

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2020 год

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный консультант: доктор физико-математических наук Горностырев Юрий Николаевич.

Официальные оппоненты:

Мирзоев Александр Аминулаевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры “Физика наноразмерных систем” Южно-Уральского государственного университета, г. Челябинск.

Еникеев Нариман Айратович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и физики металлов Уфимского государственного авиационного технического университета, старший научный сотрудник НИИ физики перспективных материалов, г. Уфа.

Мазуренко Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и прикладной математики ФГАОУ ВО “Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, г. Екатеринбург.

Ведущая организация: ФГБУН “Научный центр РАН в Черногловке”, г. Черногловка.

Защита состоится «29» января 2021 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 004.003.01 при ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института www.imp.uran.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 004.003.01
доктор физ.-мат. наук

Чарикова Т.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

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 частности, при легировании медью в процессе охлаждения 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 вклада в свободную энергию. Современные материалы часто представляют собой многокомпонентные сплавы, кинетика распада которых 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 неидеальный 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 – исследованию кинетики фазовых и структурных превращений в стали и сплавах, и фокусируется на следующих основных задачах: 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 зернограницных 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, возрастом 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. Все результаты работы являются оригинальными. К принципиально новым результатам можно отнести следующие. Разработана 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. Предложен последовательный подход, впервые позволивший вычислить предел растворимости Cu в матрице ОЦК-Fe в согласии с экспериментом, и выявить роль магнетизма в распаде сплава замещения Fe-Cu; обнаружена псевдоспинодаль при моделировании распада методом Монте-Карло. Обнаружены равновесные дисперсные состояния, возникающие при условии, что энергия сегрегации примеси на межфазных границах выделений выше критического значения. Установлено

существование критического размера зерна, при достижении которого объем зерна очищается от примеси, а концентрация примеси на границе зерна начинает зависеть от его размера. Предложена модель неравновесных фазовых превращений в сплавах в условиях интенсивной пластической деформации, основанная на представлении о локальном развитии фазового 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 для 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 ядер движущихся 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 рекомендованных 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

ВО ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность темы диссертации, обозначены цели работы, ее научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации и указан личный вклад автора.

В ГЛАВЕ 1 описаны сценарии фазовых и структурных превращений (в зависимости от способов термической и термомеханической обработки) и методы теоретического исследования кинетики превращений; сформулированы задачи исследования.

В ГЛАВЕ 2 построен функционал свободной энергии железа и углеродистой стали с учетом решеточных и магнитных степеней свободы, с первопринципной параметризацией бейновского пути γ - α превращения.

Показано, что смена сценариев превращений (ферритное, бейнитное, мартенситное) обусловлена возрастанием ближнего магнитного порядка при охлаждении. Построены стартовые линии превращений в хорошем согласии с экспериментом.

В Разделе 2.1 описаны современные представления о физических механизмах фазовых превращений в сталях, обозначены дискуссионные проблемы. На Рис.1а представлена диаграмма превращений в системе Fe-C, а на Рис.1б – приведены типичные микроструктуры. При высоких температурах реализуются ферритное и перлитное превращения, контролируемые диффузией углерода. При низких температурах происходит мартенситное превращение, представляющее собой сдвиговую перестройку решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, без участия диффузии углерода. На умеренных температурах возможно бейнитное превращение, которое может реализоваться как с участием диффузии углерода, так и без нее. К моменту начала исследований оставался открытым основной вопрос о причинах смены указанных сценариев превращений при охлаждении стали; также велись дискуссии о факторах ответственных за морфологию микроструктур (перлитные и бейнитные колонии, структурные модификации феррита, изотермический и атермический мартенсит).

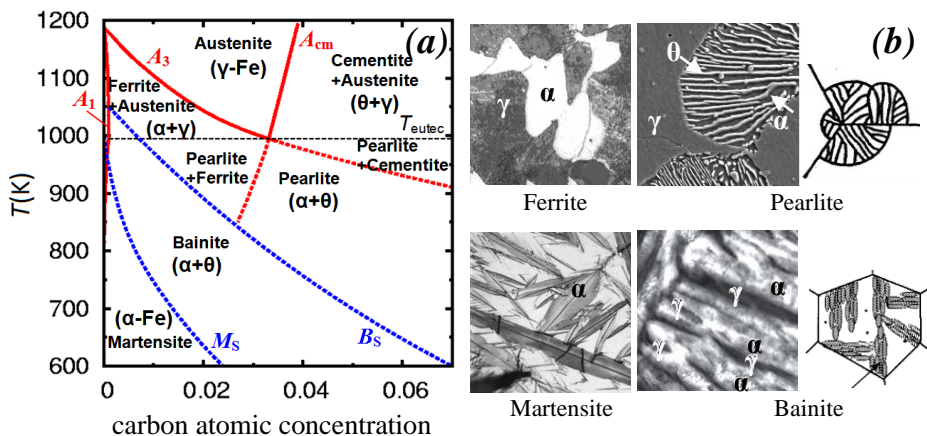


Рис.1. (а) Схематичная диаграмма превращений и (б) основные сценарии фазовых превращений в стали. Линии A_1 , A_3 и A_{cm} – границы двухфазных областей $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \theta$, а также их метастабильные продолжения ниже эвтектидной температуры T_{eutec} ; B_s и M_s – линии старта бейнитного и мартенситного превращений.

В Разделе 2.2 построен функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау для чистого железа и системы Fe-C, с учетом решеточных и магнитных степеней свободы, с ab initio параметризацией [A1,A2,A3, A4]. Для простоты мы принимаем, что переход $\gamma \rightarrow \alpha$ осуществляется деформацией Бейна (см. Рис.2).

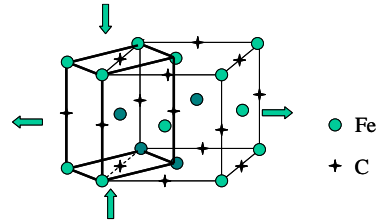


Рис.2. Перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, обусловленная деформацией Бейна.

Энергия вдоль бейновского пути в пара (PM) - и ферромагнитном (FM) состоянии была рассчитана ab initio [1,A2] (точки на Рис.3а). Можно видеть, что переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние приводит к смене энергетически предпочтительной решетки с ГЦК на ОЦК; причем состояние FM-ГЦК абсолютно нестабильно по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению. Изменение энергии вдоль бейновского пути для конечных температур представим в виде

$$\tilde{g}(\hat{\epsilon}, T) = \tilde{g}^{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - \tilde{J}(\hat{\epsilon})Q(T) \quad (1)$$

где $\tilde{J} = m^2 J / \Omega$, Ω – объем, приходящийся на один атом, m – магнитный момент, $Q(T) \equiv \langle \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}_1 \rangle / m^2$ – корреляционная функция соседних спинов; $Q = 0$ в парамагнитном, и $Q = 1$ в ферромагнитном состоянии.

