

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ЭВТЕКТОИДНЫХ КОЛОНИЙ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ДЛЯ ПРОСТЫХ МОДЕЛЕЙ СПЛАВОВ

*В. Г. Вакс\*, А. Ю. Строев*

*Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 января 2008 г.

Для изучения кинетики роста эвтектоидных колоний перлитного типа предложена простая модель, отражающая основные черты фазовых равновесий между аустенитом, ферритом и цементитом. На основе микроскопической теории диффузионных превращений в сплавах, развитой ранее, выполнено компьютерное моделирование процессов стационарного роста колоний для нескольких вариантов предложенной модели. Найдено, что имеющиеся феноменологические подходы качественно верно описывают основные черты кинетики роста колоний, но для количественных выводов эти подходы недостаточны. Исследованы изменения формы фронта колоний с приближением температуры  $T$  к точке эвтектики  $T_e$  и структура межфазных границ при различных  $T$ . Указан эффект «смачивания» исходной фазой (аустенитом) границ между вновь образующимися фазами (ферритом и цементитом) при  $T$  вблизи  $T_e$ , приводящий к резкому росту толщины межфазных границ и уменьшению углов стыка между фазами на фронте колонии. Показано, что учет различий в диффузионной подвижности атомов внедрения (углерода) в разных фазах важен для адекватного описания кинетики роста колоний.

PACS: 61.50.Ks, 64.70.K-

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Феноменологические модели роста пластинчатых эвтектоидных колоний в твердых растворах, прежде всего, перлитных колоний в сталях, широко обсуждаются в литературе, см., например, [1–4]. Развитые в этих моделях представления позволяют качественно понять ряд наблюдаемых особенностей роста перлитных колоний, таких как приблизительно обратную пропорциональную зависимость периода перлитной структуры  $S$  от величины переохлаждения, т. е. от разности  $\Delta T = (T_e - T)$  между температурой эвтектики  $T_e$  и температурой превращения  $T$ ; резкое уменьшение скорости роста колонии  $V$  с уменьшением переохлаждения  $\Delta T$  и др. Однако попытки сколько-нибудь количественных расчетов или моделирования процессов роста колоний в литературе отсутствуют. Вследствие этого понимание многих свойств и характеристик перлитного превращения, важных для приложений, остается недо-

статочным. Так, отсутствуют не только теории, но даже сколько-нибудь определенные представления о механизме зарождения и формирования перлитных колоний; нет теоретических подходов к определению периодов структур  $S$  и скоростей роста  $V$ ; не ясно распределение диффузионных потоков атомов углерода при росте колонии и т. д.

Для краткости ниже мы говорим о перлитных превращениях, хотя фактически все обсуждение будет применимо и к другим эвтектоидным превращениям этого типа. Как отмечено рядом авторов [2, 4], процессы роста перлитных колоний кажутся во многом аналогичными процессам образования пластинчатых эвтектических колоний при направленной кристаллизации, теории которых в последнее время интенсивно развиваются [5, 6]. В этих теориях обычно используются только самые общие уравнения массо- и теплопереноса и простые термодинамические модели, но в ряде случаев этого оказывается недостаточно для описания довольно сложных кинетических процессов. В то же время описание роста перлитных колоний требует развития теории

\*E-mail: vaks@mbslab.kiae.ru

диффузионных фазовых превращений с изменением типа кристаллической решетки. Вследствие отсутствия в литературе таких теорий, задачу теоретического описания перлитного превращения принято считать «более сложной» [2], чем для аналогичных превращений при кристаллизации жидких расплавов.

Развитая в последние годы микроскопическая теория диффузионных фазовых превращений в сплавах, основанная на методах обобщенного распределения Гиббса и квазиравновесного кинетического уравнения (для обзора см. [7]), позволяет последовательно рассматривать самые разные типы диффузионных превращений. В настоящей работе мы используем эти методы, чтобы исследовать кинетику роста эвтектоидных колоний перлитного типа для некоторой простой модели сплавов. В то же время эта модель отражает все основные черты фазовых равновесий между аустенитом, ферритом и цементитом, и она легко может быть обобщена на случай более реалистических рассмотрений.

В разд. 2 обсуждаются предложенная модель и кинетические уравнения. В разд. 3 описаны используемые методы моделирования. В разд. 4 приводятся и обсуждаются результаты моделирования этими методами процессов стационарного роста эвтектоидных колоний. В разд. 5 исследуются характеристики межфазных границ при росте колоний и обсуждается своеобразное явление «смачивания» исходной фазой (аустенитом) границ между двумя конечными фазами (ферритом и цементитом) при малых переохлаждениях  $\Delta T$ . В разд. 6 рассматривается более общая кинетическая модель, в которой диффузионная подвижность атомов внедрения в разных фазах различна, и показано, что кинетика роста колоний при этом может резко меняться. Основные выводы приводятся в Заключение.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Для определенности будем рассматривать сплавы внедрения  $MeX_c$ , в которых число пор внедрения для атомов  $X$  равно числу атомов металла  $Me$ , как в аустените и цементите [8]. Тогда концентрация  $x$  атомов внедрения  $X$  связана со средним заполнением пор  $c$  соотношением  $c = x/(1-x)$ , но для краткости ниже будем называть концентрацией само среднее заполнение пор  $c$ . Для изучения кинетики фазовых превращений будем использовать простые модели сплавов с фазовыми диаграммами температура

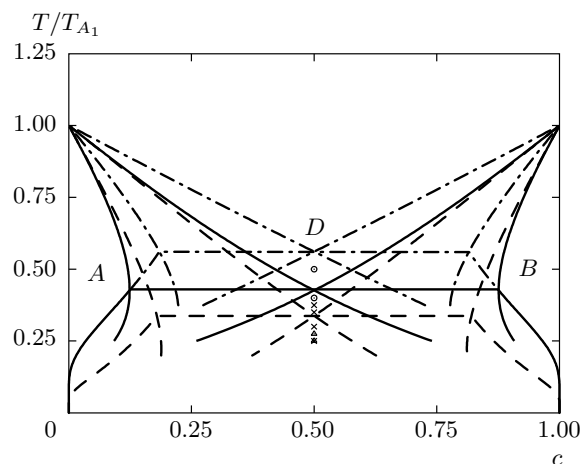


Рис. 1. Фазовая диаграмма температура  $T$ – $c$  для термодинамических моделей 1, 2, 3. Сплошная линия соответствует модели 1, штрихпунктирная — модели 2, штриховая — модели 3. Символы указывают значения  $T$  и  $c$ , для которых выполнялось моделирование роста колоний, причем кресты соответствуют модели 1, кружки — модели 2, треугольники — модели 3

$T$  — концентрация  $c$ , симметричными относительно замены  $c \rightarrow (1-c)$  и показанными на рис. 1. Если сравнивать этот рисунок с фазовой диаграммой железо–углерод, то фазы  $A$ ,  $D$  и  $B$ , очевидно, являются аналогами феррита, аустенита и цементита.

Будем считать, что фаза  $D$  соответствует неупорядоченному регулярному (т. е. описываемому приближением среднего поля) раствору атомов внедрения в ГЦК-решетке, а фазы  $A$  и  $B$  будем описывать с помощью параметров порядка  $\eta$  и  $\zeta$ , которые для однородных и равновесных фаз имеют такие значения:

$$\begin{aligned} A: & \quad \eta = 1, \quad \zeta = 0, \\ B: & \quad \eta = 0, \quad \zeta = 1, \\ D: & \quad \eta = 0, \quad \zeta = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

В сплавах железо–углерод параметр  $\eta$  можно считать пропорциональным величине деформации Бейна или Курдюмова–Закса, осуществляющей переход из ГЦК- в ОЦК-структуру, а  $\zeta$  — аналогичным параметром, описывающим переход из аустенита в структуру цементита [8].

Изучаемые неоднородные состояния сплава будем описывать с помощью обобщенного функционала Гинзбурга–Ландау  $F$  [9], предполагая, что характерные длины неоднородности в координатных зависимостях  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$  существенно превышают межатомные расстояния:

$$F = \int \frac{d^3r}{v_a} \{f(c, \eta, \zeta) + G(c, \eta, \zeta, \nabla c, \nabla \eta, \nabla \zeta)\}. \quad (2)$$

Здесь и ниже  $v_a$  есть объем, приходящийся на один атом металла Me, функция  $f(c, \eta, \zeta)$  имеет смысл однородной части свободной энергии на атом Me, а для градиентного члена  $G$  будем использовать простейшую симметричную форму:

$$G = g [(\nabla \eta)^2 + (\nabla \zeta)^2]$$

с постоянным коэффициентом  $g$ . Для простоты предположим также, что зависимость нашего модельного функционала  $f(c, \eta, \zeta)$  от параметров  $\eta$  и  $\zeta$  можно описать полиномами не выше четвертой степени. Тогда, для того чтобы соотношения (1) для параметров  $\eta$  и  $\zeta$  в равновесных однородных фазах выполнялись при всех температурах и концентрациях, функцию  $f(c, \eta, \zeta)$  в формуле (2) можно взять в следующем виде (аналогичном предложенному в работе [6] для моделирования процессов направленной кристаллизации):

$$f(c, \eta, \zeta) = \varphi(c) + \Phi(c, \eta) + \Phi(c', \zeta). \quad (3)$$

Здесь и ниже  $c' = (1 - c)$ , а  $\varphi(c)$  есть свободная энергия на одну пору неупорядоченного сплава внедрения в приближении среднего поля:

$$\varphi(c) = T(c \ln c + c' \ln c') - V_0 c c' / 2. \quad (4)$$

При этом положительные значения  $V_0 > 0$  соответствуют тому, что во взаимодействиях атомов X преобладает отталкивание, и это качественно соответствует типу взаимодействий атомов углерода в реальном аустените [10]. Функция  $\Phi(c, \eta)$  дается выражением

$$\Phi(c, \eta) = \lambda c \left( \frac{\eta^2}{2} - \frac{\eta^3}{3} \right) + A \left[ \frac{\tau \eta^2}{2} - (\tau + 1) \frac{\eta^3}{3} + \frac{\eta^4}{4} \right], \quad (5)$$

где  $\tau = T/2T_A$ ,  $T_A$  — температура фазового перехода между фазами  $A$  и  $D$  при  $c = 0$  (или между фазами  $B$  и  $D$  при  $c = 1$ ),  $\lambda$  и  $A$  — положительные энергетические параметры. Функция  $\Phi(c', \zeta)$  в формуле (3) получается заменой в выражении (5) величины  $c$  на  $c'$ , а  $\eta$  на  $\zeta$ .

