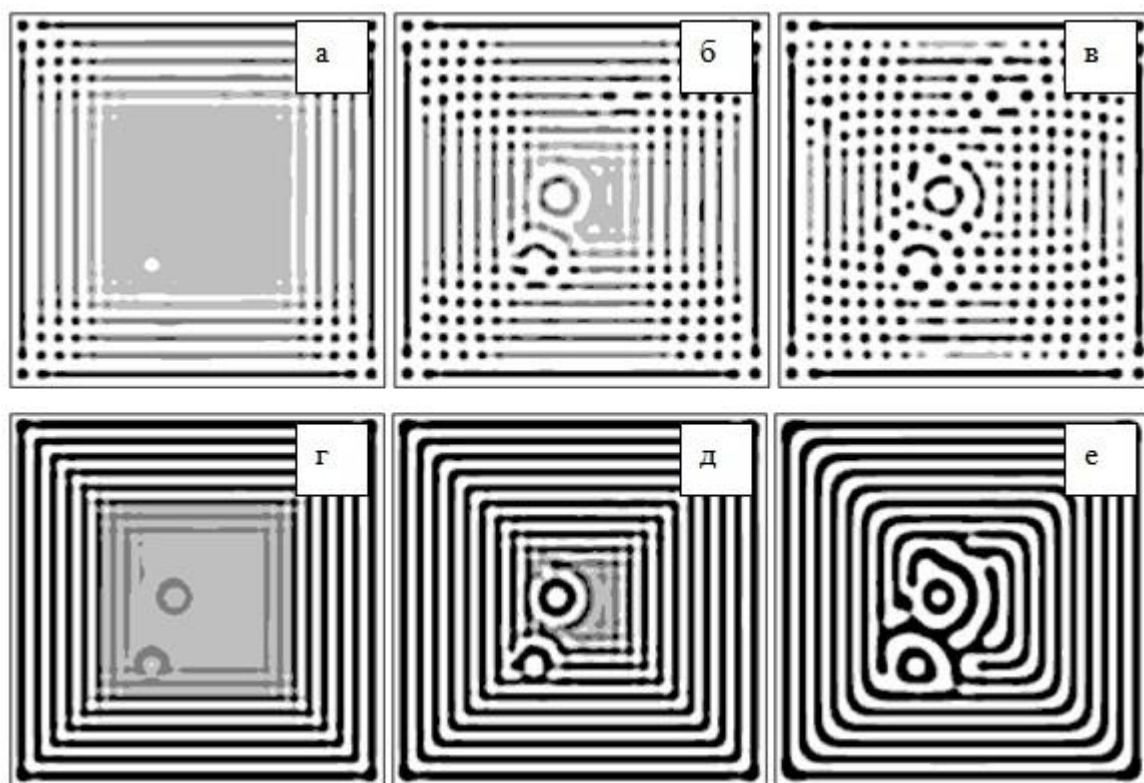


Рисунок 6.10 – Кинетика распада стимулированного сегрегациями на ГЗ. Размер расчетной области увеличен вдвое по сравнению с Рисунком 6.9а-е; остальные параметры без изменений. [A17,A26]

На Рисунке 6.9 показано развитие со временем SDSD в условиях, когда на ГЗ происходит сегрегация компонента В (а-е). Для сравнения приведена также эволюция структуры в условиях традиционного спинодального распада, в отсутствие возмущений химпотенциала на ГЗ (ж-и). Основным параметром, ответственным за появление сегрегаций одного из компонент является разность одноименных потенциалов $\phi(x)$. Образование сегрегаций определяет дальнейшую кинетику превращения, в результате чего в объеме формируется “ленточная” или упорядоченная “капельная” структура в зависимости от состава сплава. “Капельный” механизм SDSD (Рисунок 6.9а-в) развивается, в разбавленных твердых растворах (когда концентрация одного из компонент много меньше другого), “ленточный” (Рисунок 6.9г-е) в концентрированных. Как видно из Рисунка 6.9а-в, в разбавленных твердых растворах переход к капельному механизму происходит постепенно, по мере развития распада вглубь зерна, т.к. сегрегация вблизи плоской ГЗ

способствует формированию ленточной структуры. В то же время, для поддержания “ленточного” механизма при уменьшении концентрации C_A^0 требуется диффузия атомов на все большие расстояния. Поэтому волновой фронт теряет устойчивость и распадается на капли. На Рисунке 6.9б такой процесс выглядит как своего рода интерференция плоских концентрационных волн, распространяющихся от каждой из границ. Этот эффект исчезает при увеличении концентрации C_A^0 (Рисунок 6.9г-е); при этом плоские волны перестают быть независимыми модами, контролирующими кинетику распада.

Отметим, что малый размер зерна способствует реализации капельного распада, т.к. именно в этом случае создаются условия для интерференции концентрационных волн. Действительно, если возмущение $\phi(x)$ задано только на одной границе, тогда при достаточно малой амплитуде флуктуаций формируется структура из полос, ориентированных параллельно этой границе. Если же возмущение задано на двух пересекающихся границах, тогда при сколь угодно малой амплитуде флуктуаций в окрестности стыка границ формируется капельная структура, при дополнительном условии, что значение C_A^0 ниже некоторого критического. В общем случае в картине распада присутствуют как ленточные, так и капельные участки, причем относительная площадь капельных секторов растет со временем, но монотонно снижается при увеличении размера зерна и приближении среднего состава C_A^0 к значению 0.5.

В отсутствие изменения химпотенциала на ГЗ в концентрированных растворах для картины SD характерны “кольцевые” участки, возникшие при развитии наиболее мощных флуктуаций (Рисунок 6.9к-м); в разбавленных растворах картина SD представляет собой хаотичное расположение капель (Рисунок 6.9ж-и).

Протяженность области, охваченной SDS, зависит от соотношения между скоростями распространения концентрационных волн от ГЗ и

протекания распада внутри зерна. Поэтому размер зерна оказывает существенное влияние на морфологию фаз выпадающих в результате SDS. Как видно из Рисунка 6.10, в достаточно крупных зернах за время движения спровоцированных границами зерен волн в объеме, успевают развиваться флуктуации состава в объеме, в результате чего на достаточно больших временах выдержки упорядоченная структура SDS в приграничной области сосуществует с “нормальным” SD в объеме.

Во всех случаях для достижения наблюдаемых эффектов достаточно изменения параметров химической связи в узкой приграничной области $\xi \sim R$. Согласно численным расчетам, возмущения “дальнодействующего” характера $\xi \sim 10R$ приводят к неоднородному концентрационному фону и изменению среднего состава в центральной части зерна. Это понижает симметрию возникающих структур, однако четких качественных отличий от случая $\xi \sim R$ не наблюдается.

Изменение энергии смешения Ψ в области ГЗ может также приводить к образованию сегрегаций если среднее значение концентраций компонент C_A^0, C_B^0 не слишком близко к 0.5 (при котором, согласно (6.46), слагаемое, пропорциональное $\nabla\Psi$ обращается в нуль). Кроме того, отклонение Ψ от значения Ψ_0 вызывает локальное изменение условий устойчивости. Как видно из Рисунка 6.11, флуктуации, введенные в начальном распределении концентраций, развиваются быстрее в центральной части образца (Рисунок 6.11а) или вблизи ГЗ (Рисунок 6.11б) в зависимости от знака добавки в энергию смешения δ_Ψ вблизи ГЗ. В результате, образуется неоднородное состояние, в котором структура приграничной области отличается от внутренней части зерна. При этом ширина приграничной области зависит от величины ζ , характеризующей протяженность возмущений от ГЗ.

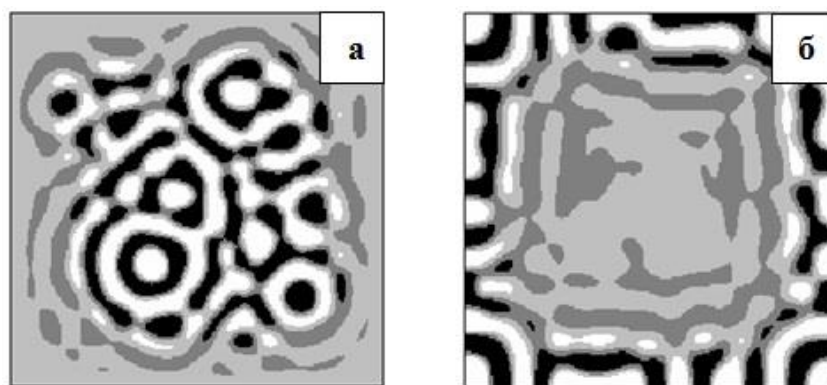


Рисунок 6.11 – Промежуточные стадии стимулированного ГЗ распада при изменении энергии смещения $\delta_\psi / \Psi_0 = 0.5$ (а) и -0.5 (б) при $\Psi_0 = 8$, $\tau = 1.7$ (а); и $\Psi_0 = 5$, $\tau = 3$ (б); $\phi = 0$, $\xi = 5R$, $C_A^0 = 0.5$, $L = 100R$. [A17,A26]

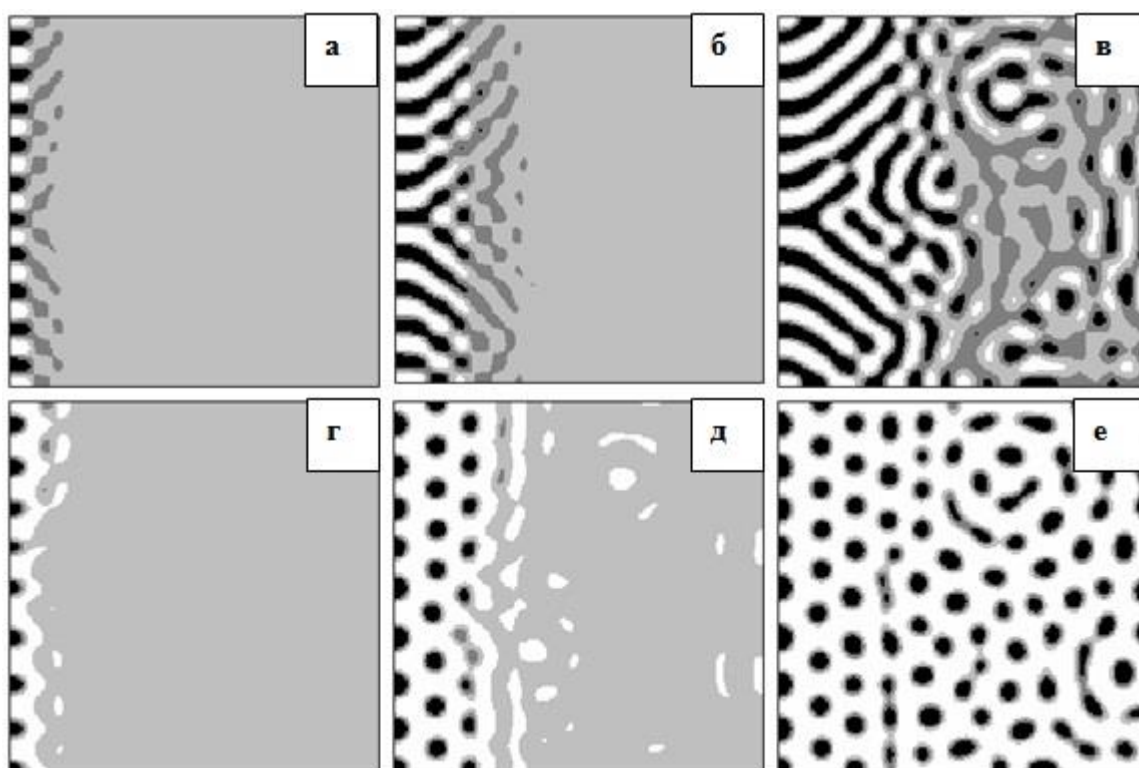


Рисунок 6.12 – Развитие стимулированного ГЗ распада при увеличении диффузионной подвижности компонент в приграничной полосе шириной $2R$ при $\Psi = 8$, $\delta\Phi_{AA}/kT = 2$, $\phi = 0$, $\delta_\psi = 0$, $\delta_\phi = 0$, $L = 100R$ и $C_A^0 = 0.5$ (а-в); $C_A^0 = 0.3$ (г-е). $\tau = 0.5$ (а), 1(б), 2.5(в), 0.5(г), 1.5(д), 3.7(е). [A17,A26]

На Рисунке 6.12 представлена кинетика распада в случае, когда ГЗ не влияет на химический потенциал компонент ($\nabla\Psi = 0$, $\nabla\phi = 0$), но за счет изменения параметров химической связи $\Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$, частоты ω_α вблизи ГЗ

(расположенной при $x=0$) становятся существенно выше, чем в объеме зерна. Это приводит к тому, что волновая стадия спинодального распада достигается сначала в узкой приграничной области, и периодическое распределение концентраций формируется вдоль ГЗ. Эта структура определяет характер дальнейшего превращения, в результате чего в области, примыкающей к границе, образуется ленточная либо упорядоченная капельная структура в зависимости от состава сплава. В случае $C_A^0 = 0.5$ вблизи ГЗ возникает структура, состоящая из полос, которые по мере своего развития, разворачиваются под некоторым углом к границе (Рисунок 6.12а-в). В разбавленном твердом растворе образуется упорядоченная капельная структура (Рисунок 6.12г-е), причем в отличие от Рисунка 6.9а-в капли расположены по принципу “плотной упаковки”. Важно отметить, что формирующаяся приграничная область (Рисунок 6.12в,е) гораздо шире того слоя, в котором диффузионная подвижность компонент отличается от своего объемного значения.

В работах [A19,A20,A28] мы исследовали кинетику распада спровоцированного границами зерен в сплавах с упорядочением. В этом случае вид фазовой диаграммы и характер кинетики превращений определяется соотношением энергий смешения и упорядочения, Ψ и Ξ .

Упорядочение возникающее при $\Xi > 4$ приводит к появлению дополнительного минимума на кривой $f(c)$ при $c=0.5$. В случае $\Xi > \Psi$ этот минимум является абсолютным, а соответствующая ему упорядоченная фаза – стабильной. В противоположном случае, когда $\Xi < \Psi$, упорядоченная фаза метастабильна по отношению к распаду на фазы на основе чистых компонент. На Рисунке 6.13 приведены фазовые диаграммы для двух указанных случаев; кривые стабильных и метастабильных равновесий обозначены сплошными, а спинодали – штриховыми линиями. Затемненная область соответствует упорядоченной фазе (метастабильная на Рисунке 6.13а, стабильная на Рисунке 6.13б).

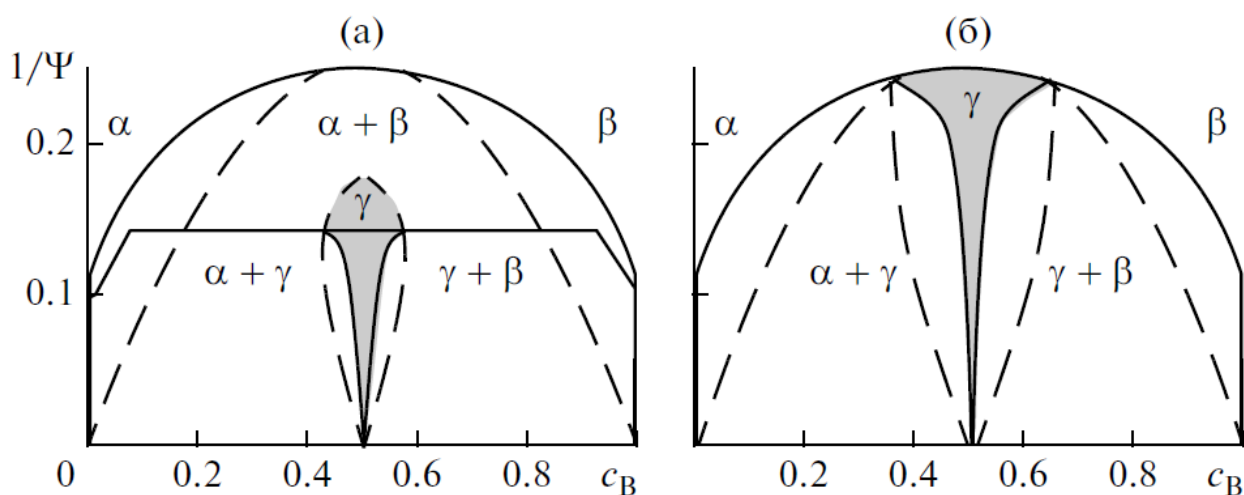


Рисунок 6.13 – Диаграммы состояния сплава с метастабильной (а) и равновесной (б) упорядоченной γ -фазой. Кривые равновесия фаз и спинодали обозначены сплошными и штриховыми линиями соответственно; $\Psi/\Xi=1.2$ (а), 0.8 (б).

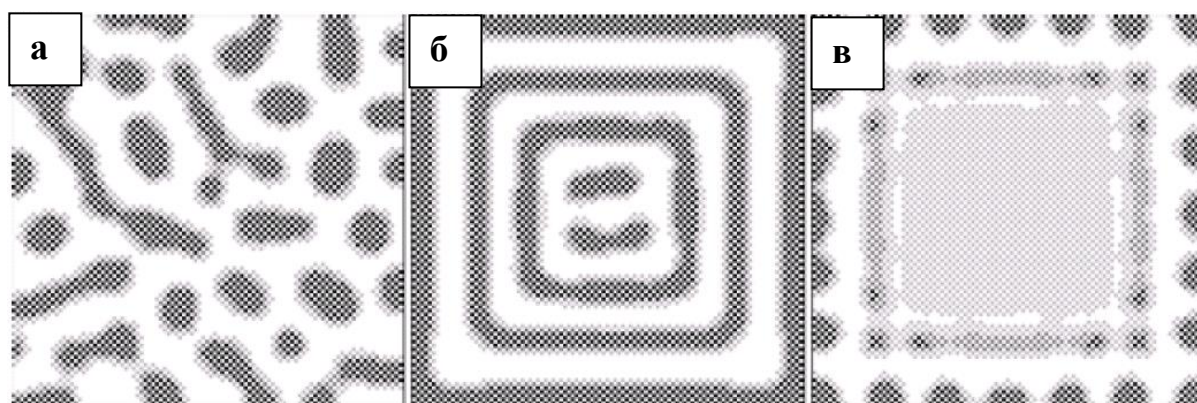


Рисунок 6.14 – Типичные картины кинетики распада с упорядочением в отсутствие ГЗ (а), при изменении на ГЗ энергии смешения $\delta_\Psi/\Psi_0=0.1$, (б) при повышении вдвое диффузионной подвижности атомов в приграничном слое шириной $\xi=2R$. $C_A^0=0.25$, $\Psi=4.8$, $\Xi=6$, $L=100R$, $\phi=0$. [A19]

На Рисунке 6.14 представлены типичные картины кинетики распада с выделением упорядоченной фазы – в отсутствие ГЗ (Рисунок 6.14а), при наличии слабой тенденции сегрегации на ГЗ, стимулирующей распад (Рисунок 6.14б), при ускорении диффузионных подвижностей атомов вблизи ГЗ (Рисунок 6.14в). Как и в случае неупорядоченного сплава, присутствие ГЗ стимулирует формирование ленточных либо капельных микроструктур. Качественная картина этих процессов вполне подобна спиноподобному распаду в неупорядоченном сплаве.

Далее сосредоточим внимание на специфичных микроструктурах, которые могут возникать в присутствии ГЗ в упорядоченных сплавах. На Рисунке 6.15 представлена ситуация формирования зернограничных сегрегаций в равновесной упорядоченной фазе. В результате развития сегрегации концентрация на ГЗ отклоняется в левую двухфазную область, и выпадает соответствующая фаза на основе чистого компонента. В силу закона сохранения вещества, вблизи ГЗ формируется слой обедненный этим компонентом, и реализуется локальное смещение в правую двухфазную область, после чего формируются выделения фазы на основе второго компонента. Таким образом, вблизи ГЗ возникает структура из нескольких слоев (фазы на основе чистых компонент разделены прослойкой упорядоченной фазы), вопреки равновесной фазовой диаграмме (Рисунок 6.13б), согласно которой одновременное присутствие в системе трех фаз невозможно. Заметим, в представленном расчете было принято, что энергия сегрегации отличается от нуля в широком приграничном слое, $\xi = 7R$. Такая ситуация предположительно реализуется в условиях интенсивной пластической деформации, когда формируются широкие неравновесные границы зерен, вблизи которых кристаллическая структура материала сильно искажена [324].

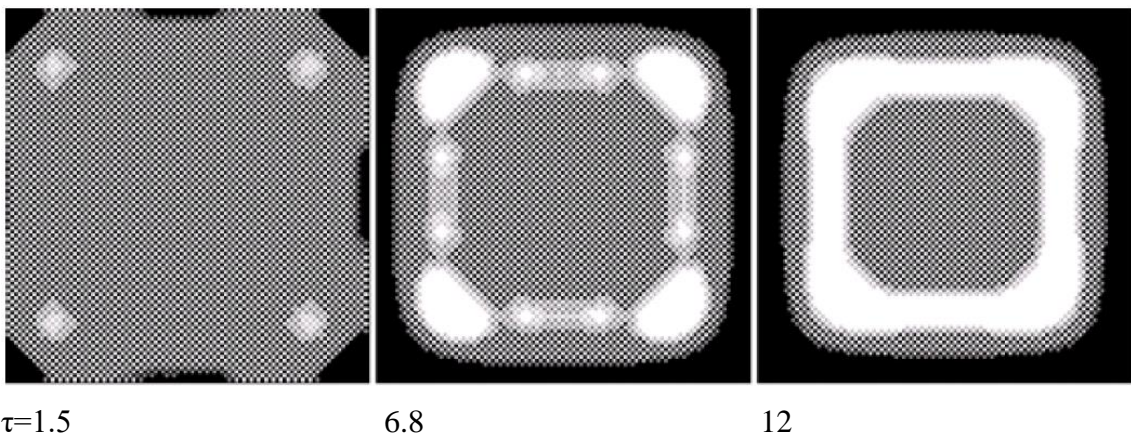


Рисунок 6.15 – Формирование двухслойных зернограничных сегрегаций в упорядоченном сплаве. $C_A^0 = 0.50$, $\Psi = 4.8$, $\Xi = 6$, $L = 100R$, $\phi_0 = 10$, $\delta_\phi / \phi_0 = 0.5$, $\xi = 7R$. [A19]

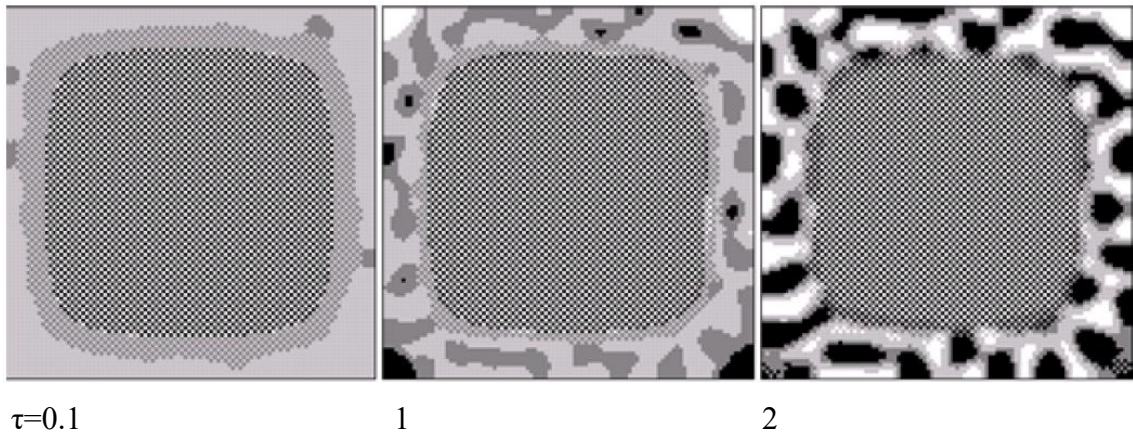


Рисунок 6.16 – Разупорядочение и распад вблизи границы зерна при понижении энергии упорядочения, $C_A^0 = 0.50$, $\Psi=4.8$, $\Xi=6$, $L=100R$, $\phi=10$, $\delta_{\Xi}/\Xi_0=0.5$, $\xi = 7R$. [A19]

В общем случае на границе зерна могут изменяться не только энергии Ψ, ϕ (см. формулы (6.51)), но и энергия упорядочения, $\Xi = \Xi_0 - \delta_{\Xi} / (1 + x^2 / \xi^2)$. Наша модель предсказывает существование класса сплавов, в которых в условиях равновесия тенденция распада подавлена более сильной тенденцией упорядочения, поскольку $\Xi > \Psi$. В этих сплавах уменьшение энергии упорядочения Ξ вблизи ГЗ способно привести к локальному изменению соотношения этих энергий, т.е. $\Xi < \Psi$. Соответствующая ситуация представлена на Рисунке 6.16: при понижении вблизи ГЗ величины Ξ разупорядочение в приграничной области завершается формированием кластеров фаз α и β . Таким образом, в присутствии границ зерен в упорядоченных сплавах могут возникать сложные дисперсные состояния, которые не сводятся к классическим представлениям о зернограничных сегрегациях.

Выше были рассмотрены сплавы, в которых упорядоченная фаза стабильна в условиях равновесия, что соответствует фазовой диаграмме на Рисунке 6.13б. В отличие от этого случая, метастабильная упорядоченная фаза (см. Рисунок 6.13а) сама может претерпевать распад спровоцированный присутствием ГЗ. Как было показано в наших работах [A20, A28], такой распад протекает по сценарию зарождения и роста эвтектоидной (перлитоподобной) колонии. Начало распада метастабильной фазы может быть

спровоцировано ослаблением энергии упорядочения на ГЗ, что приводит к локальному разупорядочению и формированию кластеров фаз α и β в области ГЗ по механизму спиноподобного распада, аналогично Рисунку 6.16. Однако в отличие от Рисунка 6.16 возникшие кластеры имеют термодинамический стимул к дальнейшему росту, и развиваются в ламели одинаковой ширины, прорастающие вглубь зерна в виде перлитоподобной колонии (см. Рисунок 6.17). На развитых стадиях наблюдается старение и разрушение ламелей.

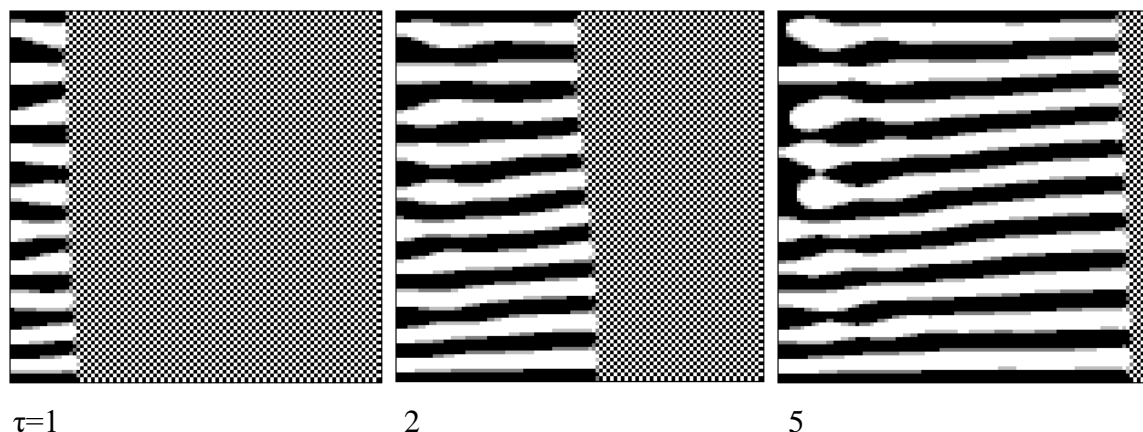


Рисунок 6.17 – Рост колонии от границы зерна при распаде метастабильной упорядоченной фазы, спровоцированный понижением на 40% энергии упорядочения Ξ в приграничной области шириной $2R$; $L=200R$, $C_{A0}=0.5$, $\Psi=6$, $\Xi=5$. [A20]

Сравним представленные в этом разделе результаты моделирования с имеющейся экспериментальной картиной и теоретическими представлениями.

Спиноподобный распад неупорядоченного твердого раствора на основе αFe реализуется, например, в системах Fe-Cu и Fe-Cr ниже критической температуры. Качественные результаты, полученные для неупорядоченных твердых растворов, обычно могут быть перенесены на более сложные системы, где один или оба продукта распада являются интерметаллидными фазами ($\alpha\text{FeAl}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{Al}$, $\gamma\text{FeB}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$, $\alpha\text{FeV}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{FeV}$, $\alpha\text{FeNb}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{NbFe}_2$, $\alpha\text{FeSi}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + \text{FeSi}$, $\alpha\text{FeMo}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$, $\gamma\text{FeNi}_{\text{тв.р-р}} \rightarrow \gamma\text{FeNi}_{\text{тв.р-р}} + \text{FeNi}_3$ и др.) Из приведенных примеров видно, что формирование выделений интерметаллидных фаз является типичным процессом в сплавах железа.

Однако, следует обратить внимание, что выпадение новой фазы часто происходит не по спинодальному механизму (абсолютная неустойчивость сплава относительно роста амплитуды длинноволновых флуктуаций), а по механизму гетерогенного зарождения и последующего роста зародышей. В последнем случае выигрыш энергии при распаде обеспечивается не отрицательной энергией смещения в твердом растворе, а перестройкой кристаллической решетки в новую фазу. Использование теории, основанной на представлениях о спинодальном распаде, в этом случае возможно с некоторой условностью, путем перехода к эффективной отрицательной энергии смещения, что впрочем исключает анализ волновой стадии распада.

Тем не менее, в сплавах Fe-Al [29], Fe-Mo [337], Fe-Cr в некотором интервале температур [80], а также в высокопрочных безуглеродистых мартенситно-старяющихся сталях (железо-никелевый сплав легированный Ti, Mn, V, Mo, Nb, Si и др) реализуется именно спинодальный распад с упорядочением, и проведенный нами качественный анализ является вполне адекватным для этих случаев. Ситуация распада метастабильной фазы (Рисунок 6.17) предположительно близка к эвтектоидному распаду метастабильного борида Fe_3B с выделением равновесных фаз αFe и Fe_2B .

Явление распада спровоцированного поверхностью или границами зерен (SDSD), впервые обнаруженное в полимерных смесях, достаточно активно исследовалось [336]. Протекание SDSD было экспериментально обнаружено в стали [314], причем макроскопический масштаб наблюдаемых неоднородностей привел авторов к выводу о существенной роли приповерхностных напряжений в инициировании этого процесса. В работе [161] было показано, что при среднем составе $C_A^0 = 0.5$ движущаяся в процессе рекристаллизации ГЗ может спровоцировать возникновение в результате распада полос параллельных к ней (в случае изменения химпотенциала на границе) либо перпендикулярных (в случае повышения подвижностей атомов вблизи ГЗ).

Проведенный нами анализ выявил существенно более богатую картину распада, даже в отсутствие движения ГЗ, включающую формирование регулярных капельных структур при SDSD в разбавленных растворах (Рисунки 6.9а-в, 6.10а-в, 6.12г-е), локальное изменение условий устойчивости в приграничной области (Рисунок 6.11), обобщение кинетики SDSD на сплавы с упорядочением (Рисунок 6.14), многослойные сегрегации и формирование кластеров неравновесных фаз на границах зерна в упорядоченном сплаве (Рисунок 6.15, 6.16), зарождение эвтектоидной колонии на ГЗ при распаде метастабильной фазы (Рисунок 6.17). При этом важным преимуществом по сравнению с [161] является то, что изменение энергий сегрегации, смешения и упорядочения, а также диффузионной подвижности атомов в области ГЗ последовательно учтены в рамках предложенного микроскопического подхода (Раздел 6.3.1).

Таким образом, границы зерен в нанокристаллических материалах оказываются по существу дополнительным термодинамическим фактором, который содействует развитию неустойчивости, определяет морфологию выделений при распаде и смещает границы фазовой диаграммы. При малом размере зерен превращения в области ГЗ могут полностью определять микроструктуру сплава.

6.3.3 Классификация морфологий и обобщенная диаграмма состояний сплава с учетом зернограничного распада

Микроструктура легированных промышленных сталей формируется при охлаждении из высокотемпературного состояния, при котором в зависимости от траектории охлаждения и состава стали реализуются те или иные структурно-фазовые превращения. Поэтому особенно актуальным является понимание зависимости морфологии выделений от температуры. Классические равновесные фазовые диаграммы не вполне соответствуют этой задаче, поскольку не учитывают возникновение зернограничных

сегрегаций, перераспределение атомов между ГЗ и объемом зерен и преимущественное зарождение выделений на ГЗ. В Разделах 6.2.1, 6.2.2, 6.3.2 было показано, что в разбавленных сплавах при достаточно малом размере зерен пространственное распределение примесей в большей степени определяется присутствием ГЗ, чем равновесной фазовой диаграммой.

В данном разделе обсудим изменение морфологии распада при старте из однородного (высокотемпературного) состояния, в зависимости от температуры выдержки. Для простоты ограничимся моделью регулярного твердого раствора с отрицательной энергией смешения [12]. В этом случае равновесная фазовая диаграмма содержит две характерные линии – бинодаль $c^e(T)$ и спинодаль $c^{sp}(T)$. Бинодаль соответствует равновесной концентрации примеси, а спинодаль определяет условие потери устойчивости относительно бесконечно малых длинноволновых флуктуаций состава. Как обсуждалось в Разделе 4.1, классическая спинодаль не учитывает конечную амплитуду тепловых флуктуаций; поэтому при МС моделировании она отсутствует как физически выделенная линия диаграммы. Вместо нее можно ввести псевдоспинодаль $c^{ps}(T)$, на которой устремляется к бесконечности инкубационный период гомогенного зарождения. Поскольку в присутствии ГЗ классическая фазовая диаграмма остается справедливой только для локальной концентрации, в работах [A13,A18] было предложено ввести в рассмотрение обобщенную фазовую диаграмму в координатах (T, c_0) , где c_0 – средний состав сплава. Данная диаграмма характеризует состояние сплава в целом, что позволяет учесть на ней размерные и сегрегационные эффекты.

Поскольку распад облегчается на ГЗ и подавляется в объеме зерен, линии классической диаграммы $c^e(T), c^{ps}(T)$ в координатах (T, c_0) расщепляются для границы и объема. Следовательно, возникают пять областей существенно различного поведения сплава.

Линии, соответствующие фазовым равновесиям на ГЗ и в объеме, относительно легко вычисляются. Используем выражение для плотности свободной энергии (см. (6.47)):

$$f(c) = \varepsilon c + \nu c^2 + kT[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] \quad (6.52)$$

откуда следует известное уравнение для равновесного предела растворимости в пространственно-однородной среде [12]:

$$\frac{\nu}{kT} = \frac{1}{1 - 2c_{\text{inf}}^e} \ln \left(\frac{c_{\text{inf}}^e}{1 - c_{\text{inf}}^e} \right) \quad (6.53)$$

Запишем уравнение Фаулера и уравнение сохранения вещества в отсутствие выделений (6.15), (6.17), подставляя в них c_{inf}^e вместо c_{GB} :

$$\left(\frac{c_{\text{inf}}^e}{1 - c_{\text{inf}}^e} \right) = \frac{c_b}{(1 - c_b)} \text{Exp} \left[\frac{\delta \varepsilon_b + 2\nu(c_b - c_{\text{inf}}^e)}{kT} \right], \quad \delta \varepsilon_b = \varepsilon_b - \varepsilon_{GB} \quad (6.54)$$

$$(\tilde{L} - 1)^3 c_b + (\tilde{L}^3 - (\tilde{L} - 1)^3) c_{\text{inf}}^e = \tilde{L}^3 c_0 \quad (6.55)$$

Разрешим возникшую систему относительно c_b, c_0 , а полученное значение c_0 примем в качестве $c_{GB}^e(T)$. Полученная линия обобщенной фазовой диаграммы определяет средний состав сплава, при котором становится возможен зернограничный распад.

Подставим в те же уравнения (6.15), (6.17) величину c_{inf}^e найденную из (6.53) вместо c_b :

$$\frac{c_{GB}}{(1 - c_{GB})} = \left(\frac{c_{\text{inf}}^e}{1 - c_{\text{inf}}^e} \right) \text{Exp} \left[\frac{\delta \varepsilon_b + 2\nu(c_{\text{inf}}^e - c_{GB})}{kT} \right], \quad \delta \varepsilon_b = \varepsilon_b - \varepsilon_{GB} \quad (6.56)$$

$$(\tilde{L} - 1)^3 c_{\text{inf}}^e + (\tilde{L}^3 - (\tilde{L} - 1)^3) c_{GB} = \tilde{L}^3 c_0 \quad (6.57)$$

Разрешим возникшую систему относительно c_{GB}, c_0 , а полученное значение c_0 примем в качестве $c_b^e(T)$. Полученная линия обобщенной фазовой диаграммы определяет средний состав сплава, при котором возможность распада в объеме зерен сохраняется даже после образования ЗГ сегрегаций. Поскольку линия строится при $\tilde{V}_p = 0$ (см. формулу (6.15)), это предполагает,

что несмотря на возникновение сегрегаций, зернограничный распад с выделением новой фазы подавлен, либо не успел развиваться. Это возможно, потому что в общем случае зернограничный распад имеет собственный инкубационный период после формирования сегрегационного слоя (во-первых, ширина сегрегаций может быть меньше критического размера зародыша; во-вторых, концентрация c_{GB}^e может оказаться в области между бинодалью и физической спинопалью, где распад требует дополнительной активации). Таким образом, линия $c_b^e(T)$ имеет метастабильный характер; она теряет смысл, если зернограничный распад стартует одновременно с развитием сегрегаций.

На Рисунке 6.18 представлена обобщенная диаграмма состояний при различном размере зерна. Линии $c_{GB}^e(T)$, $c_b^e(T)$, $c_{inf}^e(T)$ рассчитаны по формулам (6.53)–(6.57) а линии $c_{GB}^{ps}(T)$, $c_b^{ps}(T)$, $c_{inf}^{ps}(T)$ изображены условно, в качественном согласии с первыми.

В области I диаграммы реализуются зернограничные сегрегации без выделения фаз. В области II становится возможным выпадение зернограничной фазы, например, в области тройных стыков зерен. В области III реализуется прерывистый распад на ГЗ, подобный спинопальному распаду, и при этом отсутствует распад в объеме зерен. Аналогичное явление наблюдалось экспериментально в сплаве Fe-Mn, где в некотором температурном диапазоне спинопальный распад реализуется лишь локально, на дислокациях и границах зерен [319]. В области IV становится возможным гетерогенное зарождение в объеме зерен (например, на дислокациях). Наконец, в области V спинопальный распад реализуется как в объеме, так и на границах зерна. Характерные морфологии выделений (центральный столбец на Рисунке 6.18) получены моделированием аналогично Разделу 6.3.2; при этом рассматривалась конфигурация зерен с двумя тройными стыками. Основные обсуждаемые особенности поведения сплава

воспроизводятся при таком моделировании, но при этом роль псевдоспинодали играет классическая спинодаль.

Из сравнения Рисунков 6.18 а,b видно, что в крупных зернах линии $c_b^e(T), c_b^{ps}(T)$ мало отличаются от своих аналогов в бесконечной среде $c_{inf}^e(T), c_{inf}^{ps}(T)$ т.к. для насыщения границ зерна примесью в этом случае достаточно незначительного изменения объемной концентрации. Напротив, в случае малых зерен распад в объеме существенно подавляется, что соответствует на диаграмме смещению этих линий вниз и вправо.