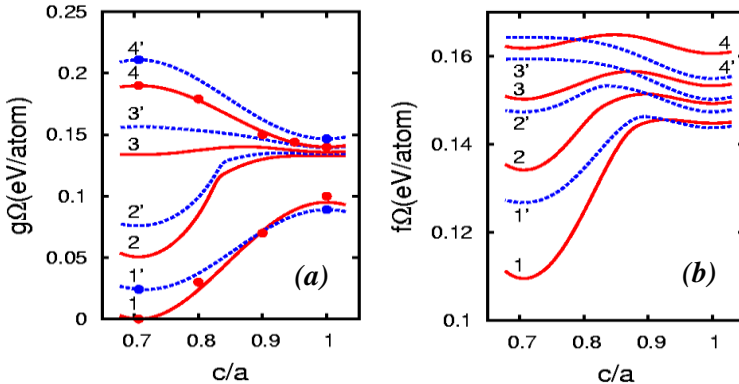


Рис.3. (a) Энергия кристаллита вдоль бейновского пути превращения на основе ab initio расчетов (кружки), как функция тетрагональной деформации в ферромагнитном состоянии ($T=0\text{K}$) (кривые 1,1'), 800K (кривые 2,2'), 1400K (кривые 3,3') и в парамагнитном состоянии (кривые 4,4'); (b) плотность свободной энергии как функция тетрагональной деформации при $T=600\text{K}$ (кривые 1,1'), 800K (2,2'), 1000K (3,3'), 1400K (4,4'). Концентрация углерода $C = 0$ (сплошные кривые 1–4) и $C = 3\text{at}\%$ (пунктирные кривые 1'–4').

Обменная энергия $\tilde{J}(\hat{\epsilon})$ извлекается из первопринципных расчетов полной энергии: $\tilde{J}(\hat{\epsilon}) = \tilde{g}^{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - \tilde{g}^{\text{FM}}(\hat{\epsilon})$. Спиновый коррелятор определяется согласно модели Огучи:

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

где $h = h_0 + (z-1)\sigma j$, $h_0 = \frac{g\beta H_0}{kT}$, $j = \frac{\tilde{J}}{zkT}$, $g \approx 2$ – фактор Ланде, β – магнетон Бора, H_0 – внешнее магнитное поле (если оно присутствует), σ – приведенная намагниченность,

$$\sigma = \frac{2\text{sh}(h)}{e^{-2j} + 2\text{ch}(h) + 1} \quad (3)$$

Важное преимущество модели Огучи – учет ближнего магнитного порядка при $T > T_C$ (где T_C – температура Кюри, связанная с обменным интегралом соотношением $kT_C(e_i) = \lambda \tilde{J}(e_i) \Omega$, где $\lambda = \text{const}$).

Формулы (1)–(3) позволяют рассчитать энергии бейновского пути в чистом Fe для произвольных температур. Как видно из Рис.3а, существует критическая температура, при которой энергии α и γ фаз равны; при дальнейшем понижении температуры исчезает барьер превращения, т.е. γ фаза теряет устойчивость относительно $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода. Обе эти особенности связаны с возрастанием ближнего магнитного порядка при понижении T .

Плотность свободной энергии должна также учитывать вклады магнитной, фононной и электронной энтропии. Используя теорему Гелмана – Фейнмана, запишем

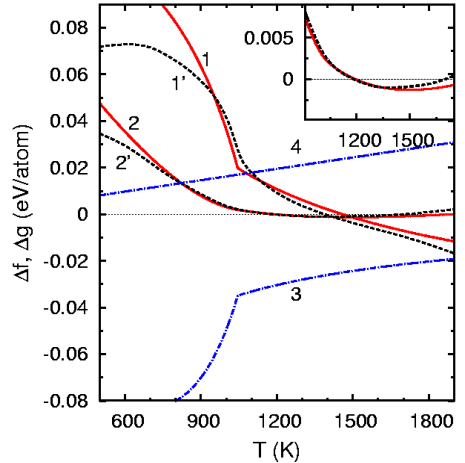


Рис.4. Разность плотностей энергий $\Delta g(T) = g_\gamma(T) - g_\alpha(T)$ (кривая 1) и плотностей свободных энергий $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T)$ (кривая 2) γ и α фаз в чистом железе, в сравнении с данными CALPHAD (пунктирные линии 1', 2'); вклады связанные с магнитной (кривая 3) и фононной энтропией (кривая 4) [A2].

плотность свободной энергии чистого железа в виде:

$$\tilde{f}(e_t, T) = \tilde{g}^{PM} - Ts_0 f_s(e_t) - \int_0^{\tilde{J}} Q(\tilde{J}', T) d\tilde{J}' \quad (4)$$

где s_0 – высокотемпературный предел разности энтропии γ и α фаз; $f_s(e_t)$ – функция плавного перехода от ГЦК к ОЦК решетке ($f_s(e_t) = 1$ в ГЦК и $f_s(e_t) = 0$ в ОЦК). Как видно из Рис.4, 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 Fe хорошо согласуются с результатами CALPHAD при $T = 600 \div 1200\text{K}$.

В углеродистой стали энергии бейновского пути зависят от концентрации углерода, что учитывается посредством энергий растворения углерода $\varepsilon_{\gamma[\alpha]}^{\text{PM(FM)}}$ и энергий взаимодействия “углерод - углерод” $v_{\gamma[\alpha]}$, известных из ab initio расчетов:

$$g^{\text{PM(FM)}}(e_t, c) = \tilde{g}^{\text{PM(FM)}}(e_t) + \varepsilon_\gamma^{\text{PM(FM)}} c + v_\gamma c^2 / 2 + (1 - f_s(e_t)) \times \\ \times \left[\left(\varepsilon_\alpha^{\text{PM(FM)}} - \varepsilon_\gamma^{\text{PM(FM)}} \right) c + (v_\alpha - v_\gamma) c^2 / 2 \right] \quad (5)$$

Локальная плотность свободной энергии может быть представлена в виде:

$$f(e_t, c) = g^{PM} - Ts_0 f_s(e_t) - \int_0^J Q(J', T) dJ' - T \left[S_\gamma + (S_\alpha - S_\gamma)(1 - f_s(e_t)) \right] \quad (6)$$

где $J(e_t, c) = g^{\text{PM}}(e_t, c) - g^{\text{FM}}(e_t, c)$, $S_{\alpha(\gamma)}$ – конфигурационная энтропия углерода в $\alpha(\gamma)$ фазе, $S_\alpha \approx -k \ln(c/3)$, $S_\gamma = -k[4c \ln(4c) + (1 - 4c) \ln(1 - 4c)]/4$. Зависимости $g^{\text{PM(FM)}}$ и f от тетрагональной деформации при $c = 3\text{at.}\%$ приведены на Рис.3, в сравнении с кривыми для чистого Fe.