Значения параметров порядка в равновесных однородных фазах находятся минимизацией функционала (3) по  $\eta$  и  $\zeta$  при данной концентрации  $c$ . Минимизация по  $\eta$  дает уравнение  $\partial f / \partial \eta = \partial \Phi / \partial \eta = 0$  с функцией  $\Phi$  из формулы (5), т. е. следующее уравнение для нахождения равновесного значения  $\eta$ :

$$\eta(1 - \eta) \left( \tau - \eta + \frac{\lambda c}{A} \right) = 0. \quad (6)$$

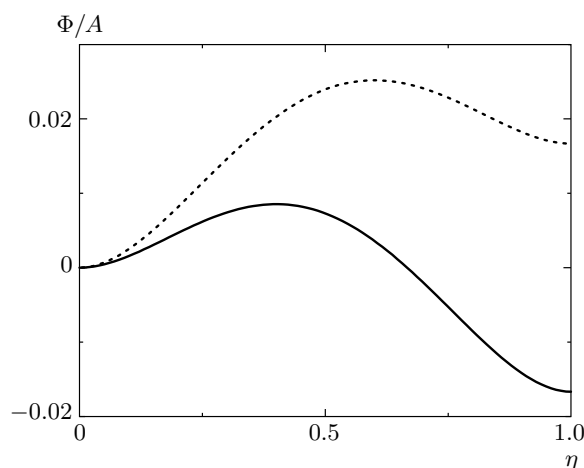


Рис. 2. Зависимость  $\Phi/A$  от  $\eta$  с  $\Phi$ , даваемой уравнением (5), при значениях температуры и концентрации в интервале  $0 < \tau + \lambda c/A < 0.5$  (сплошная линия) и в интервале  $0.5 < \tau + \lambda c/A < 1$  (пунктирная линия), где  $\tau = T/2T_A$

Чтобы понять, какое из решений этого уравнения нужно выбрать при данных значениях температуры  $T$  и концентрации  $c$ , на рис. 2 мы приводим зависимость функции  $\Phi$  от  $\eta$  в уравнении (5) для двух физически разных ситуаций:

- значения  $T$  и  $c$  лежат в интервале  $0 < \tau + \lambda c/A < 0.5$ ;
- значения  $T$  и  $c$  лежат в интервале  $0.5 < \tau + \lambda c/A < 1$ .

В обоих случаях функция  $\Phi(\eta)$  имеет минимумы при  $\eta = 0$  и  $\eta = 1$  (и максимум при некотором промежуточном значении  $\eta = \tau + \lambda c/A$ ), но в первом случае левый минимум лежит ниже правого, так что термодинамически выгодна фаза  $D$  с  $\eta = 0$ , а во втором случае правый минимум лежит ниже левого, и выгодна фаза  $A$  с  $\eta = 1$ . Линия  $\tau + \lambda c/A = 0.5$ , разделяющая две эти области в плоскости  $(c, T)$ , соответствует линии фазовых переходов между фазами  $A$  и  $D$  в отсутствие расслоения, т. е. при неизменной, «замороженной» концентрации  $c$ . Аналогичный вид имеют области относительной термодинамической выгодности фаз  $D$  и  $B$  в правой части фазовой диаграммы.

При учете возможного расслоения, т. е. минимизации полной свободной энергии (2) также и по числу атомов Me и X в каждой из фаз, полные уравнения равновесия любых двух фаз 1 и 2 принимают известный вид:

Значения параметров  $A$  и  $V_0$ , температуры  $T$  и переохлаждения  $\Delta T = (T_e - T)$ , используемые в расчетах настоящей работы

Модель	1				2		3	
Значения $A$ и $V_0$	$A = \lambda, V_0 = 0$				$A = 1.5\lambda, V_0 = 0$		$A = \lambda, V_0 = T_A$	
$T'_e = T/T_A$	0.4264				0.561		0.338	
$T' = T/T_A$	0.25	0.3	0.35	0.375	0.4	0.5	0.25	0.275
$\Delta T' = \Delta T/T_A$	0.18	0.13	0.08	0.05	0.16	0.06	0.09	0.06
$\Delta T'_e = \Delta T/T_e$	0.41	0.30	0.18	0.12	0.29	0.11	0.26	0.19

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_{1,2} = 0, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right)_{1,2} = 0, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_2 = \mu, \quad f_1 - \mu c_1 = f_2 - \mu c_2,$$

где индекс «1» или «2» соответствует каждой из фаз.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы, рассчитанные по уравнениям (7) для трех вариантов нашей модели, обозначаемых ниже как модель 1, модель 2 и модель 3 и соответствующих значениям параметров  $A$  и  $V_0$ , указанным в таблице. Для каждой из моделей в этой таблице указаны также значения эвтектической температуры  $T_e$  и тех температур  $T$ , при которых проводилось описываемое ниже моделирование роста колоний.

Кинетику диффузионного превращения будем исследовать на основе квазиравновесного кинетического уравнения, предложенного ранее [7]. В рассматриваемом случае слабонеоднородных состояний это уравнение для локальной концентрации  $c(\mathbf{r}, t)$ , имеет континуальный вид [9, 11]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left( D c c' \beta \nabla \frac{\partial F}{\partial c} \right), \quad (8)$$

где величина  $D$  имеет смысл коэффициента диффузии атомов внедрения. В модели диффузионных перескоков этих атомов только в ближайшие поры внедрения (которая для определенности будет использоваться ниже) коэффициент диффузии  $D$  связан с вероятностью перескока в единицу времени  $\gamma_{nn}$  и с постоянной ГЦК-решетки  $a$  соотношением [11]

$$D = \gamma_{nn} a^2. \quad (9)$$

При описании эволюции «решеточных» переменных  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$  нужно учесть, что кинетика рассматриваемых превращений, в частности, перлитного превращения, определяется относительно медленными диффузионными процессами изменения локальной концентрации  $c(\mathbf{r})$ , а изменения  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$

«почти мгновенно» следуют за этими изменениями  $c(\mathbf{r})$ . Это связано с тем, что характерные времена «решеточной» релаксации  $\tau_{lat}$  гораздо меньше характерных времен диффузии  $\tau_d$ . Так, если считать, что  $\tau_{lat}$  имеет порядок величины времени ангармонического затухания фононов  $\gamma_{ph}^{-1}$  и воспользоваться для  $\gamma_{ph}$  обычными оценками (см., например, [12]):  $\gamma_{ph} \gtrsim (0.01-0.1)\omega_D$ , где  $\omega_D$  — частота Дебая, которая в железе равна  $9.8 \cdot 10^{12}$  Гц [13], а для оценок  $\tau_d = \gamma_{nn}^{-1}$  воспользоваться равенством (9) и данными о коэффициенте диффузии углерода в аустените [14], то вблизи точки эвтектики сплавов железо-углерод для времен  $\tau_{lat}$  и  $\tau_d$  получим

$$\tau_{lat} \sim 10^{-13}-10^{-12} \text{ с}, \quad \tau_d \sim 10^{-7} \text{ с}. \quad (10)$$

Таким образом, если феноменологически описывать временную эволюцию параметров  $\eta$  и  $\zeta$  с помощью «зависящих от времени уравнений Гинзбурга–Ландау» [9] с параметрами релаксации  $\gamma_\eta$  и  $\gamma_\zeta$ :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\gamma_\eta \left[ \frac{\partial \Phi(c, \eta)}{\partial \eta} - 2g\Delta\eta \right], \quad (11)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = -\gamma_\zeta \left[ \frac{\partial \Phi(c', \zeta)}{\partial \zeta} - 2g\Delta\zeta \right]$$

(причем в используемой «симметричной» модели  $\gamma_\eta = \gamma_\zeta$ ), то параметры  $\gamma_\eta$  и  $\gamma_\zeta$  для изучаемых процессов можно формально считать бесконечными. Это означает, что при данном распределении концентраций  $c(\mathbf{r}, t)$  в каждый момент времени  $t$  распределения  $\eta(\mathbf{r}, t)$  и  $\zeta(\mathbf{r}, t)$  минимизируют полную свободную энергию для этого  $c(\mathbf{r}, t)$ .