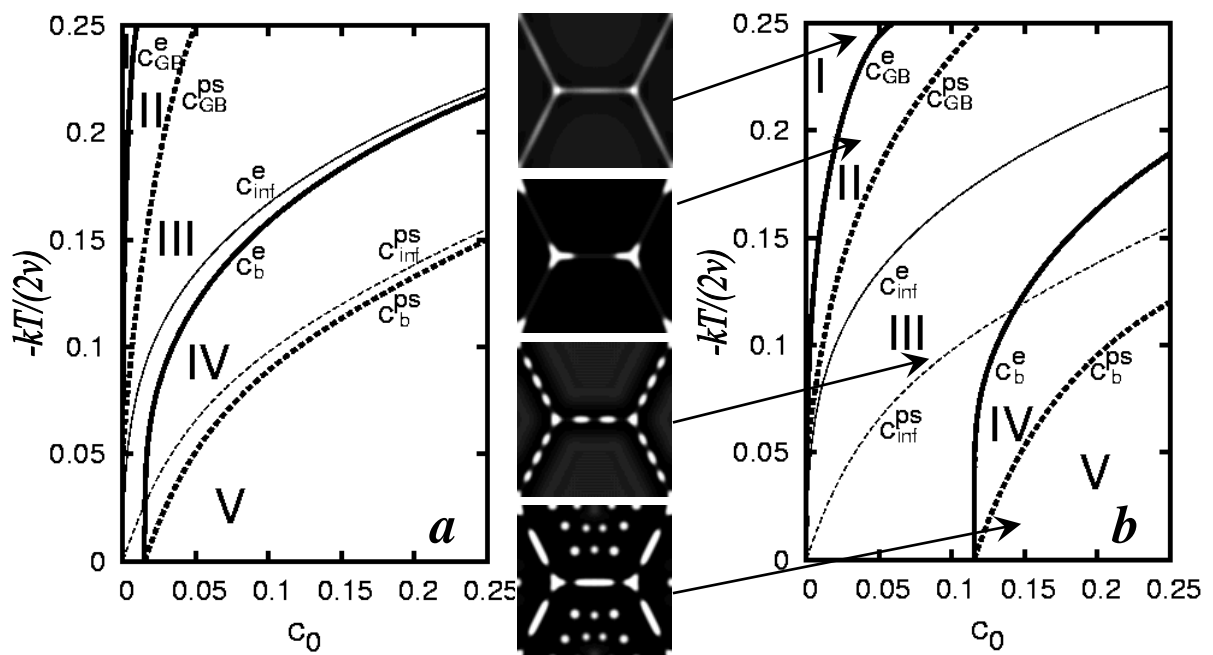


Рисунок 6.18 – Обобщенная диаграмма состояний сплава при $L/d=200$ (a) и $L/d=25$ (b); $\delta\varepsilon_b=0.3\text{eV}$. Линии фазового равновесия $c_{GB(b,inf)}^e(T)$ построены по формулам (1)–(5),(8).

Псевдоспинодали $c_{GB(b,inf)}^{ps}(T)$ проведены в качественном согласии с ними. Центральный столбец – морфологии зернограницных сегрегаций и распада при phase field моделировании, в различных областях диаграммы состояний. [A13]

6.4 Расчет характерных времен образования сегрегаций и выделений легирующих элементов и примесей на границах зерен в ОЦК и ГЦК Fe

Для выбора оптимальной траектории охлаждения кроме обобщенной диаграммы состояний необходимо знать характерные времена процессов. В этом разделе приводится расчет характерных времен сегрегаций и зернограничного распада для ряда примесей, традиционно используемых при производстве сталей, с привлечением *ab initio* данных для энергий сегрегаций и справочных коэффициентов диффузии [141].

Будем полагать, что концентрации примесей достаточно малы, так что концентрация на ГЗ остается небольшой, $c_{GB} \ll 1$. Также полагаем, что размеры зерен достаточно велики, а приграничный слой действует в качестве идеального стока примеси. Тогда из уравнения МакЛин (6.7) легко получить распределение примеси в объеме вблизи ГЗ (x – расстояние до ГЗ):

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{bulk}t}} \right) \quad (6.58)$$

Предполагая, что примесь распределяется равномерно в приграничном слое шириной L_{GB} , из закона сохранения вещества имеем

$$(c_{GB}(t) - c_0)L_{GB} = \int_0^{\infty} c(x, t) dx, \text{ или после взятия интеграла:}$$

$$c_{GB}(t) = c_0 \left(1 + \frac{2}{d} \sqrt{\frac{D_{bulk}t}{\pi}} \right) \quad (6.59)$$

В предположении $c_{bulk} = c_0$ (что справедливо для больших зерен) из (6.12) имеем выражение для предельной концентрации на ГЗ:

$c_{GB}^{\max} = c_0 \exp[\delta\varepsilon / kT]$. Время достижения этой предельной концентрации на ГЗ (оказывается не зависящим от состава) оцениваем из (6.59):

$$t_{segr} = \frac{\pi L_{GB}^2}{4D_{bulk}} \left[\exp\left(\frac{\delta\varepsilon}{kT}\right) - 1 \right]^2 \quad (6.60)$$

Если предположить, что в качестве начального состояния выбрано неоднородное распределение концентраций, в котором примесь распределена по границам, можно оценить время, за которое примесь собирается на тройных стыках. Для достижения тройного стыка атом должен пройти расстояние $L_{grain}/4$ (где L_{grain} – средний размер зерна), откуда следует

$$t_{dec} \approx \frac{L_{grain}^2}{16\eta D_{bulk}} \quad (6.61)$$

Здесь отношение $\eta = D_{GB} / D_{bulk}$ согласно справочным данным [141] обычно составляет $10^4 - 10^3$. В дальнейших расчетах мы принимаем $\eta = 10^3$. Средний размер зерна и ширину ГЗ принимаем равными соответственно $L_{grain}=10^{-5}$ м, $L_{GB}=10^{-9}$ м.

Потребуем при записи (6.60) достижения не предельной концентрации c_{GB}^{max} , а концентрации c_{dec} – теоретического начала распада (границы двухфазной области). Соответствующее время достижения этой концентрации

$$t_0 = \frac{\pi}{D_{bulk}} \left[\frac{(c_{dec} - c_0)L_{GB}}{2c_0} \right]^2 \quad (6.62)$$

Введем также

$\tau = L_{grain}^2 / (4D_{bulk})$ – время полного стока примеси из объема зерна на его границы и

$$\theta = \frac{\pi}{\eta D_{bulk}} \left[\frac{(c_P - c_{GB}^{max})R_P}{2c_{GB}^{max}} \right]^2 \quad - \text{ время формирования зародыша фазы на}$$

тройном стыке в предположении, что на ГЗ достигнуто насыщение; $c_P(\text{Nb})=43\%$, $c_P(\text{Mo})=43\%$ (состав фазы по весу), $R_P=10^{-8}$ м (размер зародыша). Для расчета используем экспериментальные коэффициенты диффузии [141].

Таблица 6.1 – Характерные времена образования сегрегаций и выделений легирующих элементов и примесей на ГЗ в ОЦК Fe.

	c_0 , %wt	$\delta\mathcal{E}$, eV	D_{bulk} , m ² /sec	C_{GB}^{max} , %wt	C_{dec} , %wt	t_{segr} , sec	t_{dec} , sec	τ , sec	θ , sec
T=1050K									
Mo	0.27	0.3	1.9E-15	7.5	~8	0.30	3.3	1.3E+04	
Cr	0.57	0.1	1.8E-16	1.72	---	0.02	35	1.4E+05	
V	0.045	0.16	2.8E-16	0.26	---	0.07	22	8.8E+04	
Nb	0.035	0.4	1.4E-15	2.94	~0	3.9	4	1.6E+04	0.01
C	0.06	0.2	2.5E-10	0.55	~0	2.1E-07	3E-05	0.12	
S	0.00001	0.4	1E-14	0.001	~0	0.54	0.63	2500	
P	0.0001	0.3	1.9E-14	0.003	~1	0.03	0.33	1315	
T=950K									
Mo	0.27	0.3	1.5E-16	10.6	~6	7.7	42	1.7E+05	0.005
Cr	0.57	0.1	3.8E-18	1.94	---	1.2	1645	6.6E+06	
V	0.045	0.16	1.0E-17	0.33	---	2.9	625	2.5E+06	
Nb	0.035	0.4	7.0E-17	4.68	~0	198	89	3.6E+05	0.08
C	0.06	0.2	6.5E-11	0.69	~0	1.3E-06	1E-04	0.4	
S	0.00001	0.4	6.5E-16	0.001	~0	22	10	4E+04	
P	0.0001	0.3	4.2E-16	0.004	~1	2.7	15	60000	
T=850K									
Mo	0.27	0.3	7.7E-18	16.4	~5	362	811	3E+06	0.03
Cr	0.57	0.1	1.4E-19	2.23	---	48	4.5E+04	1.8E+08	
V	0.045	0.16	1.7E-19	0.40	---	290	3.7E+04	1.5E+08	
Nb	0.035	0.4	1.8E-18	8.33	~0	24500	3472	1.3E+07	0.8
C	0.06	0.2	1.6E-11	0.93	~0	1E-05	4E-04	1.6	
S	0.00001	0.4	2E-17	0.002	~0	2200	313	1E+06	
P	0.0001	0.3	4E-18	0.006	~1	697	1560	6E+06	

Таблица 6.2 – Характерные времена образования сегрегаций и выделений легирующих элементов и примесей на ГЗ в ГЦК Fe.

	c_0 , %wt	$\delta\mathcal{E}$, eV	D_{bulk} , m ² /sec	C_{GB}^{max} , %wt	C_{dec} , %wt	t_{segr} , sec	t_{dec} , sec	τ , sec	θ , sec
T=1350K									
Mo	0.27	0.3	6.0E-16	3.6	~16	0.20	10	4E+04	
Cr	0.57	0.1	5.5E-15	1.3	---	3E-04	1.1		
V	0.045	0.16	1.6E-15	0.18	---	4E-03	3.9	15600	
Nb	0.035	0.4	4.5E-15	1.1	1	0.16	1.4	5555	0.02
C	0.06	0.2	4.4E-11	0.33	---	4E-07	1E-04	0.57	
S	0.00001	0.4	4E-13	0.0003	~0	0.002	0.02	63	
P	0.0001	0.3	2.1E-13	0.001	~2	0.0006	0.03	125	
T=1250K									
Mo	0.27	0.3	9.0E-17	4	~14	2	69	3E+05	
Cr	0.57	0.1	6.8E-16	1.4	---	3E-03	9.2		
V	0.045	0.16	2.3E-16	0.20	---	4E-02	27	1.0E+05	
Nb	0.035	0.4	6.9E-16	1.4	0.6	1.8	9.1	3.6E+04	0.09
C	0.06	0.2	1.0E-11	0.39	---	2E-06	6E-04	2.5	
S	0.00001	0.4	5E-14	0.0004	~0	0.03	0.13	500	
P	0.0001	0.3	5.3E-14	0.002	~2	0.003	0.12	472	
T=1150K									
Mo	0.27	0.3	1.0E-17	5.6	~10	31	625	3E+06	
Cr	0.57	0.1	6.0E-17	1.6	---	4E-02	104		
V	0.045	0.16	2.4E-17	0.23	---	0.53	260	1E+06	
Nb	0.035	0.4	7.5E-17	2	~0	33	83	3.3E+05	0.44
C	0.06	0.2	2.0E-12	0.45	~0	2E-05	3E-03	12.5	
S	0.00001	0.4	1.5E-14	0.0006	~0	0.16	0.42	1670	
P	0.0001	0.3	1.1E-14	0.002	~2	0.03	0.57	2272	

Результаты расчета характерных времен обогащения границ зерен примесями в ОЦК и ГЦК Fe представлены в Таблицах 6.1 и 6.2, соответственно. Представленные расчеты не позволяют найти ширину полосы сегрегаций на ГЗ, которая используется в качестве внешнего параметра и принимается равной $L_{GB}=1\text{нм}$. Кроме того, они не учитывают конкурирующую возможность формирования выделений на дислокациях в объеме зерен, что часто реализуется в производственных условиях (например, для карбидов Nb, V, Ti).

Из представленных результатов видно, что время τ полного стока примеси на ГЗ велико и не достигается за технологические времена. Напротив, время θ оказалось мало, так что после появления сегрегаций на ГЗ в рассматриваемых системах, зародыши фаз на тройных стыках обязательно формируются. Сумма времен $t_{segr} + \theta$ определяет время появления выделений на тройных стыках зерен.

В представленных Таблицах 6.1, 6.2 знак "---" означает, что распад не происходит; знак "~0" означает, что выделения формируются при ничтожно малой концентрации примеси (вблизи нуля).

Заметим, что при $T=1150\text{К}$ на фазовой диаграмме Fe-Cr нет двухфазной области, однако в результате сегрегаций возможен локальный переход на ГЗ «ОЦК→ГЦК». То есть в некотором узком интервале температур ($T=1100\text{К} \dots 1183\text{К}$) в результате сегрегаций Cr может существовать неоднородное состояние: ОЦК в объеме, но ГЦК на ГЗ. Аналогичная ситуация имеет место в Fe-V при $T>1184\text{К}$. Для Fe-Mo, напротив, сегрегации могут провоцировать переход ГЦК→ОЦК на ГЗ.

В Таблицах не приводится время начала возможного распада на границе зерна t_0 . Это время заметно отличается от нуля для Mo в ОЦК Fe (2 сек при $T=950\text{К}$, 30 сек при $T=850\text{К}$) и для Nb в ГЦК-Fe (0.1 сек при $T=1350\text{К}$, 0.3 сек при $T=1250\text{К}$). В этих случаях на временах $t<t_0$ выделения могут появиться только на тройных стыках, и конкурирующие процессы распада на ГЗ отсутствуют. В остальных случаях время t_{dec} увеличивается по сравнению с

приведенным в таблице, потому что атомы примеси связываются на выделениях, которые могут появиться вдоль ГЗ, и их диффузия на тройные стыки замедляется.

Оценим размер выделения, которое формируется на тройном стыке за время t_{dec} . Предположим, что в исходном состоянии на ГЗ сформированы сегрегации C_{GB}^{max} , и за время t_{dec} все атомы переходят с ГЗ в выделение на тройном стыке. Тогда $4\pi R_p^3 C_p / 3 = C_{GB}^{max} d L_{grain}^2 / 4$, где R_p – радиус выделения на тройном стыке, C_p – концентрация в этом выделении, или

$$R_p = \left(\frac{3}{16\pi} \frac{C_{GB}^{max}}{C_p} L_{grain}^2 d \right)^{1/3} \quad (6.63)$$

Температурные зависимости характерных размеров выделений Nb (NbC) и Mo, рассчитанные по формуле (6.63) для размеров зерен $L_{grain}=10^{-5}$ м; $3 \cdot 10^{-5}$ м приведены на Рисунке 6.19. Принято $d=10^{-9}$ м. Вероятно, приведенные оценки R_p являются завышенными, потому что они предполагают, что за время t_{dec} все атомы с границы зерна переходят в выделение, что не соответствует действительности.

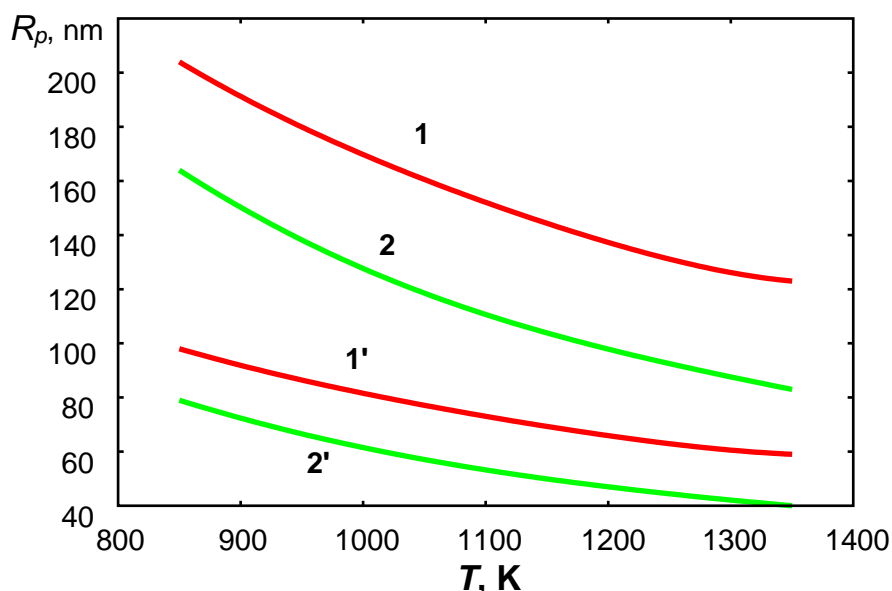


Рисунок 6.19 – Температурные зависимости характерных размеров выделений Mo (кривые 1,1') и Nb (NbC) (кривые 2,2'), рассчитанные по формуле (5.63) для размеров зерен $L_{grain}=3 \cdot 10^{-5}$ м (кривые 1,2); 10^{-5} м (кривые 1',2').

Расчеты представленные в Разделе 6.4 выполнены по заданию Исследовательско-Технологического Центра «Аусферр» (г.Магнитогорск).

6.5 Выводы к Главе 6

1. Предложены аналитические выражения, описывающие кинетику зернограницных сегрегаций и стационарные распределения компонент сплава, с учетом конечного размера зерна. Показано, что при одном критическом размере зерна максимизируется интегральная степень расслоения, а при размере зерен ниже другого критического значения их объем очищается от примеси. Критические размеры зерен зависят от средней концентрации примеси, и могут быть достаточно велики в разбавленных сплавах.

2. В термодинамически неустойчивых сплавах границы зерен ускоряют развитие распада, однако доля выпавшей фазы понижается с уменьшением размера зерна. В нанокристаллическом состоянии в разбавленных сплавах зернограницный распад может быть полностью подавлен.

3. В сплавах, для которых имеет место эффект Вейсмюллера, зернограницные сегрегации могут способствовать стабилизации неравновесных ГЗ, возникающих при интенсивной пластической деформации.

4. Предложена микроскопическая модель кинетики распада и сегрегаций в сплавах, в единой схеме учитывающая изменение энергий сегрегации, смешения, упорядочения и диффузионной подвижности атомов в области границ зерен.

5. Обнаружены и исследованы новые особенности в формировании микроструктур при развитии распада, спровоцированного границами зерен: (i) переход от ленточных регулярных структур к капельным при вариации состава сплава; (ii) локальное изменение условий устойчивости в приграничной области; (iii) многослойные сегрегации и кластеры

неравновесных фаз на ГЗ в сплавах с упорядочением; (iv) рост эвтектоидной колонии от границы зерна в упорядоченном сплаве.

6. Предложена обобщенная диаграмма состояний сплава, учитывающая сегрегации и зернограницный распад, и позволяющая классифицировать возможные морфологии выделений в зависимости от температуры и состава сплава.

7. Рассчитаны характерные времена образования выделений и сегрегаций на ГЗ при различных температурах для ряда примесей в легированных сталях.

Представленные в главе результаты опубликованы в работах [A13, A16–A20, A26, A28].

7 НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является эффективным способом получения субмикроструктурных и нанокристаллических материалов с размером зерен 100–300 нм в чистых металлах и менее 20 нм в сплавах [324,338,339,340], с уникальным сочетанием физико-химических свойств. В последние десятилетия повышенное внимание привлекают необычные твердофазные превращения и структурные состояния, которые реализуются в сплавах в процессе интенсивного воздействия или последующей термической обработки. К ним относятся разупорядочение [10,11,341,342,343] и аморфизация [10,11,344,345,346,347,348,349], восстановление оксидов вплоть до чистых металлов [350,351], формирование твердых растворов в системах с отрицательной [11,352] и положительной энтальпией смешения (аномальное механосплавление) [346,353,354,355,356,357], растворение частиц интерметаллидов [358,359], оксидов [360,361,362], карбидов [363] и нитридов [364], аномально быстрая реализация низкотемпературных равновесных либо метастабильных фаз [365,366,367], образование широких зернограницных сегрегаций [368,369,370,371], распад с выделением неравновесных фаз [372,373,374,375,376], циклические реакции типа “аморфизация – нанокристаллизация” или “распад–смешение” [377,378,379], наблюдаемые в сталях, сплавах и смесях металлических порошков. После прекращения воздействия достигнутое состояние сплава “замораживается”, чем обусловлена технологическая привлекательность этого способа обработки материалов. Материалы, полученные с использованием методов ИПД, демонстрируют высокую прочность, коррозионную и радиационную стойкость, особые электрические и магнитные свойства.

Большая группа экспериментальных фактов касается аномальных фазовых превращений в сталях и сплавах железа. Разупорядочение при ИПД

наблюдалось в сплавах FePt [341], FeAl [380], Fe₃Si, ZnFe₂O₄ [10], аморфизация – в смеси порошков чистых компонент Fe-B [381], в интерметаллидах Nd₂Fe₁₄B [373] и TbFe₂ [10]. В системах несмешиваемых компонент Fe-Cu [382,383,384], Fe-Pb [385], Fe-Sn [386], Fe-Mg [387] в условиях ИПД реализуется механосплавление. В высокоуглеродистой стали У13 под воздействием ИПД наблюдалась аномальная цепочка превращений $\alpha Fe + Fe_3C \rightarrow \alpha Fe - C \rightarrow \varepsilon + \chi + \gamma Fe - C$ (при растворении цементита формируются α - и γ - твердые растворы, из которых выпадают вторичные карбиды ε , χ) [388]. Растворению цементита в стали при ИПД посвящены также работы [389,390,391]. В работе [392] механоиндуцированное растворение нитрида CrN в матрице сплава $\alpha Fe-Ni$ использовано для получения аустенитной нержавеющей стали $\gamma Fe-Cr-Ni-N$. В работах [358,359,393,394] обобщены результаты исследования растворения частиц интерметаллидов Ni₃Me (Me=Ti,Al,Zr,Si) в аустенитных стареющих сплавах состава Fe-Mi-Me, и показано, что этот процесс усиливается при низких температурах (~77К). В сплаве Fe-Cr наблюдалось стационарное дисперсное состояние (концентрационные волны амплитудой ~0.1 в отсутствие тенденции к зарождению и росту выделений равновесных фаз при продолжающемся воздействии) [395]. Гематит $\alpha-Fe_2O_3$ восстанавливается до чистого железа [10]. Равновесная фаза Nd₂Fe₁₄B в условиях ИПД сдвигом под давлением претерпевает распад на аморфную фазу обогащенную Nd и нанокристаллы αFe [372,373].

Наиболее сложная картина превращений обнаруживается в системе Fe-B. Равновесная фаза $\beta-FeB$ претерпевает распад согласно последовательности превращений: $\beta-FeB \rightarrow \alpha-FeB + \beta-FeB \rightarrow Fe_2B + \alpha-FeB + \beta-FeB \rightarrow Fe_2B + \alpha-FeB$ [10]. Интерметаллид Fe₂B также может претерпевать распад, протекающий в два этапа [376]: сначала фаза Fe₂B разупорядочивается и частично аморфизуется, затем происходит расслоение по составу: $Fe_2B \rightarrow dFe_2B \rightarrow \alpha Fe + B$ (фаза dFe₂B находится в разупорядоченном состоянии). В работе

[378] показано, что при обработке смеси порошков Fe и В в шаровой мельнице доля фазы, содержащей бор, может периодически изменяться со временем.

Несмотря на большое число работ, до сих пор отсутствует понимание целостной картины фазовых и структурных превращений при ИПД. Не вызывает сомнений, что условием развития аномальных превращений является достижение определенного уровня интенсивности внешнего воздействия, которое обычно сопровождается измельчением структуры и переходом к нанозеренному состоянию. Однако вопрос о конкретных механизмах, определяющих формирование фазового и структурного состояния в условиях ИПД или последующего отжига, остается предметом дискуссий. Так, например, аномальное механосплавление в системах с положительной энтальпией смешения (Fe-Cu, Fe-Pb и др.) объясняют прямым перемешиванием за счет сдвигов в пересекающихся плоскостях [396,397], диффузионным взаимодействием выделений с дислокациями [359,398,399], растворением докритических выделений в процессе измельчения зерен [356], смещением в высокотемпературную область фазовой диаграммы за счет накопления дефектов [400]. Поэтому актуальна проблема классификации аномальных превращений при ИПД, выявление условий, движущих сил и микроскопических механизмов их реализации. Поскольку проблема носит общий характер, при анализе необходимо учитывать весь объем экспериментальных фактов, полученных для различных сплавов (а не только для сталей и сплавов железа). Детальный анализ сценариев и возможных механизмов аномальных превращений в сплавах в условиях ИПД был проведен нами в недавнем обзоре [A21].

Общей особенностью рассматриваемых превращений является тот факт, что в процессе воздействия сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия. При этом подводимая к сплаву механическая энергия частично рассеивается и переходит тепло, а частично преобразуется во внутреннюю энергию сплава. В работе [A22] мы предложили рассматривать

неравновесные состояния сплава как результат диссипации подводимой механической энергии по доступным каналам (скольжение дислокаций, низкотемпературная динамическая рекристаллизация, аморфизация, индуцированная диффузия и др.), реализация которых зависит от температуры и интенсивности обработки. При низких температурах и интенсивном воздействии преобладают процессы прямого перемешивания, приводя к аморфизации и механосплавлению. При высоких температурах и слабом воздействии, объемная диффузия способствует формированию равновесных фаз. При обработке на умеренных температурах могут реализоваться неравновесные превращения, обусловленные ускоренным массопереносом по дислокациям и границам зерен в условиях замороженной объемной диффузии.

В работе [A23] мы детально исследовали неравновесные превращения, обусловленные миграцией дислокаций и границ зерен в условиях ИПД. Мы показали, что превращение (например, разупорядочение или растворение выделения) может реализоваться локально в области структурного дефекта, в измененных (по сравнению с объемом) термодинамических условиях, и достигнутое состояние замораживается после смещения дефекта в силу низкой скорости объемной диффузии. В результате сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия. Предложенный механизм может быть достаточно эффективным при умеренных температурах, когда диффузия на протяженных дефектах остается достаточно быстрой, в то время как релаксационные процессы в объеме заморожены. В этом случае он конкурирует с механизмом прямого перемешивания, который обычно привлекается для объяснения явлений механо-индуцированного разупорядочения и механосплавления при низких температурах.

Далее в Главе 7 представлены в основном результаты работ [A21–A23], в том числе обсуждение движущих сил и механизмов реализации неравновесных превращений в условиях ИПД, обобщенная диаграмма стационарных состояний сплава при интенсивном воздействии,

моделирование кинетики неравновесных диффузионных превращений обусловленных миграцией дислокаций и границ зерен. Полученные результаты и выводы могут быть отнесены не только к сталям и сплавам железа, но и к другим бинарным или многокомпонентным сплавам подвергнутым ИПД. Они позволяют с единых позиций объяснить большую совокупность экспериментальных фактов и предсказать механизм развития фазовой или структурной неустойчивости сплава в условиях ИПД.

7.1 Сценарии и механизмы аномальных фазовых превращений в условиях пластической деформации

Многообразие структурных и фазовых превращений, наблюдаемых при интенсивном воздействии, обусловлено тем, что эволюция системы вдали от равновесного состояния существенно зависит от внешних условий. Многие авторы отмечают качественное сходство превращений в условиях интенсивной пластической деформации и при облучении [347,359,401]. В то же время, протекающие при ИПД процессы имеют свою специфику и менее изучены. С ростом интенсивности воздействия уменьшается средний размер зерен, а дислокационная мода деформирования сменяется ротационной модой [402], которая также, по-видимому, вырождается при достижении размера зерен ~ 200 нм [403]. В нанокристаллическом состоянии определяющую роль играют процессы в области границ зерен (зернограничная диффузия и образование сегрегаций [280], зернограничное проскальзывание [404], низкотемпературная динамическая рекристаллизация [403]), причем структура границ зерен сильно искажена (неравновесна) [324]. Кроме того, ИПД приводит к интенсивной генерации точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов [405,406]). При этом концентрация вакансий достигает предплавления значений ($\sim 10^{-4}$) [407,408,409,410], обеспечивая возможность диффузии даже при низких температурах.

7.1.1 Разупорядочение и аморфизация сплавов

Разупорядочение сплавов в условиях механического измельчения или механоактивации («mechanical milling») при обработке порошков сплавов в шаровых мельницах было впервые обнаружено в системах Fe-Pt и Co-Pt [341], а явление аморфизации – в интерметаллидах Y-Co [344], Gd-Co [345]. Эти работы стимулировали интерес к проблеме необычных фазовых превращений в условиях ИПД в последующие десятилетия. Результаты дальнейших экспериментальных исследований обобщены, например, в обзорах [10,11,346,347].

Основной качественной особенностью процессов разупорядочения и аморфизации интерметаллидов является возрастание свободной энергии, так что система со временем удаляется от термодинамического равновесия. Возможные движущие силы этих неравновесных превращений были перечислены в работе [411]: разность энтальпий разупорядоченного и аморфного состояний, и запасенная энергия дефектов (границы зерен, дислокации, вакансии, межузельные атомы). Простой эмпирический критерий реализации аморфного либо разупорядоченного состояния при ИПД был предложен в работе [10]; к аморфизации склонны сплавы с большим различием атомных радиусов компонент, в то время как в системах с близкими атомными радиусами (Fe-Pt, Co-Pt) реализуется разупорядочение без аморфизации. Известно, что различие атомных радиусов компонент является также одним из условий аморфизации при закалке из жидкого состояния [412,413].

В обзоре [11], на основании анализа многочисленных экспериментальных фактов предложено последовательное термодинамическое объяснение аморфизации интерметаллидов при ИПД. Основной движущей силой этого процесса является прирост энтальпии в результате разупорядочения сплава при ИПД. Если энтальпия твердого раствора ниже энтальпии аморфного состояния, под действием ИПД происходит только разупорядочение интерметаллида, и формируется однородный твердый раствор. В противном случае разупорядоченное

состояние является термодинамически неустойчивым относительно перехода в аморфную фазу.

Сравнение энтальпий разупорядоченного твердого раствора и аморфного состояния, рассчитанных в рамках полуэмпирической модели Миеды [414] показало, что это объяснение адекватно в 90% случаев. Еще в 5% случаев модель Миеды дала отрицательный результат, но при этом разница энтальпий аморфного состояния и твердого раствора оказалась незначительной, и может быть компенсирована неучтенным вкладом энергии границ зерен и других дефектов. В целом, однако, вклад энергии накопленных дефектов оценивается в этой работе как незначительный по сравнению с эффектом разупорядочения, и редко сказывается на конечном результате. Недостатком подхода является игнорирование энтропийного вклада в свободную энергию. Этот вклад можно оценить, используя вместо модели Миеды параметризацию свободной энергии в методе CALPHAD, построенную интерполяцией экспериментальных данных [346].

В некоторых случаях (например, при обработке сплава в наковальнях Бриджмена) необходимо также учитывать влияние приложенного давления. Как отмечено в [415] приложенное давление способствует реализации фазы с меньшим удельным объемом, и поэтому может быть ответственным за переход в аморфное состояние, если удельный объем аморфной фазы ниже, чем у кристаллической фазы. Однако, чаще аморфная фаза имеет меньшую плотность, так что приложенное давление препятствует реализации аморфного состояния.

Кинетика перехода к аморфному состоянию при ИПД остается малоизученной. В работе [415] высказано предположение, что эта кинетика является атермической, подобно атермическому мартенситному переходу, чем обусловлена быстрая реализация превращения при низких температурах. При этом, в отличие от мартенситного превращения, которое реализуется кооперативно, переход к аморфному состоянию реализуется, вероятно, путем индивидуальных смещений атомов. Хотя накопление дефектов, по-

видимому, не является движущей силой для перехода к аморфному состоянию, оно все же необходимо для реализации перестройки атомной структуры (см. обсуждение в [416]). Действительно, топологический порядок в аморфных сплавах является политетраэдрическим, что несовместимо с трансляционной симметрией кристаллов, но может быть обеспечено путем введения в кристалл дисклинаций [417]. Дисклинационно-дислокационные модели аморфного состояния рассматривались в [418], а представления об аморфизации сплавов при ИПД с привлечением ротационных мод были впервые сформулированы в [419].

Остается не вполне ясным микроскопический механизм предшествующего аморфизации разупорядочения сплава. В ходе воздействия степень упорядочения монотонно понижается со временем и достигает стационарного значения. При температуре ниже критической или интенсивности воздействия выше критической длительное воздействие приводит к полному разупорядочению. Для анализа этого явления в [11] привлекалась модель баллистического перемешивания (“ballistic atomic jumps”) [420,421], более адекватная для сплавов под облучением. В рамках этой модели, кроме термически активируемых диффузионных скачков атомов, постулируются дополнительные скачки атомов между подрешетками, зависящие только от интенсивности воздействия. Из этого предположения следует очевидный вывод, что при достижении критической интенсивности воздействия упорядочение полностью исчезает. Как было показано Мартеном еще в 1984 году [420], в общем случае баллистическая модель приводит к замене в выражении для свободной энергии истинной температуры на эффективную, и, следовательно, к смещению вверх фигуративной точки сплава на равновесной фазовой диаграмме, причем эффективная температура определяется простым равенством

$$T_{eff} = T(1 + \Gamma_{bal} / \Gamma_{therm}), \quad (7.1)$$

где $\Gamma_{bal}, \Gamma_{therm}$ – частоты баллистических и термически активируемых скачков.

Применимость этих представлений к сплавам при ИПД обсуждалась в [347] и связывается с процессами нарушения атомного порядка при скольжении дислокаций, вектор Бюргера которых отличается от вектора трансляции в решетке упорядоченного сплава. Прохождение одной частичной дислокации приводит к появлению антифазной границы (АФГ). Прохождение множества таких дислокаций в пересекающихся плоскостях, при достаточно низких температурах (т.е. в отсутствие релаксационных процессов восстанавливающих атомный порядок), приводит к появлению множества пересекающихся АФГ, экстремальной фрагментации и разупорядочению сплава. Эти простые выводы были проиллюстрированы Монте-Карло моделированием.

Эмпирический вывод об эффективном смещении фигуративной точки сплава, подвергаемого ИПД, в высокотемпературную область фазовой диаграммы зачастую справедлив не только для разупорядочения, но также для формирования пересыщенных твердых растворов и полиморфных превращений [400,422,423], что дополнительно стимулировало интерес к модели Мартена. Так в работе [422] было показано, что баллистическая модель [420] качественно адекватна для большой группы превращений, включая случаи реализации аморфных фаз (которые рассматриваются как жидкие фазы на равновесной фазовой диаграмме).

Заметим, что условия применимости модели [347,420] являются весьма жесткими (однородность и высокая интенсивность пластической деформации, слабая выраженность релаксационных процессов), что на наш взгляд не вполне согласуется с экспериментальной картиной. В некоторых работах (см. [342]) разупорядочение наблюдалось даже при невысокой интенсивности обработки прокаткой или волочением.

В работе [A23] (см. Раздел 7.3) мы рассмотрели разупорядочение сплава при ИПД в рамках модели, предполагающей понижение температуры упорядочения в области структурных дефектов (дислокации, границы зерен). В этом случае при умеренных температурах разупорядочение реализуется

локально, посредством диффузии на короткие расстояния (порядка параметра решетки) в области дефекта, и достигнутое неравновесное состояние замораживается после смещения дефекта в силу низкой скорости объемной диффузии $D_{GB}/D_{bulk} \gg 1$. Было показано, что разупорядочение реализуется наиболее эффективно при некоторой оптимальной скорости v движения дефекта. При низких v атомный порядок восстанавливается позади дефекта, а при больших v разупорядочение не успевает реализоваться. В то же время, разупорядочение продолжается при прохождении через ту же область следующего дефекта. Поэтому степень упорядочения может значительно понижаться в условиях динамической рекристаллизации, когда происходит активная миграция границ зерен. При этом достижение высокой плотности дефектов не является обязательным.

В то же время, в [400,424] высказывается идея, что основной причиной неравновесных превращений при ИПД (включая аморфизацию) является накопление в объеме материала большого числа структурных дефектов, аннигиляция которых становится затруднена при низких температурах. Именно накопленная энергия дефектов, по мнению авторов [400], обеспечивает эффективное смещение фигуративной точки сплава вверх по температуре на фазовой диаграмме. Аморфизация происходит, если эффективная температура оказывается в области фазовой диаграммы, соответствующей жидкой фазе. При этом, в системе $Nd_2Fe_{14}B$ аморфизация при ИПД сочетается с распадом, т.е. реализуется вероятно в условиях быстрой диффузии, которая в то же время (возможно из-за присутствия структурных дефектов) не обеспечивает восстановление упорядоченной фазы [372,373,373]. Заметим, что быстрая диффузия, обеспечивающая аномальный распад, локализована в пространстве (в полосах сдвига) и протекает в измененных термодинамических условиях [A23]. Этим может быть обусловлено сочетание аморфизации в объеме (где диффузия остается медленной) и появление кластеров αFe . В таком случае предположение о накоплении дефектов в объеме зерен оказывается избыточным.

Согласно [400,425] заметную роль в повышении свободной энергии сплава и переходе его в аморфное состояние могут играть вакансии. С этим, однако, трудно согласиться, так как присутствие большого числа вакансий, однородно распределенных по образцу, должно приводить прежде всего к ускорению объемной диффузии, и, следовательно, к возврату системы в упорядоченное состояние.

В работе [426] указано на возможную роль потоков неравновесных вакансий в аморфизации сплавов при ИПД. Если предположить, что на границах и стыках зерен существуют длительно действующие источники и стоки вакансий, тогда за счет различия диффузионных подвижностей атомов разных сортов сплав расслаивается по механизму обратного эффекта Киркендалла, известному при облучении, и становится рентгеноаморфным твердым раствором. Однако, отсутствуют экспериментальные факты, свидетельствующие, что аморфизация действительно сопровождается расслоением по составу. Более того, для сплава $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ [377], где в процессе воздействия наблюдалась циклическая реакция “аморфизация–нанокристаллизация”, было выполнено калориметрическое исследование, в котором аморфная фаза характеризовалась единственным узким пиком, что по-видимому указывает на однородность аморфного состояния.

Известно, что аморфизация в кристаллических тонких пленках при облучении действительно объясняется генерацией и накоплением дефектов (вакансий и межузельных атомов) в ходе воздействия, в согласии с экспериментом [427,428]. В этом случае фазовый переход “кристалл → аморфное состояние” реализуется, если плотность свободной энергии кристаллической фазы с дефектами достигает плотности свободной энергии аморфной фазы. Попытки обобщить эти представления на процессы аморфизации сплавов при ИПД, в принципе, предпринимались уже давно [424,429]. Однако, вопрос о роли точечных дефектов в процессе аморфизации при ИПД на сегодняшний день остается дискуссионным. Как обсуждалось выше, в обзоре [11] указана другая термодинамическая причина

аморфизации упорядоченных сплавов и интерметаллидов – это возрастание свободной энергии кристаллической фазы в результате механо-индуцированного разупорядочения. При этом само разупорядочение может быть обусловлено, например, прямым перемешиванием, т.е. не требует генерации и накопления точечных дефектов. Данное утверждение косвенно подтверждается и тем фактом, что примеры аморфизации чистых металлов или равновесных неупорядоченных сплавов при ИПД практически неизвестны.

7.1.2 Формирование пересыщенных твердых растворов

ИПД является перспективным способом легирования сталей и сплавов, особенно в тех случаях, когда получить пересыщенный твердый раствор (ПТР) другим способом не удастся [430,431,432]. В сплавах замещения с низкой взаимной растворимостью компонентов, таких как Fe-Cu [382,433,434,383,384], Fe-Pb [385], Fe-Sn [386], Fe-Mg [387] и др. в процессе обработки при низких ($T < 300\text{K}$) либо умеренных температурах достигается пересыщение твердых растворов на десятки процентов. Конечный продукт может представлять собой однородную кристаллическую фазу, либо сильно-гетерогенное состояние, либо рентгеноаморфный твердый раствор. В то же время, ПТР не удалось получить в системе Fe-Ag даже при $T=77\text{K}$ [435], в Ni-Ag [436] и Cu-Mo [437] наблюдалась только частичная гомогенизация, а в системах Cu-Co [422], Al-Zn, Al-Mg [438] при $T \sim 300\text{K}$ ПТР полученные закалкой от высоких температур претерпели аномально быстрый распад.

К характерным особенностям кинетики формирования ПТР относят появление аномально широких межфазных границ [382,383] и независимость величины эффекта от температуры при $T < 300\text{K}$ [384]; при низких температурах степень растворения выделений пропорциональна истинной деформации, которая определяется числом прошедших через зерно дислокаций [359,384].

При ИПД сплавов на умеренных температурах ($T \sim 450\text{K}$) наблюдались структурные особенности, являющиеся следствием конкуренции процессов, удаляющих сплав от термодинамического равновесия, и нормальной диффузии, возвращающей систему к равновесному состоянию. В частности, при ИПД в системе Fe-Cr наблюдалось дисперсное стационарное состояние с амплитудой концентрационной неоднородности ~ 0.1 , одинаковое при старте как из двухфазной смеси, так и из однородного начального состояния [365]. Также, в системе Ag-Cu [439,440] наблюдались дисперсные структуры в виде ламелей, сохраняющие свои морфологические особенности в ходе интенсивного воздействия, что является характерным признаком самоорганизации. Ширина ламелей возрастала от 1 до 10 нм с ростом температуры от 393 до 453K, а при более низких температурах формировалось однородное состояние.