В случае выпадения цементита, свободная энергия зависит также от параметра порядка θ , описывающего перестройку решетки в цементит. Из CALPHAD и ab initio расчетов известна только ее концентрационная зависимость в орторомбической решетке цементита, что при моделировании может быть учтено в виде поправки к энергии аустенита.

Функционал свободной энергии должен содержать также вклады упругой энергии и энергии межфазных границ:

$$F[e_t, e_v, e_s, c] = \int [f(e_t, c) + \frac{1}{2} A_v e_v^2 + \frac{1}{2} A_s e_s^2 + \frac{1}{2} k_t (\nabla e_t)^2] d\mathbf{r}, \quad (7)$$

$e_t = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}$, $e_s = \varepsilon_{xy}$, $e_v = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}$ – тетрагональная, тригональная деформация и дилатация, $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t) = (u_{i,j} + u_{j,i} + u_{k,i}u_{k,j})/2$ – компоненты тензора деформаций, $u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$, u_i – атомные смещения, A_v, A_s выражаются через упругие модули, $A_v = C_{11} + C_{12}$, $A_s = 4C_{44}$.

В Разделе 2.3 на основе предложенной модели с ab initio параметризацией построены стартовые линии ферритного и мартенситного превращений, а также линия паравравновесия T_0 и граница двухфазной области “аустенит+цементит”, в согласии с экспериментальными данными. Результаты расчета представлены на Рис.5.

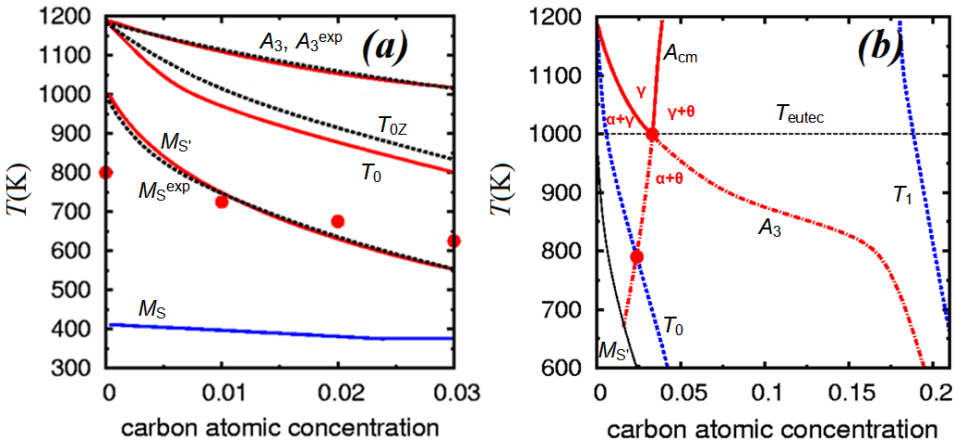


Рис.5. (a) Рассчитанные линии: граница двухфазной области A_3 , бездиффузионного превращения T_0 , зарождения мартенситных колоний M_S' , решеточной неустойчивости M_S . Соответствующие экспериментальные кривые: A_3^{exp} , T_{0Z} , M_S^{exp} . Кружки – старт мартенситного превращения при phase-field моделировании с тепловыми решеточными флуктуациями. (b) Диаграмма превращений с учетом образования цемента: границы двухфазных областей $\gamma/(\alpha+\gamma)$, $\gamma/(\theta+\gamma)$ (линии A_3 и A_{cm}) с их метастабильными продолжениями и кривые паравравновесия γ/α , γ/θ (T_0 и T_1 соответственно) [A2,A3,A4].

Границы двухфазных областей $\gamma/(\alpha+\gamma)$, $\gamma/(\theta+\gamma)$ (линии A_3 , A_{cm}) определены из условия равенства химических потенциалов углерода в фазах; линии старта сдвиговых бездиффузионных превращений $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \theta$ (T_0 и T_1) – из равенства свободных энергий соответствующих фаз при фиксированной концентрации углерода; линия решеточной неустойчивости M_S – из условия исчезновения барьера на бейновском пути. Линии A_3 и T_0 хорошо согласуются с известными экспериментальными кривыми A_3^{exp} и T_{0z} . Температура T_0 была введена Зинером как необходимое условие старта бейнитного превращения; позднее было показано, что в высокоуглеродистой стали верхний бейнит реализуется даже при $T > T_0$ [2]. Температура M_S соответствует атермическому мартенситу, который при быстром охлаждении стали обнаружен экспериментально [3]. Изотермический мартенсит (зарождение и рост пакетов пластин) реализуется, если барьер на бейновском пути ниже критического значения, $f_{barrier}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \tilde{C}_0 kT$. Выбор $\tilde{C}_0 = 0.04$ приводит к линии M_S в хорошем согласии с экспериментом. Между линиями A_3 и A_{cm} экстраполированными в область температур $T < T_{eutec}$, формируется перлит, т.к. в этом случае аустенит пересыщен углеродом в отношении обеих фаз α и θ .

Кривые A_3 , A_{cm} , T_0 , T_1 не зависят от вида бейновского пути, а определяются только энергиями ГЦК и ОЦК решеток, $g_{\gamma[\alpha]}^{PM(FM)}$. Напротив, кривые M_S и $M_{S'}$ зависят от энергетики превращения при промежуточных деформациях e_t . Эффекты магнитного порядка в γ -Fe незначительны при $T > 400K$, поэтому диаграмма превращений определяется, прежде всего, магнитным состоянием в α -Fe (в частности, $\gamma \rightarrow \alpha$ переход при $T > T_C^\alpha \approx 1043K$ реализуется благодаря FM ближнему порядку в α -Fe в отсутствие дальнего порядка). Ближний магнитный

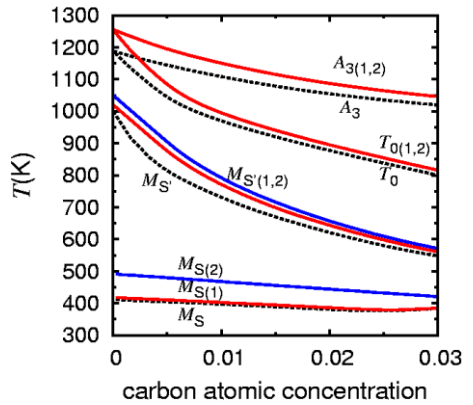


Рис.6. Диаграмма превращений при наличии внешнего магнитного поля, $H_0=50kЭ$. Линии A_3, T_0 не зависят, а $M_S, M_{S'}$ зависят от магнитной восприимчивости в промежуточных состояниях решетки. Пунктирные линии соответствуют отсутствию внешнего поля. [A4]

порядок в γ -Fe становится важен при $T < 400\text{K}$, сказываясь на температуре абсолютной решеточной неустойчивости M_S . Таким образом, температурная зависимость магнитного ближнего порядка является ключевым фактором, определяющим многообразие фазовых превращений в углеродистой стали.