В то же время для численного решения системы уравнений (8) и (11) стандартными методами использование слишком больших значений  $\gamma_\eta$  и  $\gamma_\zeta$  оказывается неудобным. Поэтому при описываемом ниже компьютерном моделировании мы используем довольно большие, но конечные значения параметра  $\gamma_\eta = \gamma_\zeta$ , что, как показано ниже, достаточно для изучения характеристик стационарного роста колоний.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА ЭВТЕКТОИДНЫХ КОЛОНИЙ

При изучении эволюции пластинчатых эвтектоидных колоний (ниже для краткости называемых просто колониями) в этой работе мы, как и другие авторы [1–4], будем рассматривать только простейшую задачу о стационарном росте этих колоний при заданном периоде  $S$ . Но в отличие от предшествующих работ, наше рассмотрение будет содержать не только качественные обсуждения и оценки, но также и количественное изучение всех структурных и кинетических характеристик такого роста для термодинамических моделей (2)–(5).

Эволюция колоний изучалась методами компьютерного моделирования на основе кинетических уравнений (8) и (11) для параметров  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ . Использовался объем моделирования  $V_s = (N_x \times N_y \times N_z)a^3$  в ГЦК-решетке с периодическим граничными условиями по всем трем осям  $x$ ,  $y$ , и  $z$ . Ось  $y$  выбиралась в направлении роста колоний, а период  $N_z$  вдоль оси  $z$  полагался равным единице, так что моделировался рост в направлении оси  $y$  пластинчатых колоний, параллельных плоскости  $yz$ . Период моделирования  $N_x$  выбирался кратным (или просто равным) периоду колоний  $S$ , а для  $N_y$  обычно использовалось значение  $N_y = 128$ . Дифференциальные уравнения (8) и (11) заменялись их конечно-разностными аналогами с шагом по времени  $t_s$  и по пространству  $L$ , и эти уравнения решались итерациями стандартным методом Рунге–Кутты. Обычно мы использовали значения  $t_s = 0.02\tau_d$  и  $L = a$ , но для контрольных прогонов, а также при изучении структуры межфазных границ использовались и меньшие значения  $L = 0.2a$ .

Чтобы моделировать процессы роста колоний, в начальный момент времени задавалось распределение параметров  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ , достаточно близкое к их ожидаемому распределению при стационарном росте. При этом использовались распределения вида, показанного ниже на рис. 11а или 12а, описываемые такими соотношениями:

$$\begin{aligned} 0 \leq y \leq y_0, & \quad nS \leq x \leq (n + 0.5)S : \\ & \quad (c, \eta, \zeta) = (0.5 - \Delta, 1, 0), \\ 0 \leq y \leq y_0, & \quad (n + 0.5)S \leq x \leq (n + 1)S : \\ & \quad (c, \eta, \zeta) = (0.5 + \Delta, 0, 1), \\ y_0 < y \leq N_y : & \quad (c, \eta, \zeta) = (0.5, 0, 0). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь и ниже длины  $x$ ,  $y$  и  $S$  даются в постоянных ГЦК-решетки  $a$ , а  $n \geq 0$  — целое число, такое что  $(n + 1)S \leq N_x$ . Тогда при должном выборе значений

$y_0$  и  $\Delta$  в распределении (12) эти начальные колонии достаточно быстро релаксируют к состоянию стационарного роста.

Для каждой из моделей моделирование выполнялось при нескольких значениях приведенной температуры  $T' = T/T_A$ , указанных в таблице. Большие значения  $T'$  соответствуют малым значениям приведенного переохлаждения  $\Delta T' = (T'_e - T')$ , при которых релаксация сильно замедлена и моделирование требует больших времен. В то же время при наименьших температурах, указанных в таблице релаксация происходит довольно быстро. При этих  $T'$  значение  $y_0$  начальной длины колоний можно брать достаточно малым:  $y_0 = 16$ , а релаксация к состоянию стационарного роста при этом происходит за времена  $t$  порядка десятков  $\tau_d$ . При больших  $T'$ , например, при  $T' \gtrsim 0.3$  для модели 1, начальное значение  $y_0$  приходится увеличивать, так как для формирования стационарно растущего фронта колоний столь малой длины не хватает, и заданное в начале периодическое распределение «рассасывается». Поэтому здесь мы используем  $y_0 = 32$ , а релаксация к состоянию стационарного роста происходит за времена  $t \gtrsim 10^2 \tau_d$ .

Значение начального сдвига концентрации относительно аустенита  $\Delta$  в формулах (12) тоже нельзя брать слишком малым. Если  $\Delta$  слишком мало, то термодинамической движущей силы превращения не хватает для преодоления «нуклеационного барьера», связанного с созданием межфазных границ, т. е. с наличием градиентных членов в свободной энергии (3). В результате начальное распределение опять рассасывается. С другой стороны, если  $\Delta$  выбрать слишком большим, например, так, что начальные значения  $c = (0.5 - \Delta)$  и  $c = (0.5 + \Delta)$  близки к равновесным значениям  $c_A$  и  $c_B$  на нижних бинодальных рис. 1, то начальное состояние оказывается слишком близким к равновесному, термодинамическая движущая сила для начала его релаксации к состоянию стационарного роста становится слишком малой, и начальное состояние остается «замороженным». Поэтому в нашем моделировании использовалось «промежуточное» значение  $\Delta = 0.2$ .

Граничные значения  $c$ ,  $\eta$  и  $\zeta$  в двух нижних атомных рядах (т. е. при  $y = 0$  и  $y = 1$ ) и в двух верхних рядах (т. е. при  $y = N_y - 1$  и  $y = N_y - 2$ ) в процессе моделирования остаются неизменными и равными начальным значениям, указанным в формулах (12). Это моделирует наблюдаемый на опыте «односторонний» рост перлитных колоний от границы зерна аустенита [1–4], а также обеспечивает гладкость вблизи нижней и верхней границ вторых простран-

ственных производных в уравнениях (8) и (11) при их численном нахождении через вторые разности параметров  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ .

Для параметров  $\lambda$ ,  $g$  и  $\gamma_\eta$  в уравнениях (2), (5) и (11) использовались такие значения:

$$\lambda = 5T_A, \quad g = a^2T_A, \quad \gamma_\eta = 2\gamma_{nn}/T_A. \quad (13)$$

Эти значения были выбраны в основном для простоты, а также потому, что характерные длины неоднородности локальной концентрации  $c(\mathbf{r})$  и локальных параметров порядка  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ , в частности, толщины межфазных границ  $w_{ipb}$ , обсуждаемые в разд. 5, при выборе параметров (13) оказываются достаточно большими для применимости используемого «континуального» приближения Гинзбурга–Ландау. Значение  $\gamma_\eta$  в формуле (13), согласно уравнению (11), соответствует следующему соотношению между временами решеточной и диффузионной релаксации:  $\tau_d \sim 10\tau_{lat}$ , в то время как по оценкам (10) в реальных сплавах время  $\tau_d$  превышает  $\tau_{lat}$  не на один, а на 5–6 порядков. Однако использование слишком больших значений  $\gamma_\eta$  вынудило бы сильно уменьшать шаг итераций по времени  $t_s$ , что резко замедляет моделирование. В то же время ниже показано, что дальнейшее увеличение параметра  $\gamma_\eta$  слабо влияет на изучаемые характеристики стационарного роста колоний, так что использование для  $\gamma_\eta$  значения, выбранного в формуле (13), представляется оправданным.

Мы будем исследовать также структуру и энергию межфазных границ (МФГ) в стационарно растущих колониях. Общая теория равновесных МФГ в сплавах, описываемых функционалами Гинзбурга–Ландау, развита в работах [9, 15]. При этом профили концентрации и параметров порядка в области МФГ (т. е. функции  $c(x)$ ,  $\eta(x)$  и  $\zeta(x)$ , где ось  $x$  перпендикулярна плоскости МФГ) определяются системой трех дифференциальных уравнений. Эту систему можно свести к системе двух дифференциальных уравнений для функций  $\eta(c)$  и  $\zeta(c)$  и соотношению, определяющему зависимость  $c$  от  $x$ , которые описываются ниже в разд. 5. Однако решение этих систем уравнений требует, вообще говоря, разработки специальных вычислительных алгоритмов [15]. Поэтому в рассматриваемой проблеме проще определять структуру МФГ так же, как и структуру растущих колоний, т. е. использовать кинетические уравнения (8) и (11) также и для моделирования процесса релаксации разумно выбранного начального распределения величин  $c(x)$ ,  $\eta(x)$  и  $\zeta(x)$  к их равновесному распределению, соответствующему изучаемой МФГ. При этом задаются постоянные граничные условия,

соответствующие переходу при удалении от МФГ в одну или в другую из двух фаз, находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом.

Так, моделирование плоской межфазной границы  $A$ – $B$  проводилось в объеме  $V_s = (2N_x + 1) \times 1 \times 1 a^3$  с периодическими граничными условиями по осям  $y$  и  $z$ . Плоскость  $x = 0$  выбиралась за центр МФГ, и обычно использовалось значение  $N_x = 64$ . Начальное распределение параметров  $c$ ,  $\eta$  и  $\zeta$  при  $x < 0$  соответствует равновесной фазе  $A$ , при  $x > 0$  — фазе  $B$ , а при  $x = 0$  — средним значениям этих параметров между фазами  $A$  и  $B$ :

$$-N_x \leq x < 0: \quad (c, \eta, \zeta) = (c_A, 1, 0), \quad (14)$$

$$x = 0: \quad (c, \eta, \zeta) = (0.5, 0.5, 0.5), \quad (15)$$

$$0 < x \leq N_x: \quad (c, \eta, \zeta) = (c_B, 0, 1), \quad (16)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  — значения концентрации на левой и правой бинодалях фазового равновесия  $A$ – $B$ , т. е. на двух нижних кривых рис. 1 для изучаемой модели. Далее это начальное состояние эволюционирует по кинетическим уравнениям (8) и (11) при неизменном состоянии двух крайних левых и двух крайних правых плоскостей. Это означает, что параметры  $(c, \eta, \zeta)$  при  $x = -N_x$  и  $x = (-N_x + 1)$  всегда имеют значения (14), соответствующие фазе  $A$ , а при  $x = (N_x - 1)$  и  $x = N_x$  — значения (16), соответствующие фазе  $B$ . Время полной релаксации к равновесной структуре МФГ обычно имело порядок  $t \sim 10^4 \tau_d$ . Аналогично моделируются равновесные МФГ между фазами  $A$  и  $D$  или  $B$  и  $D$ .