Для объяснения формирования ПТР предлагались: модель локального разогрева при контакте с мелющими телами в шаровых мельницах [441]; модель растворения равновесных фаз за счет накопленной энергии дефектов [400], в частности за счет высокой энергии границ зерен [442]; модель интерпретирующая ПТР как метастабильное состояние, термодинамически обусловленное накоплением межузельных атомов в объеме материала [405,443,444]; модель прямого механического перемешивания за счет скольжения дислокаций при полностью замороженной диффузии [396,406,445]; модель диффузионного растворения выделений докритического размера, возникших в процессе ИПД [356,383,446]; модель роста неравновесных фаз за счет релаксации аморфных границ между частицами порошка (в смеси чистых компонент) [433,447]; модель “диффузионного перерезания” и растворения выделений дислокациями и скоплениями дислокаций в результате локального изменения химического потенциала в области дефектов [398,399,A24]. В настоящее время отсутствует единая точка зрения на физическую природу наблюдаемого явления. Обсудим некоторые из упомянутых моделей.

Аномальное механосплавление (в системах, имеющих термодинамический стимул к распаду) развивается легче при понижении температуры обработки в шаровых мельницах и при уменьшении размера шаров, т.е. при подавлении локального разогрева [447]. Это явление наблюдается не только в шаровых мельницах, но и при других способах обработки, например, в случае кручения под высоким давлением (High Pressure Torsion, НРТ), когда локальный разогрев исключен [384]. Таким образом, модель локального разогрева [441] обращает внимание скорее на возможные артефакты в случае обработки сплава в шаровых мельницах, но не объясняет физической сути явления.

Идея о растворении фрагментов фаз докритического размера [356], возникающих при механическом перерезании выделений дислокациями, проистекает из общих принципов термодинамики. Однако, при этом необходимо учитывать конкурирующие процессы роста крупных выделений, а также зарождение новых выделений в твердом растворе. Критический размер зародыша устремляется к бесконечности на границе двухфазной области, но быстро уменьшается при охлаждении [32]. Так в твердом растворе ОЦК- $\text{Fe}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$ при $T=770\text{K}$ согласно экспериментам [5] он составляет всего ~ 0.2 нм, а при более низких T любой кластер из нескольких атомов способен к росту. Поэтому область применимости концепции ограничена ситуацией, когда фигуративная точка на фазовой диаграмме находится вблизи границы двухфазной области, и при этом процессы объемной диффузии достаточно интенсивны.

Идея об определяющей роли запасенной энергии дефектов [400] (например, границ зерен [442]) в растворении фаз при ИПД отражает отчасти наблюдаемые тенденции, однако ничего не говорит о кинетическом механизме, обеспечивающем гомогенизацию сплава. Более того, запасенная энергия сплава, обусловленная высокой плотностью ГЗ после ИПД, может привести к противоположному результату благодаря образованию сегрегаций и протеканию зернограничного распада. В работе [400] роль

накопленной энергии дефектов сводится к эффективному смещению в высокотемпературную область фазовой диаграммы. Однако связь смещения фигуративной точки на фазовой диаграмме с накопленной энергией не очевидна, в то время как в модельных подходах эффективный нагрев возникает в качестве кинетического эффекта, обусловленного прямым механическим перемешиванием [11,396,420]. Наиболее аргументированными кажутся работы Скакова [405], где формирование пересыщенных твердых растворов при ИПД объясняется изменением термодинамических свойств в результате накопления в объеме материала около 1ат% межузельных атомов (концентрация дефектов оценивается по изменению среднего параметра решетки после ИПД). Однако полученная оценка запасенной энергии межузельных дефектов (3.5кДж/моль) на порядок меньше типичного вклада от энергии смещения.

Прямое механическое перемешивание [347,396,445] за счет скольжения дислокаций способно объяснить механосплавление наблюдаемое при экстремально низких температурах ~80К. Механизм этого явления иллюстрируется результатами компьютерного моделирования методами Монте-Карло [347,396] и молекулярной динамики [445,448]). В теоретических моделях [420] прямое перемешивание вводится путем постулирования баллистических скачков атомов в дополнение к нормальной диффузии, что приводит к эффективному смещению вверх по температуре на фазовой диаграмме, в согласии с результатами [400,422,423]. Моделирование методом Монте-Карло процессов деформации сдвигом на умеренных температурах продемонстрировало конкуренцию прямого перемешивания и диффузионно-контролируемого распада, приводящую к формированию диссипативных структур (паттернов) [396], в согласии с экспериментальными наблюдениями для системы Ag-Cu [440]. В пользу механизма прямого перемешивания ярко свидетельствует и тот факт, что степень гомогенизации сплава Fe-Cu при обработке на низких температурах 77К–300К слабо зависит от скорости воз-

действия (и температуры), а определяется только величиной пластической деформации [384].

Хотя идея о механическом перемешивании получила широкое распространение, многие авторы отмечают, что необходимая для этого однородная пластическая деформация практически недостижима [359,449]. Более того, в ряде систем (Fe-Pb [385], Fe-Sn [386]) для формирования пересыщенного твердого раствора необходим переход к нанокристаллическому состоянию, когда скольжение дислокаций в объеме зерен подавлено [402,429,450]. Просвечивающая электронная микроскопия сплава Fe-Cu после ИПД кручением под давлением не выявила признаков пересечения границ выделений дислокациями, что также косвенно указывает на отсутствие прямого механического перемешивания [384]. Возможно, в нанокристаллических материалах оно реализуется не в объеме, а на границах зерен, имеющих высокую миграционную подвижность (в частности, динамическая рекристаллизация наблюдается при комнатных [451,452] и даже, возможно, при криогенных температурах [384]).

Важно отметить, что, по крайней мере, при умеренных температурах (в частности, вблизи комнатной) диффузия, по-видимому, также участвует в процессах механосплавления. Аргументом к этому является экспериментальный факт, что в процессе ИПД твердые растворы и интерметаллиды возникают сначала на стороне малоподвижного компонента [405,453,454], что не может быть обеспечено прямым перемешиванием. Также в рамках концепции прямого перемешивания невозможно понять, почему растворение выделений Cu в матрице Fe происходит в две стадии: сначала выделения ГЦК-Cu насыщаются железом до 11 ат.%, и только после этого формируется пересыщенный твердый раствор меди в α -Fe [382,433].

Отдельный интерес вызывает растворение выделений различных фаз (интерметаллидов, карбидов, нитридов, оксидов и др.) в сталях и сплавах [360,361,362,363,389,390,391,392]. Для объяснения этого явления при умеренных температурах были предложены модели, основанные на

«диффузионном перерезании» [398,399] и формировании примесных атмосфер Коттрелла на дислокациях [455] или сегрегаций на границах зерен в результате локального изменения химического потенциала компонент сплава в области дефекта структуры.

В работах [398,399] была рассмотрена ситуация, когда приложенное напряжение недостаточно для прохождения дислокаций через выделение, так что ансамбль дислокаций останавливается на границе выделения. Дальнейшая эволюция обусловлена упругим взаимодействием атомов образующих выделение с краевыми компонентами дислокаций. В результате этого взаимодействия возникают потоки атомов между областями сжатия и растяжения решетки вблизи дислокации, и форма выделения со временем изменяется; при этом ансамбль дислокаций (под действием приложенного напряжения) продвигается в область ранее занятую выделением. По сути, эта модель описывает не растворение, а именно процесс перерезания выделений, скорость которого лимитируется диффузией. В то же время, экспериментальные наблюдения свидетельствуют (см., например, [359]), что при ИПД растворяются выделения, как с большим, так и с меньшим (по сравнению с матрицей) объемом приходящимся на атом, вопреки выводам [398,399], согласно которым растворяются лишь выделения имеющие объем приходящийся на атом больше, чем в матрице. В настоящее время не вызывает сомнения, что упругий уклад является далеко не единственным, определяющим взаимодействие растворенных атомов с другими дефектами решетки [297].

В работах [A24,A25] обсуждался более общий подход проблеме растворения выделений при их взаимодействии с дислокациями, в котором учитывалось, что в ядрах дислокаций изменяются термодинамические свойства сплава (энергии сегрегации, смешения и упорядочения), что стимулирует локальное развитие превращения. При смещении дислокации сформировавшееся состояние замораживается до прихода следующей дислокации, так что сплав в процессе воздействия удаляется от состояния

термодинамического равновесия. Отметим, что в работах [A24,A25] не рассматривались (как и в [398,399]) эффекты, связанные с быстрой диффузией вдоль дислокационных трубок, которые могут оказаться определяющими при умеренных температурах. При обсуждении растворения фаз внедрения следует учитывать также возможность увлечения примесных атомов за движущимися дислокациями [359].

Растворение выделений при контакте с дислокациями имеет надежные экспериментальные подтверждения. В работе [456] обнаружено растворение зон Гинье-Престона и метастабильной θ' фазы при холодной пластической деформации сплава Al-Cu. В работе [449] наблюдалось перерезание группой дислокаций γ' -частицы Ni_3Al в сплаве 75Ni-19Cr-6Al (ат. %); показано, что дислокации не только механически перерезают частицу, но и выносят атомы Ni за ее пределы, что проявляется в виде длинных «хвостов» примесных атомов. В работе [457] наблюдалось диффузионное перерезание и растворение частиц интерметаллидов в аустенитном сплаве Fe-Ni-Ti. В работе [458] впервые показана возможность растворения карбидов в результате их пересечения дислокациями. Недавние результаты 3D атомной томографии [459,460,461,462] свидетельствуют о масштабе примесных атмосфер на дислокациях: так в сплаве замещения ОЦК- $\text{Fe}_{91}\text{Mn}_9$ концентрация Mn в дислокационных трубках возрастает до 30% [462].

В недавних работах [393,394] было показано, что частицы фаз Ni_3Ti , Ni_3Al в аустенитной стали, для которых известен механизм растворения за счет “диффузионного перерезания”, эффективнее растворяются при низких температурах, вплоть до 77К. Высказана гипотеза, что в этом случае “диффузионное перерезание” на дислокациях реализуется не вакансионным, а краудинным механизмом диффузии, имеющим меньшую энергию активации, и потому более предпочтительным при низких T . Действие этого механизма может распространяться на многие системы, для которых прямое перемешивание считалось ранее единственно возможным механизмом превращения при ИПД.

Эффект растворения выделений движущимися границами зерен, впервые обнаруженный в работе [463], наблюдается экспериментально при повышенных температурах, когда возможно совместное протекание рекристаллизации и диффузионных фазовых превращений. В работах [464,465,466] было обнаружено, что в системах Al-Cr-Zr и Ti-Y-O наноразмерные выделения Al_3Zr и иттрия уменьшаются в размерах либо растворяются позади движущихся границ зерен. В [467] отмечается растворение выделений в сплавах Cu-Co, Ni-Al, Al-Cu в процессе рекристаллизации. В недавней работе [468] наблюдалось растворение когерентных нано-выделений $Y_xTi_yO_z$ в оксидной дисперсионно-твердеющей (oxides dispersion strengthened, ODS) ферритной стали обусловленное миграцией ГЗ. Эти наблюдения иллюстрируют принципиальную возможность растворения выделений движущимися ГЗ. В случае ИПД, которая обычно проводится при более низких температурах, аналогичные процессы, вероятно, могут развиваться при низкотемпературной динамической рекристаллизации.

Границы зерен играют важную роль при механосплавлении во многих системах. Например, в сплаве $Fe_{95}Pb_5$ (с отношением атомных радиусов $R_{Pb}/R_{Fe}=1.41$ и отсутствием растворимости в равновесных условиях) сначала в ходе воздействия атомы Pb сегрегируют на границах зерен αFe , и только на следующей стадии, при переходе к нанокристаллическому состоянию, формируется пересыщенный твердый раствор [385]. В системе $Fe_{68}Sn_{32}$ растворение фаз происходило при достижении размера зерен 3-5 нм [386], а в системе $Fe_{93}Mg_7$ при уменьшении размера зерен до 10 нм [387]. Хотя ГЗ определяли кинетику процесса во всех случаях, но в конечном состоянии примесные атомы Pb, Mg, Sn распределялись равномерно по всему объему зерен αFe . Таким образом, роль ГЗ не сводилась к формированию равновесных сегрегаций. В то же время, для системы Fe-Cu гипотеза о важной роли границ зерен в формировании ПТР поставлена под сомнение [469], так как изменение энтальпии на ГЗ в этой системе мало по сравнению с вкладом от энергии смешения.

В работе [466] была предложена модель растворения мелких выделений, основанная на результатах расчетов [470,471] профиля концентрации примеси вблизи движущейся ГЗ. Согласно [466], мелкие выделения растворяются в обедненной зоне вблизи ГЗ, при условии, что их размер сопоставим с шириной этой зоны, а скорость движения границы не слишком высока. По существу, эта модель рассматривает один из возможных механизмов локального изменения термодинамических условий в сплаве вблизи ГЗ, однако подобно модели Любова не рассматривается возможность прохождения ГЗ через выделение. Более общая модель, описывающая проход дефектов (ГЗ или дислокаций) через выделение, и при этом учитывающая как изменение энергии компонент сплава вблизи дефектов (дислокаций, границ зерен), так и локальное увеличение скорости диффузии предложена в нашей работе [A23] (см. Раздел 7.3).

Таким образом, следует различать два основных механизма формирования пересыщенных твердых растворов в условиях ИПД. Первый доминирует при низких температурах ($\sim 77\text{K}$), подкреплён результатами компьютерного моделирования [347,396], и сводится к прямому механическому «перемешиванию» атомов в результате прохождения интенсивных дислокационных потоков, локализованных в полосах сдвига, либо при перемещении границ зерен. Реализация механосплавления при низких температурах в нанокристаллических сплавах, где дислокационное скольжение в объеме зерен подавлено, позволяет предполагать активную миграцию границ зерен в процессе воздействия. Второй механизм, играющий важную роль при умеренных температурах (300–700K), обусловлен локальным изменением термодинамических характеристик сплава и ускорением диффузии в области ядер дислокаций и движущихся границ зерен, и подкреплён результатами прямых наблюдений локального растворения выделений в местах скопления дислокаций или позади движущейся границы зерна.

7.1.3 Аномальный распад сплавов и соединений, циклические реакции

Как было показано в [372,373,374], сдвиг под давлением 5–11 ГПа в наковальнях Бриджмена приводит к распаду равновесной тетрагональной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ на аморфную фазу, обогащенную Nd и нанокристаллы αFe . Низкотемпературный отжиг ($T=200-500^\circ C$) стимулировал дополнительный распад, а высокотемпературный отжиг ($T>500^\circ C$) восстанавливал равновесный фазовый состав. Ранее отмечалось [472,473,474], что в системах R-Fe-B (где R – редкоземельный элемент) при длительном измельчении в шаровых мельницах возрастает количество αFe , что, однако, долгое время объясняли загрязнением порошков при дроблении. В работе [372] показано, что распад соединения Fe_2B при ИПД протекает в два этапа: сначала интерметаллид разупорядочивается и частично аморфизуется, затем происходит его расслоение, $Fe_2B \rightarrow dFe_2B \rightarrow \alpha Fe + B$ (фаза dFe_2B находится в разупорядоченном состоянии); таким образом, аномальный распад реализуется в измененных термодинамических условиях. Сложная цепочка превращений $\beta FeB \rightarrow \alpha FeB \rightarrow \beta FeB + \alpha FeB \rightarrow \beta FeB + Fe_2B + \text{аморфная фаза} + B \rightarrow \alpha FeB + (Fe_2B) + \text{аморфная фаза} + B$, с возможной циклическостью фазовых превращений наблюдалась в [475]. В работе [378] было показано, что при обработке смеси порошков Fe и B в шаровой мельнице доля фазы, содержащей бор, может периодически изменяться со временем (см. Рисунок 6.1).

Согласно распространенным представлениям, [11,400], аморфная фаза может рассматриваться как аналог жидкой фазы, появление которой соответствует смещению фигуративной точки сплава в высокотемпературную область фазовой диаграммы. Например, распад равновесной фазы $Nd_2Fe_{14}B \rightarrow \text{аморфная фаза} + \alpha Fe$ объясняется в [400] следующим образом. На соответствующей диаграмме состояний вблизи плавления сплава существует область «жидкость + железо (дельта и гамма)». В процессе деформации сплав как бы «нагревается» в эту область, в результате чего осуществляется наблюдаемое превращение. Таким образом, роль ИПД сводится к реализации

аморфной фазы и ускорению диффузии, в то время как аномальный распад объясняется действием термодинамических стимулов в измененных условиях.

Альтернативная точка зрения [A23] состоит в том, что при достаточно низких температурах условия равновесия с матричной фазой могут не достигаться. Вместо этого реализуется неравновесное превращение, обусловленное быстрой диффузией в локально измененных термодинамических условиях, в области полос сдвига. Действительно, в системе Nd-Fe-B в отсутствие возврата аморфной фазы в кристаллическое состояние свидетельствует о подавленной объемной диффузии; при этом образование нанокристаллов α Fe при ИПД в аморфных сплавах железа обычно реализуется в полосах сдвига [476].

Пример с циклическими реакциями в системе Fe-B [378] показывает, что представления о смещении фигуративной точки сплава на равновесной фазовой диаграмме не всегда достаточны. Для объяснения наблюдаемого явления авторы привлекают представления неравновесной термодинамики [477,478], которая в качестве установившегося поведения системы допускает не только равновесные состояния вещества, но и динамические стационарные режимы. При локальной концентрации бора $C_B < 16$ ат.% предпочтительна ОЦК структура с координационным числом $z=8$, а при насыщении железа бором до $C_B=25$ ат.% становится предпочтительной ГЦК структура в которой $z=12$. Реальная структура, возникающая в процессе воздействия, является смесью двух указанных состояний. Насыщение образца дефектами повышает долю ГЦК кластеров, для которых предпочтительно повышенное содержание бора. Однако в точке "Б" (см. Рисунок 7.1) концентрация дефектов достигает критического значения, после чего система теряет устойчивость. Вероятно, дефекты «сбрасываются» в результате протекания динамической рекристаллизации, благодаря чему доля ГЦК кластеров и связанная с ней концентрация бора в материале понижаются. Процесс накопления и сброса дефектов, сопровождающийся колебаниями концентра-

ции бора, повторяется в силу продолжающегося подвода энергии. Известным примером подобных превращений являются химические реакции в открытых системах (автоколебательный режим окисления – восстановления в реакции Белоусова-Жаботинского) [479].

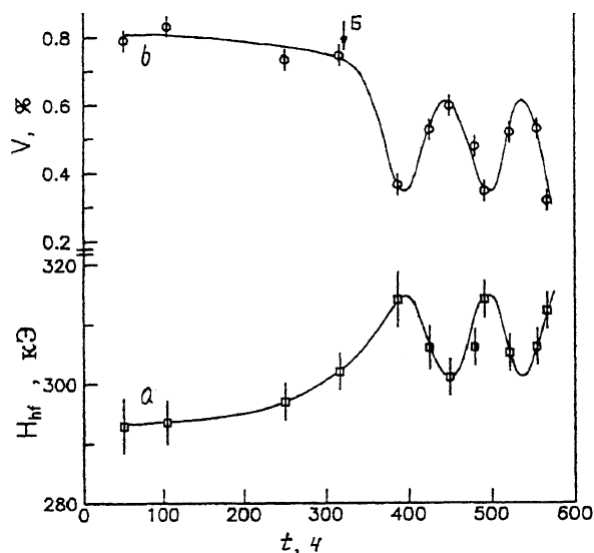


Рисунок 7.1 – Зависимость величины среднего сверхтонкого поля H_{hf} (кривая a) и объема боросодержащей фазы (кривая b) от времени механической обработки в мельнице [378].

Циклическая реакция “аморфизация – нанокристаллизация”, протекающая без изменения химического состава и, следовательно, обусловленная только эволюцией дефектов в ходе воздействия, наблюдалась в системе Co-Ti [377,378]. В результате механической обработки в этом сплаве происходит частичная аморфизация. При достижении критической концентрации дефектов, включается процесс рекристаллизации, восстанавливающий кристаллическую решетку. В условиях продолжающегося воздействия процессы аморфизации и рекристаллизации сменяют друг друга, циклически повторяясь.

Общей особенностью превращений, описанных в этом разделе, является совместное действие конкурирующих механизмов превращения (прямое перемешивание, накопление и сброс дефектов, диффузия в объеме и на границах зерен и т.д.). Это предполагает, как правило, использование достаточно интенсивных воздействий при умеренных температурах, когда в системе разрешены различные каналы диссипации подводимой энергии.

7.1.4 Проблема аномальной диффузии при интенсивном воздействии

Следует обратить внимание, что при ИПД на комнатных температурах наблюдалось не только механосплавление, но и распад на чистые компоненты (например, в системе Cu-Co [422]) со скоростью на 20 порядков выше обычной, или аномальное расслоение в системе смешиваемых компонент Ni-Rd [480], что свидетельствует об аномально большой скорости диффузионного массопереноса в этих случаях. Эти наблюдения стимулировали поиски ответа на вопрос о роли диффузии в процессах разупорядочения сплавов и формирования пересыщенных твердых растворов, то есть в тех фазовых превращениях, которые являются типичными для условий ИПД, однако часто рассматриваются как бездиффузионные.

В работе [401] была выдвинута гипотеза, что в условиях ИПД диффузия ускоряется за счет генерации большого числа неравновесных вакансий на границах и тройных стыках зерен. Типичная концентрация вакансий в материале при ИПД составляет 10^{-4} - 10^{-5} [407,409,410], что соответствует предплавиальным значениям. В этом случае можно ожидать, что коэффициент объемной диффузии при $T \sim 300$ - 400 К будет повышаться на 5–10 порядков и более (в зависимости от материала) [481,482]. Однако, многие авторы [359,483] приходят к выводу, что этого недостаточно для развития неравновесных превращений за наблюдаемые времена. Следовательно, необходимо предположить, что изменяется не только предэкспоненциальный фактор, но также и энергия активации диффузии. В работе [484] высказывалось предположение, что формирование пересыщенного раствора в системе Fe-Cu происходит в результате диффузии по дислокационным трубкам, а в работе [394] предполагалось, что краудинный механизм диффузии на дислокациях обеспечивает массоперенос даже при 77К.

Обсуждая механизм ускорения диффузии на структурных дефектах, следует обратить внимание, что, при переходе к нанокристаллическому состоянию дислокации не обнаруживаются в объеме зерен [485], а деформация осуществляется с участием ротационных мод [402,429], зерногра-

ничного проскальзывания [404] и низкотемпературной динамической рекристаллизации (ДР) [403]. Смена ведущих механизмов деформации приводит к «размягчению» материала при достижении размера зерен 20-30 нм, что известно в литературе как обратный эффект Холла-Петча [486,487]. Моделирование методом молекулярной динамики показало, что в образце Cu с размером зерен ~ 5 нм при $T=300\text{K}$ дислокации и ГЗ дают сопоставимый вклад в пластическую деформацию [488]. В то же время, упругопластическая модель [489] предсказывает, что при размере зерен ~ 5 нм пластическая деформация осуществляется в основном за счет проскальзывания по ГЗ. В настоящее время можно считать установленным, что динамическая и постдинамическая рекристаллизация имеют место вплоть до весьма низких температур [384]. Впервые ДР в чистой меди при комнатной температуре была убедительно продемонстрирована в [490]. Таким образом, можно предполагать, что аномальные диффузионные превращения при ИПД в нанокристаллических сплавах реализуются посредством зернограничной диффузии с участием скольжения дислокаций и миграции границ зерен.

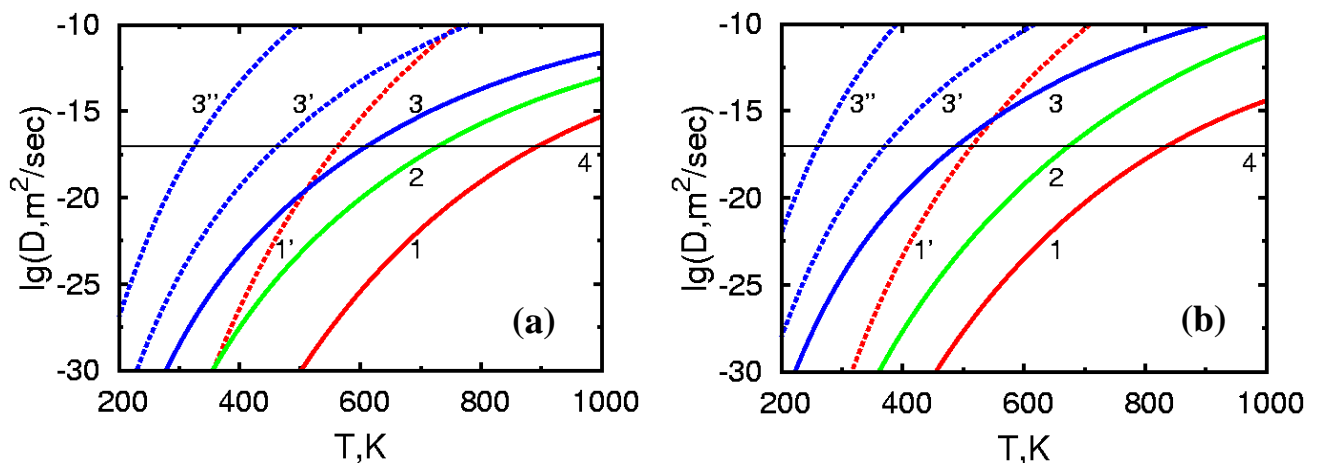


Рисунок 7.2 – Коэффициенты объемной D_{bulk} (1), дислокационной D_{dist} (2), зернограничной D_{GB} (3) диффузии в системах Fe-Cu (a) и Ag-Cu (b) экстраполированные в низкотемпературную область по данным [141,491,492,493,494], а также оценки D_{bulk} и D_{GB} учетом неравновесных вакансий (кривые 1' и 3'', соответственно), и D_{GB} с учетом неравновесности границ зерен (3'). Горизонталь (4) соответствует коэффициенту диффузии обеспечивающему перенос атомов на расстояние $\sim 10\text{нм}$ за время ~ 10 сек. [A21]

На Рисунке 7.2 приведены коэффициенты объемной (1), дислокационной (2) и зернограничной (3) диффузии для систем Fe-Cu и Ag-Cu, экстраполированные в область низких температур по известным данным. Можно видеть, что повышение коэффициента объемной диффузии D_{bulk} на 10 порядков за счет генерации неравновесных вакансий при ИПД недостаточно для реализации превращений на комнатных температурах (кривая 1'). Действительно, типичные времена фазовых превращений при ИПД составляют $10-10^3$ сек [383,483]; для их реализации коэффициент диффузии должен быть выше уровня, определяемого линией (4) на Рисунке 7.2. Отметим, что имеет место большой разброс оценок D_{bulk} . Равновесная концентрация вакансий в меди при $T=300\text{K}$ оценивается от 10^{-12} [495] до 10^{-15} при энергии образования вакансии 0.87 eV [496], и 10^{-20} при энергии образования вакансии 1.2 eV [383]. В условиях ИПД концентрация вакансий достигает значений 10^{-5} [383] – $4 \cdot 10^{-4}$ [495]. В результате следует ожидать повышения D_{bulk} при ИПД на 7 – 16 порядков.

Если предположить, что фазовые превращения контролируются зернограничной диффузией, из Рисунка 7.2 следует, что необходимая для реализации превращений скорость диффузии при $T \sim 300\text{K}$ также не достигается. В связи с этим обратим внимание на работу [497], где методом послыонного радиометрического анализа исследована зернограничная диффузия Co в Mo после ИПД кручением под высоким давлением. Было показано, что в результате ИПД формируются неравновесные границы зерен, на которых реализуется сверхбыстрая диффузия (на 3–5 порядков выше, чем на обычных ГЗ). Возможная оценка D_{GB} с учетом неравновесности ГЗ (кривая 3' на Рисунке 7.2) допускает реализацию диффузионных превращений при $T \sim 400\text{K}$. В сплавах, подвергнутых ИПД, процесс диффузии по дислокациям и ГЗ дополнительно ускоряется за счет генерации неравновесных дефектов (вакансий и межузельных атомов). Отвечающая этому случаю кривая 3'' на Рисунке 7.2 уже допускает реализацию диффузионных превращений при $T \sim 300\text{K}$.

В работе [397] сформулировано возражение: хотя формально скорость аномального механосплавления при ИПД действительно может быть обеспечена за счет зернограничной диффузии, неясен физический механизм, благодаря которому диффузия могла бы удалять систему от термодинамического равновесия. В связи с этим заметим, что с позиций неравновесной термодинамики, сплав в условиях ИПД представляет собой незамкнутую систему [477,478], в которой возможны неравновесные превращения. В работе [A23] мы обнаруживаем механизм реализации таких превращений за счет диффузии на движущихся дислокациях и ГЗ.

В работе [438] исследовался аномально быстрый распад в сплавах Al-Mg и Al-Zn-Mg в условиях ИПД кручением под давлением 5GPa при $T=300\text{K}$. В результате распада формировались выделения фаз Al_3Mg_2 и $\text{Mg}_{32}(\text{ZnAl})_{49}$, размером $\sim 10\text{nm}$, равномерно распределенные по объему материала. Согласно оценкам [438] в предположении, что превращение контролируется объемной диффузией, увеличение коэффициента диффузии при ИПД, $D_{bulk}^{(HPT)} / D_{bulk}$, составило 8–9 порядков. Если же предположить, что превращение контролируется зернограничной диффузией, отношение $D_{GB}^{(HPT)} / D_{GB}$ составляет 3–5 порядков. При этом приложенное давление 5GPa дополнительно понижает скорость диффузии в этих сплавах на 3–5 порядков [498]. Поэтому наиболее вероятным механизмом распада является зернограничная диффузия (на движущихся ГЗ), ускоренная за счет генерации неравновесных вакансий [438].

В работе [499] исследовался аномально быстрый распад в системе Cu-Ni при тех же условиях. Даже с учетом генерации неравновесных вакансий оцененное отношение $D_{bulk}^{(HPT)} / D_{bulk}$ составило 6–10 порядков, и должно быть еще выше с учетом приложенного давления. Если же превращение контролируется зернограничной диффузией, отношение $D_{GB}^{(HPT)} / D_{GB}$ составляет около 3 порядков. Таким образом, экспериментальные факты

свидетельствуют в пользу гипотезы об определяющей роли зернограничной диффузии (на движущихся ГЗ) в процессах аномально ускоренного распада.

Наряду с представлениями об ускорении массопереноса в условиях ИПД за счет генерируемых дефектов, часто обсуждается межузельный механизм диффузии [359,394,405,406]. Гипотеза о генерации межузельных дефектов на стоках вакансий при понижении температуры и достижении критического напряжения была впервые предложена в [500] и экспериментально подтверждена [501]. Поэтому некоторое время считалось, что межузельные дефекты могут обеспечивать массоперенос при низких температурах [502], однако теоретические оценки [503] поставили под сомнение выводы из предыдущих экспериментов. В работе [406] утверждается, что нет доказательств диффузии по межузлиям ни для одной из металлических систем. В то же время, в работе [405] по изменению среднего параметра решетки после механической обработки сплавов Ni–Ti, Fe–Ni сделан вывод о накоплении в объеме материала до 1%(ат.) межузельных атомов. Результаты компьютерного моделирования [504] показали, что на границах зерен энергии образования вакансий и межузельных дефектов сопоставимы, поэтому зернограничная диффузия может осуществляться дефектами обоих сортов.

Проведенный анализ позволяет предположить, что существует два основных механизма реализации неравновесных превращений в условиях ИПД. При низких температурах преобладает прямое перемешивание атомов, в то время как при умеренных температурах реализуются аномальные превращения, обусловленные диффузией на движущихся дефектах (дислокациях, границах зерен). В настоящее время дискуссия об “удельном вкладе” этих механизмов в общую картину не завершена. Подавление дислокационной моды деформации в нанокристаллических образцах и возможность межузельного (в том числе краудсионного) механизма массопереноса служат важными аргументами в пользу диффузионной природы аномальных превращений, даже при криогенных температурах.

Поскольку диффузия реализуется локально, в измененных термодинамических условиях, она может быть ответственна в некоторых случаях за реализацию тех превращений, которые часто рассматриваются как бездиффузионные (разупорядочение, механосплавление).

7.2 Диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава при интенсивной пластической деформации

Разнообразие возможных типов превращений при ИПД объясняется, по-видимому, действием различных механизмов (прямое перемешивание, аномальная диффузия на движущихся дефектах, развитие зернограничных сегрегаций), которые обсуждались выше. В работах [A21,A22] нами предложена концепция, систематизирующая многообразие экспериментальных фактов, следуя представлениям об изменении микроскопических механизмов превращений в зависимости от внешних условий (температура и интенсивность обработки). Здесь излагаются основные положения этой концепции.

В процессе пластической деформации, подведенная к системе механическая энергия частично преобразуется в тепло, а частично аккумулируется на границах и стыках зерен в форме упругой энергии мезодефектов, формирующихся вследствие несовместности пластической деформации [402,505,506]. Возникающие неравновесные состояния сплава можно рассматривать как результат диссипации этой упругой энергии по доступным каналам структурной релаксации (пластическая деформация, аморфизация, динамическая рекристаллизация, генерация неравновесных точечных дефектов, диффузионное перераспределение компонент сплава). Условия переключения названных механизмов диссипации упругой энергии зависят от многих факторов (температура, давление, величина полной деформации, скорость деформации, размер зерна и др.) Мы следуем общим принципам неравновесной термодинамики [477,478], выделяя скорость подвода к системе механической энергии W в качестве управляющего параметра.

Вторым важным параметром является температура T , которая определяет скорость релаксационных процессов.

Переданная системе энергия W расходуется на производство тепла, генерацию дефектов, и на повышение свободной энергии сплава, в результате чего сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия:

$$W = \frac{dH}{dt} - T \frac{dS}{dt} + \frac{dE_{def}}{dt} + q \quad (7.2)$$

где H , S – энтальпия и энтропия сплава, E_{def} – энергия дефектов, q – тепловыделение в системе в единицу времени. Запись (7.2) является более общей по сравнению с предложенной в [403], где рассматривалась только энергия дефектов, и не учитывалось изменение величин H , S в результате возможного развития неравновесных превращений. Следует отметить, что скорость релаксации (аннигиляции) дефектов в процессе ИПД увеличивается с ростом их концентрации, пока не будет достигнуто стационарное состояние, при котором скорость образования дефектов равна скорости их аннигиляции [507]. Выход на стационарный режим регистрируется по выходу на насыщение крутящего момента, достижению предельного размера зерна, различных физических свойств и структурных параметров. При выходе на стационарный режим состояние сплава характеризуется неравновесными стационарными величинами $H(T, W)$, $S(T, W)$, $E_{def}(T, W)$, а поток подводимой энергии полностью преобразуется в тепло ($W=q$). Таким образом, сплав в условиях ИПД представляет собой классическую диссипативную систему [477,478].

На Рисунке 7.3 представлена схематичная диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в координатах “гомологическая температура (T/T_m) – интенсивность воздействия (W)”. Характерные линии диаграммы проведены условно, но в качественном согласии с известными экспериментальными фактами.

В процессе пластической деформации в сплаве реализуются равновесные либо неравновесные фазовые превращения, обусловленные конкуренцией процессов накопления и диссипации энергии. В зависимости от скорости релаксационных процессов, возвращающих сплав к термодинамическому равновесию, мы выделяем на диаграмме области существенно различного поведения сплава при внешнем воздействии.



Рисунок 7.3 – Диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в условиях интенсивной пластической деформации. Область неравновесных диффузионных фазовых превращений закрашена. [A21]

Мы условно вводим линии “длинной” и “короткой” объемной диффузии (1) и (2), слева от которых на характерных временах воздействия можно пренебречь соответственно объемной диффузией на большие (>10 нм) и на малые расстояния (порядка параметра решетки). “Длинная” диффузия необходима для реализации фазовых превращений с изменением

химического состава (распад на фазы, растворение выделений). “Короткая” диффузия контролирует процессы атомного упорядочения в интерметаллидах. Обе линии имеют отрицательный наклон, поскольку ИПД существенно ускоряет диффузию. В результате ИПД в кристаллическом состоянии объемная диффузия ускоряется на 5–15 порядков за счет генерации неравновесных точечных дефектов [407,409], а в аморфном состоянии – за счет нарушения ближнего атомного порядка и генерации избыточных свободных объемов в полосах сдвига [476,508]. Считается, что в нормальных условиях процессами объемной диффузии на большие расстояния можно пренебречь при $T/T_m < 0.5$.

Линия старта аморфизации (3) существует для некоторых упорядоченных сплавов и интерметаллидов. Согласно [11] аморфизация реализуется при достижении критической степени механо-индуцированного разупорядочения, если аморфное состояние сплава энергетически предпочтительнее разупорядоченного состояния. В пределе слабых воздействий линия (3) стремится к температуре T_A (~300К), при которой диффузией на короткие расстояния можно пренебречь, так что даже слабая (но длительная) пластическая деформация обеспечивает полное разупорядочение сплава, и тем самым провоцирует его возможную аморфизацию. При уменьшении размера зерна линия (3) смещается вправо (параллельная штриховая линия), потому что границы зерен дают вклад в полную энергию сплава (известно, например, что аморфизация ускоряется при облучении в нанокристаллических образцах, по сравнению с крупнокристаллическими [428]).

Линия старта динамической рекристаллизации (ДР) (4) имеет отрицательный наклон [403]. Например, в системе Fe-Cu в условиях деформации сдвигом под высоким давлением ДР наблюдается даже при $T=77\text{K}$ [384]. В пределе слабых воздействий температура ДР стремится к температуре начала статической рекристаллизации T_r , которая в зависимости от состава материала и величины деформации может быть как ниже, так и

несколько выше, чем $0.5T_m$. С уменьшением размера зерна температура T_r и, следовательно, стартовая линия ДР смещаются влево (параллельная штриховая линия). В [403] предложена концепция, согласно которой низкотемпературная ДР играет важную роль в качестве механизма, обеспечивающего переход к НК состоянию, поскольку традиционные механизмы пластической деформации (дислокационная и ротационная мода) вырождаются при уменьшении размера зерен до 200 нм [429]. Линия ДР (4) обрывается при достижении линии старта аморфизации (3), поскольку на диаграмме представлены только стационарные состояния, и в аморфном состоянии ДР отсутствует.

Одним из каналов диссипации подводимой к системе энергии является измельчение зеренной структуры. Поэтому существенную роль играет линия (5), разделяющая области нано- и поликристаллических состояний. Гипотеза о существовании стационарного размера зерна, зависящего от температуры и скорости деформации, высказывалась уже давно [509] и, по-видимому, подтверждается экспериментально [507,510,A21]. Нанокристаллическое состояние качественно отличается от поликристаллического: перестают действовать дислокационная и дисклинационная моды пластичности [402], и возникают неравновесные границы зерен [324], вблизи которых кристаллическая структура материала сильно искажена. Положительный наклон линии (5) отражает экспериментальный факт, что при низких температурах для перехода к НК состоянию достаточно больших степеней пластической деформации (продолжительности воздействия), в то время как высокая интенсивность воздействия не является обязательной [403]. Линия (5) обрывается при достижении стартовой линии ДР (4), в соответствии с концепцией [403], согласно которой низкотемпературная ДР выступает необходимым условием перехода к НК состоянию.

Проведенные линии позволяют выделить несколько секторов на представленной диаграмме, в которых ожидаются различные сценарии

фазовых превращений, в силу действия различных механизмов накопления и диссипации подводимой к сплаву энергии.

В секторе I реализуются фазы равновесной фазовой диаграммы. За счёт ускорения диффузии сектор расширяется в область пониженных температур, где в процессе воздействия оказывается возможной реализация низко-температурных фаз, труднодостижимых при иных способах обработки. В частности, даже при комнатной температуре удалось наблюдать распад с выделением равновесных фаз в таких системах как Ni-Cu [366], Cu-Co [422] и Fe-Ni [367]. В сплаве Fe-Ni-Al в результате ИПД в наковальнях Бриджмена при $T=573\text{K}$ наблюдалось ускоренное выделение частиц равновесной фазы Ni_3Al , в то время как обработка при $T=77\text{K}...473\text{K}$ привела, напротив, к растворению таких частиц [511].