В Разделе 2.4 рассмотрен вопрос о влиянии внешнего магнитного поля на линии старта фазовых превращений. Используя формулы (1),(2) с дополнительным зеемановским вкладом $-g\beta H_0\sigma$, показано что линии A_3, T_0 под действием внешнего поля смещаются вверх в согласии с теорией Кривоглаза-Садовского, которая, однако, неприменима к мартенситному превращению, т.к. не рассматривает бейновский путь на промежуточных e_t . Из Рис.6 видно, что в зависимости от магнитной восприимчивости в промежуточных состояниях решетки, положение линий M_S, M_S' может существенно изменяться.

В ГЛАВЕ 3 представлено моделирование кинетики формирования микроструктур (феррит, перлит, бейнит, мартенсит), предложены механизмы перлитного и бейнитного превращений, определены условия реализации изотермического и атермического мартенсита, пластинчатого и глобулярного перлита, верхнего и нижнего бейнита.

В Разделе 3.1 записаны уравнения диффузионно-сдвиговой кинетики превращений. Перестройка кристаллической решетки γ - α описывается с помощью уравнений для атомных смещений

$$\rho \frac{\partial^2 u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)}{\partial r_j}, \quad \sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta F}{\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)} \quad (8)$$

где ρ – плотность материала, $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)$ – компоненты тензора упругих напряжений, F – функционал Гинзбурга-Ландау (7). Диффузия углерода описывается обобщенными законами Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla I, \quad I = -\frac{D}{kT} c(1-c) \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right), \quad (9)$$

где c – локальная концентрация углерода, D – коэффициент диффузии углерода, различающийся в разных фазах.

В Разделе 3.2 рассмотрено мартенситное превращение. В этом случае можно пренебречь диффузией углерода, ограничившись решением уравнения (8). При численном решении использовалась двухслойная явная конечно-разностная схема для 2D области с периодическими граничными условиями. Температура решетки оценивалась по средней кинетической энергии, и вводилась в модель за счет контакта с термостатом, который

имитировался малыми случайными силами $\xi(\mathbf{r},t)$. Типичная кинетика превращения представлена на Рис.7–9 (черный и белый цвета соответствуют двум взаимно ортогональным направлениям бейновской деформации, серый - аустенит). При значительном охлаждении ($T < M_S$) реализуется гомогенное превращение путем развития всех флуктуаций, наследуемых системой при охлаждении из высокотемпературного состояния (атермический мартенсит) (Рис.7). В температурном интервале $M_S < T < M_{S2}$ превращение стартует при появлении критической флуктуации после инкубационного периода и реализуется по механизму репликации двойниковых пластинок (изотермический мартенсит) (Рис.8). На Рис.9 представлена также кинетика зарождения и роста мартенсита на границе зерна при учете релаксации напряжений путем замены коэффициентов A_x, A_y их эффективными значениями. В этом случае мартенсит формируется как линзовидная колония двойниковых пластинок.

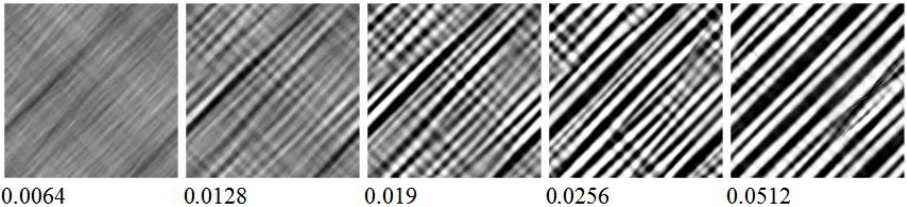


Рис.7. Кинетика атермического мартенситного превращения; $T=400\text{K}$, $c=0$ [A1].

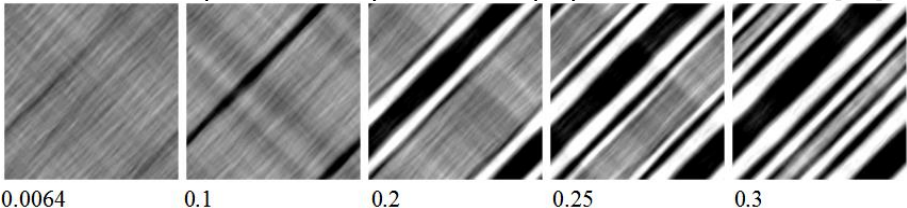


Рис.8. Кинетика изотермического мартенситного превращения; $T=800\text{K}$, $c=0$ [A1].

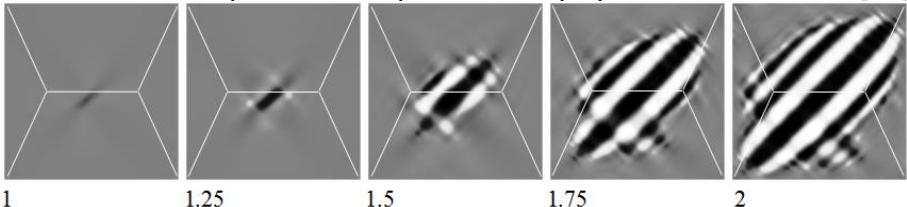


Рис.9. Гетерогенное зарождение изотермического мартенсита с учетом релаксации упругих напряжений; $T=700\text{K}$, $c=0.01$ [A2].

В Разделе 3.3 рассмотрены результаты моделирования ферритного превращения с использованием уравнений (8),(9). На Рис.10,11 приведены

картины кинетики превращения выше (Рис.10) и ниже линии T_0 (Рис.11) (верхний ряд – приведенная тетрагональная деформация, нижний ряд – концентрация углерода в градациях серого цвета). Появление исходных зародышей стимулировалось присутствием границ зерен, вблизи которых изменяется химический потенциал углерода. В первом случае (Рис.10) имеет место диффузионно-контролируемый рост α фазы; причем для реализации полигонального феррита требуется почти полная релаксация упругих напряжений ($A_v^{eff} = A_s^{eff} = 0$), что согласуется с экспериментальными фактами. Во втором случае (Рис.11) выделение α -Fe может расти даже в отсутствие диффузии углерода, которая развивается позднее, а упругие напряжения обеспечивают иглообразную форму выделения.

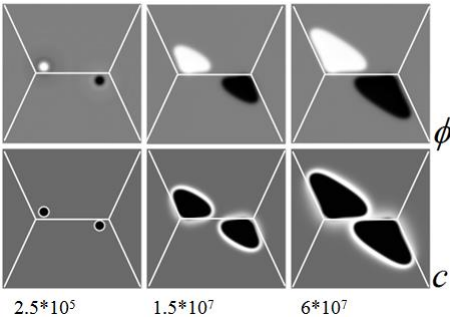


Рис.10. Кинетика формирования полигонального феррита на тройных стыках зерен, $T=1000\text{K}$, $c_0=0.01$ [A4].