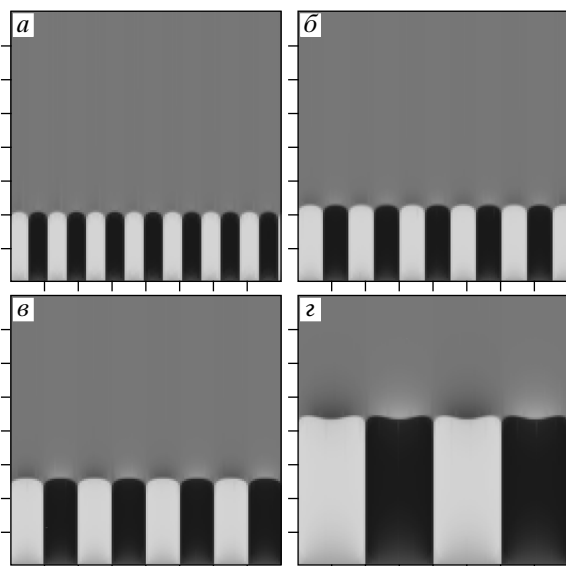
После определения профилей  $c(x)$ ,  $\eta(x)$  и  $\zeta(x)$  энергия МФГ  $\sigma$  находится численным интегрированием известного общего выражения [9]:

$$\sigma = \frac{1}{v_a} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Omega}(x) dx. \quad (17)$$

Здесь величина  $\tilde{\Omega} = (\Omega - \Omega_0)$  есть отклонение в области МФГ локального термодинамического потенциала на один атом  $\text{Me}$ ,  $\Omega(x) = F(x) + G(x) - \mu_0 c(x)$  (где  $f$  и  $G$  те же, что и в формуле (2)), от его равновесного значения  $\Omega_0$ , а  $\mu_0 = (\partial F / \partial c)_{x \rightarrow \pm \infty}$  или  $\Omega_0 = [F(x) - \mu_0 c(x)]_{x \rightarrow \pm \infty}$  есть общее значение химического потенциала атома внедрения или потенциала  $\Omega$  при равновесии двух рассматриваемых фаз.

#### 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЦИОНАРНОГО РОСТА КОЛОНИЙ

На рис. 3–7 приводятся некоторые результаты нашего моделирования процессов стационарного роста



**Рис. 3.** Структура стационарно растущих колоний для модели 1 при значении приведенной температуры  $T' = T/T_A = 0.25$ . Кадры *a, б, в, г* соответствуют периодам колоний  $S$ , равным 18, 24, 32, 64 (в единицах постоянной ГЦК-решетки *a*). Интенсивность зачернения линейно меняется с локальной концентрацией  $c(r)$  от белого к черному при изменении  $c$  от 0 до 1

колоний. Рисунок 3 иллюстрирует структуру фронта колоний и диффузионных потоков вблизи этого фронта при различных периодах  $S$  для фиксированного переохлаждения  $\Delta T = (T_e - T)$ . Изменения структуры стационарно растущих колоний в зависимости от температуры  $T$  и типа взаимодействий иллюстрируются рис. 4, где при каждом  $\Delta T$  структура колоний показана для того периода  $S = S(V_{max})$ , для которого скорость роста колоний  $V$  при этом  $\Delta T$  максимальна.

На рис. 5 приводятся значения минимального периода колоний  $S = S_0(\Delta T)$ , при котором в моделировании еще наблюдается их стационарный рост. Приводятся также значения  $S_{0Z}$  этого минимального периода, найденные из термодинамического соотношения Зинера [1–4], предполагающего, что при стационарном движении фронта колонии «объемный» выигрыш в свободной энергии  $F$  равен ее «поверхностному» проигрышу, связанному с ростом площади межфазных границ:

$$S_{0Z} = 2\sigma v_a / \Delta F. \tag{18}$$

Здесь  $\sigma$  — энергия единичной поверхности раздела между рождающимися фазами, а  $\Delta F$  — свободная

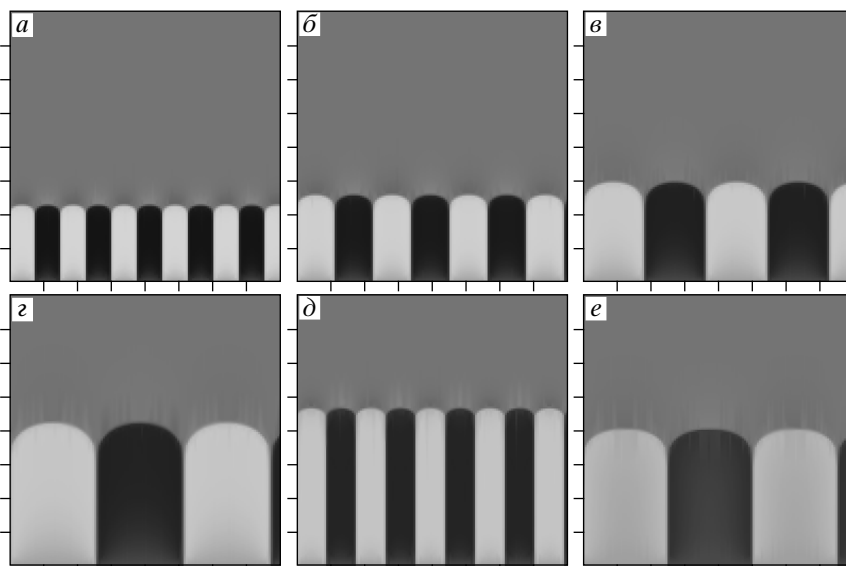
энергия превращения на один атом металла. В нашей модели величина  $\sigma$  в формуле (18) есть энергия МФГ между фазами  $A$  и  $B$ , которая вычисляется по соотношению (17), как описано в разд. 3. Разность же свободных энергий  $\Delta F$  в формуле (18) для используемых симметричных моделей с фазовыми диаграммами, показанными на рис. 1, выражается через свободную энергию  $f(c, \eta, \zeta)$  в соотношении (3) таким образом:

$$\begin{aligned} \Delta f &= f(0.5, 0, 0) - 0.5[f(c_A, 1, 0) + f(c_B, 0, 1)] = \\ &= f(0.5, 0, 0) - f(c_A, 1, 0). \end{aligned} \tag{19}$$

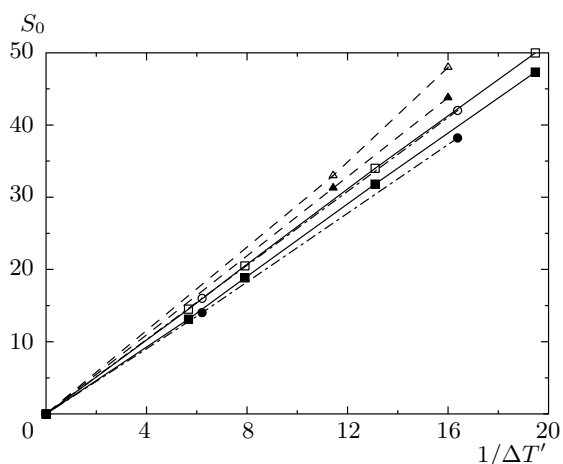
Здесь  $c_A$  или  $c_B$ , как и выше, есть значение концентрации на левой или правой бинодали равновесия фаз  $A$  и  $B$  на рис. 1, и в последнем равенстве учтена симметрия модели, т. е. равенство двух членов в квадратных скобках в формуле (19).

На рис. 6, 7 приводятся результаты исследования зависимостей скорости стационарного роста  $V$  от периода колоний  $S$  и от переохлаждения  $\Delta T$ . Поскольку с ростом  $S$  и с уменьшением  $\Delta T$  кинетика релаксации сильно замедляется, времена моделирования при этом резко растут. Поэтому при малых  $\Delta T$  результаты для зависимостей  $V(S)$  на рис. 6 приведены только для не слишком больших  $S$ . Рисунок 7 иллюстрирует зависимость максимальной (относительно выбора периода  $S$ ) скорости стационарного роста колоний  $V_{max}$  от величины переохлаждения  $\Delta T$ .