В секторе II механизмы неравновесных превращений (прямое механическое перемешивание атомов, аномальная диффузия на дислокациях и ГЗ), эффективно конкурируют с “длинной” объемной диффузией, возвращающей систему к термодинамическому равновесию. В результате могут формироваться стационарные дисперсные состояния и модулированные структуры. Например, модулированные структуры наблюдались в системе Ag-Cu в ходе ИПД при повышенных температурах ($T>450\text{K}$), в то время как при более низких температурах достигалось однородное состояние [440]. Также дисперсная структура выделений получена в качестве предельного состояния в сплаве FeCr, при старте как из однородного состояния, так и из смеси чистых компонент [395].

В секторе III достигается НК состояние в условиях высокой скорости объемной диффузии. В этом случае в системах несмешиваемых компонент можно ожидать формирования нанокompозитов. Достижимые состояния могут быть качественно подобны состояниям, реализующимся в секторе II, однако с той разницей, что переход к дисперсному состоянию теперь обусловлен самим фактом измельчения зерен.

В секторе IV возможно совместное развитие процессов разупорядочения и “длинной” диффузии, обеспечивающей превращения с изменением химического состава. Реализация разупорядоченного состояния предполагает высокую интенсивность обработки в этом случае, так как при слабом воздействии для восстановления атомного порядка достаточно даже “короткой” диффузии. Разупорядоченное состояние может затем претерпевать переход в аморфную фазу [11]. В присутствии аморфных фаз изменяются условия термодинамического равновесия, что может приводить к появлению аномальных (неравновесных) кристаллических фаз в ходе воздействия. Примером превращения этого типа может быть распад равновесной тетрагональной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ на аморфную фазу обогащённую Nd и нанокристаллы αFe , наблюдавшийся при ИПД сдвигом под давлением 5–11 ГПа в наковальнях Бриджмена [374]. При механосплавлении смеси порошков Fe, Cr и графита в шаровой мельнице, фазовый состав итогового продукта и присутствие в нем карбидов определялось, по-видимому, динамическим равновесием между кристаллическими и аморфной фазами [512]. Еще одним примером является система $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$, где в равновесном состоянии реализуется интерметаллид FeV. При высокой интенсивности обработки смеси порошков Fe и V в шаровой мельнице наблюдались различные неравновесные фазы на основе Fe и V и аморфная фаза Fe-V [513], а при снижении интенсивности обработки возник неупорядоченный твердый раствор Fe-V [379,514]. Переход между двумя вариантами неравновесных состояний в этой системе должен соответствовать смещению фигуративной точки из сектора IV в сектор V на представленной диаграмме.

Вероятно, к сектору IV следует отнести также реакции восстановления оксидов [350,351] при ИПД, в ходе которых атомы O диффундируют на большие расстояния, достигают поверхности и покидают частицу. Протекание таких реакций свидетельствует, что распад с удалением кислорода энергетически выгоден по сравнению с разупорядоченным состоянием, которое реализуется в результате ИПД.

В секторе V существенна диффузия на границах зерен, что позволяет ожидать развития неравновесных сегрегаций или распада на ГЗ. Согласно экспериментальным данным, в этом секторе диаграммы чаще всего наблюдается формирование пересыщенных твердых растворов при механосплавлении [346], что может указывать на важную роль зернограничного проскальзывания и динамической рекристаллизации в этом процессе. Следует отметить, что образование сегрегаций тормозит ДР, способствуя измельчению зеренной структуры.

В секторе VI разрешена диффузия по дислокациям, которые могут быть достаточно подвижны. Следовательно, возникают условия для локального растворения выделений при их взаимодействии с дислокациями [359,398,399]. Экспериментально наблюдалось диффузионное перерезание дислокациями γ' -частиц Ni_3Al в сплаве 75Ni-19Cr-6Al (ат%) [449], частиц интерметаллидов в аустенитном сплаве Fe-Ni-Ti [457] и карбидов в сталях [458]. При длительном воздействии следовало бы ожидать механосплавления по механизму предложенному в [347], за счет измельчения выделений фаз в результате многократных сдвигов. Однако в большинстве случаев [346] механосплавление активизируется при переходе к НК состоянию (сектор V), где дислокационная мода пластичности подавлена [402], что не согласуется с концепцией механосплавления предложенной в [347]. Последнее может свидетельствовать, что более важную роль в процессах механосплавления играет миграция границ зерен, поскольку согласно [403] переход к НК состоянию существенно облегчается при наличии динамической рекристаллизации. Механосплавление может реализоваться в процессе зернограничного проскальзывания, либо за счет растворения выделений в локально измененных термодинамических условиях на границах зерен (см. Раздел 7.3).

В секторе VII возможна конкуренция процессов аморфизации и “короткой” диффузии, причем последняя выступает как дополнительный механизм возврата к равновесному (упорядоченному) состоянию, приводя к

нанокристаллизации в аморфной матрице. К этому сектору относится, в частности, циклическая реакция “аморфизация – нанокристаллизация”, наблюдавшаяся в системе Co-Ti [377,378].

В секторе VIII диффузия полностью “заморожена”, что препятствует, в том числе, развитию процессов динамической рекристаллизации. Следует ожидать, что до наступления аморфизации пластическая деформация в этом секторе осуществляется прохождением дислокаций через объем зерен, что приводит к разупорядочению сплава по механизму прямого перемешивания [347], т.е. за счет прохождения дислокаций с вектором Бюргерса отличающимся от вектора трансляции решетки. Большинство экспериментальных фактов касающихся аморфизации сплавов при ИПД относятся к температурам не выше комнатной [10,11], при этом высокая интенсивность обработки и достижение малого размера зерна, как правило, не требуются.

В настоящее время остается дискуссионным вопрос о том, является ли необходимым для реализации неравновесных превращений в условиях ИПД (при длительном воздействии) превышение некоторого порогового уровня интенсивности воздействия. В работе [384] отмечено, что степень смещения компонент в сплаве Fe-Cu при $T=77...300\text{K}$ определяется полной или истинной деформацией, и не зависит от скорости деформирования. В работе [403] высказывается мнение, что аномальные превращения реализуются при весьма больших (“мегапластических”) деформациях, независимо от интенсивности обработки сплава. Такое представление справедливо, по-видимому, для низких температур, когда в сплаве полностью подавлены релаксационные процессы. По нашему мнению, при более высоких температурах и достаточно слабой интенсивности воздействия подводимая к сплаву энергия может полностью диссипировать без реализации неравновесных фазовых превращений. Поэтому мы выделяем на диаграмме сектор IX, в котором состояние сплава остается “замороженным”.

Отметим, что согласно проведенному анализу, многообразие неравновесных диффузионных фазовых превращений реализуется при

умеренных температурах (секторы II–VI), когда внешнее воздействие эффективно конкурирует с релаксационными процессами. Соответствующая область на диаграмме неравновесных стационарных состояний сплава (Рисунок 7.3) закрашена. Представленная далее в Разделе 7.3 модель неравновесных диффузионных превращений обусловленных движущимися дефектами описывает возможные сценарии кинетики превращений в этой области. В рамках этой модели тип дефектов (дислокации или границы зерен) не конкретизирован. Из проведенного выше рассмотрения следует, что действующая мода деформации определяется сектором диаграммы: в секторах II, VI происходит скольжение дислокаций, в секторах III и V – движение ГЗ в отсутствие дислокаций в объеме зерен, в секторе IV на начальных стадиях деформация может осуществляться дислокациями, а после аморфизации – специфичными дефектами аморфного состояния.

Проиллюстрируем сформулированную концепцию неравновесных превращений при ИПД на примере сплава Mn-Al-C, для которого проведены обширные экспериментальные исследования при различных температурах и интенсивности обработки в шаровой мельнице [515,516,517]. В данном сплаве при охлаждении до температуры $T < 840^{\circ}\text{C}$ вблизи эквипотенциального состава формируется метастабильная упорядоченная τ фаза, соответствующая локальному минимуму свободной энергии, которая в дальнейшем может претерпевать распад с образованием равновесных фаз, обогащенных Al или Mn.

При высокой температуре $T=700^{\circ}\text{C}$ и малой интенсивности воздействия τ -фаза оставалась устойчивой, то есть сохранялось метастабильное равновесие, что соответствует сектору I диаграммы. При повышении интенсивности обработки при той же температуре наблюдался распад на равновесные фазы $\beta\text{-Mn} + \text{MnAl-r}(\gamma_2)$, спровоцированный, по-видимому, повышением плотности дефектов, что можно интерпретировать как смещение из сектора I в сектор II представленной диаграммы. Аналогичный сценарий наблюдался при понижении температуры до 500°C .

При обработке сплава в шаровой мельнице при комнатной температуре ($T=20^{\circ}\text{C}$), τ -фаза оставалась устойчивой по составу, что свидетельствует о замороженной объемной диффузии в этих условиях. В то же время, происходило разупорядочение τ -фазы, обусловленное, по-видимому, скольжением дислокаций через объем зерен и диффузией на короткие расстояния в дислокационных трубках (сектор VI диаграммы). Наконец, обработка на температуре 77К привела к аморфизации (сектор V), что свидетельствует об отсутствии каких-либо иных каналов диссипации подводимой энергии на этих температурах. По-видимому, отсутствие аморфизации при $T=20^{\circ}\text{C}$ объясняется действием механизмов восстановления атомного или кристаллического порядка, которые полностью вырождаются при $T=77\text{K}$.

Таким образом, предложенная концепция хорошо согласуется с результатами систематического экспериментального исследования. Кроме того, проведенный анализ экспериментальных результатов для MnAl показывает, что температурные условия разупорядочения и аморфизации не всегда совпадают, вопреки выводам работы [11].

7.3 Неравновесные диффузионные превращения, обусловленные миграцией дислокаций и границ зерен

Из анализа проведенного в Разделе 7.1 следует, что диффузия по движущимся дислокациям и границам зерен не только обеспечивает ускоренное развитие равновесных фазовых превращений, но также может приводить к реализации неравновесных фазовых и структурных состояний. В частности, эффект “диффузионного перерезания” выделений дислокациями [449,398,399] считается одной из основных причин растворения частиц интерметаллидов и карбидных выделений в сталях при ИПД [359]. Однако модель “диффузионного перерезания” рассматривает только эволюцию формы выделения в поле напряжений, создаваемых ансамблем краевых

дислокаций на межфазной границе, в то время как в условиях ИПД движущая сила миграции дефектов достаточно велика, и может приводить к механическому перерезанию дислокациями (полу)когерентных выделений [518,519]. Многократное перерезание выделений дислокациями приводит к их измельчению и перемешиванию сортов атомов, что рассматривалось в моделях [11,347,396], которые, однако, не принимают во внимание диффузионные процессы, развивающиеся на дислокациях при умеренных температурах.

Представления о фазовых превращениях, обусловленных движением ГЗ, также недостаточно развиты. Так в работах [470,471] внимание фокусировалось на стационарном режиме формирования сегрегаций, обусловленных изменением энергии растворения при переносе атома из объема материала на границу зерна. При этом отсутствуют работы, учитывающие локальное изменение на ГЗ энергий смещения или упорядочения, которые ответственны за распад сплава или формирование упорядоченных фаз.

Далее покажем, что при умеренных температурах, в предположении действия достаточных движущих сил, обеспечивающих миграцию протяженных дефектов, диффузия на них может приводить к целому спектру аномальных превращений, включая быстрое разупорядочение, реализацию неравновесных фаз, формирование пересыщенных твердых растворов и диссипативных структур. В процессе таких превращений механическая энергия преобразуется во внутреннюю энергию сплава, и он удаляется от состояния термодинамического равновесия.

7.3.1 Формулировка модели

В приближении среднего поля плотность свободной энергии сплава АВ с упорядочением (для определенности) типа В₂ может быть записана в виде [33,221,А20] (см. также Раздел 6.3.1):

$$f(c, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})c + \nu(\mathbf{r})c^2 + \theta(\mathbf{r})\eta^2 + \frac{kT}{2} \sum_n \left[c^{(n)} \ln c^{(n)} + (1 - c^{(n)}) \ln(1 - c^{(n)}) \right] \quad (7.3)$$

где $\varepsilon(\mathbf{r}), \nu(\mathbf{r}), \theta(\mathbf{r})$ – энергии растворения, смещения и упорядочения; c, η – локальные концентрация выбранного компонента и степень упорядочения, связанные с подрешеточными концентрациями, $c = (c^{(1)} + c^{(2)})/2$, $\eta = (c^{(1)} - c^{(2)})/2$; суммирование проводится по двум подрешеткам ($n = 1, 2$). Заметим, что запись свободной энергии в форме (7.3) справедлива для сплавов, упорядочение которых описывается одним семейством концентрационных волн (один параметр порядка) [33].

В сплаве с искажениями кристаллической решетки параметры $\varepsilon(\mathbf{r}), \nu(\mathbf{r}), \theta(\mathbf{r})$ зависят от координат; в частности, они локально изменяются в области протяженных структурных дефектов (дислокаций и границ зерен). В отсутствие распада и упорядочения неоднородность в распределении компонента В обусловлена изменением энергии растворения

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_b + \delta\varepsilon\Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def}) \quad (7.4)$$

где $\delta\varepsilon = \varepsilon_{def} - \varepsilon_b$ – энергия сегрегации примеси на дефекте, $\Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def})$ – функция формы возмущения вблизи дефекта, отличная от нуля в узкой области ширины d , и быстро убывающая до нуля с ростом расстояния (см. Приложение). Изменение энергий смещения и упорядочения $\nu(\mathbf{r}), \theta(\mathbf{r})$ в области дефекта определим аналогичным образом:

$$\nu(\mathbf{r}) = \nu_b + \delta\nu\Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def}), \quad \theta(\mathbf{r}) = \theta_b + \delta\theta\Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def}) \quad (7.5)$$

Таким образом, структурный дефект моделируется в виде узкой области, в пределах которой свойства сплава отличаются от объемных. Будем

полагать, что дефект движется со скоростью V_{def} , так что его положение дается радиус вектором $\mathbf{r}_{GB}(t) = \mathbf{r}_{GB}^{(0)} - V_{def}t$.

При таком упрощенном подходе дислокации и ГЗ отличаются только размерностью дефекта и параметрами, описывающими его взаимодействие с примесными атомами. Это позволяет рассматривать взаимодействие дислокаций и ГЗ с выделениями в рамках одного подхода. Далее мы рассматриваем в основном миграцию ГЗ, ограничиваясь обсуждением применимости полученных результатов к дислокациям.

Эволюция распределения компонент сплава со временем определяется обобщенными уравнениями Фика [12,33,221]:

$$\frac{dc}{dt} = -\nabla J, \quad J = -\frac{D(\mathbf{r})c(1-c)}{kT} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right) \quad (7.6)$$

где $F(c)$ – функционал Гинзбурга-Ландау

$$F = \int \left[f(c, \mathbf{r}) + \frac{\sigma R^2}{2} [(\nabla c)^2 + (\nabla \eta)^2] \right] d\mathbf{r} \quad (7.7)$$

Здесь σ – поверхностная энергия выделений, R – параметр, определяющий ширину межфазной границы. Коэффициент диффузии $D(\mathbf{r})$ должен учитывать различие скоростей объемной диффузии и диффузии на дефекте:

$$D(\mathbf{r}) = D_b + (D_{def} - D_b) \Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def}) \quad (7.8)$$

Функция формы возмущения вблизи дефекта при моделировании принималась в виде:

$$\Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def}) = \left(1 + \left[\frac{2}{d} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def}) \right]^{12} \right)^{-1}$$

Наконец, для эволюции параметра порядка η используем релаксационное уравнение Аллена-Кана [329]:

$$\frac{d\eta}{dt} = -M(\mathbf{r}) \frac{\delta F}{\delta \eta} \quad (7.9)$$

где $M(\mathbf{r}) = \kappa_0 D(\mathbf{r}) / kT$ – коэффициент, определяющий частоту скачков атомов между разными подрешетками, $\kappa_0 \sim a^{-2}$, a – параметр решетки [A20,221]. Отметим, что используемый подход предполагает плавное изменение параметров порядка $c(\mathbf{r})$, $\eta(\mathbf{r})$ с координатой, что является определенным приближением, достаточным для демонстрации качественных особенностей рассматриваемых превращений.

При анализе решения системы (7.3)–(7.9) удобно использовать интегральные степени распада и упорядочения, $0 < S_{dec} < 1$, $0 < S_\eta < 1$

$$S_{dec} = \frac{1}{2c_0(1-c_0)L^n} \int |c(\mathbf{r}) - c_0| d\mathbf{r} \quad (7.10)$$

$$S_\eta = \frac{2}{L^n} \int |\eta(\mathbf{r})| d\mathbf{r}$$

где n – размерность задачи, c_0 – средняя по образцу концентрация выбранного компонента. При численном интегрировании уравнений (7.6), (7.9) использовались безразмерные координаты x/L , время $\tau = (D_{def} / L^2)t$ и безразмерная скорость движения дефекта $v_{def} = V_{def} L / D_{def}$.

Предложенная модель близка к модели регулярного твердого раствора [12], но отличается от нее учетом упорядочения (случай $\theta \neq 0$) и локальным изменением энергетических параметров на структурных дефектах (формулы (7.4),(7.5)). В отличие от модели диффузионного перерезания выделений [398,399] и от известных моделей сегрегаций на движущихся ГЗ [470,471,520,521], данная модель учитывает изменение на дефекте не только энергии растворения примеси $\varepsilon(\mathbf{r})$, но также энергий смешения и упорядочения $v(\mathbf{r})$, $\theta(\mathbf{r})$, и не конкретизирует движущую силу миграции дефектов.

7.3.2 Сегрегации на движущихся границах зерен

Формирование сегрегаций определяется изменением энергии примеси при перемещении ее из объема на границу зерна (энергией сегрегации) $\delta\varepsilon$ (r) [280,262]. В условиях ИПД сегрегации могут возникать при достаточно низкой температуре ($\sim 300\text{K}$), в широком приграничном слое. В работе [498] было высказано предположение, что кинетика формирования таких сегрегаций лимитируется не объемной диффузией, а процессами, протекающими на границе зерна. Движущаяся ГЗ увлекает примесные атомы, благодаря чему скорость формирования сегрегаций многократно возрастает.

Для демонстрации качественных особенностей взаимодействия движущихся дефектов с примесями, рассмотрим одномерную модель и ограничимся случаем идеального твердого раствора ($v=0$, $\theta=0$) [12]. Сначала рассмотрим ситуацию, когда дефект движется с постоянной скоростью V_{def} .

На Рисунке 7.4а приведено изменение со временем максимальной концентрации примеси на ГЗ, достигаемое при ее движении. Сегрегация на неподвижной ГЗ ($v_{GB}=0$) контролируется объемной диффузией ($D_b \ll D_{GB}$), и поэтому не успевает реализоваться на рассматриваемом масштабе времен (кривая 1). Напротив, движущаяся ГЗ увлекает примесные атомы, так что образование сегрегации определяется в основном скоростью ее движения (кривые 2–4). Если ГЗ движется с невысокой скоростью, примесные атомы успевают следовать за ней. Если скорость движения ГЗ выше критической, диффузия в направлении перпендикулярном границе не успевает обеспечить перераспределение атомов и концентрация на ГЗ падает (кривая 4). Приравнявая характерное диффузионное время, за которое атом пересекает границу $t=d^2/D_{GB}$, ко времени за которое ГЗ смещается на расстояние равное своей ширине, $t=d/V_{GB}$, получаем оценку оптимальной скорости движения ГЗ, при которой сегрегации развиваются наиболее эффективно:

$$V_{GB}^{(opt)} = D_{GB}/d \quad (7.11)$$

Эффект увлечения сегрегаций за движущейся ГЗ иллюстрируется на Рисунке 7.4б, где показана зависимость концентрации примеси на ГЗ,

достигнутой к заданному моменту времени, от скорости движения ГЗ (кривые 1,2). Можно видеть, что с ростом времени максимальное значение c_{GB} возрастает и смещается в сторону меньших скоростей. Следовательно, в данной модели максимально возможная сегрегация ожидается на неподвижной ГЗ, но при бесконечно большой выдержке, что согласуется с результатами работы [470].

Согласно существующим представлениям [522], движение границы осуществляется миграцией уступов, которая контролируется самодиффузией атомов матрицы, либо реализуется атермически, благодаря действию механизмов зернограничного проскальзывания [523]. Наличие сегрегаций на ГЗ будет приводить к ее торможению благодаря взаимодействию примесных атомов с уступами, так что скорость движения ГЗ перестает быть независимым параметром. Учтем примесное торможение ГЗ в простейшей модели и представим скорость миграции в виде

$$\tilde{v}_{GB}(t) = v_{GB}(1 - K(c_{\max}(t) - c_0)), \quad (7.12)$$

где v_{GB} , $\tilde{v}_{GB}(t)$ – соответственно начальная и текущая скорости ГЗ, $c_{\max}(t)$ – максимальная концентрация, достигаемая на ГЗ, c_0 – средняя (исходная) концентрация примеси в образце, K – параметр, характеризующий эффективность торможения на примесях.

Кривая 3' на Рисунке 7.4а, а также кривые 1',2' на Рисунке 7.4б (описывающие зависимость концентрации на ГЗ от скорости движения границы v_{GB}) показывают, что торможение ГЗ стабилизирует промежуточные стадии образования сегрегаций, вблизи критического значения $c_{\max}^{cr} = c_0 + 1/K$, при котором происходит “захват” границы (скорость $\tilde{v}_{GB}(t) \equiv 0$). Дальнейшее увеличение концентрации на ГЗ является медленным процессом, который лимитируется коэффициентом объемной диффузии D_b . Выход на насыщение кривых 1',2' на Рисунке 7.4б выражает тот факт, что ГЗ останавливается при достижении сегрегации c_{\max}^{cr} в широком интервале значений начальных скоростей движения v_{GB} .

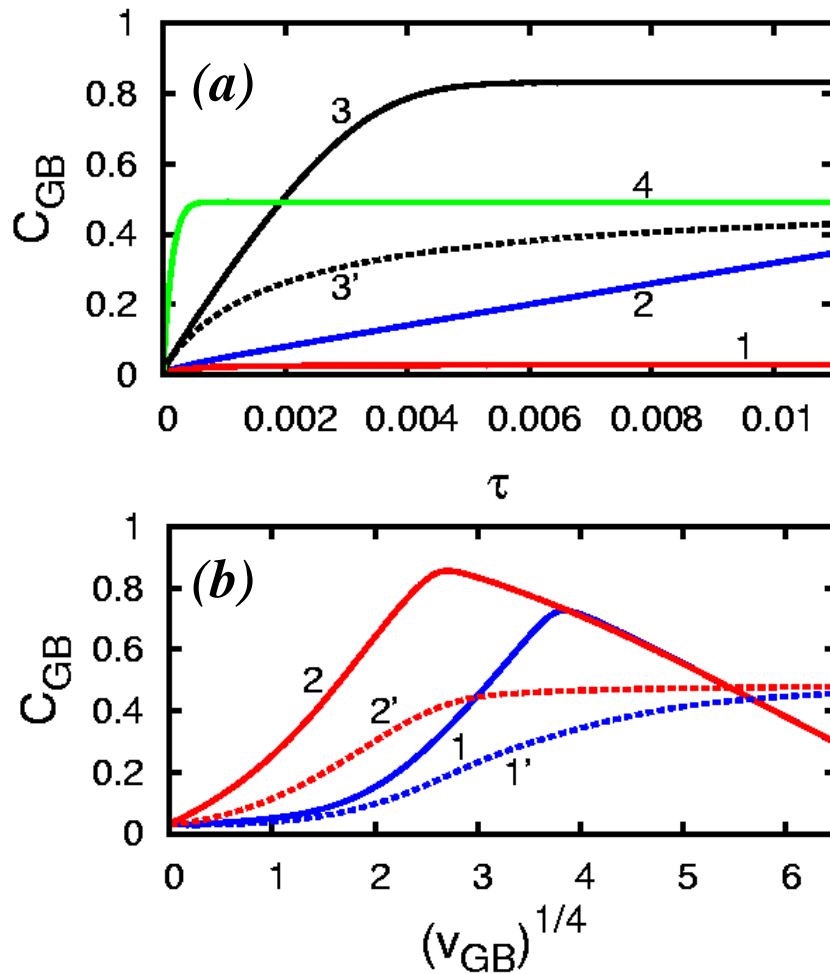


Рисунок 7.4 – (a) Эволюция концентрации примеси на границе зерна при скоростях движения границы $v_{GB} = 0$ (1), 12.5 (2), 100 (3), 800 (4); кривая 3' соответствует 3 с учетом торможения границы при $K=2$; (b) зависимость концентрации примеси на границе зерна, достигнутой к моменту времени $\tau = 0.002$ (1,1'), 0.02 (2,2') от начальной скорости движения границы – в отсутствие (1,2) и при наличии (1',2') торможения границы примесными атомами. Средняя концентрация примеси $c_0=0.01$, энергия сегрегации $\delta\varepsilon_{GB}=-0.3\text{eV/at}$, $T=500\text{K}$, $D_{GB}/D_b=10^5$, $d/L=0.005$.

Следует отметить, что максимальное значение концентрации, достигаемое на ГЗ (Рисунок 7.4), получено в пренебрежении взаимодействием между примесными атомами. При положительном значении энергии смешения ($\nu > 0$), отталкивание между примесными атомами будет ограничивать образование сегрегаций, в то время как при $\nu < 0$ следует ожидать образования выделений на ГЗ.

Оценим характерное время и скорость движения ГЗ исходя из Рисунка 7.4, построенного в безразмерных координатах $\tau = (D_{GB} / L^2) t$, $v_{GB} = V_{GB} L / D_{GB}$. Примем размер образца $L=100$ нм, характерные значения безразмерной скорости $v_{GB} = 100$, безразмерного времени $\tau = 0.01$. Согласно оценкам приведенным на Рисунке 7.2 типичный разброс значений D_{GB} составляет $10^{20}..10^{10}$ м²/сек. Отсюда следует разброс характерных времен $t=10^{-6}..10^{+4}$ сек, и значений скорости $V_{GB}=10^{-1}..10^{-11}$ м/сек.

Аналогичное рассмотрение может быть проведено не только для сегрегаций на ГЗ, но также и при формировании примесных атмосфер на движущихся дислокациях. Однако скольжение дислокаций реализуется за времена много меньше характерных диффузионных времен. Поэтому ожидать появления рассмотренных эффектов следует только для относительно медленных механизмов миграции дислокаций (переползание, термоактивированное движение дислокаций в упорядоченных сплавах).

7.3.3 Разустройство сплава и образование неравновесных фаз

Изменение энергии упорядочения $\theta(\mathbf{r})$ вблизи дефекта (дислокации или ГЗ) приводит к локальному смещению температуры упорядочения. Действительно, из (7.3),(7.9) имеем условие Брэгга-Вильямса для локально-равновесного состояния ($dF/d\eta=0$) [221]:

$$-\frac{4\theta(\mathbf{r})\eta(\mathbf{r})}{kT} = \ln \left[\frac{(c(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}))(1 - c(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}))}{(c(\mathbf{r}) - \eta(\mathbf{r}))(1 - c(\mathbf{r}) - \eta(\mathbf{r}))} \right] \quad (7.13)$$

Стартовая температура упорядочения возникает из (7.13) в пределе $\eta(\mathbf{r}) \rightarrow 0$:

$$kT_{ord}(\mathbf{r}) = -2\theta(\mathbf{r})c(\mathbf{r})(1 - c(\mathbf{r})) \quad (7.14)$$

Учитывая, что исходное упорядоченное состояние соответствует минимуму свободной энергии сплава (7.3), естественно ожидать, что в искаженной решетке вблизи дефекта свободная энергия упорядоченного состояния возрастает, т.е. $\delta\theta > 0$. В результате, в соответствии с (7.14), следует ожидать понижения температуры упорядочения на дефекте,

$$T_{ord} \rightarrow T_{ord}^{def} = T_{ord} - 2\delta\theta c(1-c)/k, \quad (7.15)$$

а в температурном интервале $T_{ord}^{def} < T < T_{ord}$ будет наблюдаться локальное разупорядочение сплава. После смещения дефекта разупорядоченное состояние замораживается в силу различия коэффициентов диффузии D_{def} , D_b .

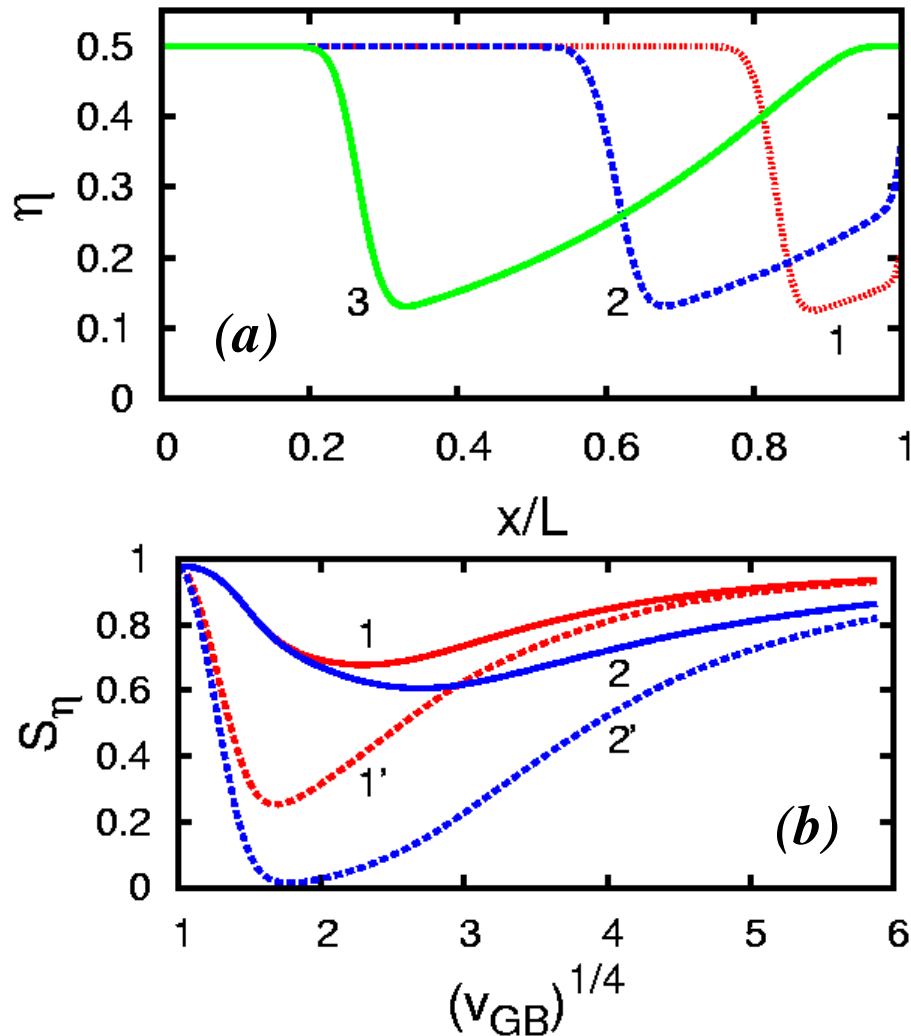


Рисунок 7.5 – (a) Профили параметра порядка η в моменты времени $\tau = 0.02$ (1), 0.04 (2), 0.07 (3) при смещении границы зерна из начального положения $x/L=1$ в положение с координатой $x/L=0$ со скоростью $v_{GB}=10$ при $D_{GB}/D_b=10^2$; (b) зависимость средней по образцу степени упорядочения от скорости движения дефекта после первого прохода (1,1') и после пяти проходов (2,2'); $D_{GB}/D_b=10^2$ (1,2), 10^5 (1',2'). $c_0=0.5$, $\kappa_0 L^2=250$, $v=\delta\varepsilon=0$, $\theta_b=-0.3\text{eV}$, $\delta\theta=+0.3\text{eV}$, $T=500\text{K}$, $d/L=0.03$.

На Рисунке 7.5а приведены результаты расчетов локального параметра порядка η в различные моменты времени при прохождении ГЗ. Видно, что

позади движущейся ГЗ остается протяженная частично разупорядоченная область. Степень разупорядочения определяется скоростью движения ГЗ и интенсивностью протекания релаксационных процессов, т.е. отношением D_{GB}/D_b . Как видно из Рисунка 7.5b, существует некоторое значение скорости v_{GB}^{opt} (значительно ниже скорости звука), при которой достигается наибольшее нарушение атомного порядка; при $v_{GB} < v_{GB}^{opt}$ атомный порядок восстанавливается позади ГЗ, а при $v_{GB} > v_{GB}^{opt}$ разупорядочение не успевает реализоваться. В случае повторяющихся проходов ГЗ через зерно (которые при моделировании были реализованы с помощью периодических граничных условий) разупорядочение сплава продолжается (ср. кривые 1 и 2, 1' и 2'). Поэтому при большом отношении D_{GB}/D_b и длительном воздействии можно ожидать полного разупорядочения даже при низкой концентрации дефектов.

Рисунок 7.6 показывает зависимость средней по образцу степени упорядочения от температуры в отсутствие ГЗ (кривая 1) и в стационарном режиме, достигаемом при многократном прохождении ГЗ через рассматриваемый объем (кривые 2,2',3,3'). Можно видеть, что стартовая температура упорядочения T_{ord}^{def} опускается тем ниже, чем выше отношение D_{def}/D_b или $\delta\theta/|\theta_b|$.

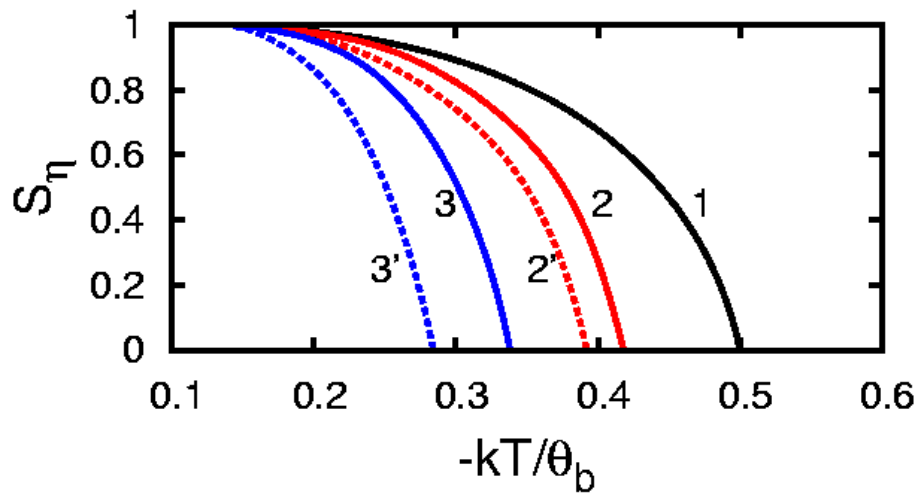


Рисунок 7.6 – Зависимость средней по образцу степени упорядочения от температуры: в отсутствие дефектов (1) и в стационарном режиме при многократном прохождении через образец ГЗ со скоростью $v_{def} = 10$; $\delta\theta/|\theta_b| = 0.25$ (2,2'), 0.5 (3,3'), $D_{def}/D_b = 10^2$ (2,3), 10^5 (2',3'). Остальные параметры такие же, как на Рисунке 6.5.

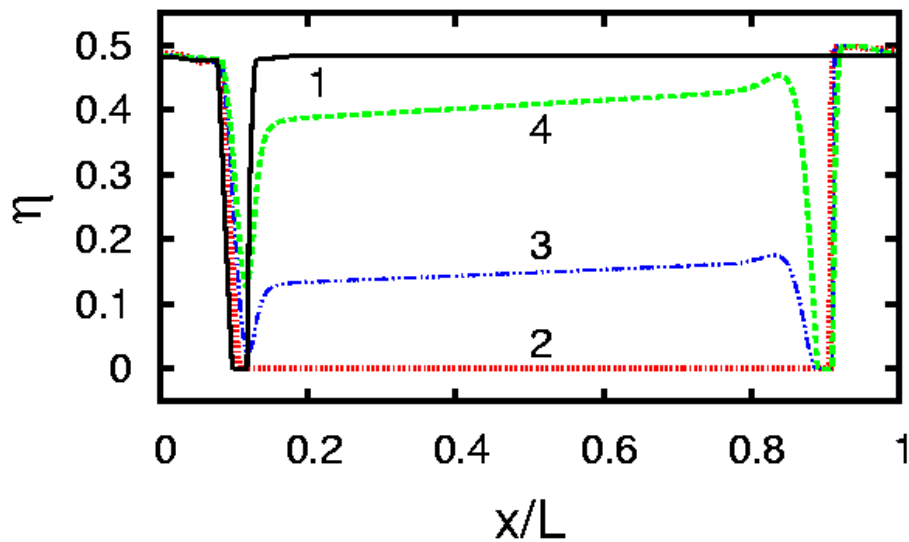


Рисунок 7.7 – Достигнутые профили параметра порядка η после смещения ГЗ из позиции $x/L = 0.9$ в позицию $x/L = 0.1$ со скоростью $v_{GB} = 1$ (1), 5 (2), 15 (3), 25 (4); $c_0 = 0.5$, $D_{GB}/D_b = 10^3$, $\kappa_0 L^2 = 500$, $\nu = 0$, $\delta\varepsilon = -0.35\text{eV}$, $\theta_b = -0.3\text{eV}$, $T = 500\text{K}$, $d/L = 0.05$.

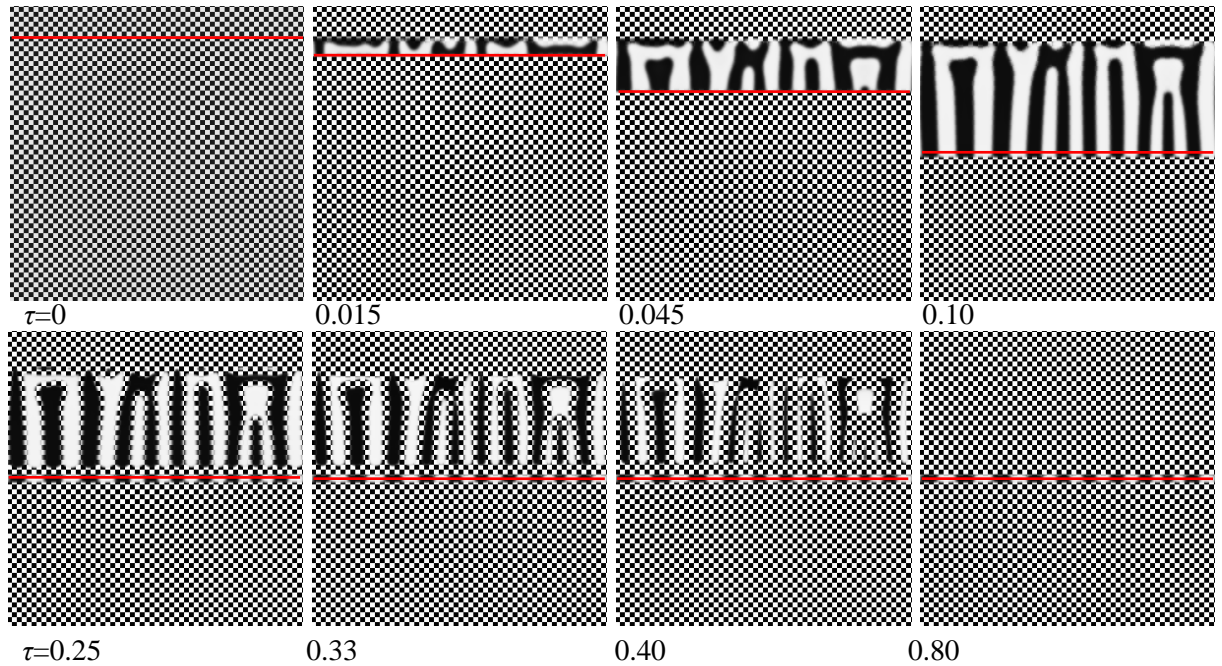


Рисунок 7.8 – Распад равновесной упорядоченной фазы обусловленный изменением энергии упорядочения на ГЗ (ее положение отмечено горизонтальной линией), перемещающейся из позиции $y/L=0.9$ в позицию $y/L=0.5$, и восстановление упорядоченного состояния при выдержке; $\theta=-0.3\text{eV}$, $\delta\theta=+0.3\text{eV}$, $D_{GB}/D_b=10^2$, $v_{GB}=4$, $c_0=0.5$, $\kappa_0 L^2=250$, $\nu=-0.14\text{eV}$, $\delta\varepsilon=0$, $T=500\text{K}$, $d/L=0.03$, $R/L=0.0016$. Белым и черным цветом обозначены обедненная и обогащенная фазы, возникшие при распаде, остальная часть рисунка соответствует исходной упорядоченной фазе.