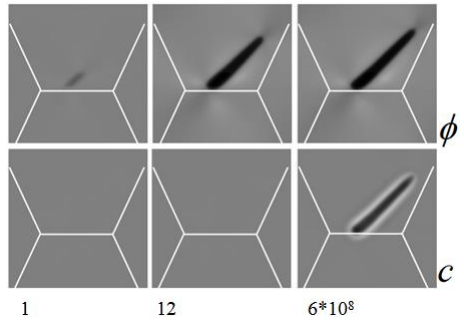


Рис.11. Рост пластинки бейнитного феррита с учетом упругих напряжений, $T=800\text{K}$, $c_0=0.01$ [A4].

В Разделе 3.4 рассмотрено перлитное превращение. Впервые предложен автокаталитический механизм распада метастабильных фаз [A3,A4,A5], отличающийся от классической нуклеации и от спинодального распада. Этот сценарий реализуется при специальном соотношении энергий фаз, когда в диапазоне концентраций, при которых может существовать метастабильная фаза, отсутствуют метастабильные термодинамические равновесия между ней и продуктами ее распада. Как было показано в [A5], хотя исходная фаза устойчива в этом случае относительно малых флуктуаций состава (спинодальный распад невозможен), каждый из продуктов ее распада стимулирует быстрое зарождение другого; и распад развивается по сценарию роста эвтектоидных колоний.

На Рис.12 схематично представлено изменение свободных энергий феррита (α), аустенита (γ) и цементита (θ) при понижении T . Ниже критической температуры сохраняется только термодинамическое

равновесие между α и θ фазами, при отсутствии их равновесия с γ фазой. В этом случае следует ожидать появления перлитных колоний. На Рис.13 представлен расчет диаграммы превращений с участием цементита на основе первопринципного расчета энергетических параметров. Принято, что зарождение цементита облегчается в тонком слое вблизи феррита, где существует “Metastable Intermediate Structure” (MIS), предсказанная в недавних ab initio расчетах [4]. Поэтому линия паравравновесия “аустенит/цементит” T_1 смещается влево и пересекает линию A_3 при ~ 15 ат.% углерода, обеспечивая возможность автокатализа выделений α и θ . На диаграмме возникают температурные области I–III с различной кинетикой распада. В связи с этим заметим, что в экспериментах скорость зарождения перлитных колоний (в отличие от скорости их роста) близка к нулю при $T_p^{\text{exp}} < T < T_{\text{eutec}}$ и возрастает скачком при $T_p^{\text{exp}} \approx 850\text{K}$.

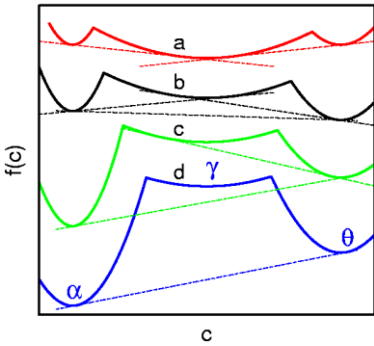


Рис.12. Варианты фазовых равновесий в системе с трехъямным потенциалом $f(c)$ [A4]. Нижние кривые соответствуют более низкой температуре при перлитном превращении: (а) случай $T > T_{\text{eutec}}$; (б) небольшое охлаждение ниже T_{eutec} ; (с) потеря первого метастабильного равновесия; (д) потеря обоих метастабильных равновесий.

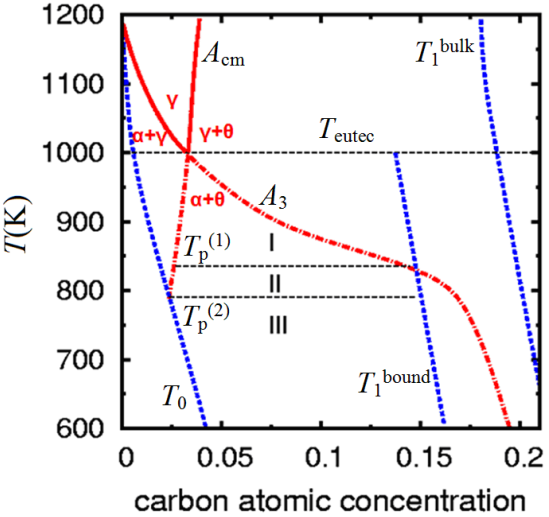


Рис.13. Диаграмма превращений системы Fe-C с учетом облегченного зарождения цементита вблизи границы феррита. Температурные области I–III определены точками пересечения границ двухфазных областей A_3 и A_{cm} с линиями паравравновесия T_0, T_1^{bound} [A3,A4].

При моделировании было принято, что (а) перестройка решетки является быстрым процессом по сравнению с диффузией углерода; (б) вкладом упругой энергии можно пренебречь в силу нарушения

когерентности решетки на фронте колонии. Это позволяет ограничиться решением диффузионной задачи, с функционалом свободной энергии:

$$F = \int \left(f_{\text{eff}}(c, T) + \frac{k_c}{2} (\nabla c)^2 \right) dr, \quad f_{\text{eff}}(c, T) = \min \{ f_\alpha, f_\gamma, f_\theta \} \quad (10)$$

где $f_{\gamma(\alpha, \theta)}(c, T)$ – локальная плотность свободной энергии $\gamma(\alpha, \theta)$ фаз.

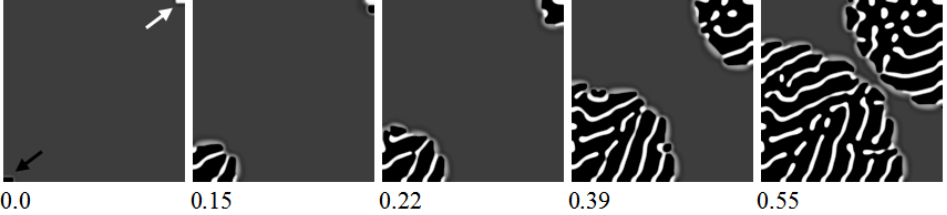


Рис.14. Кинетика роста пластинчатой структуры из зародыша помещенного на стыке границ зерен (зародыши феррита в нижнем левом и цементита в правом верхнем углу указаны стрелками); $T=675\text{K}$, $c_0=0.06$ [A3]. Концентрация углерода обозначена оттенками серого цвета; черный цвет – феррит, белый – цементит.

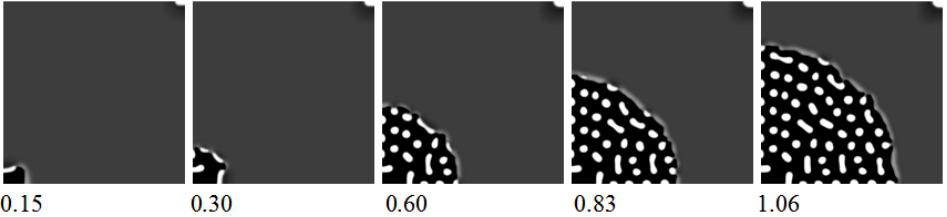


Рис.15. Кинетика роста глобулярной колонии; $T=800\text{K}$, $c_0=0.06$ [A3].