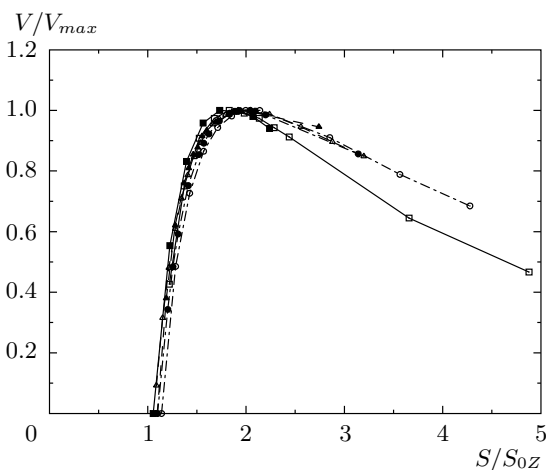
Обсудим результаты, представленные на рис. 3–7. В целом они показывают, что использовавшиеся ранее феноменологические соображения и оценки [1–4] качественно верно описывают кинетику стационарного роста колоний. Так, изменения структуры фронта колоний с периодом  $S$ , показанные на рис. 3 и иллюстрирующие переход от обычной, выпуклой формы этого фронта при небольших  $S \lesssim 2S_{0Z}$  к более плоской и даже вогнутой в центре форме фронта при  $S \gtrsim 4S_{0Z}$ , качественно согласуются с выводами, полученными ранее на основе приближенных оценок [4]. В то же время рис. 3 и 4 указывают и на наличие ряда эффектов, не обсуждавшихся ранее. Так, из этих рисунков следует, что концентрация атомов внедрения вблизи фронта часто существенно неоднородна, особенно при немалых переохлаждениях  $\Delta T$ , что ранее обычно не учитывалось. Сравнение кадров 4а и 4г, соответствующих модели 1, с кадрами 4д и 4е, соответствующими модели 2, показывает, что хотя структура фронтов колоний при близких значениях периода  $S$  для разных моделей взаимодействий является сходной, но некоторые различия все же



**Рис. 4.** Структура стационарно растущих колоний при значениях периодов  $S = S(V_{max})$ , соответствующих максимальной скорости роста при данной температуре  $T$ . Кадры *a*, *b*, *c* соответствуют модели 1, значениям  $T'$ , равным 0.25, 0.3, 0.35, 0.375, и периодам  $S$ , равным 24, 34, 58, 82. Кадры *d*, *e* соответствуют модели 2, значениям  $T' = 0.4, 0.5$ , и периодам  $S = 28, 80$



**Рис. 5.** Значения минимального периода  $S = S_0$  для стационарного роста колоний в зависимости от приведенного переохлаждения  $\Delta T' = (T_e - T)/T_A$ . Темные символы — термодинамический предел Зинера  $S_{0Z}$ , даваемый выражением (18). Светлые символы — значения  $S_0$ , полученные в нашем моделировании. Квадраты, кружки, треугольники соответствуют модели 1, 2, 3

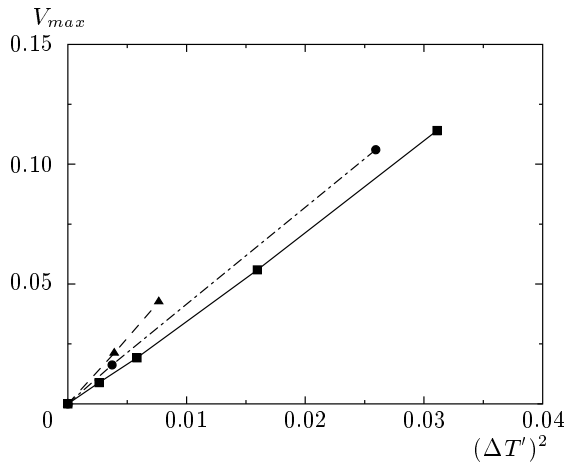


**Рис. 6.** Отношение скорости стационарного роста колоний  $V$  к ее максимальному значению  $V_{max}$  в зависимости от приведенного периода колоний  $S/S_{0Z}$  с  $S_{0Z}$ , найденным из соотношения (18). Квадраты, кружки, треугольники соответствуют модели 1, 2, 3, а темные или светлые символы для каждой модели соответствуют максимальной или минимальной температуре моделирования, указанной в таблице

заметны. Так, на кадре 4*e* для модели 2 кривизна фронта колоний является заметно более плоской, а угол стыка между фазами *A* и *B* — заметно

большим, чем на аналогичном кадре 4*g* для модели 1. Рисунок 4 показывает также, что как форма





**Рис. 7.** Максимальная скорость стационарного роста колоний  $V_{max}$  (в единицах  $a/\tau_d$ ) в зависимости от квадрата приведенного переохлаждения  $\Delta T'$ . Квадраты, кружки, треугольники соответствуют модели 1, 2, 3

фронта, так и структура МФГ между колониями существенно зависит от величины переохлаждения: с уменьшением  $\Delta T$  углы стыка между двумя растущими фазами уменьшаются, а толщина МФГ растет. Это отражает рост (с приближением к точке эвтектики) эффектов «смачивания» такой МФГ фазой  $D$ , которые обсуждаются ниже в разд. 5.

Рисунки 5, 6 показывают, что значения минимального периода растущих колоний  $S_0$ , найденные в нашем моделировании, близки к термодинамическим пределам  $S_{0Z}$  из формулы (18) и превышают их примерно на 10%. Это превышение значения  $S_0$  в моделировании над  $S_{0Z}$  связано, видимо, с необходимостью преодолеть термодинамический барьер между начальным состоянием со структурой типа изображенной ниже на рис. 11а или 12а и состоянием, соответствующим стационарно растущей колонии типа изображенных на рис. 3 и 4. В то же время относительная малость разности  $S_0 - S_{0Z}$  показывает, что этот термодинамический барьер в нашем моделировании невелик. Зависимости минимальных периодов  $S_0$  или  $S_{0Z}$  от обратного пересыщения  $1/\Delta T$ , представленные на рис. 5, для всех рассмотренных моделей близки к линейным, а некоторые отклонения от этой зависимости (заметные, в частности, для  $S_0$  в модели 3) могут быть связаны как с эффектами нелинейности при немалых  $\Delta T$ , так и с погрешностями используемого метода моделирования при определении значения  $S_0$ .

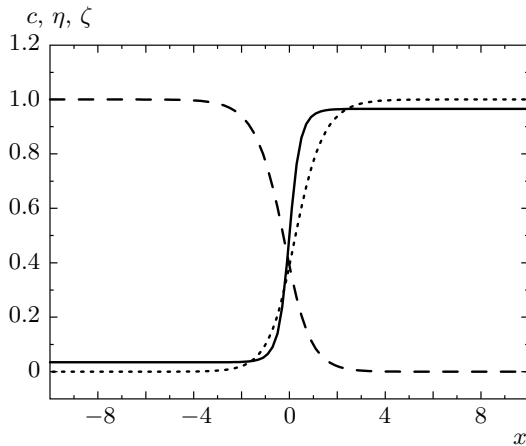
Рисунок 6 показывает, что зависимости скорости роста  $V$  от периода  $S$  при разных  $\Delta T$  являются сход-

ными, так что после выделения «основных» температурных зависимостей  $S_{0Z} \propto 1/\Delta T$  и  $V_{max} \propto (\Delta T)^2$  (иллюстрируемых рис. 5 и 7) зависимости  $V/V_{max}$  от  $S/S_{0Z}$  для разных моделей и разных  $\Delta T$  близки. В то же время полного совпадения этих зависимостей, предполагаемого в упрощенных подходах [1–4], естественно, нет. Так, положение максимума в зависимости  $V(S)$  для модели 1 соответствует значению  $S_{max}/S_{0Z} \approx 1.8$ , а для моделей 2 и 3 этот максимум расположен вблизи значений  $S_{max}/S_{0Z} \approx 2$ , в то время как в феноменологических моделях всегда  $S_{max}/S_{0Z} = 2$ . Спадание функции  $V(S/S_{0Z})$  при  $S > S_{max}$  для модели 1 является существенно более резким, чем для моделей 2, 3 и для феноменологических моделей [4], и т. д.

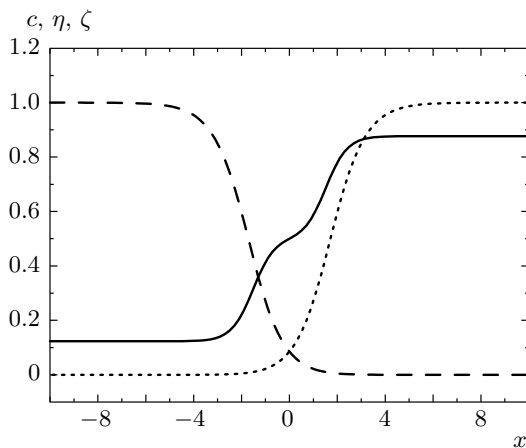
Зависимость максимальной скорости  $V_{max}$  от переохлаждения  $\Delta T$ , показанная на рис. 7, при малых степенях переохлаждения является квадратичной:  $V_{max} \propto (\Delta T)^2$ , в согласии с феноменологическими оценками [4]. При больших  $\Delta T$  становятся заметными нелинейные отклонения от этой зависимости, причем для модели 1 отношение  $V_{max}/(\Delta T)^2$  с ростом  $\Delta T$  несколько возрастает, а для модели 2 — несколько уменьшается.

Таким образом, основные качественные выводы феноменологических оценок [1–4] подтверждаются нашим моделированием. В то же время для количественных выводов, а также для рассмотрения более тонких деталей структуры (в частности, строения межфазных границ и температурных зависимостей углов стыка фаз на фронте колоний, обсуждаемых в следующем разделе) феноменологические оценки недостаточны.