Выше мы полагали, что на дефекте изменяется только энергия упорядочения ($\delta\theta \neq 0$, $\delta\varepsilon = 0$). Если $\delta\varepsilon \neq 0$, развитие сегрегаций одного из компонент сплава может стимулировать его разупорядочение даже при $\delta\theta = 0$. При смещении дефекта сегрегация увлекается вслед за ним, в то время как достигнутое разупорядоченное состояние может оказаться замороженным (см. Рисунок 7.7). С другой стороны, при торможении дефекта сегрегациями ($K \neq 0$, см. формулу (7.12)), разупорядочение возможно только если начальная скорость дефекта выше критического значения, в противном случае сегрегации останавливают дефект, и соответственно разупорядочение не реализуется.

В общем случае упорядоченное состояние в равновесии обеспечивается соотношением энергий $\theta < \nu$ (см. формулу (7.3)), т.е. тенденция возможного

распада подавлена за счет упорядочения. При этом, в области дефекта может произойти локальное разупорядочение в результате изменения энергии θ , либо в результате сегрегации одного из компонент. Тогда на фоне разупорядоченного состояния возможно развитие спиноподобного распада.

На Рисунке 7.8 представлена кинетика распада упорядоченной фазы, когда энергия θ изменяется на границе зерна (ГЗ перемещается из позиции $y/L=0.9$ в позицию $y/L=0.5$ и останавливается). В процессе движения границы на ней развивается спиноподобный распад (Рисунок 7.8, верхний ряд), а при последующей выдержке система релаксирует к равновесному упорядоченному состоянию со скоростью определяемой коэффициентом объемной диффузии D_b (Рисунок 7.8, нижний ряд).

7.3.4 Растворение выделений и формирование диссипативных структур

В отсутствие упорядочения ($\theta = 0$) при $v < 0$ уравнение (7.6) описывает распад с образованием двухфазного состояния, причем равновесные пределы растворимости в фазах определяются бинодалью регулярного твердого раствора [12]:

$$\frac{v}{kT} = \frac{1}{1-2c} \ln\left(\frac{c}{1-c}\right) \quad (7.16)$$

Ограничимся рассмотрением ситуации, когда энергия смешения v всюду одинакова, в то время как энергия растворения $\varepsilon(\mathbf{r})$ и коэффициент диффузии локально изменяются на дефекте (дислокации либо ГЗ), обеспечивая сегрегации одного из компонент. Если дефект неподвижен, сегрегации стимулируют появление выделений равновесных фаз, повышая степень распада. Однако, если дефект движется и пересекает объем выделений, может реализоваться другой сценарий, при котором происходит растворение выделений.

Пусть энергии сегрегации на дефекте $\delta\varepsilon$ в соседних фазах различаются, стимулируя перераспределение вещества вдоль дефекта между матрицей и

объемом выделения. Если при этом энергия сегрегации в матрице больше (по абсолютной величине), чем в выделении, возникает поток атомов вдоль ГЗ (либо дислокационной трубки) из объема выделения в матрицу, способствующий растворению выделения. Термодинамический стимул распада, определяемый энергией смешения ν , выступает при этом конкурирующим фактором.

Ограничимся рассмотрением простой модели и будем относить к выделению области, в которых $c(\mathbf{r}) > 0.5$. Тогда для энергии сегрегации примеси на дефекте можно записать:

$$\delta\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \delta\mathcal{E}^{(m)} + h(c(\mathbf{r}) - 0.5)(\delta\mathcal{E}^{(p)} - \delta\mathcal{E}^{(m)}) \quad (7.17)$$

где $\delta\mathcal{E}^{(p)}, \delta\mathcal{E}^{(m)}$ – энергии сегрегации на участках границы в объеме выделения и за его пределами соответственно, $h(c)$ – сглаженная функция Хэвисайда, которая при моделировании принималась в виде:

$$h = \left(1 + \text{Exp}\left(-\frac{c(\mathbf{r}) - 0.5}{0.02} \right) \right)^{-1} \quad (7.18)$$

Подстановка (7.17) в формулу (7.3) приводит к результату, который можно трактовать как локальное изменение энергии смешения ν на величину $\delta\mathcal{E}^{(pm)} = \delta\mathcal{E}^{(p)} - \delta\mathcal{E}^{(m)}$. Тогда из (7.16) следует, что стартовая температура распада однородного сплава понижается на дефекте:

$$kT_{dec}^{def} = \left(\nu + \delta\mathcal{E}^{(pm)} \right) \frac{1 - 2c_0}{\ln(c_0 / (1 - c_0))} \quad (7.19)$$

и при достаточно большой величине $\delta\mathcal{E}^{(pm)}$ возможно локальное растворение выделения.

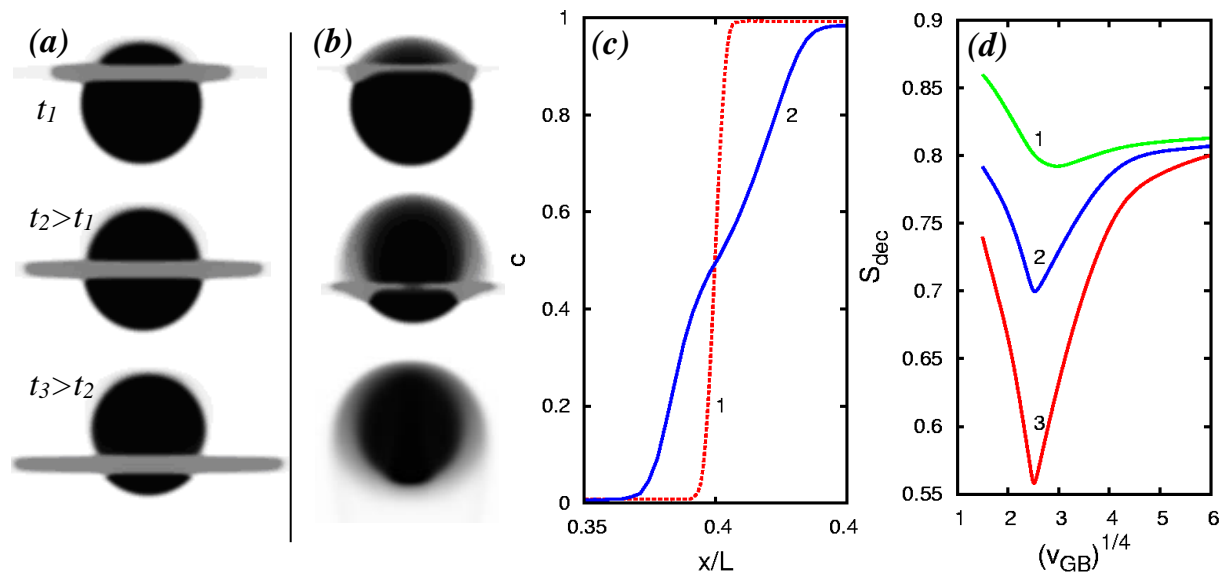


Рисунок 7.9 – Распределение концентрации компонента в окрестности выделения в различные моменты времени при однократном проходе ГЗ со скоростью $v_{GB}=10$ (a), 60 (b). (c) Профили концентрации компонента на интерфейсе исходного выделения (кривая 1) и после прохода ГЗ, $v_{GB}=60$ (кривая 2). (d) Зависимость степени распада от скорости движения ГЗ после одного (1), пяти (2) и пятнадцати (3) проходов. $D_{GB}/D_b=10^5$, $\delta\epsilon^{(m)}=-0.15$, $\delta\epsilon^{(p)}=+0.15$, $v=-0.3$ (eV/at), $T=700\text{K}$, $d/L=0.03$, $R/L=0.1$.

На Рисунках 7.9a,b представлены результаты моделирования прохождения ГЗ через выделение равновесной фазы. Можно видеть, что при малой величине v_{GB} (Рисунок 7.9a) образуется сегрегация промежуточного состава ($c \sim 0.5$), которая полностью увлекается за дефектом, а форма выделения остается подобной исходному. При большой скорости ГЗ, когда $V_{GB} > D_{GB}/d$, (см. (7.11)) сегрегация не успевает следовать за ГЗ, в результате чего интерфейс выделения позади ГЗ аномально уширяется (Рисунок 7.9b) и “замораживается” в неравновесном состоянии в силу низкой скорости объемной диффузии. Профили концентрации на исходном (равновесном) интерфейсе и после прохождения ГЗ представлены на Рисунке 7.9c. Таким образом, если при малых v_{GB} степень растворения выделения после однократного прохода ГЗ определяется сегрегационной емкостью ГЗ, то при больших v_{GB} – площадью сечения выделений.

На Рисунок 7.9d приведены зависимости средней по образцу степени распада S_{dec} от скорости движения ГЗ, при однократном проходе (кривая 1), после пяти (кривая 2) и пятнадцати (кривая 3) проходов. Можно видеть, что существует оптимальная скорость, при которой (для заданного числа проходов ГЗ) обеспечивается максимальная гомогенизация сплава.

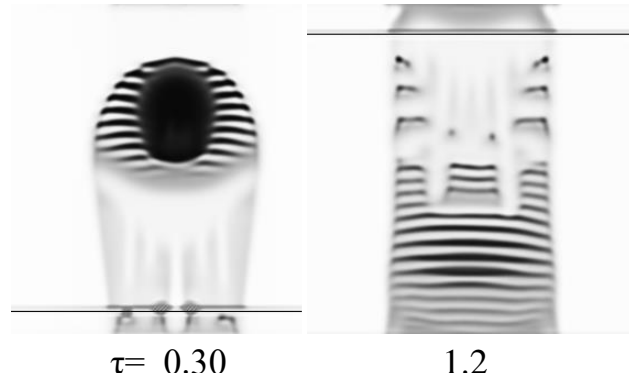


Рисунок 7.10 – Кинетика формирования модулированной структуры при многократном прохождении дефекта через выделение. $v_{def}=80$, $D_{def}/D_b=10^2$, $\delta\epsilon^{(m)}=-0.15$, $\delta\epsilon^{(p)}=+0.15$, $\nu=-0.3$ (eV/at), $T=700\text{K}$, $d/L=0.03$.

Результат многократного прохождения дефектов через выделение зависит от соотношения энергий $\delta\epsilon^{(pm)}$ и ν , коэффициентов диффузии D_{def} и D_b , от средней концентрации c_0 и от скорости движения дефектов. Многообразие возможных режимов сводится к трем основным сценариям: (1) выделение в целом сохраняется, но изменяется его размер (случай малого изменения $\delta\epsilon^{(pm)}$), (2) выделение растворяется полностью, реализуется однородное состояние (случай низких температур и больших $\delta\epsilon^{(pm)}$), (3) возникает дисперсное состояние (или модулированная структура), сохраняющее относительную стабильность в ходе дальнейшей деформации (случай умеренных температур).

На Рисунке 7.10 показаны типичные картины формирования модулированной структуры в процессе растворения одиночного выделения. Особенностью этого режима является относительно высокая скорость

объемной диффузии ($D_{def}/D_b=10^2$), в результате чего возникает конкуренция между процессами, контролируемые диффузией на дефектах и объемной диффузией, ответственной за возврат к двухфазному равновесию. Поэтому после прохода дефекта в окрестности выделения развиваются процессы спинодального распада, скорость которых лимитируется объемной диффузией. Проход через выделение следующего дефекта приводит к уширению области с неравновесным составом. При больших временах воздействия исходное выделение полностью растворяется, и возникает квазипериодическое распределение концентраций, то есть происходит своего рода обращение спинодального распада.

7.3.5 Применимость модели к объяснению экспериментальных фактов

В Разделе 7.3 анализировались качественные особенности протекания неравновесных диффузионных превращений, обусловленных движущимися дефектами при ИПД в области умеренных температур, когда объемная диффузия заморожена. Поэтому мы не рассматривали механический массоперенос при скольжении дислокаций, а ограничились простой моделью, учитывающей процессы аномальной диффузии на движущихся дефектах. Мы показали, что локальное изменение параметров сплава в области протяженных структурных дефектов и ускоренная диффузия на них могут приводить к целому спектру неравновесных превращений. Полученные результаты дают возможность по-новому взглянуть на развитие структурных и фазовых превращений при ИПД в области умеренных температур.

В предложенной модели для большинства случаев не был конкретизирован тип дефектов (дислокации или границы зерен). Известно, что в крупнозеренных образцах преобладает дислокационная мода пластической деформации [402], а при переходе к нанокристаллическому (НК) состоянию активизируется низкотемпературная динамическая

рекристаллизация, сопровождающаяся миграцией ГЗ [403]. Разупорядочение и растворение мелких выделений обычно не требуют перехода к НК состоянию [349,359], и в принципе могут обеспечиваться прохождением дислокаций. В то же время, для реализации аномального механосплавления в НК образцах требуется, по-видимому, миграция границ зерен.

В известных моделях формирования сегрегаций на движущихся ГЗ [280] недостаточное внимание уделялось тому факту, что при низкой температуре кинетика сегрегаций контролируется зернограничной диффузией. Мы показали, что в этом случае движение ГЗ может быть критически важным для развития сегрегаций. При этом существует оптимальная скорость движения ГЗ, при которой сегрегации развиваются наиболее эффективно.

Разупорядочение интерметаллидов при ИПД было впервые обнаружено в системах Fe-Pt, Co-Pt, а в системах Y-Co, Gd-Co оно сопровождалось аморфизацией [10]. Зачастую это превращение реализуется быстро, не требуя интенсивной и продолжительной обработки (см. обзоры [11,347]), что косвенно свидетельствует о невысокой плотности дефектов в объеме материала. Распространенное объяснение [347] этого явления прямым перемешиванием при скольжении неполных дислокаций через объем зерен – сталкивается с той трудностью, что по крайней мере в НК состоянии (которое зачастую предшествует разупорядочению и аморфизации) проникновение дислокаций в объем зерен подавлено [402]. С другой стороны, согласно [403] переход к НК состоянию с большой вероятностью предполагает реализацию низкотемпературной динамической рекристаллизации, т.е. границы зерен достаточно подвижны. Из предложенной модели следует, что разупорядочение сплава может быть обеспечено при миграции ГЗ и, в определенных случаях, при движении ансамбля дислокаций. Отметим, что даже однократное прохождение ГЗ через образец способно привести к большим последствиям, сопоставимым с результатом прохода множества дислокаций.

Растворение выделений интерметаллидов и карбидов при ИПД неоднократно наблюдалось экспериментально (см. например [359]), причем для объяснения этого явления обычно привлекаются представления о механическом перемешивании в полосах скольжения [396,347,396], либо о «диффузионном перерезании» [449,398,399], реализующемся при достаточно большом размерном несоответствии атомов матрицы и растворенного компонента (например, для примесей внедрения).

В предложенной нами модели рассматривается механическое перерезание выделений и учитывается, что кроме упругого, существенный вклад может давать изменение “химической” энергии примесного атома. При проходе дефекта через выделение, в силу различия энергии сегрегации в выделении и матрице, возникают потоки атомов вдоль дефекта, что приводит к частичному растворению выделения и уширению межфазной границы (Рисунок 7.9b). Последняя особенность является характерным признаком действия такого механизма. Аномально широкие интерфейсы выделений наблюдались экспериментально после ИПД сплава Fe-Cu [382,383]. При многократном проходе дефектов возможно существенное измельчение и даже полное растворение выделений. Подобный сценарий эволюции микроструктуры при ИПД наблюдался в [359,391,456].

Изменение энергии химической связи на дефекте может приводить к тому, что если в одной фазе примесные атомы сегрегируют на ГЗ, то в другой фазе они, напротив, выталкиваются с ГЗ, т.е. величина $\delta\varepsilon$ изменяет знак при переходе через межфазную границу, что и было реализовано в расчетах (Рисунок 7.9, 7.10). Такое соотношение между энергиями сегрегации не является, строго говоря, обязательным. Для растворения выделений при их пересечении дислокациями или ГЗ достаточно, чтобы энергия примесного атома понижалась при перемещении из выделения в матрицу вдоль дефекта. Подобная ситуация реализуется, по-видимому, при пересечении частиц цементита дислокациями, сопровождающимся значительным обеднением цементита по углероду [391].

Распад с выделением неравновесных фаз при ИПД наблюдался в системе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где происходило разупорядочение и аморфизация исходной фазы, а также выделение нанокристаллов αFe [372,373,374] (вопреки равновесной фазовой диаграмме). Представления о том, что реализация неравновесных превращений в этой системе связана с изменением термодинамических свойств сплава в результате накопленной энергии дефектов, ранее обсуждались в [400]. В рамках развиваемого подхода, рассматривающего движущиеся дефекты, предположение о их накоплении в материале не является обязательным. Следует отметить, что в этих экспериментах процессы диффузии реализуются вероятно лишь локально, в области полос сдвига; в противном случае объемная диффузия способствовала бы восстановлению атомного порядка и релаксации аморфного состояния.

В условиях ИПД при умеренных температурах наблюдалось также формирование стационарных дисперсных состояний (модулированных структур) в сплавах AgCu [440] и FeCr [395], обусловленных конкуренцией объемной диффузии (которая обеспечивает распад в согласии с равновесной фазовой диаграммой), и развития неравновесного превращения (механосплавления) в ходе воздействия. По-видимому, эти состояния могут рассматриваться как пример диссипативных структур [477], которые возникают в открытых системах, вдали от термодинамического равновесия. Согласно представлениям [347,440] механосплавление обеспечивается измельчением выделений и прямым перемешиванием атомов в результате скольжения дислокаций в пересекающихся плоскостях. Однако, согласно [346], механосплавление ускоряется при переходе к НК состоянию, когда проникновение дислокаций в объем зерен затруднено [402], что, по-видимому, указывает на важную роль миграции ГЗ в этом случае. Наша модель выявляет новый механизм механосплавления и формирования диссипативных структур, связанный с диффузией на движущихся дефектах (дислокациях и границах зерен), который может реализоваться при

умеренных температурах, когда эта диффузия не является пренебрежимо малой.

Обсуждаемые результаты получены в рамках простой модели, не учитывающей деталей взаимодействия примесных атомов с дислокациями или ГЗ и в предположении о постоянной скорости движения дефектов. Тем не менее, можно полагать, что сделанные выводы правильно отражают качественные особенности изменения фазового и структурного состояния сплавов при ИПД.

7.4 Выводы к Главе 7

1. Анализ экспериментальных данных позволяет выделить два основных механизма неравновесных фазовых превращений в условиях ИПД: (а) прямое механическое перемешивание атомов за счет скольжения дислокаций; (б) диффузия на дислокациях и границах зерен, которые перемещаются в ходе воздействия. Первый механизм предпочтителен при температурах ниже комнатной, когда диффузия полностью подавлена. В нанокристаллических материалах скольжение дислокаций через объем зерен затруднено, поэтому наиболее адекватен механизм реализации превращений, контролируемых зернограничной диффузией.

2. Предложенная диаграмма неравновесных структурных и фазовых состояний сплава в зависимости от температуры и интенсивности пластической деформации основана на простых, но достаточно общих представлениях о конкуренции процессов накопления энергии и ее диссипации по доступным каналам фазовой и структурной релаксации. Она позволяет с единых позиций объяснить большую совокупность экспериментальных фактов и может служить основой для классификации аномальных фазовых превращений в сталях и сплавах в условиях ИПД.

3. В процессе ИПД ускоренная диффузия на движущихся дислокациях и границах зерен, в локально измененных термодинамических условиях, может

приводить к целому спектру неравновесных структурных состояний и фазовых превращений (разупорядочение, формирование пересыщенных твердых растворов, распад с выделением неравновесных фаз, возникновение диспативных структур, широкие зернограничные сегрегации). Показано, что при однократном проходе дефекта существует оптимальная скорость его движения, при которой указанные превращения реализуются наиболее эффективно, а при многократных проходах имеет место накопительный эффект. Полученные результаты позволяют дать качественное объяснение особенностей изменения фазового и структурного состояния сплавов при ИПД на умеренных температурах, когда диффузия на дефектах не является пренебрежимо малой.

Представленные в главе результаты опубликованы в работах [A21–A25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулируем основные результаты данной работы.

1. Предложена модель структурного перехода γ - α в чистом железе и углеродистой стали с первопринципной параметризацией бейновского пути превращения. Рассчитанные кривые старта превращений находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Показано, что реализация перехода γ - α и смена сценариев превращений (феррит, бейнит, мартенсит) определяются, прежде всего, возрастанием ближнего магнитного порядка при охлаждении.

2. Сформулированы условия автокаталитического распада метастабильных фаз. Предложена автокаталитическая модель перлитного превращения в стали, опирающаяся на результаты первопринципных расчетов энергетических параметров; выявлены условия формирования пластинчатых и глобулярных перлитных микроструктур. Показано, что диффузия углерода в аустените, в поле упругих напряжений, создаваемых перлитной колонией, стабилизирует ее рост, приводя к более регулярным морфологиям перлита.

3. Исследованы механизмы формирования бейнитных колоний. Показано, что верхний бейнит может формироваться в результате автокатализа с участием цементита и видманштеттова феррита; а нижний бейнит – за счет выигрыша энергии при расщеплении ферритных планок, в результате предпочтительного размещения дислокаций на границе раздела γ/α .

4. Предложена модель распада сплава ОЦК-FeCu с первопринципной параметризацией, учитывающая магнитный вклад в свободную энергию, которая впервые позволила рассчитать предел растворимости меди в согласии с экспериментальными данными.

5. При моделировании распада сплава Fe-Cu методом Монте-Карло обнаружена физическая спинодаль (псевдоспинодаль), разделяющая на

фазовой диаграмме области гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.

6. Исследованы механизмы стабилизации дисперсных состояний при распаде трехкомпонентного сплава. Торможение распада достигается при появлении “запирающей” оболочки вокруг выделений, в которой понижены растворимость или коэффициенты диффузии компонент сплава. Сегрегации примеси на межфазной границе могут приводить к появлению дисперсных состояний с равновесным размером выделений.

7. Получены аналитические решения, описывающие термодинамику и кинетику сегрегаций в идеальном твердом растворе с учетом конечного размера зерна. Показано, что существует критический размер зерна, при котором его объем очищается от примеси, а концентрация примеси на границе зерна начинает зависеть от его размера.

8. Предложена микроскопическая модель и исследованы морфологии распада, спровоцированного границами зерен в неупорядоченных сплавах и сплавах с упорядочением. Построена обобщенная диаграмма состояний для регулярного твердого раствора, учитывающая формирование сегрегаций на границах зерен и зернограницный распад.

9. Предложена диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в зависимости от температуры и интенсивности пластической деформации, которая может служить основой для классификации аномальных фазовых превращений в сталях и сплавах в условиях интенсивной пластической деформации.

10. Предложена модель неравновесных фазовых превращений, обусловленных диффузией на движущихся дислокациях и границах зерен при интенсивной пластической деформации. Показано, что в зависимости от термодинамических свойств сплава, температуры и скорости движения дефектов, возможно разупорядочение сплава, растворение выделений равновесных фаз или распад с выделением неравновесных фаз и формирование диссипативных структур.

Таким образом, предложен и развит новый последовательный подход к исследованию кинетики фазовых и структурных превращений в стали и сплавах, включающий создание теоретических моделей с первопринципной параметризацией, численный анализ которых позволил установить сценарии превращений в зависимости от температуры, определить морфологические особенности формирующихся фаз и выяснить механизмы реализации неравновесных состояний при интенсивных внешних воздействиях.

Ряд полученных результатов имеет общезначимый характер, в том числе условия автокаталитического распада метастабильных фаз, псевдоспинодаль при моделировании распада сплава, равновесные дисперсные состояния при сегрегации примеси на межфазных границах, неравновесные диффузионные превращения, обусловленные миграцией дефектов. Другие результаты могут найти непосредственное применение в металлургическом производстве (факторы ответственные за морфологию перлитных и бейнитных колоний, условия стабилизации дисперсных состояний в многокомпонентных сплавах, критические размеры зерен при развитии зернограницных сегрегаций, морфологии сегрегаций и распада в зависимости от температуры).

Развитие вычислительных технологий открывает перспективы управления фазовыми и структурными превращениями в стали и сплавах путем выбора режима термомеханической обработки на основе результатов моделирования диффузионно-сдвиговой кинетики превращений методом фазовых полей и процессов распада методом Монте-Карло в рамках разработанных в диссертации подходов.

Основные публикации автора по теме диссертацииСтатьи в рецензируемых журналах рекомендованных перечнем ВАК:

- A1. *Razumov I.K.* Effect of magnetism on kinetics of γ - α transformation and pattern formation in iron, / I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev and M.I. Katsnelson // Journal of Physics: Cond. Matter. –2013. – V.25. – 135401 (9 pp.)
- A2. Role of magnetic degrees of freedom in a scenario of phase transformations in steel / I.K. Razumov, D.V. Boukhvalov, M.V. Petrik, V.N. Urtsev, A.V. Shmakov, M.I. Katsnelson and Yu.N. Gornostyrev // Phys. Rev. B. – 2014. – V.90. – 094101 (8 pp.)
- A3. *Razumov I.K.* Autocatalytic Mechanism of Pearlite Transformation in Steel / I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev and M.I. Katsnelson // Phys. Rev. Applied. –2017. – V.7. – 014002 (8 pp.)
- A4. *Разумов И.К.* К теории фазовых превращений в железе и стали на основе первопринципных подходов / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон // ФММ. –2017. –Т.118, №4. – С.380–408.
- A5. *Разумов И.К.* Моделирование роста колоний при спинодальном распаде метастабильных фаз / И.К. Разумов // Журн .Физ. Хим. –2009. Т.83, №10. – С.1865–1871.
- A6. *Разумов И.К.* Стабилизация роста перлитной колонии в результате взаимодействия углерода с дилатациями решетки / И.К. Разумов // ФТТ. –2017. –V.59, №10. – С.1885–1891.
- A7. *Разумов И.К.* Возможные механизмы формирования бейнитных колоний / И.К. Разумов // ФТТ. –2019. –Т.61. –№2. –С.220–223.
- A8. *Разумов И.К.* Псевдоспинодаль при моделировании распада сплава методом Монте-Карло / И.К. Разумов // ФТТ. –2017. –Т.59, №4. –С.627–630.

- A9. Role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe / O.I. Gorbatov, I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, V.I. Razumovskiy, P.A. Korzhavyi, and A.V. Ruban // Phys. Rev. B. –2013. –V.88. –174113 (14 pp.)
- A10. *Разумов И.К.* Роль магнетизма в распаде сплава α -Fe-Cu / И.К. Разумов // Письма в ЖЭТФ. –2018. –Т.107, №6. –С.383–386.
- A11. *Разумов И.К.* Модель распада сплава Fe-Cu с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями / И.К. Разумов, И.Г.Шмаков // ФТТ. – 2019. – Т.61, №6. –С.1031–1039.
- A12. Кинетика распада в разбавленных сплавах Fe-Cu. Монте-Карло моделирование с ab-initio концентрационно-зависящими взаимодействиями / И.Г. Шмаков, И.К. Разумов, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев, П.А. Коржавый // Письма в ЖЭТФ. –2016. –Т.103, №2. – С.119–123.
- A13. *Разумов И.К.* Размерные эффекты в формировании сегрегаций и зернограничный распад в нанокристаллических сплавах / И.К. Разумов // Журн. Физ. Хим. –2018. –Т.92, №7. –С.1098–1104.
- A14. *Разумов И.К.* Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде трехкомпонентного сплава/ И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев // ФТТ. – 2019. –Т.61, №12. – С.2462–2470.
- A15. *Разумов И.К.* Аномальные дисперсные состояния сплавов, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах / И.К. Разумов // ФТТ. – 2014. –Т.56, №4. – С.749–753.
- A16. *Разумов И.К.* Сегрегации на границах зерна в нанокристаллических сплавах / И.К. Разумов // Журн. Физ. Хим. –2014. –Т.88, №3. –С.485–494.
- A17. *Razumov I.K.* Kinetics of spinodal decomposition in driven nanocrystalline alloys / I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov // J. Alloys and Compounds. –2007. –V.434-435. –P.535–539.
- A18. *Gornostyrev Yu.N.* Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials / Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov // J. Materials Science. –2004. –V.39. –P.5003–5009.

- A19. *Razumov I.K.* Kinetics of Phase Transformations in the Ordered Nanograined Alloys / I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov // Rev. Adv. Mater. Sci. –2008. –V.18. –P.757–763.
- A20. *Разумов И.К.* Формирование промежуточных упорядоченных состояний при спинодальном распаде сплавов / И.К. Разумов // Инжен.-физический журнал. –2008. –Т.81, №4. – С.789–795.
- A21. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации / И.К. Разумов, А.Е. Ермаков, Ю.Н. Горностырев, Б.Б. Страумал // УФН. –2020, – Т.190, №8. – С.785–810.
- A22. *Разумов И.К.* Сценарии неравновесных фазовых превращений в сплавах в зависимости от температуры и интенсивности пластической деформации / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, А.Е. Ермаков // ФММ. – 2018. –Т.119, №12. – С.1195–1202.
- A23. *Разумов И.К.* Неравновесные диффузионные фазовые превращения в сплавах, обусловленные миграцией границ зерен и дислокаций / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, А.Е. Ермаков // ФТТ. –2019. – Т.61. –№2. – С.346–356
- A24. *Разумов И.К.* Синтез метастабильных фаз при пластической деформации сплавов / И.К. Разумов // Журн. Физ. Хим. –2010. –Т.84, №9. –С.1632–1637.
- A25. *Разумов И.К.* Неравновесные зернограницные сегрегации в сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации / И.К. Разумов // Конд. среды и межфазные границы. –2010. –Т.12, №4. –С.394–399.

Статьи в сборниках трудов конференций:

- A26. *Разумов И.К.* Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов. / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев // В сб. науч. трудов IV школы-семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”. – Магнитогорск, 2006. –С.99–112.

A27. *Разумов И.К.* Формирование промежуточных состояний при распаде в системе Fe-Cu. / И.К. Разумов, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев и др. // В сб. науч. трудов V школы-семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”. –Магнитогорск, 2008. –С.157–171.

A28. *Разумов И.К.* Сегрегации легирующих элементов на неравновесных границах зерен. Теория и эксперимент. / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, А.Е. Ермаков, Р.З. Валиев. // В сб. науч. трудов VI школы-семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”. – Магнитогорск, 2010. –С.120–138.

Благодарности

Хочу выразить благодарность научному консультанту, заведующему лабораторией цветных сплавов, д.ф.-м.н. Ю.Н. Горностыреву за многолетнее плодотворное руководство исследованиями и решение многочисленных организационных вопросов;

д.ф.-м.н., профессору Ю.Н. Ермакову, д.ф.-м.н., профессору М.И. Кацнельсону, д.ф.м.н., профессору Б.Б.Страумалу за участие в постановке задач и обсуждении полученных результатов;

д.ф.-м.н. В.Л. Гапонцеву, под внимательным руководством которого были выполнены мои первые научные работы, материалы которых не вошли в данную диссертацию;

директору Исследовательско-Технологического Центра «Аусферр» (г.Магнитогорск) В.Н. Урцеву за проявленный интерес и многолетнее финансирование наших исследований;

к.ф.-м.н. И.Л. Ломаеву и к.ф.-м.н. С.В. Окатову, сотрудникам ЗАО «Институт Квантового Материаловедения», вычислительные ресурсы которого использовались при моделировании кинетики фазовых превращений.

Список сокращений

ГЗ – граница зерна

ЗГС – зернограничные сегрегации

ИПД – интенсивная пластическая деформация

КС – координационная сфера

КМК – кинетическое Монте-Карло (моделирование)

МК – Монте-Карло (моделирование)

НДР – низкотемпературная динамическая рекристаллизация

НК – нанокристаллическое (состояние)

ПТР – пересыщенный твердый раствор

DET – (Divorced Eutectoid Transformation) – разорванное эвтектоидное превращение, глобулярный перлит

FM – ферромагнитное (состояние)

FT – (ferrite transformation) – ферритное превращение

MIS – (Metastable Intermediate Structure) – метастабильная промежуточная структура

MT – (martensitic transformation) – мартенситное превращение

PIC – (phase of intermediate composition) – фаза промежуточного состава

PM – парамагнитное (состояние)

PT – (pearlite transformation) – перлитное превращение

SD – (spinodal decomposition) – спинодальный распад

SDSD – (surface directed spinodal decomposition) – спинодальный распад спровоцированный поверхностью

TTT – (time-temperature-transformation) – кинетическая диаграмма степени превращения

Список основных обозначений

Общие обозначения

- A_3 – стартовая температура ферритного превращения
- A_{cm} – стартовая температура выпадения цементита
- B_S – стартовая температура бейнитного превращения
- D – коэффициент диффузии компонента
- $D_{\gamma(\alpha, \theta)}$ – коэффициенты диффузии углерода в $\gamma(\alpha, \theta)$ фазах
- C_{A1}, C_{A3} – границы двухфазной области “аустенит+феррит”
- C_{Acm}, C_{cem} – границы двухфазной области “аустенит+цементит”
- C_{T0}, C_{T1} – концентрации углерода, соответствующие условиям паравравновесия аустенита с ферритом и цементитом
- c – локальная концентрация компонента (например, углерода)
- e_t – тетрагональная бейновская деформация
- e_s – сдвиговая (тригональная) деформация
- e_v – дилатация решетки
- e_η – деформация осуществляющая перестройку решетки из аустенита в цементит
- E_S – энергия атома в седловой точке
- F – функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау
- f – локальная плотность свободной энергии
- g – локальная плотность внутренней энергии
- I – поток атомов
- J – магнитная обменная энергия
- k – константа Больцмана
- L – размер образца (расчетной области)
- M_{ij} – компоненты матрицы подвижностей
- M_S – стартовая температура атермического мартенситного превращения
- $M_{S'}$ – стартовая температура изотермического мартенситного превращения
- M_f – температура при которой мартенситное превращение останавливается
- Q_{ij} – корреляционная функция магнитных моментов i и j
- R – ширина межфазной границы
- \mathbf{r} – координаты (радиус-вектор)
- S – энтропия

S_{dec} – интегральная степень распада сплава

S_{disp} – степень дисперсности сплава

S_{η} – интегральная степень упорядочения

s_i – значение спина в i -ом узле кристаллической решетки

T – температура

T_{eutec} – эвтектоидная температура

T_0 – температура паравравновесия, при которой равны свободные энергии α и γ фаз

$T_{0'}$ – температура паравравновесия с учетом вклада упругих напряжений

T_1 – температура паравравновесия, при которой равны свободные энергии θ и γ фаз

T_C – температура Кюри

T_P – стартовая температура перлитного превращения

t – время

\mathbf{u} – вектор атомных смещений

W_s – стартовая температура образования видманштеттова феррита

Z – координационное число

α – фаза с ОЦК решеткой

γ – фаза с ГЦК решеткой

ε – энергия растворения компонента

ε_{ij} – компоненты тензора деформаций

$\mathcal{E}_{\gamma[\alpha]}^{\text{PM(FM)}}$ – энергия растворения углерода в $\gamma(\alpha)$ фазе с пара- или ферромагнитным состоянием

η – неконсервативный параметр порядка (например, локальная степень упорядочения)

θ – энергия упорядочения

θ – цементитная фаза

μ – химический потенциал компонента

ν – энергия смешения компонента

$\nu_{\gamma[\alpha]}$ – энергии смешения углерода в $\gamma(\alpha)$ фазе

ρ – плотность материала

σ_{ij} – компоненты тензора напряжений

σ – поверхностная энергия выделений

Специальные обозначения: к Главе 1.

a_{nn} – расстояние между ближайшими атомами

E – энергия связи атома с окружением

K – константа скорости превращения

M_c – диффузионная подвижность

M_η – сдвиговая подвижность

N – число скачков в процедуре Монте-Карло моделирования

P – вероятность диффузионного скачка атома (вакансии) в заданную позицию на одной Монте-Карло итерации

U – энергия активации

$v_{охл}$ – скорость охлаждения

v_i – частота попыток перехода вакансии в i -ый узел решетки

ξ – объемная доля превращенного вещества

Ω – объем элементарной ячейки

Специальные обозначения: к Главе 2.

f_{el} – локальная плотность упругой энергии

H – напряженность внешнего магнитного поля

k_η – параметр определяющий ширину границы цементита

k_t – параметр определяющий ширину границы феррита

m_i – магнитный момент на i -ом узле

q – теплота превращения

$S_{\alpha(\gamma)}$ – конфигурационная энтропия углерода в $\alpha(\gamma)$ фазе

s_0 – высокотемпературный предел разности энтропии γ и α фаз

$\Delta f_{\alpha\theta}$ – свободная энергия образования цементита из чистых компонент

η – параметр порядка характеризующий перестройку решетки из аустенита в цементит

ϕ – параметр порядка, перенормированная бейновская деформация, $-1 < \phi < 1$

σ – приведенная намагниченность

Специальные обозначения: к Главе 3.

A_v, A_s – коэффициенты выражаемые через упругие модули материала

e^α, e^θ – собственные деформации превращения, соответствующие формированию феррита и цементита

K_0 – параметр функционала Кавасаки при учете влияния упругих напряжений на кинетику перлитного превращения

M_{S2} – температура старта мартенситного превращения при моделировании учитывающем тепловые флуктуации

T_1^{bound} – смещенная температура паравравесия T_I в окрестности феррита

T_p^{exp} – экспериментальная температура быстрого зарождения перлитных колоний

$T_p^{(1)}, T_p^{(2)}$ – температуры потери метастабильных равновесий между аустенитом и продуктами его распада (в допустимом диапазоне концентраций аустенита)

T_{start} – температура старта бездиффузионного сдвигового превращения при моделировании с учетом напряжений

Δf_{GB}^0 – амплитуда дополнительного вклада в свободную энергию вблизи границы зерна

Δf_{loc}^0 – амплитуда возмущения провоцирующего начало превращения

σ_n, σ_τ – напряжения нормальные и тангенциальные к фронту перлитной колонии

$\sigma_\phi^{x(y)}, \sigma_{\phi\xi}$ – параметры анизотропной поверхностной энергии и энергия взаимодействия дефектов с интерфейсом выделений при моделировании бейнитного превращения

ϕ – параметр порядка, перенормированная бейновская деформация, $-1 < \phi < 1$

$\chi_\alpha(\mathbf{r}^i), \chi_\theta(\mathbf{r}^i)$ – функция формы выделений феррита и цементита

Специальные обозначения: к Главе 4.

d – расстояние между ближайшими узлами в решетке

E_{Fe}, E_{Cu} – энергии чистых ОЦК Fe и Cu

H_{PM}, H_{mag} – парамагнитный и магнитный вклады в конфигурационный гамильтониан

m – локальная намагниченность

n_i – число заполнения i -го узла

$n_k^{(j)}$ – числа заполнения для ближайших соседей вокруг узла j

Q_i – корреляционная функция ближайших спинов

q – параметр определяющий чувствительность метода определения степени распада

S – степень распада сплава

S_m – магнитная энтропия

S_{conf} – конфигурационная энтропия

V_i – значения парного потенциала на i -ой координационной сфере

V^{eff}, v_{eff} – эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия и соответствующая

эффективная энергия смешения

W_{mix} – потенциал смешения

z_i – число узлов на i -ой координационной сфере

V – энергия смешения меди в матрице железа

σ_i – значение спина на узле i

ϕ – разность энергий ОЦК и ГЦК меди

Специальные обозначения: к Главе 5.