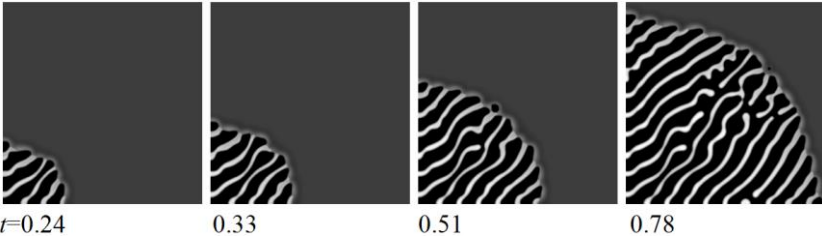


Рис.16. Кинетика перлитного превращения при учете взаимодействия углерода с упругими напряжениями вблизи фронта колонии; $T=900\text{K}$, $c_0=0.06$ [A6].

Расчеты показывают, что в области III диаграммы реализуется автокатализ выделений α и θ с формированием пластинчатого перлита (Рис.14). В области II наблюдается частичный автокатализ (только по цементиту), что приводит к формированию глобулярной микроструктуры (Рис.15). Из эксперимента известно, что глобулярный перлит

действительно может формироваться только при незначительном охлаждении ниже T_{eutec} , т.е. в области диаграммы выше пластинчатого перлита. В нашей модели для реализации этого сценария необходимо соотношение температур $T_p^{(1)} > T_p^{(2)}$, которое зависит от состава стали и других факторов. Наконец, в области I автокаталитический распад не происходит.

В работе [А6] модель перлитного превращения обобщена с учетом взаимодействия углерода с упругими напряжениями, возникающими вблизи растущей колонии. В частности, нормальные напряжения растягивают решетку аустенита в окрестности феррита и сжимают ее вблизи цементита. Поскольку атомы углерода являются центрами дилатации, они диффундируют из областей сжатия в области растяжения. Взаимодействие углерода с упругими напряжениями учтено с помощью функционала Кавасаки, который ранее использовался для описания паттернов в различных системах. Было показано, что при учете такого взаимодействия морфология выделений становится более регулярной, а расчетные результаты сближаются с экспериментом (Рис.16).

В Разделе 3.5 предложены возможные механизмы формирования бейнитных колоний. *Верхний бейнит* формируется на основе видманштеттова феррита, для которого (в отличие от перлита) сохраняется когерентность решетки на интерфейсе γ/α , что приводит к наличию плоскости выгодного сопряжения аустенит/феррит, и следовательно, к большой поверхностной энергии по направлению роста выделений. При этом области верхнего перлита и бейнита на фазовой диаграмме перекрываются ($T_0 < T < T_{eutec}$). На Рис.17 представлен результат моделирования [А7] в рамках модели [А3] с анизотропной поверхностной энергией. Сначала появляется и растет одиночная игла феррита, затем развивается автокатализ с выпадением цементита, что согласуется с известной кинетикой этого превращения.

Нижний бейнит (НБ) может формироваться в интервале температур $M_S < T < T_0$ без участия цементита на ранних стадиях, причем ферритные планки в колонии имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку. Поэтому напряжения (ведущие к двойникованию планок) и перлитный автокатализ не играют существенной роли для НБ. В работе [А7] высказана гипотеза, что важную роль в реализации колонии НБ играет понижение энергии системы за счет размещения на интерфейсе ферритной планки дислокаций, генерируемых в процессе пластической деформации, сопровождающей рост колонии. На Рис.18 представлено моделирование

методом Монте-Карло в рамках простой модели, в которой рост выделений сопровождался генерацией дефектов, имеющих энергетическую предпочтительность к размещению на межфазных границах. Формирующаяся колония качественно подобна НБ.

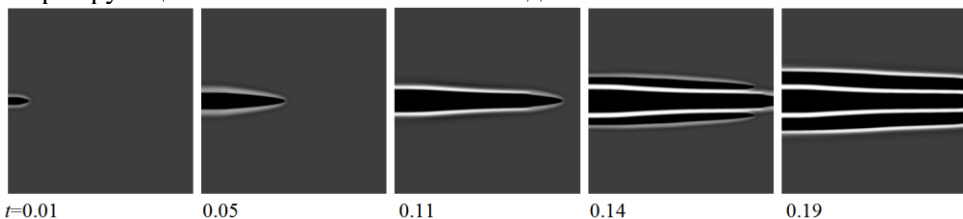


Рис.17. Рост колонии верхнего бейнита в рамках модели [A3] с анизотропной ($\sigma_x / \sigma_y = 5$) поверхностной энергией; $T=625\text{K}$, $c_0=0.06$ [A7].

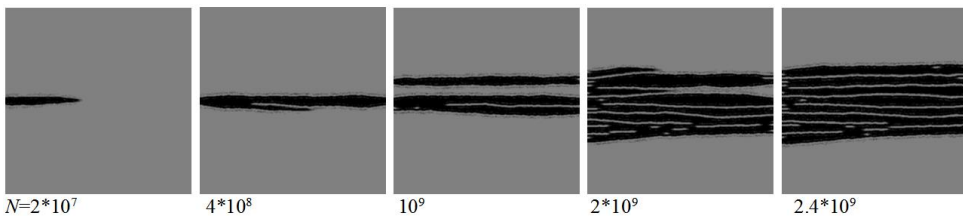


Рис.18. Рост колонии нижнего бейнита (Монте-Карло моделирование) в условиях генерации и скопления дефектов на интерфейсе выделений, при $M_S < T < T_0$ [A7].

В ГЛАВЕ 4 исследуется кинетика распада в сплавах замещения и роль магнетизма в распаде, на примере сплава FeCu, с использованием параметров *ab initio*.

В Разделе 4.1 обсуждается проблема существования физической спинодали на фазовой диаграмме сплава подобного ОЦК-FeCu, с отрицательной энергией смешения ($v < 0$). Классическая спинодаль, известная в среднеполевых и кластерных подходах, описывает предел устойчивости однородного сплава относительно бесконечно малых длинноволновых флуктуаций состава. Она отсутствует на фазовой диаграмме реального сплава, потому что тепловые флуктуации не являются бесконечно малыми. В то же время, аналитически было предсказано существование предела устойчивости однородного состояния (физическая спинодаль, “псевдоспинодаль”), по крайней мере для реальных сплавов с дальнедействием. В нашей работе [A8] впервые методом Монте-Карло обнаружена псевдоспинодаль в сплаве с короткодействующим потенциалом, на которой инкубационный период старта распада устремляется к

бесконечности (Рис.19), т.е. она разделяет на фазовой диаграмме области гомогенного и гетерогенного зародышеобразования (Рис.20).