Сделаем еще замечание о чувствительности описанных результатов к варьированию параметра решеточной релаксации  $\gamma_\eta$  в уравнении (13). Для выяснения этой чувствительности мы выполнили моделирование роста колоний при значении  $\gamma_\eta = 4\gamma_{nn}/T_A$ , вдвое большем, чем в уравнении (13), для модели 1, температуры  $T' = 0.25$  и периода  $S = S(V_{max}) = 24$ . Полученная при этом структура колоний визуально не отличалась от показанной на кадрах 3б и 4а, а скорость роста увеличилась менее чем на 5%: вместо  $V_{max} = 0.114a/\tau_d$  было найдено  $V_{max} = 0.119a/\tau_d$ . Качественно это возрастание скорости роста понятно, поскольку ускорение релаксации должно, вообще говоря, убыстрять эволюцию. Однако малая величина полученных различий показывает, что использованное в формуле (13) значение  $\gamma_\eta$  позволяет достаточно точно описывать кинетику стационарного роста колоний.



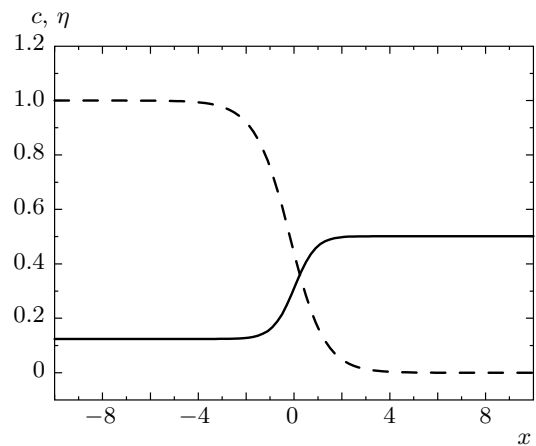
**Рис. 8.** Профили локальной концентрации  $c(x)$  (сплошная линия), локального параметра порядка  $\eta(x)$  (штриховая кривая) и локального параметра  $\zeta(x)$  в равновесной межфазной границе  $A-B$  для модели 1 при  $T' = 0.25$



**Рис. 9.** То же, что на рис. 8, при  $T' = 0.425$

### 5. СТРУКТУРА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ И ЭФФЕКТЫ ИХ «СМАЧИВАНИЯ» ВБЛИЗИ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

На рис. 8–10 мы приводим некоторые результаты моделирования структуры равновесных межфазных границ  $A-B$  и  $A-D$  для модели 1; результаты для других моделей аналогичны. Согласно фазовой диаграмме на рис. 1, межфазная граница  $A-B$  может быть равновесной только при  $T < T_e$ , а  $A-D$  — только при  $T > T_e$  и рис. 9 и 10 описывают структуру этих МФГ при температурах вблизи точки эвтектики  $T_e$ . Энергия МФГ  $\sigma_{AB}$  определялась из про-



**Рис. 10.** То же, что на рис. 8, для межфазной границы  $A-D$  при  $T' = 0.427$

филей  $c(x)$ ,  $\eta(x)$  и  $\zeta(x)$  по соотношению (17). При этом для приведенных температур  $T'$ , равных 0.25, 0.35 и 0.425, значения  $\sigma_{AB}$  для модели 1 (в единицах  $T_A/a^2$ ) равны 2.24, 2.05 и 1.82, так что в рассмотренном интервале  $T$  эта поверхностная энергия несколько убывает с повышением температуры.

Обсудим результаты, представленные на рис. 8–10. Видно, во-первых, что толщина рассматриваемых МФГ имеет порядок  $w_{ipb} \gtrsim (4-6)a \sim \sim (6-8)d_{nn}$ , где  $d_{nn} = a/\sqrt{2}$  есть межатомное расстояние в ГЦК-решетке, так что использование «континуального» приближения Гинзбурга–Ландау для нашей модели оправдано. Видно также, что в отсутствие эффектов смачивания, иллюстрируемых рис. 9 и обсуждаемых ниже, профили концентрации  $c(x)$  и параметров порядка  $\eta(x)$  и  $\zeta(x)$  сходны с аналогичными профилями в других МФГ, например, с аналогичными профилями для МФГ между неупорядоченной ГЦК-фазой и фазой, упорядоченной по типу  $L1_0$ , показанными на рис. 28 в работе [15]. В то же время профиль концентрации  $c(x)$  в межфазной границе  $A-B$  на рис. 9 проявляет аномалии, аналогичные обсуждавшимся в работе [15] для антифазных границ (АФГ) в упорядоченных сплавах при температурах  $T$ , близких к бинадали разупорядочения  $T_b^d$ . Эти аномалии иллюстрируются пунктирными кривыми на рис. 19 в работе [15] и связаны с эффектами смачивания АФГ неупорядоченной фазой.

Общая теория смачивания границы между фазами, находящимися в равновесии друг с другом при температурах ниже и вблизи точки эвтектики (в нашей модели — между фазами  $A$  и  $B$ ), может быть

построена аналогично теории смачивания АФГ при  $T$  вблизи  $T_b^d$ , развитой в работе [15]. Поскольку это физическое явление носит общий характер и не связано с конкретным механизмом фазовых переходов, ниже его теория будет строиться на основе функционала Гинзбурга–Ландау  $F(c, \eta, \zeta)$  самого общего вида, а явные формулы (3) и рис. 9 будут использоваться только для иллюстрации.

Полный функционал Гинзбурга–Ландау, описывающий рассматриваемую межфазную границу  $A-B$ , запишем в наиболее общем виде [9, формула (22)]:

$$F = \int \frac{d^3r}{v_a} \left( \sum_{p,q} g_{pq} \eta'_p \eta'_q + f\{\eta_p\} \right). \quad (20)$$

Здесь для сокращения формул величины  $c, \eta$  и  $\zeta$  единообразно обозначаются как  $\eta_p$ , где  $\eta_c = c, \eta_\eta = \eta$  и  $\eta_\zeta = \zeta$ . Штрих у величин  $\eta_p$  означает дифференцирование по  $x$ , например:  $\eta'_c = dc/dx$ , а коэффициенты при градиентных членах  $g_{pq}$ , вообще говоря, зависят от величин  $\eta_p$ .

В работах [9, 15] показано, что вариационные уравнения для нахождения трех функций  $\eta_p(x)$  можно преобразовать к системе двух дифференциальных уравнений для функций  $\eta(c)$  и  $\zeta(c)$ , которая имеет вид, аналогичный системе уравнений [9, формула (74)]:

$$\begin{aligned} (A^{\eta\eta} \ddot{\eta} + A^{\eta\zeta} \ddot{\zeta} + \Phi^\eta) 2\tilde{\Omega}/G &= \\ &= B^{\eta c}(\mu - f_c) - B^{\eta\eta} f_\eta - B^{\eta\zeta} f_\zeta, \quad (21) \\ (A^{\zeta\eta} \ddot{\eta} + A^{\zeta\zeta} \ddot{\zeta} + \Phi^\zeta) 2\tilde{\Omega}/G &= \\ &= B^{\zeta c}(\mu - f_c) - B^{\zeta\eta} f_\eta - B^{\zeta\zeta} f_\zeta. \end{aligned}$$

Здесь точка означает дифференцирование по концентрации  $c$ , например:  $\dot{\eta} = d^2\eta/dc^2$ , а нижний индекс « $c$ », « $\eta$ » или « $\zeta$ » у функции  $f = f(c, \eta, \zeta)$  означает дифференцирование по этому параметру:  $f_c = \partial f/\partial c, f_\eta = \partial f/\partial \eta$  и т. д. Функция  $\tilde{\Omega}$  — та же, что в формуле (17), а  $G = G(c)$  дается выражением, аналогичным формуле (75) из работы [9]:

$$G(c) = g_{cc} + 2g_{c\eta} \dot{\eta} + 2g_{c\zeta} \dot{\zeta} + g_{\eta\eta} \dot{\eta}^2 + 2g_{\eta\zeta} \dot{\eta} \dot{\zeta} + g_{\zeta\zeta} \dot{\zeta}^2. \quad (22)$$

Выражения для функций  $A^{pq}(c), B^{pq}(c)$ , и  $\Phi^p(c)$  в системе (21) аналогичны таким же выражениям в уравнении (75) из работы [9], которое является уравнением (21) в частном случае  $\zeta = 0$ . При этом величины  $A^{pq}$  билинейны по  $g_{pq}$ , величины  $B^{pq}$  линейны

по  $g_{pq}$ , и как  $A^{pq}$ , так и  $B^{pq}$  включают члены нулевого, первого и второго порядков по производным  $\dot{\eta}$  и  $\dot{\zeta}$ . Члены  $\Phi^p$  линейны по производным  $\partial g_{pq}/\partial \eta_r$  и являются полиномами третьей степени по производным  $\dot{\eta}$  и  $\dot{\zeta}$ .