$c_{A_{-}eqv}^{(M)}$ – равновесный предел растворимости компонента А в матрице

c_A^0 – средняя по образцу концентрация компонента А

$D_B^{(A)}$ – коэффициент диффузии компонента В в объеме выделений сорта А

\tilde{V}_{AB} – эффективная энергия смешения атомов сортов А,В

Специальные обозначения: к Главе 6

$C_{\sigma(V)}^{(n)}$ локальная концентрация атомов сорта $\sigma = A, B$ или вакансий в подрешетке n

c_0 – средняя концентрация компонента в сплаве

c_b – концентрация компонента в объеме зерна

c_{GB} – концентрация компонента на границе зерна

d – ширина приграничного слоя

L – размер образца (радиус шара)

$L_{cr}^{(1)}, L_{cr}^{(2)}$ – критические размеры зерен

$\delta\mathcal{E}$ – энергия сегрегации компонента на ГЗ

$\delta_\Psi, \delta_\phi, \delta_\Xi$ – отклонения соответствующих энергетических параметров на ГЗ от
объемных значений

V_b – энергия смешения компонент в объеме зерна

V_{GB} – энергия смешения компонент на ГЗ

ϕ – безразмерный (отнесенный к тепловой энергии) “асимметричный потенциал”

Ξ – безразмерная (отнесенная к тепловой энергии) энергия упорядочения

Ψ – безразмерная (отнесенная к тепловой энергии) энергия смешения

Специальные обозначения: к Главе 7

V_{def} – скорость движения дефекта

$\Omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{def})$ – функция формы возмущения вблизи дефекта (дислокации или ГЗ)

Литература

1. *Счастливец В.М.* Перлит в углеродистых сталях / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 311 с.
2. *Kurdjumov G.V.* О природе бездиффузных мартенситных превращений / G.V. Kurdjumov // ДАН СССР. – 1948. – Т.60, №9. – P.1543–1546.
3. *Bhadeshia H.K.D.H.* Bainite in steels / H.K.D.H. Bhadeshia. – London: IOM Communications Ltd, 2001. – 460 pp.
4. *Tong M.* Modeling the austenite-ferrite diffusive transformation during continuous cooling on a mesoscale using Monte Carlo method / M. Tong, D. Li, Y. Li // Acta Mater. –2004. – V.52. –P.1155–1162.
5. Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe / M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige, and G. Covarel // Philos. Mag. –2005. –V.85. –P.2197–2210.
6. *Grange R.A.* Estimating the hardenability of carbon steels / R.A. Grange // Met. Trans. B – 1973. –V.4. – P.2231–2244.
7. *Khare S.* Relative effects of Mo and B on ferrite and bainite kinetics in strong steels / S. Khare, K. Lee, H. K. D. H. Bhadeshia // Inter. J. Mat. Research. – 2009. –V.100. – P. 1513–1520.
8. *Рахманкулов М.М.* Технология литья жаропрочных сплавов / М.М. Рахманкулов, В.М. Паращенко – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 464 с.
9. Effect of thermomechanical parameters on the critical strain for ultrafine ferrite formation through hot torsion testing / H. Beladi, G. L. Kelly, A. Shokouhi and P. D. Hodgson // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. –V.367. –P.152–161.
10. *Ермаков А.Е.* Твердофазные реакции, неравновесные структуры и магнетизм 3d – соединений с различным типом химической связи / А.Е. Ермаков // ФММ. –1991, №11. –С.5–45.
11. *Bakker H.* Mechanically Driven Disorder and Phase Transformations in Alloys / H. Bakker, G.F. Zhou, H. Yang // Progress in Materials Science. –1995. –V.39, №3. –P.159–241.
12. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. – Мир, М. (1978). – 806 с.
13. *Avrami M.* Kinetics of Phase Change. II. Transformation- Time Relations for Random Distribution of Nuclei / M. Avrami // J. Chem. Phys. –1940. –V.8. –№2. –P.212–224.

14. *Avrami M.* Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. / M. Avrami // *J. Chem. Phys.* –1941. –V.9. –№2. –P.177–183.
15. *Морозов О.П.* Верхний и нижний бейнит в углеродистой эвтектоидной стали / О.П. Морозов, В.М. Счастливец, И.Л. Яковлева // *ФММ.* 1990. –№2. –С.150–159.
16. *Морозов О.П.* Низкотемпературный перлит в высокоуглеродистых нелегированных сталях / О.П. Морозов, В.М. Счастливец // *ФММ.* –1988. –Т.66. –№5. –С.910–919.
17. *Штейнберг С.С.* О зависимости между скоростью охлаждения, скоростью превращения, степенью переохлаждения аустенита и критической скоростью закалки / С.С. Штейнберг. Избранные статьи. Термическая обработка стали. –М.–Свердловск: Машгиз, 1950. – С. 174–178.
18. *Садовский В.Д.* Превращения аустенита. – М.: Машгиз, 1949. 44 с.
19. *Мирзаев Д.А.* Превращение аустенита сталей в условиях непрерывного охлаждения / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, К.Д.Мирзаева // *Известия Челяб. Научн. Центра.* – 2002. – №4. –С.28–48.
20. *Capdevila C.* / Modelling of kinetics of austenite to allotriomorphic ferrite transformation in 0.37C-1.45Mn-0.11V microalloyed steel / C.Capdevila, F.G. Caballero and C.Garcia de Andres // *ISIJ International.* –2001. –V. 41. –P.1093–1102.
21. *Rees R.C.* Bainite transformation kinetics. Part 1. Modified model / R.C. Rees and H.K.D.H. Bhadeshia // *Mater. Sci. Technol.* –1992. –V.8. –P.985–993.
22. New Model for the Overall Transformation Kinetics of Bainite. Part 1: The Model / M.J. Santofimia, F.G. Caballero, C. Capdevila, C.G.-M. and C.G. de Andres // *Mat. Trans.* – 2006. –V.47. –P.2465–2472.
23. *Matsuda H.* Kinetics of the bainite transformation / H. Matsuda and H. K. D. H. Bhadeshia // *Proc. R. Soc. London A.* – 2004. –V.460. –P.1707–1722.
24. *Tszeng T.C.* Autocatalysis in bainite transformation / T. C. Tszeng // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. –V.293. –P.185–190.
25. *Koistinen D.P.* A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels / D.P. Koistinen, R.E. Marburger // *Acta Metall.* –1959. –V.7. –P.59–60.
26. *Skrotzki B.* The course of the volume fraction of martensite Vs temperature function $M_x(T)$ / B.Skrotzki // *Journal de physique IV.* –1991. –Colloque C4. –V.1. –P.367–372.
27. *Chen L.Q.* Dynamics of simultaneous ordering and phase-separation and effect of long-range / L.Q. Chen, A.G. Khachatryan // *PRL.* –1993. –V.70. –P.1477–1480.

28. *Cahn J.W.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy / J.W. Cahn, J.E. Hilliard // *J.Chem.Phys.* –1958. –V.28. –P.258–267.
29. *Allen S.M.* Mechanisms of Phase Transformations within the Miscibility Gap of Fe-Rich Fe-Al Alloys / S.M. Allen, J.W. Cahn // *Acta Metall.* –1976. –V.24. –P.425–437.
30. *Bray A.J.* Theory of phase-ordering kinetics / A.J. Bray // *Advances in Physics.* –1994. –V.43, №3. –P.357–459.
31. *Vaks V.G.* Mean-field equations for configurational kinetics of alloys at arbitrary degree of nonequilibrium / V.G. Vaks, S.V. Beiden and V.Yu. Dobretsov // *Письма в ЖЭТФ.* –1995. –Т.61. –С.65–69.
32. *Ландау Л.Д.* Теоретическая физика / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц / Том X. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П.Питаевский. – Наука, М. (1979). – 528 с.
33. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
34. *Falk F.* Model free-energy, mechanics and thermodynamics of shape-memory alloys / F. Falk // *Acta Metall.* –1980. –V.28. –P.1773–1780.
35. Disorder-driven pretransitional tweed pattern in martensitic transformations / S. Kartha, J.A. Krumhansl, J.P. Sethna, L.K. Wickham // *Phys. Rev. B.* –1995. –V.52, №2. – P. 803–822.
36. Three-Dimensional Elastic Compatibility and Varieties of Twins in Martensites / K.Ø. Rasmussen, T. Lookman, A. Saxena, A.R. Bishop, R.C. Albers, S.R. Shenoy // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. –V.87, №5. – 055704 (4 pp.)
37. *Kundin J.* A phase-field model for incoherent martensitic transformations including plastic accomodation processes in the austenite / J. Kundin, D. Raabe, H. Emmerich // *J. Mech. Phys. Solids.* –2011. –V.59. –P.2082–2102.
38. *Yamanaka A.* Phase-Field Simulation of Austenite to Ferrite Transformation and Widmanstätten Ferrite Formation in Fe-C Alloy / A. Yamanaka, T. Takaki, Y. Tomita // *Materials Transactions.* –2006. –V.47, №11. –P.2725–2731.
39. *Bouville M.* Interplay between Diffusive and Displacive Phase Transformations: Time-Temperature-Transformation Diagrams and Microstructures / M. Bouville, R. Ahluwalia // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.97. – 055701 (4 pp.)
40. *Chen Y.* Coupled kinetic Monte Carlo – finite element mesoscale model for thermoelastic martensitic phase transformations in shape memory alloys / Y.Chen, C.A.Schuh // *Acta Mater.* –2015. –V.83. –P.431–447.

41. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller // *J. Chem. Phys.* –1953. –V.21. – P.1087–1092.
42. *Binder K.* Applications of the Monte Carlo method in Statistical Physics. –Berlin, FRG: Springer-Verlag, 1984.– 341 pp.
43. *Daw M.S.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // *Phys. Rev. B.* –1984. –V.29. –P.6443–6453.
44. *Kawasaki K.* Kinetics of Ising models / Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 2 / Ed. by C. Domb and M.S. Green. – New York: Academic Press, 1972. – P.443–501.
45. *Voter A.F.* Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method / A.F. Voter / Radiation Effects in Solids / Ed. by K.E. Sickafus and E.A. Kotomin. –Springer, NATO Publishing Unit, Dordrecht, The Netherlands, 2005. – P.1–23.
46. *Bouar Y.* Kinetic pathways from embedded-atom-method potentials: Influence of the activation barriers / Y.Le Bouar and F.Soisson // *Phys. Rev. B.* –2002. –V.65 – 094103 (8 pp.)
47. Stochastic statistical theory of nucleation and evolution of nano-sized precipitates in alloys with application to precipitation of copper in iron / K. Yu. Khromov, F. Soisson, A. Yu. Stroev and V. G. Vaks // *J. Exp. Theor. Phys.* –2011. –V.112. – P.414–440.
48. *Soisson F.* Cu – precipitation kinetics in α Fe from atomistic simulations: vacancy – trapping effects and Cu – cluster mobility / F. Soisson, C.-C. Fu // *Phys. Rev.B.* –2007. –V.76, №21. –214102 (8 pp.)
49. *Rifkin J.* XMD Molecular Dynamics Program. University of Connecticut, Center for Materials Simulation, Storrs, CT, 2002.
50. Dynamics of Radiation Damage / J.B. Gibson, A. N. Goland, M.Milgram, G.H. Vineyard // *Phys. Rev.* –1960. –V.120. –P.1229–1253.
51. Molecular dynamic simulation study of microstructure evolution during cyclic martensitic transformation / O. Kastner, G. Eggeler, W. Weiss, G.J. Ackland // *J. Mech. Phys. Solids.* – 2011. –V.59. –P.1888–1908.
52. *Полетаев Г.М.* Динамические коллективные смещения атомов в металлах и их роль в вакансионном механизме диффузии / Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков // *ФТТ.* – 2009. –Т.51. –С.686–691.

53. *Mendelev M.I.* Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium / M.I. Mendelev, G.J. Ackland // *Phil. Mag. Lett.* –2007. – V.87. –P.349–359.
54. Molecular dynamics for investigation of martensitic transformation / J.A. Baimova, R.I. Babicheva, A.V. Lukyanov, V.G. Pushin, D.V. Gunderov, S.V. Dmitriev // *Rev. Adv. Mater. Sci.* –2016. –V.47. –P.86–94.
55. Эволюция атомной структуры металлических кластеров при нагреве и охлаждении. Компьютерное моделирование металлов с ГЦК-решеткой / Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов // *ФММ.* –2003. –Т.96. –№2. –С.19–29.
56. *Карькина Л.Е.* Структурные превращения в нанокластерах сплава Fe-Ni. Результаты моделирования методом молекулярной динамики / Л.Е.Карькина, И.Н.Карькин, Ю.Н.Горностырев // *ФММ.* –2006. –Т.101. –№2. –С.146–157.
57. Effect of the dislocations on the kinetics of a martensitic transition MD simulation of BCC-HCP transformation in Zr / A.R. Kuznetsov, Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.V. Trefilov // *Mat. Sci. Eng. A.* –2011. –V.309–310. –P.168–172.
58. Молекулярно – динамическое моделирование влияния дислокаций на мартенситный переход в двумерной модели упорядоченного сплава / С.В. Дмитриев, М.П. Кашенко, Ю.А. Баимова, Р.И. Бабичева, Д.В. Гундеров, В.Г. Пушин // *Письма о материалах.* – 2017. –Т.7. –№4. –С.442–446.
59. Применение метода молекулярной динамики для исследования механизмов деформации металлических материалов при структурных и фазовых (мартенситных) превращениях / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, Н.Н. Куранова, Р.Р. Мулюков, А.В. Пушин, В.Г. Пушин // *ФММ.* –2018. –Т.119. –№6. –С.626–635.
60. *Чирков П.В.* Тетрагональность и распределение атомов углерода в мартенсите Fe-C на основе молекулярнодинамического моделирования / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // *ФММ.* –2016. –Т.117. –№ 1. –С.1–8.
61. Adaptive-boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron / A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka, J. Li // *Phys. Rev.* –2012. –V. 85. –№6. –064303 (7 pp.)
62. Molecular Dynamics Study of Carbon Diffusion in Austenite / A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova and G.E. Murch // *Defects and Diffusion Forum.* –2006. –V.258–260. –P.253–258.
63. *Mendelev M.I.* Computer Simulation of Diffusion in Dilute Al-Fe Alloys / M.I.Mendelev, A.O.Rodin and B.S.Bokstein // *Defects and Diffusion Forum.* –2009. –V.289–292. –P.733–740.

64. *Lukas H.L.* Computational thermodynamics, the CALPHAD method / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. –Cambridge University Press, 2007. – 313 pp.
65. *Могутнов Б.М.* Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
66. *Born M.* Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalender Physik. – 1927. – V.389. –P.457–484.
67. *Bloch F.* Über die quantenmechanic der elektronen in kristallgittern / F. Bloch // Zeitschrift fur Physik. – 1928. –V.52. –P. 555–600.
68. *Hohenberg P.* Inhomogenous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev.– 1964. – V.136. –P.B864–B871.
69. *Kohn W.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. –1965. –V.140. –P.A1133–A1138.
70. Extended norm-conserving pseudopotentials / E.L. Shirley, D.C. Allan, R.M. Martin, J.D. Joannopoulos // Phys. Rev. B. –1989. –V. 40. –P.3652–3660.
71. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sanchez-Portal // Journal of Physics: Cond. Matter. –2002. –V.14. –P.2745–2779.
72. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // Phys. Rev. B. –1992. –V.46. –№.11. – P.6671–6687.
73. *Postnikov A.V.* Density functional simulation of small Fe nanoparticles / A.V. Postnikov, P. Entel, J.M. Soler // The European Physical Journal D. –2003. –V.25. –№3. –P.261–270.
74. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg // Rev. Modern Physics. –1996. –V.68. –№1. –P.13–125.
75. Electronic correlations at the $\alpha - \gamma$ structural phase transition in paramagnetic iron / I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Letters. –2011. – V.106. –№.10. –106405 (4 pp.)
76. Magnetoelastic coupling in γ -iron / S.V. Okatov, Yu.N. Gornostyrev, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson // Phys. Rev. B. – 2011. – V.84. – 214422 (8 pp.)
77. Role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe / O.I. Gorbatov, I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, V.I. Razumovskiy, P.A. Korzhavyi, and A.V. Ruban // Phys. Rev. B. –2013. –V.88. – 174113 (8 pp.)

78. Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path. / S.V. Okatov, A.R. Kuznetsov, Yu.N. Gornostyrev, V.N. Urtsev, M.I. Katsnelson // *Phys. Rev. B*. 2009. – V.79. – 094111 (4 pp.)
79. Martensitic textures: Multiscale consequences of elastic compatibility / S.R. Shenoy, T. Lookman, A. Saxena, A.R. Bishop // *Phys. Rev. B*. –1999. –V.60, №18. – R12537 (4 pp.)
80. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна, т.2* / М.Л. Бернштейн [и др.] / Под общей ред. А.Г. Рахштадта [и др.] – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. –527 с.
81. *Okamoto H.* The C-Fe (Carbon-Iron) System. / H. Okamoto // *J. of Phase Equilibria*. 1992.– V.13, №5. –P.543–565
82. *Kaufman L.* In: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes* / L. Kaufman, S.V. Radcliffe, M. Cohen / Ed. by V.F. Zackay and H.I. Aaronson. – New York: Interscience Publishers, 1962.
83. A new empirical formula for the calculation of M_s temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels / C. Liu, Z. Zao, D.O. Northwood, Y. Liu // *J. Mater. Process. Technol.* –2001. –V.113. – P.556–562.
84. *Fielding L.C.D.* The Bainite Controversy / L.C.D. Fielding // *Mat.Sci. and Technology*.– 2013. – V.29, №4. – P.383–399.
85. *Zener C.* Kinetics of Decomposition of an Austenite / C. Zener // *Trans. AIME*. – 1946. – V.167. – P.550–595.
86. *Счастливец В.М.* Новые представления о природе бейнитного превращения в сталях / В.М. Счастливец // *МиТОМ*. –2005. –Т.601, №7. – С.24–29.
87. *Cohen M.* Thermodynamics of the Martensitic Transformation / M. Cohen, E.S. Machlin, V.G. Paranjpe // in: *Thermodynamics in Physical Metallurgy*. Am. Soc. Metals, Cleveland, 1950. – 242 pp.
88. *Shih C.H.* Some Characteristics of the Isothermal Martensitic Transformation / C.H. Shih, В.Н. Averbach, M. Cohen // *Trans. AIME*. – 1955. – V.203. – P.183–187.
89. *Cech R.E.* Heterogeneous nucleation of the martensite transformation / R.E. Cech, D.J. Turnbull // *Trans. AIME*. – 1956. – V.206. – P.124–132.
90. Влияние скорости охлаждения на положение мартенситных точек. Углеродистые стали / Д.А. Мирзаев, М.М. Штейнберг, Т.Н. Пономарева, В.М. Счастливец // *ФММ*. –1979. –Т.47, №1. –С.125–135.
91. *Bein E.C.* The nature of martensite / E.C. Bein // *Trans. AIMME*. – 1924. – V.70. – P.25–46.
92. *Kurdjumov G.V.* Over the mechanisms of steel hardening / G.V. Kurdjumov, G. Sachs // *Z. Phys.* – 1930. – V.64. – P.325–343.

93. *Barsch G.R.* Twin Boundaries in Ferroelastic Media without Interface Dislocations / G.R. Barsch, J.A. Krumhansl // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V.53, №11. – P.1069–1072.
94. *Krumhansl J.A.* Structural phase transitions with little phonon softening and first-order character / J.A. Krumhansl, R.J. Gooding // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V.39, №5. – P.3047–3056.
95. *Hume-Rothery W.* Properties and Conditions of Formation of Intermetallic Compounds / W. Hume-Rothery // *J. Inst. Met.* – 1926. – V.35. – P.295–361.
96. *Katsnelson M.I.* Singularities of the electronic structure and premartensitic anomalies of lattice properties in beta-phases of metals and alloys / M.I. Katsnelson, I. Naumov, A.V. Trefilov // *Phase Transitions.* – 1994. – V.49. – P.143–191.
97. *Cook H.E.* On First-Order Structural Phase Transitions / H.E. Cook // *Acta Metall.* – 1975. – V.23. – P.1027–1054.
98. *Neuhaeus J.* Phonon softening and martensitic transformation in α -Fe / J. Neuhaus, W. Petry, A. Krimmel // *Physica B.* – 1997. – V.234–236. – P.897–899.
99. Calculated phonon spectra of paramagnetic iron at the α - γ phase transition / I. Leonov, A.I. Poteryaev, V.I. Anisimov, D. Vollhardt // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V.85. – 020401 (4 pp.)
100. *Zener C.* Elasticity and Anelasticity of Metals. – Chicago: University of Chicago Press, 1948
101. *Kaufman L.* Lattice stability of metals. 3. Iron. / L. Kaufman, E.V. Clougherty, R.J. Weiss // *Acta Metall.* – 1963. – V.11. – P.323–335.
102. *Hasegawa H.* Microscopic Theory of the Temperature - Pressure Phase Diagram of Iron / H. Hasegawa, D.G. Pettifor // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – V.50. – P.130–133.
103. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in γ -Iron / D.W. Boukhvalov, Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V.99. – 247205 (4 pp.)
104. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма: пер. с англ. / Смарт Дж. – М.: Мир, 1968. – 271 с.
105. Free energy of bcc iron: Integrated ab initio derivation of vibrational, electronic, and magnetic contributions / F. Körmann, A. Dick, B. Grabowski, B. Hallstedt, T. Hickel, J. Neugebauer // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.78, №3. – 033102 (4 pp.)
106. *Займан Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
107. *Jiang E.* Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles / E. Jiang, E.A. Carter // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V.67. – 214103 (11 pp.)

108. *Bhadeshia H.K.D.H.* Carbon–Carbon Interactions in Iron / H.K.D.H. Bhadeshia // *J. Mat. Sci.* – 2004. – V.39. – P.3949–3955.
109. *Пономарева А.В.* Энергия взаимодействия примесей углерода в парамагнитном γ - железе / А.В. Пономарева, Ю.Н. Горностырев, И.А. Абрикосов // *ЖЭТФ.* – 2015. – Т.147, №4. – P.827–836.
110. *Smith W.F.* Foundations of Materials Science and Engineering / W.F. Smith, J. Hashemi. – McGraw-Hill, Allas, USA, ed.4, 2005. 1056 pp.
111. *Lavrentiev M.Yu.* Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions in Fe and Fe-Cr alloys / M.Yu. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev // *Phys. Rev. B.* – 2010. –V.81, №18. – 184202 (6 pp.)
112. *Chen Q.* Modeling of Thermodynamic Properties for Bcc, Fcc, Liquid, and Amourphous Iron / Q. Chen, B. Sundman // *Journal of Phase Equilibria.* – 2001. – V.22, №6. – P.631–643.
113. Метастабильное равновесие между кубическим и тетрагональным ферритом в сплавах Fe-C при условии запрета на образование карбидов / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, И.В. Булдашев, К.Ю. Окишев // *ФММ.* –2018. –Т.119, №12. – С.1210–1215
114. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe-C alloys: A unified theory based on ab initio simulations / X. Zhang, T. Hickel, J. Rogal, S. Fähler, R. Drautz, J. Neugebauer // *Acta Mater.* – 2015. –V.99. –P.281–289.
115. *Darken J.S.* Free Energy of Formation of Cementite and the Solubility of Cementite in Austenite / J.S. Darken, R.W. Gurry // *Trans. AIME.* –1951. –V.191. –P.1015–1018.
116. Ab initio based determination of thermodynamic properties of cementite including vibronic, magnetic, and electronic excitations / A. Dick, F. Körmann, T. Hickel, J. Neugebauer. // *Phys. Rev. B.* –2011. –V.84. – 125101 (8 pp.)
117. *Battezzati L.* Non-stoichiometric cementite by rapid solidification of cast iron / L. Battezzati, M. Baricco, S. Curiotto. // *Acta Mater.* – 2005. –V.53. –P.1849–1856.
118. *Lobo J.A.* Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite / J.A. Lobo, G.H. Geiger // *Met. Trans. A.* –1976. –V.7, №8. –P.1359–1364.
119. *Aaronson H.I.* The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids. – London: The Institute of Metals, 1969. – 270 pp.
120. *Bhadeshia H.K.D.H.* Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metal. / H.K.D.H. Bhadeshia, L.-E. Svensson /in: *Mathematical Modelling of Weld Phenomena* / Ed by H. Cerjak, K.E. Eastering. – London: Institute of Materials, 1993. P.109–182.

121. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и сталях / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 239 с.
122. Лободюк В.А. Изотермическое мартенситное превращение / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин // УФН. –2005. –Т.175, №7. –С.745–765.
123. Hultgren A. Isothermal transformation of austenite / A. Hultgren // Trans. ASM. –1947. – V.39. –P.915–1005.
124. Can Pearlite form Outside of the Hultgren Extrapolation of the A_{e3} and A_{cm} Phase Boundaries? / М.М. Aranda, R. Rementeria, C. Capdevila, R.E. Hackenberg // Met. Mat. Trans. A. –2016. –V.47. –P.649–660.
125. К вопросу о влиянии магнитного поля на мартенситное превращение в сталях / В.Д. Садовский, Н.М. Родигин, Л.В. Смирнов, Г.М. Филончик, И.Г. Факидов // ФММ. – 1961. –Т.12, №2. –С.302–304.
126. Фокина Е.А. Влияние магнитного поля на мартенситное превращение в сталях / Е.А. Фокина, Э.А. Завадский // ФММ. –1963. –Т.16, №2. –С.311–313.
127. О причинах влияния импульсного магнитного поля на мартенситные превращения в сталях и сплавах / П.А. Малинен, В.Д. Садовский, Л.В. Смирнов, Е.А. Фокина // ФММ. –1967. –Т.23. –С. 535–542.
128. Закалка стали в магнитном поле / М.А. Кривоглаз, В.Д. Садовский, Л.В. Смирнов, Е.А. Фокина. – М.: Наука, 1977. – 120 с.
129. Эстрин Э.И. Влияние магнитного поля на мартенситное превращение / Э.И. Эстрин // ФММ. –1965. –Т.19, №6. –С.929–932.
130. Shimotomai M. Aligned two-phase structures in Fe-C alloys / M. Shimotomai, K. Maruta // Scripta Mater. –2000. –V.42, №5. –P.499–503.
131. Formation of aligned two-phase microstructures by applying a magnetic field during the austenite to ferrite transformation in steels / M. Shimotomai, K. Maruta, K. Mine, M. Matsui // Acta Mater. –2003. –V.51, №10. – P.2921–2932.
132. High temperature tempering behaviors in a structural steel under high magnetic field / Y.D. Zhang, N. Gey, C.S. He, X. Zhao, L. Zuo, C. Esling // Acta Mater. –2004. –V.52, №12. – P.3467–3474.
133. Solid State Phase Transformations under High Magnetic Fields in a Medium Carbon Steel / Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo // Mat.Sci.Forum. –2005. –V.495–497. –P.1131–1140.
134. Кривоглаз М.А. О влиянии сильных магнитных полей на фазовые переходы / М.А. Кривоглаз, В.Д. Садовский // ФММ. –1964. –Т.18, №4. –С.502–505.

135. Природа влияния магнитных полей на температуру начала мартенситного превращения в сплавах железа / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина // ФММ. – 2016. – Т.58, №2. –С.327–335
136. *Hillert M.* Role of carbon and alloying elements in the formation of bainitic ferrite / M. Hillert, L. Hoglund, J. Agren // *Metall. Mater. Trans. A.* –2004. –V.35. –P.3693–3700.
137. *Verhoeven J.D.* The divorced eutectoid transformation in steel / J.D. Verhoeven, E.D. Gibson // *Metallurgical and Materials Transactions A.* –1998. –V.29, №4. –P.1181–1189.
138. *Baus M.* Generalization of the stress tensor to nonuniform fluids and solids and its relation to Saint-Venant's strain compatibility conditions / M. Baus, R. Lovett // *Phys.Rev. Lett.* – 1990. –V.65, №14. –P.1781–1783.
139. *Barsch G.R.* Nonlinear and nonlocal continuum model of transformation precursors in martensites / G.R. Barsch, J.A. Krumhansl // *Metall. Trans. A.* –1988. –V.19. –P.761–775.
140. *Landau L.D.* Theory of Elasticity. 3rd Edition. / L.D. Landau, E.M. Lifschitz. –Oxford: Pergamon, 1986. 195 pp
141. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics. V.26. Diffusion in Metals and Alloys / Ed. by H.Mehrer. – Springer-Verlag, Berlin, 1990. 747 pp.
142. *De'Bell K.* Dipolar effects in magnetic thin films and quasi-two-dimensional systems / K. De'Bell, A.B. MacIsaac, J.P. Whitehead // *Rev. Mod. Phys.* –2000. –V.72. –P.225–257.
143. *Jagla E.A.* Numerical simulations of two-dimensional magnetic domain patterns / E.A. Jagla // *Phys. Rev. E.* –2004. –V.70, №4. –046204 (7 pp.)
144. *Emery V.J.* Frustrated electronic phase separation and high-temperature superconductors / V.J. Emery, S.A. Kivelson // *Physica C.* –1993. –V.209. –P.597–621.
145. *Prudkovskii P.A.* Topological defects, pattern evolution, and hysteresis in thin magnetic films / P.A. Prudkovskii, A.N. Rubtsov, M.I. Katsnelson // *Europhys. Lett.* –2006. –V.73. – P.104–109.
- 146 *Razumov I.K.* Intrinsic nanoscale inhomogeneity in ordering systems due to elastic-mediated interactions / I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson // *Europhys. Lett.* –2007. –V.80. –66001 (5 pp.)
147. Three dimensional elasto-plastic phase field simulation of martensitic transformation in polycrystal / A. Malik, H.K. Yeddu, G. Amberg, A. Borgenstam, J. Ågren // *Mat.Sci.Eng. A.* –2012. –V.556. –P.221–232.
148. *Yeddu H.K.* Stress-assisted martensitic transformations in steels: A 3-D phase-field study / H.K. Yeddu, A. Borgenstam, J. Ågren // *Acta Mater.* –2013. –V.61. –P.2595–2606.

149. *Christian J.W.* Thermodynamics and kinetics of martensite / J.W. Christian / In: Intern. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT' 79. / Ed. by G.B. Olson, M. Cohen. – Boston, USA. P.220–234.
150. *Bhadeshia H.K.D.H.* Steels: Microstructure and Properties. Ed.3. / H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 360 pp.
151. Физическое металловедение. Вып. II. Фазовые превращения. Металлография. / Под ред. Р. Кана., пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 490 с.
152. *Баранов А.А.* Фазовые превращения и термоциклирование металлов. – Изд-во “Наукова думка”, Киев, 1974. – 230 с.
153. *Bhattacharya A.* Phase-field simulations of curvature-induced cascading of Widmanstätten-ferrite plates / A. Bhattacharya, K. Ankit, B. Nestler // Acta Mater. –2016. –V.123. –P.317–328.
154. *Abbaschian R.* Physical Metallurgy Principles. SI Version. / R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. Reed-Hill. – Cengage Learning (2009). 750 pp.
155. *Graef M.D.* A modern 3D view of an old perlite colony / M.D. Graef, M.V. Kral, M. Hillert // J. Metals. –2006. –V.58. –P.25–28.
156. *Ling F.-W.* The Kinetics of Transformation in Zn-Al Superplastic Alloys / F.-W. Ling, D.E. Laughlin // Met. Trans. A. –1979. –V.10A. –P.921–928.
157. Influence of the Al content on the phase transformation in Cu-Al-Ag alloys. / A.T. Adorno, A.V. Benedetti, R.A.G. Da Silva, M. Blanco // Eclética Química. –2003. –V.28, №1. – P.33–38.
158. *Das A.* Eutectoid transformation in Au-39 at.%In. / A. Das, W. Gust, E.J. Mittemeijer // J. Mat. Sci and Tech. –2000. –V.16. –P.593–598.
159. *Bensaada S.* Discontinuous Precipitation and Dissolution in Cu-4.6at.% In Alloy under Effect of Plastic Deformation and the Temperature / S. Bensaada, H. Mazouz, M.T. Bouziane // Mat. Sci. App. –2011. –V.2. –P.1471–1479.
160. *Hornbogen E.* Systematics of cellular precipitation reactions / E. Hornbogen // Met. Mat. Trans. B. –1972. –V.3, №11. –P.2717–2727.
161. *Ramanarayan H.* Grain boundary effects on spinodal decomposition. II Discontinuous microstructures / H. Ramanarayan, T. Abinandanan // Acta Mat. –2004. –V.52. –P.921–930.
162. Stochastic Eutectic Growth / K.R. Elder, F. Drolet, J.M. Kosterlitz, M. Grant // Phys. Rev. Lett. –1994. –V.72, №5. –P.677–680.

163. Phase-field modeling of eutectic growth / F. Drolet, K.R. Elder, M. Grant, J.M. Kosterlitz // *Phys. Rev. E*. –2000. –V.61, №6. –P.6705–6720.
164. Экспериментальное и теоретическое исследование процессов зарождения и роста перлитных колоний в эвтектоидных сталях / В.Г. Вакс, А.Ю. Строев, В.Н. Урцев, А.В. Шмаков // *ЖЭТФ*. –2011. –Т.139, №6. –P.1098–1118.
165. *Вакс В.Г.* К теории фазовых равновесий аустенит – цементит в сталях / В.Г. Вакс, К.Ю. Хромов // *ЖЭТФ*. –2008. –V.133, №2. –P.313–329.
166. *Hillert M.* Solid State Phase Transformation / M. Hillert // *Jemkontorets Annaler*. –1957. –V.141, №11. –P.757–790.
167. *Turnbull D.* Theory of cellular precipitation / D. Turnbull // *Acta Metall*. –1955. –V.3, №1. –P.55–63.
168. *Sundquist B.E.* The edgewise growth of pearlite / B.E. Sundquist // *Acta Metall*. –1968. V.16, №12. –P.1413–1422.
169. *Вакс В.Г.* Исследование кинетики роста эвтектоидных колоний в твердом растворе для простых моделей сплавов / В.Г. Вакс, А.Ю. Строев // *ЖЭТФ*. –2008. –Т.134, №1. –С.113–127.
170. Multi-Phase-Field Study for Pearlite Transformation with Grain Boundary Diffusion / A. Yamanaka, T. Yamamoto, T. Takaki, Y. Tomita / IV International Conference Multiscale Materials Modeling (MMM2008) (October 27-31, 2008, Florida, USA)
171. Theoretical and numerical study of lamellar eutectoid growth influenced by volume diffusion / K. Ankit, A. Choudhury, C. Qin, S. Schulz, M. McDaniel, B. Nestler // *Acta Mater*. –2003. –V.61. –P.4245–4253.
172. *Mehl R.F.* The eutectoid reaction / R.F. Mehl, A. Dubé / in: *Phase Transformation in Solids*. / Ed. by J.E. Mayer, R. Smoluchowski and W.A. Weyl. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1951. P. 545–582.
173. *Smith G.V.* Lattice relationships in decomposition of austenite to pearlite, bainite and martensite / G.V. Smith, R.F. Mehl // *Trans. AIME*. –1942. –V.150. –P.211–226.
174. *Nicholson M.E.* On the nucleation of pearlite / M.E. Nicholson // *Journal of Metals*. –1954. –V.6. –P.1071–1074.
175. *Tu K.N.* Morphology and structure of tin lamellae formed by cellular precipitation / K.N. Tu, D. Turnbull // *Acta Metall*. –1969. –V.17. –P.1263–1279.
176. *Hillert M.* The formation of pearlite / M. Hillert / in: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. / Ed. by V.F. Zackay and H.I. Aaronson. – New York: Interscience, 1962. P.197–237

177. *Pandit A.S.* Divorced pearlite in Steels / A.S. Pandit, H.K.D.H. Bhadeshia // Proceedings of the Royal Society A. –2012. –V.468, №2145. – P.2767–2778.
178. Application of the divorced eutectoid transformation to the development of fine-grained, spheroidized structures in ultrahigh carbon steels / T. Oyama, O.D. Sherby, J. Wadworth, B. Walser // Scripta Metall. –1984. –V.18. –P.799–804.
179. Deviations from cooperative growth mode during eutectoid transformation: insights from phase field approach / K. Ankit, R. Mukherjee, T. Mittnacht, B. Nestler // Acta Mater. – 2014. –V.81. –P.204–209.
180. *Ankit K.* Deviations from cooperative growth mode during eutectoid transformation: Mechanisms of polycrystalline eutectoid evolution in Fe-C steels / K. Ankit, R. Mukherjee, B. Nestler // Acta Mater. –2015. –V.97. –P.316–324.
181. *Smith C. S.* Microstructure / C. S. Smith // Trans. Am. Soc. Metals. –1953. –V.45. –P.533–575.
182. *Ozturk B.* The diffusion coefficient of carbon in cementite, Fe₃C, at 450⁰C / B. Ozturk // Solid State Ionics. –1984. –V.12. –P.145–151.
183. *Steinbach I.* The influence of lattice strain on pearlite formation in Fe–C / I. Steinbach, M. Apel // Acta Mater. –2007. –V.55. – P.4817–4822.
184. *Hackney S.A.* The pearlite-austenite growth interface in an Fe-0.8C-12Mn alloy / S.A. Hackney and G.J. Shiflet // Acta Mater. –1987. –V.35. –P.1007–1017.
185. *Любов Б.Я.* Кинетическая теория фазовых превращений. – Металлургия, М. (1969). 264 с.
186. *Mehl R.F.* The austenite: pearlite reaction / R.F. Mehl, W.C. Hagel // Prog. Metal. Phys. – 1956. –V.6. – P.74–134.
187. *Weissmüller J.* Alloy effects in nanostructures / J. Weissmüller // Nanostruct. Mater. –1993. –V3. –№1–6. –P.261–272.
188. *Botcharova E.* Mechanical and electrical properties of mechanically alloyed nanocrystalline Cu–Nb alloys / E. Botcharova, J. Freudenberg, L. Schulz // Acta Mater. –2006. –V.54, №12. –P. 3333–3341.
189. *Trelewicz J.R.* Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys / J.R. Trelewicz, C.A. Schuh // Phys. Rev. B. –2009. –V.79, №9. – 094112 (13 pp.)
190. *Vasudevan P., Graham L.W. and Axon H.J.* // JISI. –1958. – V.190. –P.386–391.

191. Mechanisms of the bainite (non-lamellar eutectoid) reaction and a fundamental distinction between the bainite and pearlite (lamellar eutectoid) reactions / H.J. Lee, G. Spanos, G.J. Shiflet and H.I. Aaronson // *Acta Metall.* –1988. –V.36, №1. –P.1129–1140.
192. Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steels / S. Vaynman, R.S. Guico, M.E. Fine, S.J. Manganello // *Metall. Trans. A.* –1997. – V.28, №5. –P.1274-1276.
193. Modulus and Mossbauer studies of precipitation in Fe-1.67 at.% Cu / S.K. Lahiri, D. Chandra, L.H. Schwartz, and M.E. Fine // *Trans. A.I.M.E.* –1969. –V.245. –P.1865–1868.
194. *Goodman S.R.* An FIM-atom probe study of the precipitation of copper from iron-1.4 at.% copper. / S.R. Goodman, S.S. Brenner and J.R. Low // *Metall. Trans.* –1973. –V.4. – P.2363–2369; P.2371–2378.
195. *Deschamps A.* Precipitation Kinetics and Strengthening of a Fe-0.8wt%Cu Alloy / A. Deschamps, M. Militzer, and W. J. Poole // *ISIJ Int.* –2001. –V.41. –P.196–205.
196. Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale / D. Isheim, M.S. Gagliano, M.E. Fine, D.N. Seidman // *Acta Materialia.* –2006. –V.54. – P.841–849.
197. A study of the precipitation of copper particles in a ferrite matrix / G.M. Worrall, J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington, and G.D.W. Smith // *J. Nucl. Mater.* –1987. – V.148, №1. –P.107–114.
198. *Kampmann R.* In: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scatterings* / R. Kampmann and R. Wagner / Ed. by C. Janot, W. Petry, D. Richter, and T. Springer. – Berlin: Springer-Verlag, 1986, p. 73.
199. *Nagano T.* Simulation of the growth of copper critical nucleus in dilute bcc Fe-Cu alloys / T. Nagano and M. Enomoto // *Scripta Mater.* –2006. –V.55. –P.223–226.
200. *Koyama T.* Phase-Field Modelling of the Microstructure Evolutions in Fe-Cu Base Alloys / T. Koyama and H. Onodera // *Mater. Sci. Forum.* –2007. –V.539–543. –P.2383–2388.
201. The magnetic effects on the energetic landscape of Fe-Cu alloy: A model Hamiltonian approach/ Y. Wang, H. Hou, J. Yin, S. Hu, X. Liu, F. Xue, C.H. Jr. Henager, J. Wang // *Computational Materials Science.* –2018. –V.145. –P.163–173.
202. *Wang Z. -G.* Concentration fluctuation in binary polymer blends: χ parameter, spinodal and Ginzburg criterion / Z. -G. Wang // *J. Chem. Phys.* –2002. –V.117, №1. –P.481–490.
203. *Wilemski G.* Nucleation near the spinodal: Limitations of mean field density functional theory / G. Wilemski and J.-S. Li // *J. Chem. Phys.* –2004. –V.121. –P.7821–7828.
204. *Binder K.* Nucleation barriers, spinodals and the Ginzburg criterion / K. Binder // *Phys. Rev. A.* –1984. –V.29, №1. –P.341–349.