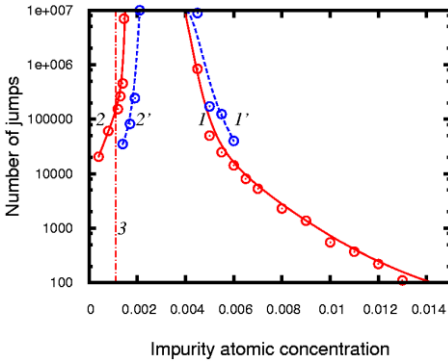


Рис.19. Инкубационный период старта распада (1,1') и время растворения выделения (2,2') в зависимости от среднего состава при $T=800\text{K}$ [A8]. Размер расчетной области $90 \times 90 \times 90$ (кривые 1,2) или $60 \times 60 \times 60$ (кривые 1',2') элементарных ячеек. Линия 3 – предел растворимости.

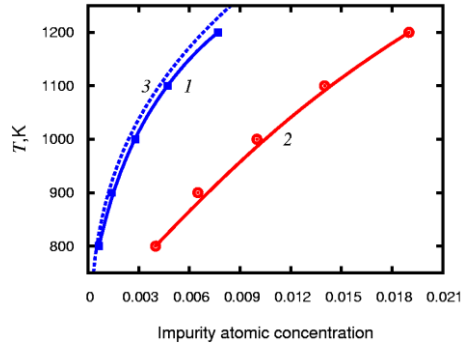


Рис.20. Равновесная концентрация примеси в матрице (бинодаль) (1) и псевдобинодаль полученная по условию устремления инкубационного периода к бесконечности (2) [A8]. Пунктирная линия (3) – бинодаль регулярного твердого раствора.

В Разделе 4.2 записана свободная энергия сплава FeCu с магнитным вкладом зависящим от температуры и концентрации, вычислены предел растворимости ОЦК и ГЦК меди в матрице αFe и физическая спинопаль, рассмотрена роль ближнего магнитного порядка в распаде.

Плотность внутренней энергии сплава с магнитным вкладом [A9]:

$$g(c) = v_{PM}(c)c^2 - J(c)Q_1(T, c)(1-c)^2 \quad (11)$$

где c – локальная концентрация меди, $v_{PM}(c)$ – энергия смешения меди в РМ состоянии, $Q_1 = Q(|r_i - r_j|) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ – коррелятор ближайших спинов, $J(c)$ – обменная энергия. Множитель $(1-c)^2$ показывает, что магнитный вклад в энергию дают только атомы железа. Введем потенциал смешения $W_{mix}(c) = E_{mix}(c)/[c(1-c)]$ в РМ и FM состояниях, где $E_{mix}(c) = g(c) - (1-c)E_{Fe} - cE_{Cu}$; E_{Fe}, E_{Cu} – энергии чистых ОЦК Fe и Cu, $E_{Fe} = g(c=0) = -J_0 Q_1^0$, $E_{Cu} = g(c=1) = v_{PM}(1)$. Учитывая $Q_1^{PM} = 0$, $Q_1^{FM} = 1$, получаем из (11):

$$J(c) = (J_0 - (W_{mix}^{FM}(c) - W_{mix}^{PM}(c))c)/(1-c) \quad (12)$$

$$v_{PM}(c) = (W_{mix}^{PM}(c)(1-c) - W_{mix}^{PM}(0))/c \quad (13)$$

Потенциалы $W_{mix}^{PM(FM)}(c)$ вычислены методом EMTO-CPA (exact muffin-tin orbitals, coherent potential approximation) [A10] и методом MCE (magnetic cluster expansion) [5], что позволяет определить $v_{PM}(c) \approx 28.8 \text{ mRy}$, и рассчитать $J(c)$ по формуле (12) (см. Таблицу 1).

	EMTO-CPA	MCE	Фиттинг
J_0 , mRy	15.2	13.1	13.1
J_1 , mRy	12.7	7.70	12.7

Таблица 1. Параметры обменной энергии $J(c) = J_0 + J_1c$ при малых c .

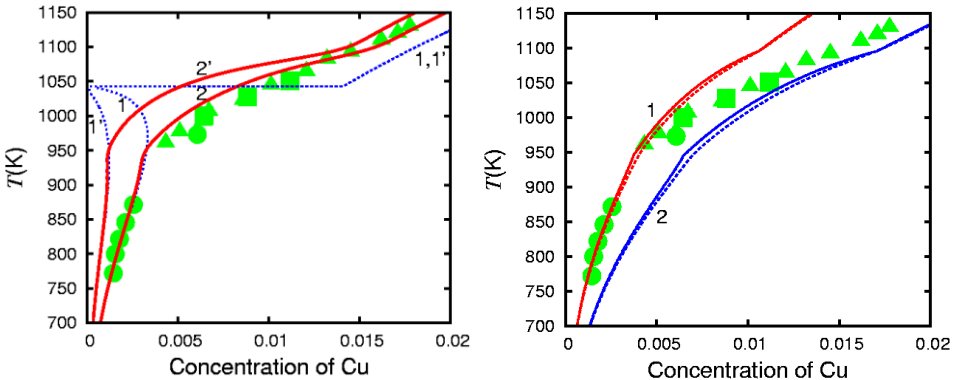


Рис.21. (а) Предел растворимости Cu в сплаве FeCu с ОЦК решеткой с выбором $J(c)$ согласно EMTO-CPA [A10] (1–3) и MCE [5] (1'–3'): с учетом только дальнего магнитного порядка (1,1'), с учетом ближнего магнитного порядка (2,2'); (б) Пределы растворимости ГЦК Cu (1) и ОЦК Cu (2) в ОЦК Fe при выборе $J_0=13.1 \text{ mRy}$, $J_1=12.7 \text{ mRy}$; пунктирные кривые – с учетом магнитной энтропии. Кружки, треугольники и квадраты – экспериментальные данные для растворимости ГЦК Cu в ОЦК Fe. [A9,A11]

Локальная температура Кюри рассчитывается по правилу $T_C(c) = T_C(0)(1-c)J(c)/J(0)$. Спиновый коррелятор при $T < T^*$ ($T^* = \beta T_C$, $\beta \sim 0.98$) пренебрегает различием ближнего и дальнего магнитного порядка, $Q_1(T, c) = m^2(T/T_C)$, где $m(T/T_C)$ – эмпирическая температурная зависимость намагниченности. При $T > T^*$ ближний магнитный порядок

учитывается, и ослабевает с температурой по закону $Q_1(T) \sim 1/T$ согласно Огучи.

На Рис.21а вычислен предел растворимости Cu в сплаве с ОЦК решеткой, с ЕМТО-СРА (1–3) и МСЕ параметризацией (1'–3'). При учете только дальнего магнитного магнитного порядка, кривая испытывает нефизичный излом (1,1'), достигая нуля при $T=T_C(0)=1043\text{K}$. Поэтому учет ближнего магнитного порядка необходим для правильного расчета предела растворимости. При этом кривая полученная с ЕМТО-СРА параметризацией и коррелятором Огучи (2) ближе к экспериментальным данным, чем кривая с МСЕ параметризацией (2'). На Рис.21b с учетом известной разницы энергий ОЦК и ГЦК меди, рассчитан предел растворимости для ГЦК и ОЦК выделений Cu в матрице ОЦК-Fe; при этом использованы параметры полученные из обобщения результатов ab-initio расчетов (Таблица 1, столбец 3).