Для данного решения  $\{\eta(c), \zeta(c)\}$  системы уравнений (21) координатная зависимость  $c(x)$  определяется соотношением, аналогичным формуле (70) из работы [9]:

$$x = x_1 + \int_{c_1}^c dc \left( \frac{G}{\tilde{\Omega}} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

где  $x_1$  — точка отсчета координаты  $x$ , определяемая выбором значения  $c_1 = c(x_1)$ . Так, при использовании симметричной модели (3) точку  $x_1 = 0$  естественно выбрать при значении локальной концентрации  $c_1 = 0.5$ , которое по соображениям симметрии соответствует середине МФГ. Наконец, поверхностная энергия  $\sigma_{AB}$  для границы  $A-B$  выражается через решения  $\eta(c)$  и  $\zeta(c)$  по соотношению, аналогичному формуле (72) из работы [9]:

$$\sigma_{AB} = \frac{2}{v_a} \int_{c_A}^{c_B} dc (G\tilde{\Omega})^{1/2}, \quad (24)$$

где  $c_A$  и  $c_B$ , как и выше, означают величины концентрации в фазах  $A$  и  $B$  при их равновесии (что на рис. 1 соответствует нижней левой и нижней правой бинодалям). Отметим, что функция  $\tilde{\Omega}(c) = \Omega(c) - \Omega_0$ , где  $\Omega_0 = \Omega(c_A) = \Omega(c_B)$ , внутри МФГ всегда положительна, так же, как и функция  $G(c)$ . Это видно из вывода равенств (23) и (24) в работе [9], а отрицательность  $\tilde{\Omega}$  указывала бы на наличие при данной температуре какого-то состояния с  $\Omega$  меньшим, чем в фазах  $A$  и  $B$ , т. е. на неустойчивость рассматриваемого равновесия фаз  $A-B$ . Выражение  $\sigma_{AD}$  для энергии границы  $A-D$  отличается от (24) только заменой значения  $c_B$  в верхнем пределе интегрирования на значение  $c_D(AD)$ , соответствующее правой бинодали равновесия фаз  $A$  и  $D$ , а выражение  $\sigma_{DB}$  для энергии границы  $D-B$  получается из (24) заменой значения  $c_A$  на нижнем пределе интегрирования на значение  $c_D(DB)$ , соответствующее левой бинодали равновесия фаз  $D$  и  $B$ .

Эффекты смачивания границы  $A-B$  при малых  $\Delta T = T_e - T$  можно исследовать на основе уравнений (21)–(24) так же, как эффекты смачивания АФГ при малых  $\Delta T_d = T_b^d - T$  исследовались в работе [15] на основе аналогичных уравнений (5) и (11) из работы [15]. Уравнения равновесия фаз  $A-D$  и  $B-D$  вблизи точки эвтектики, т. е. при  $T \rightarrow (T_e + 0)$ , имеют вид

$$\mu_A = \mu_B = \mu_e, \quad \Omega_A = \Omega_B = \Omega_e, \quad (25)$$

где  $\mu_e$  и  $\Omega_e$  — значения производной  $f_c = \partial f / \partial c$  и функции  $\Omega = f - c f_c$ , соответствующие точке эвтектики  $(c, \eta, \zeta) = (c_e, \eta_e, \zeta_e)$ . В использовавшейся выше модели (3) значения  $\eta_e$  и  $\zeta_e$  равны нулю, но для общности ниже это не предполагается. Из равновесности фазы  $D$  при  $T \rightarrow (T_e + 0)$  следует также, что в точке эвтектики выполнены условия минимальности свободной энергии  $f$  относительно варьирования параметров  $\eta_e$  и  $\zeta_e$ , т. е. производные  $f_\eta$  и  $f_\zeta$  здесь обращаются в нуль. Вместе с соотношениями (25) и (17) это означает, что в точке эвтектики одновременно выполняются следующие равенства:

$$\tilde{\Omega}_e = 0, \quad (f_c - \mu)_e = (f_\eta)_e = (f_\zeta)_e = 0. \quad (26)$$

Сравнивая теперь уравнения (21), определяющие структуру межфазной границы  $A-B$ , с соотношениями (26), видим, что при  $T \rightarrow (T_e - 0)$  значения  $(c, \eta, \zeta) = (c_e, \eta_e, \zeta_e)$  являются решением уравнений (21), соответствующим нулевому значению функции  $\tilde{\Omega}(c, T)$ . Тогда при малых значениях разностей  $\Delta T = (T_e - T)$  и  $\xi = (c - c_e)$  эту функцию можно разложить в ряд по  $\Delta T$  и  $\xi$ :

$$\tilde{\Omega} = A \Delta T + B \xi^2. \quad (27)$$

Здесь учтено, что вследствие упомянутой выше положительности функции  $\tilde{\Omega}$  это разложение не может содержать линейных по  $\xi$  членов, а коэффициенты  $A$  и  $B$  должны быть положительны.

Связанные со смачиванием вклады в интегралах (23) и (24) соответствуют области малых  $\xi$ . Подставляя в (23) выражение (27), получаем для профиля  $c(x)$  при малых  $(c - c_e)$

$$c - c_e = (\Delta T / b)^{1/2} \text{sh}(x/d), \quad (28)$$

где  $b = B/A$ ,  $d = (G_e/B)^{1/2}$  и  $G_e$  — значение функции  $G(c, T)$  в уравнении (22) в точке эвтектики  $(c_e, T_e)$ . Согласно уравнению (28), величина  $(c - c_e)$  мала в широкой области значений  $|x| \lesssim x_w$ , ширина которой  $2x_w \sim \ln(bc_e^2/\Delta T)$  логарифмически велика. При  $|x| \sim x_w$  величина отклонения от эвтектической концентрации  $(c - c_e)$  начинает резко увеличиваться и быстро приближается к бинадальным значениям  $(c_A - c_e)$  или  $(c_B - c_e)$ . Таким образом, при  $x \sim \pm x_w/2$  функция  $c(x)$  имеет две дополнительные точки перегиба, кроме обычной точки перегиба при  $c \approx c_e$ . Наличие трех таких точек перегиба в функции  $c(x)$  для МФГ (так же как в параметре порядка  $\eta(x)$  для АФГ [15]) является характерной чертой режима смачивания, которая отличает его от случая обычных

зависимостей  $c(x)$  или  $\eta(x)$  с одной точкой перегиба. При этом для малых  $\Delta T \rightarrow 0$  ширина МФГ или АФГ растет как  $\ln(1/\Delta T)$ .

Связанные со смачиванием особенности проявляются и в других характеристиках МФГ. Так, для энергии МФГ (24) при малых  $\Delta T$  из общего выражения (24) получается соотношение, аналогичное третьему равенству (53) в работе [15]:

$$\sigma_{AB}(T) = \sigma_{AB}(T_e) + \frac{Ad}{v_a} \Delta T \ln \left( \frac{1}{\Delta T} \right). \quad (29)$$

В нашем моделировании структуры межфазной границы  $A-B$  для симметричной модели (3) появление в профиле концентрации  $c(x)$  при малых  $\Delta T$  трех точек перегиба (в отличие от случая немалых  $\Delta T$ , когда точка перегиба только одна) иллюстрируется сравнением профилей  $c(x)$  на рис. 9 и на рис. 8 или 10. Правда, указанный выше логарифмический рост толщины при  $\Delta T \rightarrow 0$  в нашем моделировании наблюдать трудно из-за конечности объема моделирования.

В то же время в кинетике роста колоний эффекты смачивания проявляются очень сильно. Физически, явление смачивания заключается в том, что граница  $A-B$  вблизи точки эвтектики распадается на две,  $A-D$  и  $D-B$ , с логарифмически широкой областью фазы  $D$  между ними. Поэтому и энергия такой «составной» МФГ здесь близка к сумме энергий границ  $A-D$  и  $D-B$ . В частности, в самой точке эвтектики выполняется точное соотношение

$$\sigma_{AB} = \sigma_{AD} + \sigma_{DB}. \quad (30)$$

Это соотношение следует из общих выражений для  $\sigma_{AD}$  и  $\sigma_{DB}$ , описанных выше после формулы (24), поскольку при  $T \rightarrow T_e + 0$  как верхний предел интегрирования  $c_D(AD)$  в аналогичном (24) выражении для  $\sigma_{AD}$ , так и нижний предел  $c_D(DB)$  в таком же интеграле для  $\sigma_{DB}$ , стремятся к эвтектической концентрации  $c_e$ , так что сумма двух этих интегралов переходит в выражение (24).

Заметим теперь, что если описывать значения углов стыка между фазами на фронте колоний (иллюстрируемых рис. 3 и 4) в макроскопических терминах поверхностного натяжения и обозначить угол между границами  $A-D$  и  $A-B$  как  $(\pi - \varphi_{AD})$ , а угол между границами  $D-B$  и  $A-B$  как  $(\pi - \varphi_{DB})$ , то значения  $\sigma_{ij}$  и  $\varphi_{ij}$  (где индексы « $i$ » и « $j$ » равны  $A, B$  или  $D$ ) связаны уравнением равновесия сил в трехфазном стыке [1–4]:

$$\sigma_{AB} = \sigma_{AD} \cos \varphi_{AD} + \sigma_{DB} \cos \varphi_{DB}. \quad (31)$$

Сравнивая это соотношение с (30), видим, что углы  $\varphi_{AD}$  и  $\varphi_{DB}$  на фронте растущих колоний с приближением к точке эвтектики стремятся к нулю. При этом фаза  $D$  все глубже проникает вдоль границы между фазами  $A$  и  $B$ , т.е. смачивает эту границу. Заметим, что, строго говоря, эти результаты указывают на неприменимость использованных макроскопических терминов и соотношений в непосредственной близости от эвтектики, поскольку границы  $A-D$  и  $D-B$  при этом перестают быть изолированными. Однако эти простые соображения качественно верно описывают влияние эффектов смачивания на структуру фронта колоний.

Существенное уменьшение углов  $\varphi_{AD}$  и  $\varphi_{DB}$  при уменьшении переохлаждения от значения  $\Delta T' \approx 0.18$  до  $\Delta T' \approx 0.05$  для модели 1 иллюстрируется кадрами *a-g* на рис. 4. В то же время, когда мы пытались моделировать рост колоний в модели 1 при  $T' = 0.4$  (что соответствует еще меньшему  $\Delta T' \approx 0.03$ ), то вместо роста колоний происходило полное смачивание границ между фазами  $A$  и  $B$  фазой  $D$ , и колонии не росли. Результаты одного из таких моделирований (в котором для значений  $s, \eta, \zeta$  в нижнем и верхнем рядах, т.е. при  $y = 0$  и  $y = N_y - 1$ , вместо граничных условий, описанных в разд. 3, использовались периодические граничные условия) показаны на рис. 11. Эти результаты иллюстрируют важность эффектов смачивания границы  $A-B$  для кинетики роста колоний вблизи точки эвтектики.