205. *Klein W.* Pseudospinodals, spinodals and nucleation / W. Klein and C. Unger // *Phys. Rev. B.* –1983. –V.28, №1. –P.445–448.
206. *Unger C.* Nucleation theory near the classical spinodal / C. Unger and W. Klein // *Phys. Rev. B.* –1984. –V.29, №5. –P.2698–2708.
207. *Chu B.* Light Scattering and Pseudospinodal Curves: The Isobutyric-Acid-Water System in the Critical Region / B. Chu, F.J. Schoenes, and M.E. Fisher // *Phys. Rev.* –1969. –V.185, №1. –P.219–226.
208. *Speedy R.J.* Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C / R.J. Speedy and C.A. Angell // *J. Chem. Phys.* –1976. – V.65, №3. –P.851–858.
209. *Binder K.* “Clusters” in the Ising model, metastable states and essential singularity / K. Binder // *Annals of Physics.* –1976. –V.98, №1. –P.390–417.
210. *Heermann D.W.* Spinodals in a Long-Range Interaction System / D.W. Heermann, W. Klein, and D. Stauffer // *Phys. Rev. Lett.* –1982. –V.49, №17. –P.1262–1264.
211. *Benedek G.B.* Polarisation Matie et Rayonnement, Livre de Jubile en l'Honneur du Professor A.Kastler / G.B. Benedek. – Presses Universitaires de France, Paris, 1968.
212. *Паташинский А.З.* Метастабильная система вблизи области неустойчивости / А.З. Паташинский, Б.И. Шумило // *ФТТ.* –1980. –Т.22. –С.1126–1133.
213. *Kiselev S.B.* Spinodal and kinetic boundary of metastable region / S.B. Kiselev and I.G. Kostyukova // *J. Chem. Phys.* –1993. –V.98. –P.6455–6464.
214. *Wood S.M.* Nucleation in binary polymer blends: A self-consistent field study / S.M. Wood and Z.G. Wang // *J. Chem. Phys.* –2002. –V.116, №5. –P.2289–2300.
215. Critical length and time scales during the initial stages of nucleation in polymer blends / A.A. Lefebvre, J.H. Lee, N.P. Balsara, and B. Hammouda // *J. Chem. Phys.* –2002. – V.116, №12. –P.4777–4781.
216. *Heerman D.W.* Evidence for sharper than expected transition between metastable and unstable states / D.W. Heerman, C.E. Cordeiro // *International Journal of Modern Physics C.* – 2002. –V.13, №10. –P.1419–1425.
217. *Свеллин Р.А.* Термодинамика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1968. – 316 с.
218. *Perez D.* Multiscale model for microstructure evolution in multiphase materials: Application to the growth of isolated inclusions in presence of elasticity / D. Perez, L.J. Lewis // *Phys. Rev. E.* –2006. V.74, №3. –031609 (8 pp.)

219. К вопросу о механизме зарождения выделений меди при старении сплавов Fe-Cu / В.Н. Урцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, Н.А. Терещенко, К.Ю. Окишев // ФММ. – 2010. Т.110, №4. –С.364–373.
220. First-principles modeling of temperature- and concentration- dependent solubility in the phase-separating alloy $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ / D. Reith, M. Stöhr, R. Podloucky, T.C. Kerscher, and S. Müller // Phys. Rev. B. –2012. –V.86. –020201 (8 pp.)
221. Description of far-from-equilibrium processes by mean-field lattice gas models / J.-F. Gouyet, M. Plapp, W. Dieterich and P. Maas // Advances in Physics. –2003. –V.52. – P.523–638.
222. *Инден Г.* Взаимное влияние магнитного и химического упорядочения / В сб.: Диаграммы фаз в сплавах / Под ред. Л. Беннет, Т. Массалски, Б. Гиссен. –М.: Мир, 1986. –273 с.
223. *Sumiyama K.* Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe-Cu Alloys Produced by Vapor Quenching / K. Sumiyama, T. Yoshitake and Y. Nakamura // Journal of the Physical Society of Japan. –1984. –V.53. –P.3160–3165.
224. *Kuz'min M.D.* Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis / M.D. Kuz'min // Phys. Rev. Lett. –2005. –V.94. – 107204 (4 pp.)
225. *Ma P.-W.* Large-scale simulation of the spin-lattice dynamics in ferromagnetic iron / P.-W. Ma, C.H. Woo, S.L. Dudarev // Phys.Rev.B. –2008. –V.78, №2. –024434 (8 pp.)
226. *Журавлев А.К.* Влияние магнитоупругого взаимодействия на термодинамику ферромагнетиков: моделирование методом спин-решеточной динамики / А.К. Журавлев, Ю.Н. Горностырев // ЖЭТФ. –2014. –Т.146, №3. –С.574–585.
227. *Salje G.* The diffusion solubility of copper in iron / G. Salje and M. Feller-Knipmeier // J. Appl. Phys. –1977. –V.48, №5. –P.1833–1839.
228. *Speich G.R.* Diffusivity and Solubility Limit of Copper in Alpha and Gamma Iron, in: Electron Microprobe, edited by T.D. McKinley, K.J. Heinrich and D.B. Witty / G.R. Speich, J.A. Gula and R.M. Fisher. – New York: Wiley, 1966. – P.525–542.
229. Моделирование методом Монте-Карло кинетики распада и образования выделений на границах зерен общего типа в разбавленных ОЦК-сплавах Fe-Cu / И.Н. Карькин, Л.Е. Карькина, П.А. Коржавый, Ю.Н. Горностырев // ФТТ. – 2017. –Т.59, №1. –С.103–109.
230. *Jönsson B.* On ferromagnetic ordering and lattice diffusion – a simple model / B. Jönsson // Z. Metallkd. –1992. –V.83. –P.349–355.

- 231 Ferromagnetic ordering and mobility end-members for impurity diffusion in bcc Fe / Y. Liu, L. Zhang, Y. Du, and D. Liang // CALPHAD: Comput.Coupling Phase Diagrams Thermochem. –2009. –V.33. –P.732–736.
232. Magnetic state effect upon the order-disorder phase transition in Fe-Co alloys: A first-principles study / M. Rahaman, A.V. Ruban, A. Mookerjee, and B. Johansson // Phys. Rev. B. –2011. –V.83, №5. –054202 (8 pp.)
233. *Lifshits I.M.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions / I.M. Lifshits, V.V. Slyozov // J.Phys.Chem.Solids. –1961. –V.19. –P.35–50.
234. *Binder K.* Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation / K. Binder, D. Stauffer // Adv. Phys. –1976. –V.25, №4. –P.343–396.
235. *Stechauner G.* Simulation of Cu precipitation in the Fe-Cu binary system / G. Stechauner, E. Kozeschnik // Adv. Mater. Research. –2014. –V.922. –P.728–733.
236. *Stechauner G.* Thermo-kinetic modeling of Cu precipitation in α -Fe / G. Stechauner, E. Kozeschnik // Acta Mater. –2015. –V.100. –P.135–146.
237. *Butrymowicz D.B.* Diffusion in Copper Alloys. Part I. / D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read // J. Phys. Chem. Ref. Data. –1973. –V.2, №3. –P.643–655.
238. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation / S. Jiang, H. Wang, Y. Wu, X. Liu, H. Chen, M. Yao, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe, A. Hirata, M. Chen, Y. Wang, Z. Lu // Nature. – 2017.– V.544 (7651). –P.460–464.
239. Designing Heusler nanoprecipitates by elastic misfit stabilization in Fe-Mn maraging steels / J. Millan, S. Sandlobes, A. Al-Zubi, T. Hickel, P. Choi, J. Neugebauer, D. Ponge, D. Raabe // Acta Materialia. –2014. –V.76. –P.94–105.
240. Nanoscale Magnetic Materials and Applications /Ed. by J. P. Liu, E.Fullerton, O.Gutfleisch, D.J. Sellmyer. – Springer, Berlin, 2009
241. *Gayle F.W.* Precipitation Hardening in the First Aerospace Aluminium Alloy: The Wright Flyer Crankcase / F.W. Gayle, M. Goodway // Science. – 1994. – V.266. –P.1015–1017.
242. Strengthening strategy for a ductile metastable β -titanium alloy using low-temperature aging /F. Sun, J. Y. Zhang, P. Vermaut, D. Choudhuri, T. Alam, S. A. Mantri, P. Svec, T. Gloriant, P. J. Jacques, R. Banerjee, F. Prima. Mater. Res. Lett. –2017. –V.5. –P.547–553.
243. Co-precipitation of nanoscale particles in steels with ultra-high strength for a new era / Z.B. Jiao, J.H. Luan, M.K. Miller, Y.W. Chung, C.T. Liu // Materials today. –2017. –V.20. – №3. P.142–154.

244. *Mulholland M.D.* Nanoscale co-precipitation and mechanical properties of a high-strength low-carbon steel / M.D. Mulholland, D.N. Seidman // *Acta Mater.* – 2011. –V.59. –1881–1897.
245. The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels / P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon, C. Levaillant // *Acta Mater.* –2007. – V.55. –P.4877–4889.
246. Alloying effects on microstructure formation of dual phase steels / L. Schemmann, S. Zaefferer, D. Raabe, F. Friedel, D. Mattissen // *Acta Mater.* –2015. –V.95. –P.386–398.
247. *Miyazaki T.* Recent development and future of computational science on microstructure formation. – *Materials Transactions.* –2002. –V.43. –P.1266–1272.
248. *Chen L.Q.* Dynamics of Simultaneous Ordering and Phase Separation and Effect of Long-Range Coulomb Interaction / L.Q. Chen, A.G. Khachatryan // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V.70. – №10. –P.1477–1480.
249. Complex precipitation pathways in multicomponent alloys // E. Clouet, L. Lae, T. Epicier, W. Lefebvre, M. Nastar, and A. Deschamps // *Nature Materials.* –2006. –V.5. –P.482–489.
250. *Kuechmann C.J.* Ostwald Ripening in Ternary Alloys. / C.J. Kuechmann, P.W. Voorhees // *Metall. Mater. Trans.* –1996. –V.27A. –P.937–943.
251. *Lifshitz I.M.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions / I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov // *J. Phys. Chem. Solids.* –1961. –V.19. –P.35–50.
252. *Chen L.Q.* Computer simulation of spinodal decomposition in ternary systems / L.Q. Chen // *Acta Metallurgica et Materialia.* –1994. –V.42. –№10. –P.3503–3513
253. *Miller M.K.* Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data / M. K. Miller, B. D. Wirth and G. R. Odette // *Mater. Sci. Eng. A.* –2003. –V.353. –P.133–139.
254. *Koyama T.* Computer Simulation of Phase Decomposition in Fe-Cu-Mn-Ni Quaternary Alloy Based on the Phase-Field Method / T. Koyama, H. Onodera // *Mat. Trans.* – 2005. – V.46. –№6. –P.1187–1192.
255. Precipitation kinetics in binary Fe-Cu and ternary Fe-Cu-Ni alloys via kMC method / Y. Wang, J. Yin, X. Liu, R. Wang, H. Hou, J. Wang // *Progress in Natural Science: Materials International.* –2017. – V.27. –№4.–P.460–466.
256. Particles with selective wetting affect spinodal decomposition microstructures / S.Ghosh, A.Mukherjee, T.A.Abinandan and S. Bose // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2017. –V.19. –15424 (10 pp.)
257. *Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. – М.: Наука, 2003. – 327 с.

258. *Bhaskar M.S.* Effect of different solute diffusivities on precipitate coarsening in ternary alloys / M.S. Bhaskar, T.A. Abinandanan // *Computational Materials Science*. –2018. – V.146. –P.73–83.
259. *Kadambi S.B.* Thermodynamic stabilization of precipitates through interface segregation: Chemical effects / S.B. Kadambi, S. Patala // *Phys. Rev. Materials*. – 2017. –V.1. – 043604 (13 pp.)
260. *Cahn J.W.* Critical point wetting / J.W. Cahn // *J. Chem. Phys.* –1977.–V.66. –P.3667–3679.
261. *Де Жен П.Ж.* Смачивание: статика и динамика / П.Ж. де Жен // *УФН*. –1987. –Т.151. – №4. –С.619–681.
262. *Мак Лин Д.* Границы зерен в металлах: пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960. –322 с.
263. *Fowler R.H.* *Statistical Thermodynamics* / R.H. Fowler, E.A. Guggenheim. – Cambridge University Press, 1939. – 693 pp.
264. *Millett P.C.* Stabilizing nanocrystalline materials with dopants / P.C. Millett, R.P. Selvam, A. Saxena // *Acta Mater.* –2007. –V.55, №7. –P.2329–2336.
265. *Gonnella G.* Spinodal Decomposition to a Lamellar Phase: Effects of Hydrodynamic Flow / G.Gonnella, E.Orlandini, and J.Yeomans // *Phys.Rev.Lett.* –1997. –V.78. –P.1695–1698.
266. *Gonnella G.* Lattice Boltzmann simulations of lamellar and droplet phases / G.Gonnella, E.Orlandini, and J.Yeomans // *Phys.Rev. E*. –1998. –V.58. –P.480–485.
267. *Rosalie J.M.* Silver segregation to θ' (Al_2Cu)-Al interfaces in Al-Cu-Ag alloys / J.M.Rosalie, L.Bourgeois // *Acta Mater.* –2012. –V.60. –P.6033–6041.
268. *Dregia S.A.* Summary Abstract: The segregation of gold at copper / silver interphase boundaries / S.A.Dregia, P.Wynblatt and C.L.Bauer // *Journal of Vacuum Science and Technology. A* –1987. –V.5. –P.1746–1747.
269. *Liu C.* Interphase noundary segregation of Zn in Mg-Sn-Zn alloys / C. Liu, H. Chen, and J.-F. Nie // *Scr. Mater.* –2016.–V.123. –P.5–8.
270. Nonequilibrium Grain Boundary Segregation of Sulfur and Its Effect on Intergranular Corrosion for 304 Stainless Steel / K. Wang, T. Xu, C. Shao, C. Yang // *J. Iron and Steel Research*. –2011. –V.18, № 6. – P.61–66.
271. *Zhang X.F.* Influences of grain size and grain boundary segregation on mechanical behavior of nanocrystalline Ni / X.F. Zhang, T. Fujita, D. Pan // *Materials Science and Engineering A*. –2010. –V.527, № 9. –P. 2297–2304.

272. Effect of arsenic segregation on the electrical properties of grain boundaries in polycrystalline silicon / C.Y. Wong, C.R.M. Grovenor, P.E. Batson, D.A. Smith // *J. Appl. Phys.* –1985. –V.57, №2. – P.438–442.
273. *Fujita Y.* Electronic and Electrical Properties of Polycrystalline Silicon: Effects of Grain Boundary Segregation / Y. Fujita, K. Kitakizaki, K. Masuda-Jindo // *Solid State Phenomena.* –1996. –V.51–52. –P. 21–26.
274. *Архаров В.И.* О межкристаллитной внутренней адсорбции и хрупком разрушении по границам зерен / *Физика хрупкого разрушения.* Киев: Наукова думка, 1976.
275. *Васильев А.В.* Зернограничные сегрегации как причина развития трещин и снижения ресурса материалов для низкотемпературной техники / А.В. Васильев, С.Б. Ермаков, В.В. Каргинова // *Холодильная техника и кондиционирование.* –2009. –№1. –С.16–23.
276. *Beke D.L.* Segregation inhibited grain coarsening in nanocrystalline alloys / D.L. Beke, C. Cserhati, I.A. Szaby // *J. Appl. Phys.* –2004. –V. 95. –P. 4996–5001.
277. Grain boundary segregation in UFG alloys processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, A. Ganeev, N. Enikeev, M. Murashkin, R. Valiev, Yu. Ivanisenko // *Advanced Engineering Materials.* –2012. –V.14, № 11. –P. 968–974.
278. *Бокштейн Б.С.* Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / Б.С. Бокштейн [и др.] – М.: Наука, 1988. – 224 с.
279. *Steel heat treatment handbook* / Ed. by G.E. Totten, S.S. Totten. – New York: Crc Press, 2006. – 1576 pp.
280. *Lejček P.* Grain boundary segregation in metals. – New York: Springer Series in Materials Science, 2010. – 239 pp.
281. *Вяткин Г.П.* Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова. – Челябинск: Изд-во ЧГТУ, 1996. – 276 с.
282. *Бокштейн Б.С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
283. *Слёзов В.В.* Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор / В.В. Слёзов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин // *ФТТ.* –1995. –Т.12, №37. –С. 3565–3579.
284. *Фазовые превращения при облучении* / Под ред. Ф.В. Нолфи. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 311 с.
285. *Разумов И.К.* Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. II. Расслоение неидеальных

- твердых растворов / И.К. Разумов, В.Л. Гапонцев, Ю.Н. Горностырев [и др.] // ФММ. –2003. –Т.96, № 4. –С. 5–16.
286. *Sauvage X.* Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena / X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski // *Mat. Sci. Eng. A.* –2012. –V.540. –P.1–12.
287. *Guttman M.* Equilibrium Segregation in a Ternary Solution: a Model for Temper Embrittlement / M. Guttman // *Surf.Sci.* –1975. –V.53. –P.213–227.
288. *Seah M.P.* Grain boundary segregation / M.P. Seah // *J.Phys. (London) F.* –1980. –V.10, №6. –P.1043–1064.
289. *Briant C.L.* Grain Boundary Segregation in Iron and Its Effect on Intergranular Fracture / C.L. Briant, N.S. Grabke // *Mater.Sci.Forum.* –1989. –V.46. –P.253–276.
290. *Слезов В.В.* Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. II. Концентрированный раствор / В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин // *ФТТ.* –1998. –Т.40, №2. –С.251–254.
291. *Фельдман Э.П.* Явления кооперации и конкуренции при адсорбции примесей на границах раздела в твердых телах / Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко, Т.Н. Мельник // *Металлофизика и новейшие технологии.* –2000. –Т.22, №1. –С.60
292. *Guyot P.* Theoretical aspects of the interaction between grain boundaries and impurities / P. Guyot, J.P. Simon // *Journal de Physique.* –1975. –V.36, C4. –P.141-149.
293. *Geng W.T.* Effect of Mo and Pd on the grain-boundary cohesion of Fe / W.T. Geng and A.J. Freeman, R.Wu, G.B. Olson // *Phys. Rev. B.* –2000. –V.62. –P.6208–6215.
294. Segregation, precipitation, and α - α' phase separation in Fe-Cr alloys / A. Kuronen, M. Ropo, B. Johansson, L. Vitos // *Phys. Rev. B.* –2015. –V.92. –214113 (16 pp.)
295. First-Principles Study on the Structural Stability and Segregation Behavior of γ -Fe/Cr₂N Interface with Alloying Additives M (M= Mn, V, Ti, Mo, and Ni) / H. Huang, C. Zhang, J. Liu, Y. Li, X. Fang, J. Li, P. Han // *Metals.* –2016. –V.6. –№7. –156 (15 pp.)
296. Ab initio modelling of solute segregation energies to a general grain boundary / L. Huber, B. Grabowski, M. Militzer, J. Neugebauer, J. Rottler // *Acta Mater.* –2017. –V.132. –P.138–148.
297. Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling / L.E. Karkina, I.N. Karkin, A.R. Kuznetsov, I.K. Razumov, P.A. Korzhavyi, Yu.N. Gornostyrev // *Comp. Mat. Sci.* –2016. –V.112. –P.18–26.

298. First-principles study on the effect and magnetism of iron segregation in Cu grain boundary / F. Meng, X. Lu, Y. Liu, Y. Qi. // *J. Mat. Sci.* –2017. –V.52, №8. –P.4309–4322.
299. *Foiles S.M.* Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method / S.M. Foiles // *Phys. Rev. B.* –1985. –V.32, №12. –P.7685–7693.
300. *Gokon N.* Fracture behavior of $\Sigma 9$ [1 1 0] asymmetric tilt boundaries in Cu doped with Bi / N. Gokon, S. Ohya, M. Kajihara // *Materials Science and Engineering A.* –2008. –V.488. –P.252–259.
301. *Rhodes N.R.* Quantifying the energetics and length scales of carbon segregation to α -Fe symmetric tilt grain boundaries using atomistic simulations / N.R. Rhodes, M.A. Tschopp, K.N. Solanki // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* –2013. –V.21. –035009 (8 pp.)
302. *Синдо Д.* Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Ойкава . – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
303. *Kelly T.F.* Atom Probe Tomography 2012 / T.F. Kelly, D.J. Larson // *Annual Review of Materials Research.* –2012. –V.42. –P.1–31.
304. Atomic-Scale Quantification of Grain Boundary Segregation in Nanocrystalline Material / M. Herbig, D. Raabe, Y.J. Li, P. Choi, S. Zaeferrer, S. Goto // *Phys. Rev. Lett.* –2014. –V.112, №12. –126103 (4 pp.)
305. Direct observation of niobium segregation to dislocations in steel / J. Takahashi, K. Kawakami, J.-I. Hamada, K. Kimura // *Acta Mater.* –2016. –V.107. –P.415–422.
306. *Yu H.* Superstrength of nanograined steel with nanoscale intermetallic precipitates transformed from shock-compressed martensitic steel / H. Yu, M. Yan, C. Lu // *Scientific Reports.* –2016. –V.6. –36810 (7 pp.)
307. *Tianfu J.* Nanocrystalline steel processed by severe rolling of lath martensite / J. Tianfu, G. Yuwei, Q. Guiying // *Mat. Sci. and Eng. A.* –2006. –V.432. –P.216–220.
308. *Misra R.D.K.* Interplay between grain structure, deformation mechanisms and austenite stability in phase-reversion-induced nanograined/ultrafine-grained austenitic ferrous alloy / R.D.K. Misra, V.S.A. Challa, P.K.C. Venkatsurya // *Acta Mater.* –2015. –V.84. –P.339–348.
309. *Field D.M.* Nanocrystalline advanced high strength steel produced by cold rolling and annealing / D.M. Field, D.C. Van Aken // *Metall. And. Mater. Trans A.* –2016. –V.47. –P.1912–1917.
310. *Seah M.P.* The statistical sputtering contribution to resolution in concentration-depth profiles / M.P. Seah, J.M. Sanz, S. Hofmann // *Thin Solid Films.* –1981. –V.81. –P.239–246.

311. *Seah M.P.* Grain boundary segregation / M.P. Seah, E.D. Hondros // Proc. Roy. Soc. London A. –1973. –V.335. –P.191–212.
312. Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation/ Ed. by B. Bokstein and N. Balandina // Defect and Diffusion Forum. –1998. –V.156. –292 pp.
313. *Ishida K.* Effect of grain size on grain boundary segregation / K. Ishida // J. Alloys and Compounds. –1996. –V.235, №2. –P.244–249.
314. Surface-Directed Spinodal Decomposition on a Macroscopic Scale in a Nitrogen and Carbon Alloyed Steel / B. Aichmayer, P. Fratzl, S. Puri, G. Saller // Phys. Rev. Lett. –2003. –V.91. –015701 (4 pp.)
315. *Gruffel P.* Effect of grain size on yttrium grain boundary segregation in fine-grained alumina / P. Gruffel, C. Carry // J. European Ceramic Society. –1993. –V.11, № 3. –P.189–199.
316. *Мирзоев А.А.* Энергия смешения и магнитное состояние компонентов сплавов Fe-Mn по результатам первопринципных расчетов в основном состоянии / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // ФММ. –2006. –Т.101, №4. –С.371–378.
317. *Мирзоев А.А.* Расчет параметров стабильности ГЦК-растворов Fe-Cr с использованием результатов первопринципного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // ФММ. –2007. –Т.103, №1. –С.86–90.
318. Расчеты энергий смешения атомов в альфа- и гамма-фазах сплавов Fe-Ni методом первопринципного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев // ФММ. –2013. –Т.114, №1. –С.3–10.
319. Phase nucleation through confined spinodal fluctuations at crystal defects evidenced in Fe-Mn alloys / A.Kwiatkowski da Silva, D. Ponge, Z. Peng, G. Inden, Y. Lu, A. Breen, B. Gault & D. Raabe // Nature Comm. –2018. –V.9. –1137 (11 pp.)
320. Ag diffusion and interface segregation in nanocrystalline γ -FeNi alloy with a two-scale microstructure / S.V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, Chr. Herzig // Acta Materialia. –2004. –V.52, № 3. –P.631–645.
321. *Полянин А.Д.* Справочник по линейным уравнениям математической физики. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 576 с.
322. *Hillert M.* On the theory of normal and abnormal grain growth / M. Hillert // Acta Metall. 1965. –V.13, №3. –P.227–238.
323. *Saber M.* Thermodynamic Grain Size Stabilization Models: An Overview / M. Saber, C.C. Koch, R.O. Scattergood // Mater. Res. Lett. –2015. –V.3, №2. –P.65–75.

324. *Валиев Р.З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
325. *Binder K.* Monte Carlo simulation of alloy phase transformations, in: Proc. of NATO ASI “Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations”/ Ed. by A.Gonis and P.E.A. Turchi (Plenum, New York, 1994), P.467–493.
326. Kinetics of secondary phase precipitation during spinodal decomposition in duplex stainless steels: A kinetic Monte Carlo model – Comparison with atom probe tomography experiments / J. Emo, C. Pareige, S. Sallet, C. Domain, P. Pareige // J. Nucl. Materials. – 2014. –V.451. –P.361–365.
327. Effect of solution treatment on spinodal decomposition during aging of an Fe-46.5 at.% Cr alloy / J. Zhou, J. Odqvist, A. Ruban, M. Thuvander, W. Xiong, J. Agren, G.B. Olson, P. Hedstrom // J. Mater. Sci. –2017. –V.52.–P.326–335.
328. *Cahn J.W.* On spinodal decomposition / J.W. Cahn // Acta Metall. –1961. –V.9. –P.795–801.
329. *Allen S.M.* A Microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening / S.M. Allen, J.W. Cahn // Acta Metall. –1979. –V.27. – P.1085–1095.
330. *Chen L.-Q.* Formation of virtual ordered states along a phase-decomposition path / L.-Q. Chen, A.G. Khachatryan // Phys. Rev. B. –1991. – V.44. – P.4681–4684.
331. Simulation of the Evolution of GP Zones in Al-Cu Alloys: An Extended Cahn-Hilliard Approach / L. Lochte, A. Gitt, G. Gottstein, I. Hurtado // Acta Mater. –2000. –V.48. – P.2969–2984.
332. *Allen S.M.* A Microscopic Theory of Domain Wall Motion and Its Experimental Verification in Fe-Al Alloy Domain Growth Kinetics / S.M. Allen, J.W. Cahn // J. Phys. – 1977. – V.38. –P.7–51.
333. *Vaks V.G.* Kinetics of phase separation and ordering in alloys / V.G. Vaks // Phys. Reports. – 2004. –V.391, №3-6. – P.157–242.
334. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.:Наука, 1973. –359 с.
335. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 344 с.
336. *Puri S.* Surface directed spinodal decomposition: modelling and numerical simulations / S. Puri, H.L. Frisch // J. Phys.: Condens. Matter. –1997. –V.9, №10. – P.2109–2133.
337. *Doi M.* Development of ultra high strength steels based on spinodal decomposition / M. Doi, H. Tanabe, T. Miyazaki // J. Mat. Sci. –1987. – V.22. –P.1328–1334.

338. *Valiev R.Z.* Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties / *R.Z. Valiev* // *Nat. Materials*. –2004. –V.3. –P.511–516.
339. *Valiev R. Z.* Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov* // *Progress in Material Science*. –2000. –V.45. –P.103–189
340. *Sauvage X.* The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels proceeded by severe plastic deformation / *X. Sauvage, Y. Ivanisenko* // *J. Mat. Sci.* –2007. –V.42. –P.1615–1621.
341. Влияние пластической деформации на структурные особенности и магнитные свойства сплава FePt / *А.Е. Ермаков, Т.А. Сорокина, В.А. Цурин, Ю.Г. Лебедев, Б.Н. Филиппов, Н.Г. Илющенко, Я.Б. Чернов* // *ФММ*. –1979. –Т.48, №6. –С.1180–1188.
342. Влияние деформации и отжига на структуру и свойства упорядочивающегося сплава CoPt / *Л.Г. Гроховская, А.Е. Ермаков, Е.И. Тейтель, О.Б. Андреева* // *ФММ*. –1987. –Т.64, №1. –С.141–147.
343. Microstructural and kinetic aspects of the transformations induced in a Fe Al alloy by ball-milling and thermal treatments / *S. Gialanella, L. Lutterotti, X. Amils, M.D. Baro, S. Surinach, P. Delcroix, G. Caer* // *Acta Mater*. –1998. –V.46, №9. –P.3305–3316.
344. *Ермаков А.Е.* Магнитные свойства аморфных порошков сплавов системы Y-Co, полученных механическим измельчением / *А.Е. Ермаков, Е.Е. Юрчиков, В.А. Баринов* // *ФММ*. –1981. –Т.52, №6. –С.1184–1193.
345. *Ермаков А.Е.* Изменение магнитных свойств порошков сплавов системы Gd-Co при их аморфизации путем измельчения / *А.Е. Ермаков, В.А. Баринов, Е.Е. Юрчиков* // *ФММ*. –1982. –№5. –С.935–941.
346. *Suryanarayana C.* Mechanical Alloying / *C. Suryanarayana* // *Progress in Materials Science*. –2001. –V.46. –P.1–184.
347. *Martin G.* Driven Alloys / *G. Martin, P. Bellon* // *Solid State Physics*. –1997. –V.50. –P.189–331.
348. Preparation of “amorphous” Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying / *C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough* // *Appl. Phys. Lett.* –1983. –V.43, №11. –P.1017–1019.
349. *Bakker H.* Solid state amorphization and other structural transformations by high energy ball milling. The role of diffusion / *H. Bakker, P.I. Loeff, A.W. Weeber* // *Def. Diff. Forum*. –1989. –V.66–69. –P.1169–1175.

350. *Bridgman P.W.* Polymorphic transitions of 35 substances to 50000 kg/cm² / P.W. Bridgman // Proc. Am. Acad. Arts and Sci. –1937. –V.71, №9. –P.45–136.
351. *Верещагин Л.Ф.* Поведение окислов при действии высокого давления с одновременным приложением сдвига / Л.Ф. Верещагин, Е.В. Зубова, К.П. Бургина // ДАН СССР. –1971. –Т.196, №4. –С.817–818.
352. *Неверов В.В.* Образование соединений и твердых растворов при пластической деформации двойных смесей элементов / В.В. Неверов, В.Н. Буров, П.П. Житников // Изв. СО АН СССР. Сер. Химич. Науки. –1983. –Т.5, №12. –С.54–68.
353. *Benjamin J.S.* Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Sci. Am. –1976. –V.234. –P.40–49.
354. *Koch C.C.* Mechanical milling and alloying / C.C. Koch / Ed. by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer // Mat. Sci and Technology. –1991. –V.15. –P.193–245.
355. *Lu L.* Mechanical alloying / L. Lu, M.O. Lai – Kluwer Academic, Norwell, MA, 1998.
356. *Yavari A.R.* Mechanically driven alloying of immiscible elements / A.R. Yavari, P.J. Desré, T. Benameur // Phys. Rev. Let. –1992. –V.68, №14. –P.2235–2238.
357. *Bansal C.* Phases and phase stabilities of Fe₃X alloys (X=Al, As, Ge, In, Sb, Si, Sn, Zn) prepared by mechanical alloying / C. Bansal, Z.Q. Gao, L.B. Hong, Z.B. Fult // J. Appl. Phys. –1994. –V.76, №10. –P.5961–5966.
358. *Sagaradze V.V.* Deformation - induced anomalous phase transformations in nanocrystalline FCC Fe-Ni based alloys / V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov // Nanostruc. Mater. –1997. –V.9, №1–8. –P.681–684.
359. *Сагарадзе В.В.* Аномальные диффузионные фазовые превращения в сталях при интенсивной холодной деформации / В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов // ФММ. –2011. Т.112, №2. –С.155–174.
360. Деформационно-индуцированные фазовые переходы в системе оксид железа-металл / В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, А.Г. Мукосеев, В.В. Сагарадзе, Н.Ф. Вильданова // ФММ. –2004. –Т.98, №6. –С.38–53.
361. Radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels / V.V. Sagaradze, V.I. Shalaev, V.L. Arbuzov, B.N. Goshchitskii, Yun Tian, Wan Qun, Sun Jiguang // J. Nucl. Mater. –2001. –V.295. –P.265–272.
362. Ultra Grain Refining and Decomposition of Oxide during Super-heavy Deformation in Oxide Dispersion Ferritic Stainless Steel Powder / Y. Kimura, S. Takaki, S. Suejima, R. Uemori, H. Tamehiro // ISIJ International. –1999. –V.39. –P.176–182.
363. *Гаврилюк В.Г.* Распределение углерода в сталях. –Киев: Наукова думка, 1987. – 208 с.

364. Structural and Phase Transitions in Nitrided Layers of Iron Alloys during Severe Cold Deformation. Bull. of RAS / V.A. Shabashov, S.V. Borisov, A.E. Zamatovskii, A.V. Litvinov, V.V. Sagaradze, and N.F. Vil'danova // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. –2010. – V.74, № 3. –P.363–367.
365. Mechanical Alloying of an Fe₃₀Cr₇₀ Alloy from Elemental Powders / P. Delcroix, T. Ziller, C. Bellouard, G. Le Caër // Mat. Sci. Forum. –2001. –V.360. –P.329–336.
366. Особенности магнитного фазового перехода в пластически деформированных сплавах Ni – Cu / А.В. Королев, Е.Г. Герасимов, В.А. Казанцев, А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, Е.И. Тейтель // ФММ. –1995. –V.79, №2. –С.43–50.
367. Влияние состава и температуры на перераспределение легирующих элементов в процессе холодной деформации Fe-Cr-Ni сплавов / А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос // ФММ. –2008. –Т.106, №3. –С.301–311.
368. Evolution of strength and microstructure during annealing of heavily cold-drawn 6.3 GPa hypereutectoid pearlitic steel wire / Y.J. Li, P. Choi, S. Goto, C. Borchers, D. Raabe, R. Kirchheim // Acta Mater. –2012. –V.60. –P.4005–4016.
369. Atomic-Scale Quantification of Grain Boundary Segregation in Nanocrystalline Material / M. Herbig, D. Raabe, Y.J. Li, P. Choi, S. Zaeferrer, S. Goto // Phys. Rev. Lett. –2014. – V.112, №12. – 126103 (4 pp.)
370. Grain boundary segregation in UFG alloys processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, A. Ganeev, Y. Ivanisenko, N. Enikeev, M. Murashkin, and R. Valiev // Adv. Eng. Mat. –2012. –V.14. –№11. –P.968–974.
371. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys / P.V. Liddicoat, X.-Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M.Y. Murashkin, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, S.P. Ringer // Nature Comm. –2010. –V.1. – 63 (6 pp.)
372. Влияние интенсивной пластической деформации и отжига на структуру и магнитные свойства интерметаллида Nd₂Fe₁₄B / А.Г. Попов, В.С. Гавико, А.С. Ермоленко, Н.Н. Щеголева, В.В. Столяров, Д.В. Гундеров / Структура и свойства нанокристаллических материалов / Под ред. Г.Г.Талуца и Н.И.Носковой. –Екатеринбург: УрО РАН, 1999. –С.245–253
373. Распад интерметаллида Nd₂Fe₁₄B в результате интенсивной пластической деформации сдвига под давлением / В.С. Гавико, А.Г. Попов, А.С. Ермоленко, Н.Н. Щеголева, В.В. Столяров, Д.В. Гундеров // ФММ. –2001. –Т.92, №2. –С.58–66.

374. *Попов А.Г.* Интенсивная пластическая деформация быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ / А.Г. Попов, В.С. Гавико, Н.Н. Щеголева // ФММ. –2007. –Т.104, №3. – С.238–247
375. Mechanical alloying of Fe-Zr system: correlation between input energy and end products / N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, and F. Padela // Il Nuovo Cimento. –1991. – V.13D, №4. –P.459–476.
376. *Rodriquez Torres C.E.* Decomposition of Fe_2B by mechanical grinding / C.E. Rodriquez Torres, F.N. Sanches, L.A. Mendoza Zeilis // Phys.Rev.B. –1995. –V.51, №18. –P.12142–12148.
377. Cyclic crystalline-amorphous transformations of mechanically alloed $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ / M.S. El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama, K. Suzuki // Appl. Phys. Lett. –1997. –V.70, №13. – P.1679–1681.
378. Cyclic phase transformations of mechanically alloyed $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ powders / M.S. El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama, K. Suzuki // Acta Met. –2002. –V.50. –P.1113–1123.
379. *Цурин В.А.* Пространственно - временные осцилляции концентраций при механическом сплавообразовании порошков Fe-B / В.А. Цурин, В.А. Баринов, С.Б. Пупышев // Письма в ЖТФ. –1995. –Т.21, №.12. –С.20–23.
380. Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling / P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron and G. Martin // Phys. Rev. B. –1995. –V.52. –P.4006–4016.
381. *Schultz L.* Formation of amorphous metals by solid-state reaction / L. Schultz // Phil.Magazine B. –1990. –V.61, №4. –P.453–471.
382. Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted CuFe / N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, V.A. Ivchenko, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, H. Wollenberger // Ultramicroscopy. –2001. –V.89. –P.189–194.
383. *Sauvage X.* Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite / X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige // Acta Mater. –2005. –V.53. – P.2127–2135
384. Homogeneous Cu-Fe super saturated solid solutions prepared by severe plastic deformation / X. Quelenec, A. Menand, J.M. Breton, R. Pippan, X. Sauvage // Phil. Mag. –2010. –V.90, №9. –P.1179–1195.
385. *Дорофеев Г.А.* Механическое сплавление несмешивающейся в равновесии системы FePb / Г.А. Дорофеев, Е.П. Елсуков // ФММ. –2007. –Т.103, №6. –С.626–632.

386. Solid state reactions in the Fe-Sn system under mechanical alloying and grinding / E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, V.A. Barinov, T.F. Grigor'eva, V.V. Boldyrev // *Mat. Sci. Forum.* –1998. –V.269–272. –P.151–156.
387. Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в несмешивающейся системе Fe-Mg / Г.А. Дорофеев, Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, А.Н. Маратканова // *Хим. в интересах устойчивого развития.* –2005. –№13. –С.191–196.
388. Deformation-Induced Phase Transitions in a High-Carbon Steel / V.A. Shabashov, L.G. Korshunov, A.G. Mukoseev, V.V. Sagaradze, A.V. Makarov, V.P. Pilyugin // *Mater. Sci. Eng. A.* –2003. –V.346. –P.196–207.
389. *Gavriljuk V.G.* Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation / V.G. Gavriljuk // *Mater. Sci. Eng. A.* –2003. –V.345. –P.81–89.
390. *Languillaume L.* Cementite dissolution in heavily cold drawn pearlitic steel wires / L. Languillaume, G. Kapelski, B. Baudelet // *Acta Mater.* –1997. –V.45. –P.1201–1212.
391. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion / Yu. Ivanisenko, W. Lojkowski, R. Z. Valiev, H.J. Fecht // *Acta Mater.* –2003. –V.51. –P.5555–5570.
392. Твердофазный механический синтез Fe-Ni-Cr-N аустенитных сплавов / В.А. Шабашов, К.А. Козлов, К.А. Ляшков, Н.В. Катаева, А.В. Литвинов, В.В. Сагарадзе, А.Е. Заматовский // *ФММ.* –2014. –Т.115, №4. –С.419–430.
393. Интенсификация деформационно-индуцированных диффузионных процессов растворения интерметаллидов в сплавах на основе железа при криогенных температурах / В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, К.А. Козлов, Н.В. Катаева, В.А. Завалишин, С.В. Афанасьев, А.Е. Заматовский, А.В. Литвинов, К.А. Ляшков // *ФММ.* –2015. –Т.116, №10. –С.1056–1068.
394. Deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni₃Ti and Ni₃Al in austenitic steels at cryogenic temperatures / V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov, N.V. Kataeva, V.A. Zavalishin, K.A. Kozlov, A.R. Kuznetsov, A.V. Litvinov, V.P. Pilyugin // *Phil. Mag.* –2016. –V.96. –P.1724–1743.
395. *G.Le Caër.* Mechano-synthesis of Nanostructured Materials / G.Le Caër, S. Begin-Colin, P.Delcroix // *Materials Research in Atomic Scale by Mossbauer Spectroscopy* / Ed. by M. Mashlan et al. –2003. –P.11–20.
396. *Bellon P.* Nonequilibrium Roughening of Interface in Crystal under Shear: Application to Ball Milling / P. Bellon, R. Averbach // *Phys. Rev. Lett.* –1995. –V.74. –P.1819–1822.

397. Штремель М.А. Об участии диффузии в процессах механического легирования / М.А. Штремель // МиТОМ. –2002. –№8. –С.10–12.
398. Любов Б.Я. Теория диффузионного взаимодействия краевых дислокаций с выделениями новой фазы / Б.Я. Любов, В.А. Шмаков // ФММ. –1970. –Т.29, №5. – С.968–979.
399. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М.:Наука, 1981. – 296 с.
400. О природе индуцируемых интенсивными пластическими деформациями структурных и фазовых превращений в твердых телах / Е.И. Тейтель, Л.С. Метлов, Д.В. Гундеров, А.В. Корзников // ФММ. –2012. –Т.113, №12. –С.1230–1237.
401. Деформационно – стимулированное явление фазовой неустойчивости нанокристаллических сплавов / А.Е. Ермаков, В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев, Ю.Н. Горностырев // ФММ. –1999. –Т.88, №3. –С.5–12.
402. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224с.
403. Глезер А.М. Физика мегапластической (интенсивной) деформации твердых тел / А.М. Глезер, М.С. Метлов // ФТТ. –2010. –Т.52, №6. –С.1090–1097/
404. Sutton A.P. Interfaces in Crystalline Materials / A.P. Sutton, R.W. Balluffi. – Oxford University Press, 1997. – 852 pp.
405. Скаков Ю.А. Образование и устойчивость метастабильных фаз при механохимическом синтезе / Ю.А. Скаков // МиТОМ. –2005. –№7. –С.45–54.
406. Штремель М.А. В какую сторону идет диффузия? / М.А. Штремель // МиТОМ. – 2004. –№4. –С.12–13.
407. Measurements of Vacancy Type Defects in SPD Deformed Ni / E. Korznikova, E. Schafler, G. Steiner, M.J. Zehetbauer / Ultrafine Grained Materials IV / Ed. by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, T.C. Lowe – Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2006. –P.97–102.
408. Thermodynamic simulation and mechanically alloyed solid solution formation in Fe-Sn system / G.A. Dorofeev, E.P. Yelsukov, A.L. Ulyanov, G.N. Konygin // Mater. Sci. Forum. –2000. –V.343–346. –P.585–590.
409. Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by in situ X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light / A.R. Kilmametov, G. Vaughan, A.R. Yavari, A. LeMoule, W.J. Botta, R.Z. Valiev // Mater. Sci. Eng. A. –2009. –V.503. – P.10–13.

410. О возможной роли дефектов кристаллического строения в механизмах нанофрагментации зеренной структуры при интенсивной холодной пластической деформации металлов и сплавов / А.И. Лотков, А.А. Батулин, В.Н. Горшков, В.И. Копылов // Физическая мезомеханика. –2007. –Т.10, №3. –С.67–79.
411. *Johnson W.L.* Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials / W.L. Johnson // *Prog. Mater. Sci.* –1986. –V.30, №2. –P.81–134.
412. *Cahn R.W.* Metallic glasses / R.W. Cahn /Ed. by J. Zarzycki // *Materials Science and Technology* (VCH Publishers, New York, 1991). –V.9. –P.493–548.
413. *Bouhki M.* Interdiffusion and amorphization in Ni/Ti multilayers / M. Bouhki, A. Bruson and P. Guilmin // *Solid State Commun.* –1991. –V.79, №5. –P.389–393.
414. *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys* / F.R. Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen. – Amsterdam: North-Holland, 1988. – 758 pp.
415. *Бланк В.Д.* Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении / В.Д. Бланк, Э.И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2011. – 412 с.
416. *Morris R.C.* Disclination – dislocation model of metallic glass structures / R.C. Morris // *J. Appl., Phys.* –1979. –V.50, №5. –P. 3250-3257.
417. *Глезер А.М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // *Рос. Хим. Журн.* –2002. –Т.46, №5. –С.57–63.
418. *Gutkin M.* Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials / M. Gutkin, I. Ovid'ko – Springer Series in Materials Science, –V. 74. –194 p.
419. Структура сплавов Al–Fe, синтезированных механическим сплавлением под высоким давлением / А.В. Добромыслов, Р.В. Чурбаев, Г.В. Долгих, Т.Л. Треногина // *Материаловедение.* –2001. –№ 10. –С.43–46.
420. *Martin G.* Phase stability under irradiation: ballistic effects / G. Martin // *Phys. Rev. B.* – 1984. –V.30. –P.1424–1436.
421. *Bellon P.* Cascade effects in a nonequilibrium phase transition with metallurgical relevance / P. Bellon, G. Martin // *Phys. Rev. B.* –1989. –V.39, №4. –P.2403–2410.
422. Accelerated Diffusion and Phase Transformations in Co-Cu Alloys Driven by the Severe Plastic Deformation / B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, G. Schutz, E. Rabkin, R.Z. Valiev // *Mat. Trans.* –2012. –V.53, №1. –P.63–71.
423. Effective Temperature of High Pressure Torsion in Zr-Nb Alloys / B.B. Straumal, A.S. Gornakova, P.B. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, A.M. Gusak, S.V. Dobatkin // *High Temp. Mater. Proc.* –2012. –V.31. –P.339–350.

424. Павлов В.А. Высокие пластические деформации и природа аморфизации и диспергирования кристаллических систем / В.А. Павлов // ФММ. –1989. –Т.67, №5. – С. 924–944.
425. *Metlov L.S.* Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies / L.S. Metlov // *Phys. Rev. Lett.* –2011. –V.106. –165506 (4 pp).
426. Гапонцев В.Л. Индуцированная диффузия – ведущий механизм формирования активированных сплавов / В.Л. Гапонцев, В.М. Колосков // *МиТОМ.* –2007. –Т.629, №11. –С.3–15.
427. Овидько И.А. Кинетика точечных дефектов и процессы аморфизации в тонких пленках при облучении / И.А. Овидько, А.Б. Рейзис // *ФТТ.* –2003. –Т.45, №9. – С.1600–1603.
428. *Ovidko I.A.* Irradiation-induced amorphization processes in nanocrystalline solids / I.A. Ovidko, A.G. Sheinerman // *Appl. Phys. A.* –2005. –V.81. –P.1083–1085.
429. Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в нанокристаллических и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. – СПб: Янус, 2001.– 178 с.
430. *Mechanical alloying* / Ed. by P.H. Shingu // *Material Science Forum.* – Switzerland. –1992. –V.88–90. –816 pp.
431. *Yelsukov E.P.* Mechanical alloying in binary Fe-M (M-C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems / E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev // *J. of Materials and Science.* –2004. –V.39. –P.5071–5079.
432. The Influence of Milling Intensity on mechanical alloying / G. Gonzalez, L. D'Angelo, J. Ochoa, B. Lara and E. Rodriguez // *Mat. Sci. Forum.* –2002. –V.386–388. P.159–164.
433. Чердынцев В.В. Особенности кинетики фазовых и структурных превращений в двойных системах на основе железа при механическом сплавлении / В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин // *ФММ.* –2010. –Т.109, №5. –С.529–541.
434. *Qi M.* On the supersaturated solution in the Fe-Cu binary system induced by high energy ball milling / M. Qi, M. Zhu, D.Z. Yang // *J. of Mat. Sci. Letters.* –1994. –V.13. –P.966–968.
435. *Ma E.* Mechanical alloying of immiscible elements: Ag-Fe contrasted with Cu-Fe / E. Ma, J.-H. He, P.J. Schilling // *Phys. Rev. B.* –1997. –V.55. –P.5542–5545.
436. Formation of supersaturated solid solution in the immiscible Ni-Ag system by mechanical alloying / J. Xu, U. Herr, T. Klassen, R.S. Averbach // *J. Appl. Phys.* –1996. –V.79. – P.3935–3945.

437. *Freundenberger J.* Formation of the microstructure in Cu-Nb alloys / J. Freundenberger, E. Botcharova, L. Schultz // *J. Mater. Sci.* –2004. –V.39. –P.5343–5345.
438. Структурные изменения в алюминиевых сплавах при интенсивной пластической деформации / А.А. Мазилкин, Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, О.А. Когтенкова, Р.З. Валиев // *ФТТ.* –2007. –Т.49, №5. –С.824–829.
439. Forced Mixing and Nanoscale. Decomposition in Ball-Milled Cu-Ag Characterized by APFIM / F. Wu, P. Bellon, A.J. Melmed, T.A. Lusby // *Acta Mater.* –2001. –V.49. –P.453–461.
440. Nanocomposites stabilized by elevated-temperature ball milling of Ag₅₀Cu₅₀ powders: An atom probe tomographic study / F. Wu, D. Isheim, P. Bellon, D.N. Seidman // *Acta Mater.* –2006. –V.54. –P.2605–2613.
441. *Гусев А.А.* Образование пересыщенных твердых растворов в системе медь-железо / А.А. Гусев // *Сиб. хим. журн.* –1993. –№2. –С.135–142.
442. *Vetl G.* Amorphization of CuTa alloys by mechanical alloying / G. Vetl, B. Scholz, H-D. Kunze // *Mater. Sci. Eng. A.* –1991. –V.134. –P.1410–1413.
443. *Tian H.H.* Non-Monotonic Decomposition in the Immiscible Ag-Cu System / H.H. Tian, M. Atzmon // *Mat. Sci. Forum.* –2000. –V.343–346. –P.284–289.
444. *Ma E.* Solid-state alloying in nanostructured binary systems with positive heat of mixing / E. Ma, H.W. Sheng, J.H. He, P.J. Schilling // *Mater. Sci. Eng. A.* –2000. –V.286. –P.48–57.
445. Forced Chemical Mixing in Alloys Driven by Plastic Deformation / S. Odunuga, Y. Li, P. Krasnochtchekov, P. Bellon, R.S. Averbach // *Phys. Rev. Lett.* –2005. –V.95. –045901 (4 pp.)
446. *Gente C.* Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying / C. Gente, M. Oehring, R. Bormann // *Phys. Rev. B.* –1993. –V.48. –P.13244–13252.
447. Кинетика механического сплавления в несмешивающейся системе Cu₅₀Cr₅₀ / В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, В.Н. Сердюков, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов // *ФММ.* –2004. –Т.97, №4. –С.71–78.
448. *Lund A.C.* Molecular simulation of amorphization by mechanical alloying / A.C. Lund, C.A. Schuh // *Acta Mater.* –2004. –V.52, №8. –P.2123–2132.
449. *Gleiter H.* Die Formänderung von Ausscheidungen durch Diffusion im Spannungsfeld von Versetzungen / H. Gleiter // *Acta Met.* –1968. –V.16, № 3. –P.455–464.

450. Поздняков В.А. Структурные механизмы пластической деформации нанокристаллических материалов / В.А. Поздняков, А.М. Глезер // ФТТ. –2002. – Т.44, № 4. –С.705–710.
451. Влияние динамической рекристаллизации на формирование наноструктурного состояния при деформации в наковальнях Бриджмена / Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина, М.В. Дягтерев // Деформация и разрушение материалов. –2008. –№7. – С.20–24.
452. Деформация и динамическая рекристаллизация в меди при разной скорости деформирования в наковальнях Бриджмена / Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова, М.В. Дягтерев, Д.К. Покрышкина // ФММ. –2011. –Т.111, №3. –С.315–324.
453. Skakov Yu.A. The Formation Sequence of Intermediate Phases in Mechanical Alloying Binary systems / Yu.A. Skakov // Mater. Sci. Forum. –2000. –V.343–346. –P.597–602.
454. Скаков Ю.А. Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез / Ю.А. Скаков // МиТОМ. –2004. –№4. –С.3–12.
455. Cottrell A.H. Distribution of solute atoms round a slow dislocation / A.H. Cottrell, M.A. Jaswon // Proc. Roy. Soc. A. –1949. –V.199. –P.104–114.
456. Ракин В.Г. Влияние пластической деформации на устойчивость частиц распада в сплаве алюминий–медь / В.Г. Ракин, Н.Н. Буйнов // ФММ. –1961. –Т.11, №1. –С.59–73
457. Мессбауэровское исследование кинетики деформационного растворения интерметаллидов в аустените Fe–Ni–Ti / В.А. Шабашов, В.В. Сагарадзе, С.В. Морозов, Г.А. Волков // Металлофизика. –1990. –Т.12, № 4. –С.107–114.
458. McGrath J.T. Interaction of dislocations and precipitations in quench-aged iron-carbon alloys subjected to cyclic stressing / J.T. McGrath, W.J. Bratina // Acta Met. –1967. –V.15, № 2. – P. 329–339.
459. Chang L. The segregation of carbon atoms to dislocations in low-carbon martensites: studies by field ion microscopy and atom probe microanalysis / L. Chang, S.J. Barnard, G.D.W. Smith / Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products (Speich Symposium) / Ed. by G. Krauss, P.E. Repas. – Iron and Steel Society, Warrendale, PA, 1992. – P.19.
460. Jayaram R. Direct observation of zirconium segregation to dislocations and grain boundaries in NiAl / R. Jayaram, M.K. Miller // Scripta Metall. Mater. –1995. –V.33. – P.19–26.

461. *Blavette D.* Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line defects / D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, A. Menand // *Science*. –1999. –V.286. –P.2317–2319.
462. Linear complexions: Confined chemical and structural states at dislocations / M. Kuzmina, M. Herbig, D. Ponge, S. Sandlobes, D. Raabe // *Science*. –2015. –V.349. –P.1080–1083.
463. *Doherty R.D.* Role of interfaces in kinetics of internal shape changes / R.D. Doherty // *Metal Sci*. –1982. –V.16, №1. –P.1–14.
464. *Octor H.* Early stage of Al₃Zr precipitation in a rapidly solidified Al-Cr-Zr alloy / H. Octor, S. Naka // *Phil. Mag. Letters*. –1989. –V.59, №5. –P.229–235.
465. Reprecipitation observed in Y₂O₃ dispersed titanium during heat treatment after cold rolling / S. Naka, H. Octor, E. Bouchaud, T. Khan // *Scripta Met*. –1989. –V.23, №4. –P.501–505.
466. *Bouchaud E.* Interaction between precipitates and migrating grain boundaries / E. Bouchaud, S. Naka, H. Octor // *Colloque de physique*. –1990. –V.51. –P.451–456.
467. *Gupta S.P.* *Solid State Phase Transformation*. – New Delhi: Allied Publisher Private Limited, 2002. – 279 pp.
468. Precipitates and boundaries interaction in ferritic ODS steels / N. Sallez, C. Hatzoglou, F. Delabrouille, D. Sornin, L. Chaffron, M. Blat-Yrieix, B. Radiguet, P. Pareige, P. Donnadieu, Y. Bréchet // *Journal of Nuclear Materials*. –2016. –V.472. –P.118–126.
469. *Jiang J.Z.* Mechanical alloying in the Fe–Cu system / J.Z. Jiang, C. Gente, R. Bormann // *Mater. Sci. Eng. A*. –1998. –V.242. –P.268–277.
470. *Cahn J.W.* The impurity-drag effect in grain boundary motion / J.W. Cahn // *Acta Met*. 1962. –V.10, №9. –P.789–798.
471. *Lücke K.* On the theory of impurity-controlled grain boundary motion / K. Lücke, H.P. Stüwe // *Acta Met*. –1971. –V.19. –P.1087–1099.
472. *Takeshita T.* Present status of the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process as applied to the production of magnets / T. Takeshita // *J. Alloys and Compounds*. 1993. –V.193. –P.231–234.
473. *Yermakov A.Ye.* Mechanically decomposed Composites / A.Ye. Yermakov // *Mat. Sci. Forum*. –1995. –V.179–181. –P.455–462.
474. *Gong W.* Mechanically alloyed nanocomposite magnets / W. Gong, G.C. Hadjipanayis, R.F. Krause // *J. Appl. Phys*. –1994. –V.75, №10. –P.6649–6651.

475. Structure and magnetic properties of the α - FeB phase obtained by mechanical working / V.A. Barinov, G.A. Dorofeev, L.V. Ovechkin, E.P. Elsukov, A.E. Ermakov // *Phys. Stat. Sol. (A)*. –1991. –V.123, №2. –P.527–534.
476. Нанокристаллизация аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ под действием интенсивной пластической деформации / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьяна // *ФТТ*. –2007. –Т.49, №6. – С.983–989.
477. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 160 с.
478. *Nicolis G.* Self Organization in Nonequilibrium Systems / G. Nicolis, I. Prigogine – New York: John Wiley, 1977. – 342 pp.
479. *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. – М.: Наука, 1974. 250 с.
480. Phase Instability of Nanocrystalline Driven Alloys / A.Ye. Yermakov, V.L. Gapontzev, V.V. Kondratyev, Yu.N. Gornostyrev, M.A. Uimin, A.Yu. Korobeinikov // *Mat. Sci. Forum*. –2000. –V.343–346. –P.577–584.
481. *Kinoshita C.* Vacancy concentration and arrangement of atoms and vacancies in metals and alloys / C. Kinoshita, T. Eguchi // *Acta Metallurgica*. –1972. –V.20. –P.45–52.
482. *Agullo-Lopez F.* Point Defects in Materials / F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend. – London: Academic Press, 1988. – 445 pp.
483. *Штремель М.А.* Рецензия на статью В.Л. Гапонцева, В.М. Колоскова «Индукцированная диффузия – ведущий механизм формирования активированных сплавов» / М.А. Штремель // *МиТОМ*. –2007, №11. –С.18–20.
484. Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders / J. Eckert, J. Holzer, C. Krill, W. Johnson // *J. Appl. Phys.* –1993. –V.73, №6. –P.2794–2802
485. *Zhang K.* The X-ray diffraction study on a nanocrystalline CU processed by equal-channel angular pressing / K. Zhang, I.V. Alexandrov, K. Lu // *NanoStructured Materials*. –1997. – V.9, №1–8. –P.347–350.
486. *Nieman G.W.* Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation / G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel // *Scripta Metall.* –1989. –V.23, №12. –P.2013–2018.
487. *Chang H.* Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation / H. Chang, C.J. Alstetter, R.S. Averbach // *J. Mater. Res.* –1992. –V.7, №11. –P.2962–2970.

488. Quantitative description of plastic deformation in nanocrystalline Cu: Dislocation glide versus grain boundary sliding / N.Q. Vo, R.S. Averbach, P. Bellon, S. Odunuga, A. Caro // *Phys. Rev. B*. –2008. –V.77, №13. –134108 (8 pp.)
489. *Lebensohn R.A.* A viscoplastic micromechanical model for the yield strength of nanocrystalline materials / R.A. Lebensohn, E.M. Bringa, A. Caro // *Acta Mater.* –2007. – V.55, №1. –P.261–271.
490. Фрагментирование и динамическая рекристаллизация в меди при больших и очень больших пластических деформациях / В.М. Быков, В.А. Лихачев, Ю.А. Никонов, Л.Л. Сербина, Л.И. Шибалова // *ФММ*. –1978. –Т.45, №1. –С.163–169.
491. *Butrymowicz D.B.* Diffusion in Copper Alloys. Part I. / D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. –1973. –V.2, №3. –P.643–655.
492. *Ribbe J.* Grain boundary diffusion of Fe in high-purity copper / J. Ribbe, G. Schmitz, S.V. Divinski // *Defect and Diffusion Forum*. –2009. –V.289–292. –P.211–217.
493. *Butrymowicz D.B.* Diffusion in Copper Alloys. Part IV. / D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. –1976. –V.5, №1. –P.103–200.
494. *Herzig C.* Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments / C. Herzig, S.V. Divinski // *Mat.Trans.* –2003. –V.44, №1. –P.14–27.
495. Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry / E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zebtbauer // *Mat. Sci. Eng. A*. –2005. –V.410-411. –P.169-173.
496. *Hosford W.F.* *Physical Metallurgy* / W.F. Hosford – New York: Taylor & Francis Group, 2005. – 442 pp.
497. *Попов В.В.* Зернограничная диффузия кобальта в субмикрорекристаллическом молибдене, полученном кручением под высоким давлением / В.В. Попов, А.В. Сергеев // *ФММ*. –2017. –Т.118, №11. –С.1149–1154.
498. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al-Zn and Al-Mg alloys / B.B. Straumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, F. Philipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev // *Acta Mater.* –2004. – V.52. –P.4469–4478.
499. Deformation-driven formation of equilibrium phases in the Cu-Ni alloys / B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, E. Rabkin, D. Goll, G. Schutz, B. Baretzky, R.Z. Valiev // *J. Mater. Sci.* –2012. –V.47. –P. 360–367.
500. *Инденбом В.Л.* Межузельный (краудионный) механизм пластической деформации и разрушения / В.Л. Инденбом // *Письма в ЖЭТФ*. –1970. –Т.12. –С.526–528.

501. Деформационное упрочнение / В.Н. Рожанский, М.П. Назарова, И.Л. Светлов, Л.К. Калашникова. – Харьков: Изд. ФТИНТ АН УССР, 1969.
502. Герцирикен Д.С. Некоторые закономерности миграции атомов в условиях скоростной пластической деформации / Д.С. Герцирикен, В.Ф. Мазанко, В.М. Фальченко // *Металлофизика*. –1983. –Т.5, № 4. –С.74–80.
503. Саралидзе З.К. О механизмах масоопереноса при наноиндентировании / З.К. Саралидзе, М.В. Галусташвили, Д.Г. Дриаев // *ФТТ*. –2006. –Т.48, №7. –С.1229–1230.
504. Sorensen M. Diffusion mechanisms in Cu grain boundaries / Sorensen M., Mishin Y., Voter A. // *Phys. Rev. B*. –2000. –V.62, №6. –P.3658–3673.
505. Рыбин В.В. Эволюция структуры и внутренние напряжения на стадии развитой пластической деформации кристаллических тел / В.В. Рыбин, Н.Ю. Золоторевский, И.М. Жуковский // *ФММ*. –1990. –Т.69, №1. –С.5–26.
506. Сарафанов Г.Ф. Модель аккомодационного зарождения оборванной субграницы с границы зерна / Г.Ф. Сарафанов, В.Н. Перевезенцев // *Письма в ЖТФ*. –2007. –Т.33, №9. –С.87–94.
507. Phase transitions induced by severe plastic deformation: Steady-state and equifinality / V.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, A. Korneva, P. Zięba, B. Baretzky // *Int. J. Mater. Res.* –2015. –V.106. –P.657–664.
508. Поздняков В.А. Развитие полос сдвига в аморфно-кристаллических металлических сплавах / В.А. Поздняков // *ФММ*. –2004. –Т.97, №1. –С.9–17.
509. Попов Л.Е. Механические свойства упорядоченных твердых растворов / Л.Е. Попов, Э.В. Козлов – М.: *Металлургия*, 1970. – 217 с.
510. Koch C.C. Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials. Mechanical and Thermal Processing Methods / C.C. Koch // *Rev. Adv. Mater. Sci.* –2003. –V.5. –P.91–99.
511. Динамическое старение в сплаве Fe-Ni-Al при мегапластической деформации / В.А. Шабашов, В.В. Сагарадзе, А.Е. Заматовский, В.П. Пилюгин, К.А. Козлов, А.В. Литвинов, Н.В. Катаева // *ФММ*. –2016. –Т.117, №8. –С.833–844.
512. Закономерности образования карбидных фаз при механосинтезе сплава $(\text{Fe}_{0.93}\text{Cr}_{0.07})_{75}\text{C}_{25}$ в сравнении с другими карбидообразующими процессами / В.А. Волков, А.А. Чулкина, И.А. Елькин, Е.П. Елсуков // *ФММ*. –2016. –Т.117, №2. –С.198–207.
513. Механическое сплавообразование Fe и В / В.А. Баринов, В.А. Цурин, Е.П. Елсуков, Л.В. Овечкин, Г.А. Дорофеев, А.Е. Ермаков // *ФММ*. –1992. –Т.10. –С.148-153.

514. Цурин В.А. Фазовая неустойчивость и нелинейные эффекты в механосинтезированном нанокристаллическом сплаве FeB / В.А. Цурин, В.А. Баринов // Письма в ЖТФ. –1998. –Т.24, №14. –С.35–40.
515. Динамическая рекристаллизация, сверхпластичность и магнитные свойства сплава MnAl-C / А.В. Шангуров, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, Е.И. Тейтель // ФММ. –1986. – Т.61, №5. –С.884–892.
516. Влияние больших деформаций на структуру и магнитные свойства сплава MnAl-C / Е.И. Тейтель, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.В. Шангуров, В.А. Баринов, Г.М. Макарова, Р.И. Кузнецов, В.П. Пилюгин, В.М. Гундырев // ФММ. –1990. –№7. –С.95-104.
517. Изменение структурного состояния и магнитных свойств при отжиге сильнодеформированного сплава MnAl-C / Е.И. Тейтель, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.В. Шангуров, Г.М. Макарова, В.А. Баринов, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов // ФММ. –№8. –1990. –С.83–89.
518. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
519. Li B.Q. Dislocation interaction with semicoherent precipitates (Ω phase) in deformed Al-Cu-Mg-Ag alloy / B.Q. Li, F.E. Wanter // Acta Mater. –1998. – V.46, №15. –P.5483–5490.
520. A phase field model for the solute drag on moving grain boundaries / P.R. Cha, S.G. Kim, D.H. Yeon, J.K. Yoon // Acta Mater. –2002. –V.50. –P.3817–3829.
521. Li J. / Phase field modeling of grain boundary migration with solute drag / J. Li, J. Wang, G. Yang // Acta Mater. –2009. –V.57, №7. – P.2108–2120.
522. Gottstein G. / Grain Boundary Migration in Metals: Recent Developments /G. Gottstein, D.A. Molodov, L.S. Shvindlerman // Interface Science. –1998. –V.6, №1-2. –P.7–22.
523. Stress – assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminium thin films / D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, K.J. Hemker. // Acta Mater. – 2006. –V.54, №8. – P.2253–2263.

Приложение 1. Замечания к выбору конечно-разностных схем решения дифференциальных уравнений сдвиговой или диффузионной кинетики

При численном решении дифференциальных уравнений в частных производных предпочтение отдавалось явным конечно-разностным схемам, которые требуют минимальных усилий при разработке программного кода, что повышает уровень достоверности полученных результатов за счет снижения вероятности ошибок.

Расчеты проводились на одномерной $x \in [0, L]$ или двумерной $x \in [0, L], y \in [0, L]$ сеточной области, причем положения узлов сетки определены правилами $x = i \cdot h, y = j \cdot h, 0 \leq i, j \leq M, h = L/M$. Значения искомых функций $C^{n+1}(i, j)$ в узлах сетки (i, j) на $n+1$ итерации рассчитываются через их значения $C^n(i, j)$ на предыдущей итерации. При этом использовалась “симметричная” форма производных по координатам, например:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C^n(i+1, j) - C^n(i-1, j)}{2h}, \quad \frac{d^2C}{dx^2} = \frac{C^n(i+1, j) + C^n(i-1, j) - 2C^n(i, j)}{h^2}$$

Повышение точности достигается уменьшением вычислительного шага h . Устойчивость явной конечно-разностной схемы обеспечивается выбором вычислительного шага по времени τ ниже критического значения τ_0 , которое понижается с уменьшением шага h . Если $\tau > \tau_0$, в процессе расчета возникает ошибка (“переполнение разрядной сетки”), что влечет за собой прекращение расчета; таким образом оптимальная величина τ выбирается методом проб и ошибок.

Обсудим преимущества и недостатки использования явных конечно-разностных схем по сравнению с другими известными способами решения дифференциальных уравнений в частных производных. Из литературы известно [П1], что явные схемы не оптимальны по затратам расчетного времени и неустойчивы при большом вычислительном шаге τ . В то же

время, если вычислительный шаг достаточно мал, устойчивость схемы обеспечивает сходимость решения. Таким образом, если удалось технически реализовать расчет (не возникло численной неустойчивости), полученное решение можно считать близким к правильному. В литературе по вычислительным методам более популярны неявные конечно-разностные схемы [П2], в которых правая часть уравнения записывается через значения искомой функции на $n+1$ слое, после чего разрешается система линейных либо нелинейных алгебраических уравнений для переменных $C^{n+1}(i, j)$. Зачастую такие схемы обеспечивают выигрыш расчетного времени на порядки, и при этом они всегда устойчивы, т.е. в процессе расчета не возникает переполнения разрядной сетки, и всегда формируется некоторое решение. Однако численная устойчивость неявной схемы не гарантирует ее сходимости, а решение полученное с большим вычислительным шагом может иметь высокую погрешность; эти обстоятельства требуют дополнительного анализа. Кроме того, в уравнениях описывающих фазовые превращения на 2D области для описания межфазных границ необходимы смешанные производные высокого порядка (градиент лапласиана в выражении для потока). В этом случае невозможно построить корректную полностью неявную схему традиционным методом расщепления по координатам, так что необходимо ограничиться явной аппроксимацией смешанных производных (что зачастую нивелирует выигрыш от использования неявной схемы, вплоть до появления численной неустойчивости), либо нарушить корректность схемы, используя некоторые приближения и предположения о характере решения, либо переходить к использованию сложных и малоизвестных подходов к построению неявных схем [П3].

Приложение 2. Программа моделирования распада сплава методом Монте-Карло с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями. Пояснения к алгоритму и дополнительные возможности

Программа реализована для расчетов на персональных компьютерах на языке программирования Fortran90, обеспечивающем скорость вычислений, аналогичную языку программирования C/C++. Преимуществом использования Fortran90 по сравнению с C/C++ для физических приложений является простота кода, что позволяет повысить уровень достоверности полученных результатов за счет снижения вероятности ошибок. Программа реализована для ОЦК и ГЦК атомных решеток, с примесными атомами одного или двух сортов, с возможностью учета значений потенциалов межатомных взаимодействий на расстоянии до пяти координационных сфер, и с возможностью учета концентрационной зависимости межатомных взаимодействий. Таким образом, в принципе, она позволяет исследовать не только кинетику распада, но и упорядочение или распад с упорядочением.

Алгоритм программы включает следующие основные блоки:

- (1) считывание исходных данных из текстового файла Input.txt;
- (2) блок реализующий перестановки атомов по правилу обычного алгоритма Metropolis (т.е. возможны перестановки независимо от расстояния между атомами) или Kawasaki kinetics (возможны перестановки только ближайших соседей), в зависимости от требований указанных в файле Input.txt;
- (3) расширение предыдущего блока для учета концентрационной зависимости межатомных взаимодействий;
- (4) набор процедур для анализа текущей конфигурации атомов (корреляционные функции атомов различных сортов, интегральная степень

распада, распределение атомов одной примеси по локальным концентрациям другой примеси и др.);

(5) вывод в файлы текущей конфигурации атомов и графиков для анализа эволюции (снятые в различные моменты времени корреляционные функции атомов различных сортов в зависимости от расстояния между атомами, эволюция по времени корреляционных функций на первых десяти координационных сферах, интегральная степень распада по каждому компоненту в зависимости от времени, распределения атомов различных сортов по сферическим слоям в области максимального выделения и др.)

В файле Input.txt указываются следующие *входные параметры*:

(1) тип Монте Карло кинетики (Metropolis, Kawasaki);

(2) числа элементарных ячеек по осям X,Y,Z (например, 90 90 90);

(3) температура в градусах Кельвина;

(4) наименования матричных и примесных атомов (например, Fe Cu Ni);

(5) концентрации первой и второй примесей в атомных долях;

(6) выбор начальной конфигурации (однородное распределение реализуемое с помощью генератора случайных чисел в соответствии с заданными концентрациями, однородное распределение с малым зародышем заданного сорта, конфигурация в которой все атомы заданной примеси собраны в одиночный преципитат, или чтение конфигурации атомов из файла);

(7) радиус действия межатомных потенциалов, выраженный количеством учитываемых координационных сфер;

(8) учитывается ли концентрационная зависимость энергий межатомных взаимодействий (Yes/No);

(9) если вышеуказанная зависимость не учитывается, вводятся значения потенциалов межатомных взаимодействий на пяти координационных сферах;

(10) если вышеуказанная зависимость учитывается, вводится матрица этих энергий на трех координационных сферах при заданном наборе

значений концентрации $C=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ (реализовано только для первой примеси);

(11) предусматривается возможность введения дефекта (дислокации или границы зерна), который моделируется как область, в пределах которой энергия сегрегации примеси отличается от нуля; вводится энергия сегрегации примеси на дефекте;

(12) отношения коэффициентов взаимной диффузии компонент: первой примеси к матричному компоненту, второй примеси к матричному компоненту, одной примеси в другой.

Процедура Kawasaki kinetics с учетом концентрационной зависимости межатомных взаимодействий.

Выбираются случайный атом из списка примесных атомов и случайный сосед этого атома другого сорта. Составляется список узлов окружения выделенной пары, занятых примесными атомами, в пределах трех координационных сфер, включая исходную выделенную пару. Для атомов этого списка рассчитывается суммарная энергия их взаимодействия с ближайшими соседями, до и после предполагаемой перестановки исходной выделенной пары, E_1 и E_2 соответственно. Если $E_2 < E_1$, перестановка атомов выделенной пары осуществляется безусловно. В противном случае перестановка осуществляется с гиббсовской вероятностью $p_{12} = \text{Exp}[(E_1 - E_2)/kT]$.

Пример распада с упорядочением в трехкомпонентном сплаве ОЦК-Fe-Nb-Cu.

При моделировании использовались эффективные потенциалы межатомных взаимодействий, полученные О.Горбатовым в рамках ab initio параметризованной модели [П4], см. Таблицу П1. На Рисунке П1 приведены корреляционные функции и типичная картина распределения атомов Cu(1ат.%), Nb(1ат.%) в решетке парамагнитного ОЦК железа ($T=1100\text{K}$).

Видно, что хотя медь при этой температуре не образует самостоятельных кластеров, ее взаимодействие с Nb приводит к формированию упорядоченных выделений смешанного состава Nb-Cu. При изменении температуры или состава эта картина существенно изменяется. В случае быстрого охлаждения до температуры 800К при распаде возникают кластеры обоих сортов (см. Рисунок П2). Такое качественное изменение сценария распада обусловлено изменением энергий межатомного взаимодействия при смене состояния матрицы Fe с пара- на ферромагнитное. С другой стороны, при понижении концентрации примесей до 0.3% возможна ситуация, когда формируются только кластеры Nb, а атомы Cu остаются в основном в твердом растворе.

Таблица П1 – Эффективные энергии взаимодействия примесных атомов в пара- и ферромагнитном состоянии матрицы ОЦК-Fe.

Матрица	Взаимодействующие примеси	Энергии межатомного взаимодействия примесей на различных координационных сферах, mRy		
		1КС	2КС	3КС
ПМ-Fe	Nb-Cu	3.7	1	0.6
	Nb-Nb	26	0.6	-10.8
	Cu-Cu	-6.1	-1.3	-0.1
ФМ-Fe	Nb-Cu	0.2	6.7	0.4
	Nb-Nb	42.8	10.4	-8.8
	Cu-Cu	-12	-5.8	0.5

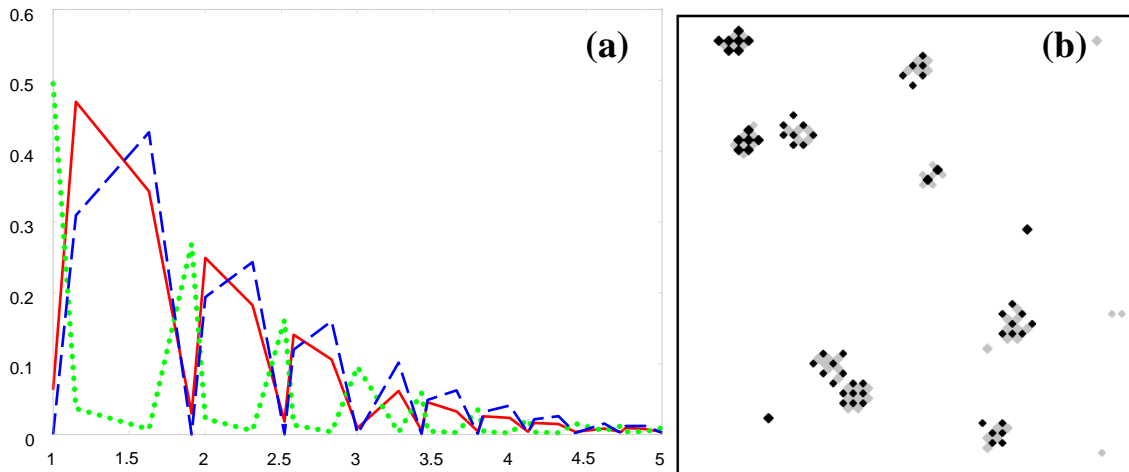


Рисунок П1 – Результаты МК моделирования начальных стадий распада в сплаве bcc-Fe 1%Nb 1%Cu при $T=1100\text{K}$, при старте из однородного начального состояния, размер образца $45 \times 45 \times 45$ ячеек; (a) корреляционные функции (Cu-Cu – сплошная линия, Nb-Nb- штриховая линия, Nb-Cu-пунктирная линия) в зависимости от расстояния между атомами после выдержки $2\text{E}+06$ скачков Nb; (b) распределение атомов в двух слоях ОЦК решетки: черные пиксели – атомы Nb, серые – атомы Cu.

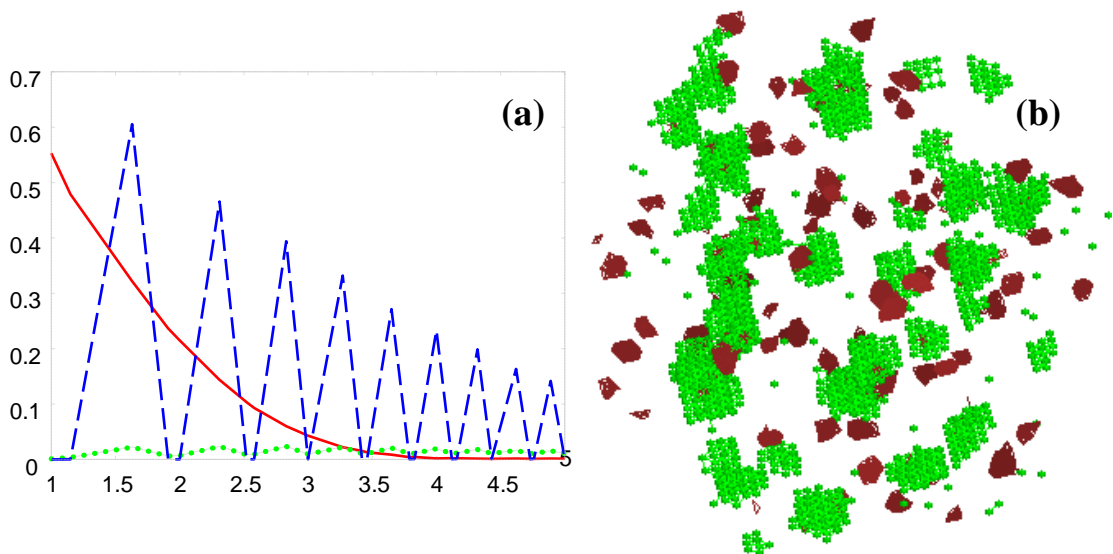


Рисунок П2 – Расчет аналогичный Рисунку П1 при $T=800\text{K}$: возникновение кластеров двух видов – Nb и Cu; (a) расчет корреляционных функций (Cu-Cu – сплошная линия, Nb-Nb- штриховая линия, Nb-Cu-пунктирная линия); (b) визуализация рассчитанной конфигурации атомов в программе Rasmol (отображены все атомы Nb (зеленые) и Cu (коричневые), атомы Fe не показаны).

Ссылки

- П1. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983. –616 с.
- П2. Самарский А.А., Вабичев П.Н. Вычислительная теплопередача. Изд. 2-е. – М.: Книжный дом “Либроком”, 2009. – 784 с.
- П3. Формалев В.Ф. Неявный метод дробных шагов с расщеплением смешанных дифференциальных операторов / Формалев В.Ф., Тюкин О.А. // Вычисл. технологии. – 1998. –Т.3, № 6. –С. 82-91.
- П4. Ab initio Modeling of Decomposition in Iron Based Alloys [Текст] / O. I. Gorbatov, Yu. N. Gornostyrev, P. A. Korzhavii, A. V. Ruban // Physics of Metals and Metallography (english only). – 2016. – V.117. – P. 1293–1327.