### 6. ЭВОЛЮЦИЯ КОЛОНИЙ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТИ ДИФфуЗИИ В РАЗНЫХ ФАЗАХ

Еще одним важным эффектом, который не учитывается в большинстве феноменологических обсуждений кинетики роста колоний [1–4], являются различия в диффузионной подвижности атомов внедрения в разных фазах. Так, коэффициент диффузии углерода  $D$  в феррите на 2–3 порядка порядка превышает значения  $D$  в аустените [14], и учет этого может сильно влиять на кинетику роста колоний.

Чтобы выяснить качественные черты этого влияния в термодинамической модели (3), мы выполнили моделирование эволюции нашего обычного начального состояния, показанного на рис. 12*a*, для термодинамической модели 1 и кинетической модели, учитывающей изменения диффузионной подвижности при фазовых переходах. В качестве такой модели мы использовали следующее выражение для зависимости коэффициента диффузии  $D = D(\eta, \zeta)$  от локальных параметров порядка  $\eta = \eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta = \zeta(\mathbf{r})$ :

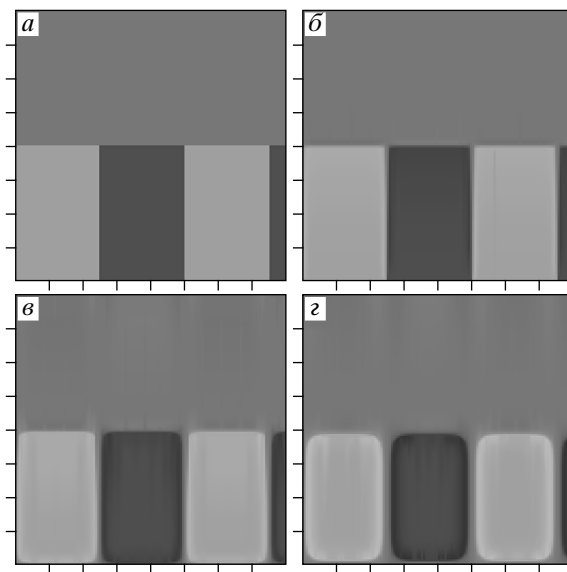


Рис. 11. Эволюция колоний в объеме моделирования  $V_s = (160 \times 128 \times 1)a^3$  для модели 1 при  $T' = 0.4$ , начальном периоде  $S(0) = 80$ , начальной длине  $y_0 = 40$ , и граничных условиях, указанных в тексте. Кадры *a, б, в, г* соответствуют приведенному времени  $t' = t/\tau_d$ , равному 0, 1, 3, 10

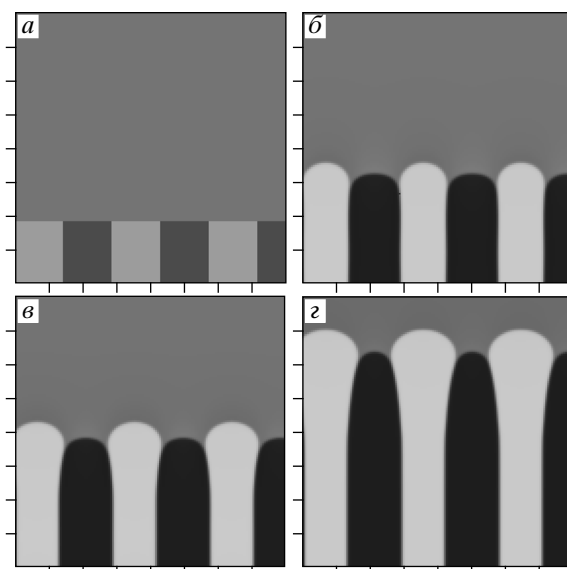


Рис. 12. Эволюция колоний в объеме моделирования  $V_s = (140 \times 140 \times 1)a^3$  для модели 1 с разной скоростью диффузии в разных фазах при  $T' = 0.35$ , начальном периоде  $S(0) = 50$  и начальной длине  $y_0 = 32$ . Кадры *a, б, в, г* соответствуют приведенному времени  $t' = t/\tau_d$ , равному 0, 500, 1000, 3000

$$D = D(\eta, \zeta) = D_D(D_A/D_D)^{\eta-\zeta}. \quad (32)$$

Здесь  $D_A$  или  $D_D$  есть значение  $D(\eta, \zeta)$  в фазе  $A$  или в фазе  $D$ , и для их отношения мы использовали значение  $(D_A/D_D) = 10$ . При этом значение  $D(\eta, \zeta)$  в фазе  $B$  является в 10 раз меньшим, чем в фазе  $D$ , что качественно согласуется с относительной малостью коэффициента диффузии углерода в цементите [14].

Некоторые результаты этого моделирования представлены на рис. 12. Эти результаты показывают, что учет различий в диффузионной подвижности в разных фазах может очень резко влиять на кинетику превращения. Так, в моделировании, показанном на рис. 12, вместо стационарного роста колоний при этом возникает нестационарный процесс, в ходе которого рост областей фазы  $A$  с ускоренной диффузией начинает обгонять рост областей фазы  $B$  с замедленной диффузией. Таким образом, тип эволюции здесь меняется качественно.

Эти результаты иллюстрируют важность учета различий в диффузионной подвижности атомов внедрения в разных фазах для реалистического описания кинетики превращений. Правда, учет других факторов, не рассмотренных в нашей простой симметричной модели, в частности, относительной узости полос цементита относительно феррита при перлитном превращении, может несколько ослаблять влияние эффектов неоднородности диффузии на эволюцию колоний. Эти вопросы требуют отдельного рассмотрения.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты настоящей работы. Для изучения кинетики эвтектоидных превращений перлитного типа предложена простая микроскопическая модель сплавов внедрения. Несмотря на свою простоту, эта модель отражает основные черты фазовых равновесий между аустенитом, ферритом и цементитом, и она может легко обобщаться на случай более реалистических рассмотрений. Кинетика роста эвтектоидных колоний описывается методами микроскопической теории диффузионных фазовых превращений с использованием «квазиравновесных» кинетических уравнений, предложенных ранее. На основе этих уравнений выполнено широкое компьютерное моделирование процессов стационарного роста эвтектоидных колоний для нескольких вариантов предложенной модели. Подробно исследованы различные кинетические и структурные характеристики: зависимость скоро-

сти роста  $V$  от периода структуры  $S$  и от величины переохлаждения относительно температуры эвтектики  $\Delta T = (T_e - T)$ ; зависимость минимального периода структуры  $S_0$  от  $\Delta T$ ; изменение формы фронта колонии с периодом  $S$  и другие характеристики. Результаты сравниваются с выводами имеющихся феноменологических подходов [1–4]. Найдено, что общий характер полученных зависимостей качественно верно описывается в феноменологических подходах, но для количественных выводов эти подходы недостаточны. Рассмотрен ряд проблем, которые не могли изучаться в феноменологических подходах, в частности, изменение формы фронта колонии с переохлаждением  $\Delta T$  и микроскопическая структура межфазных границ. Указан эффект «смачивания» границ между вновь образующимися фазами (ферритом и цементитом) и исходной фазой (аустенитом) при малых  $\Delta T$ , который приводит к резкому росту толщины этих межфазных границ с уменьшением  $\Delta T$  и может даже менять тип эволюции колоний. Показано, что различия в диффузионной подвижности атомов внедрения в разных фазах тоже могут очень сильно влиять на кинетику эвтектоидных превращений.

Авторы глубоко благодарны Ю. Н. Гоностыреву за плодотворные обсуждения, а также Исследовательско-технологическому центру «Аусферр», г. Магнитогорск за инициирование и поддержку этой работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16557, 06-02-16476).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ф. Мейль, У. К. Хагель, *Успехи физики металлов*, Вып. 3, Metallurgizdat, Москва (1960), с. 88.
2. M. Hillert, *Met. Trans.* **3**, 2729 (1972).
3. M. J. Whiting, *Scripta Mater.* **43**, 969 (2000).
4. В. М. Счастливец, Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковлева и др., *Перлит в углеродистых сталях*, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2006), Гл. 2.
5. M. Apel, B. Boettger, H.-J. Diepers, and I. Steinbach, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 154 (2002).
6. M. Plapp and A. Karma, *Phys. Rev. E* **66**, 061608 (2002).
7. V. G. Vaks, *Phys. Rep.* **391**, 157 (2004).
8. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, *ЖЭТФ* **133**, 313 (2008).

9. I. R. Pankratov and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **68**, 134208 (2003).
10. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 115 (2008).
11. V. G. Vaks, S. V. Beiden, and V. Yu. Dobretsov, Письма в ЖЭТФ **61**, 65 (1995).
12. V. G. Vaks, S. P. Kravchuk, and A. V. Trefilov, J. Phys.: Metal Phys. **10**, 2105 (1980).
13. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978), табл. 6.1.
14. М. Е. Блантер, *Фазовые превращения при термической обработке стали*, ГНТИ Чер. Цвет. Мет., Москва (1962), Гл. I.
15. К. Ю. Хромов, I. R. Pankratov, and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **72**, 094207 (2005).