В Разделе 4.3 приведены результаты моделирования распада в сплаве ОЦК-FeCu методом кинетического Монте-Карло (КМК) с использованием

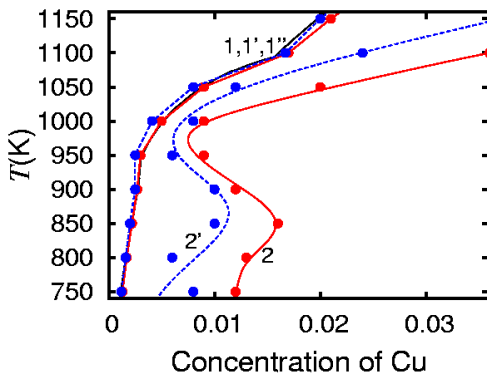


Рис.22. Бинодаль (1,1') и физическая спинодаль (2,2') в образце с ОЦК решеткой (70x70x70 элементарных ячеек), рассчитанные методом КМК в отсутствие (1,2) и при наличии (1',2') дислокации с энергией сегрегации $\delta\varepsilon = -4m\text{Ry}$. Кривая 1'' – бинодаль из условия равенства химических потенциалов фаз [A11].

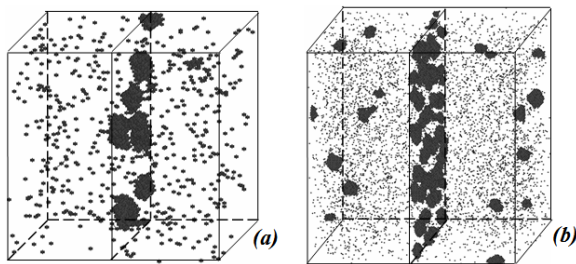


Рис.23. Картины распада сплава ОЦК-FeCu в кубе 40x40x40 (a) 90x90x90 (b) элементарных ячеек. Граница зерна имитируется плоскостью проходящей через центр куба; $c_0=0.012$, $T=700\text{K}$, $\delta\varepsilon = -0.05\text{eV/at}$. Отображаются только атомы Cu [A12].

компьютерной программы [A13], с эффективным концентрационно-зависящим потенциалом Cu-Cu взаимодействия $V_1^{eff}(c) = v_{eff}(c)/4$ (взаимодействие ближайших соседей). Эффективную энергию смещения $v_{eff}(c)$ находим из разложения (11) по степеням c , т.е. из определения $g(c) = K_0 + K_1c + v_{eff}(c)c^2$, где K_0 , K_1 – коэффициенты перед членами нулевого и первого порядка разложения.

На Рис.22 представлен КМК расчет бинодали и физической спинодали [A11]. Бинодаль хорошо совпадает с кривой построенной из условия равенства химических потенциалов фаз, а физическая спинодаль демонстрирует немонотонное температурное поведение вблизи $T=T_C$. Пунктирные кривые построены при введении в образец дислокации с энергией сегрегации $\delta\varepsilon = -4mRy$, что стимулирует развитие распада, способствуя сближению бинодали и предела устойчивости.

На Рис.23 приведены результаты Монте-Карло моделирования распада в разбавленном сплаве ОЦК-FeCu, при наличии ГЗ, которая имитируется плоскостью проходящей через центр куба. Можно видеть, что в результате сегрегации атомов на ГЗ распад подавляется вблизи ГЗ (здесь локальная концентрация опускается ниже физической спинодали, и распад становится невозможным), аналогичный результат был ранее получен в работе [6]. В этом же разделе обсуждается кинетическая ТТТ диаграмма, которая сближается с экспериментальными данными в предположении, что выделения зарождаются преимущественно на структурных дефектах (дислокации, границы зерен).

В ГЛАВЕ 5 рассмотрены механизмы стабилизации дисперсных состояний, возникающих при распаде трехкомпонентного сплава. Известно, что уникальные свойства сплавов могут быть достигнуты за счет присутствия наноразмерных выделений; кинетика роста и морфология которых зависят от других примесей, образующих самостоятельные выделения, и/или оболочку вокруг первичных выделений. Несмотря на значимость этой проблемы для технологических приложений (в частности, для мартенситно стареющих сплавов), кинетика распада в многокомпонентных сплавах исследовалась лишь в отдельных теоретических работах, для частных случаев (ограничения на коэффициенты диффузии и др.) При этом стабилизация дисперсных состояний, за счет взаимодействия примесей разных сортов, не рассматривалась в качестве самостоятельной проблемы.

В Разделе 5.1 дан краткий обзор экспериментальных и теоретических работ, касающихся распада в многокомпонентных сплавах, и проблемы

формирования и стабилизации дисперсных состояний. Экспериментально наблюдаемые в ряде сплавов (в том числе Fe-Cu-Ni, Fe-Be и др.) модулированные структуры обычно объясняют влиянием упругих напряжений либо кулоновским взаимодействием (при распаде оксидов). В ряде работ обсуждалась кинетическая стабилизация первичных выделений в результате формирования вокруг них оболочки из малоподвижных атомов. 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 предсказана в нашей работе [A15] по аналогии с эффектом Вейсмюллера, известным для зернограничных сегрегаций.

В Разделе 5.2 сформулирована модель распада в трехкомпонентном сплаве, с учетом концентрационной зависимости энергетических параметров и коэффициентов диффузии, и градиентного вклада в энергию смачивания. Выражение для потока атомов имеет традиционный вид:

$$I_{A(B)} = - \frac{D_{A(B)}(c_A \cdot c_B)c_{A(B)}(1 - c_{A(B)})}{kT} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{A(B)}} \right) \quad (14)$$

где $F(c_A, c_B)$ – функционал свободной энергии, $D_{A(B)}$ – коэффициент диффузии примесей А,В. Анализ выражения (14) приводит к выводу, что возможны как термодинамическая, так и кинетическая стабилизация выделений. В первом случае равновесное дисперсное состояние может быть достигнуто за счет концентрационной зависимости градиентных вкладов в поверхностную энергию, обеспечивающих независимость химического потенциала от координат, $\delta F / \delta c_{A(B)} = 0$. Во втором случае

торможение распада достигается за счет понижения равновесной концентрации (растворимости) либо коэффициентов диффузии компонент сплава в оболочке, окружающей выделение.

В Разделе 5.3 рассмотрено формирование примесной оболочки вокруг выделений в двухфазных сплавах. При различной растворимости и существенном различии коэффициентов диффузии примеси в матрице и в объеме выделения возможно выталкивание примеси из объема выделения и формирование оболочки вокруг выделения, ограничивающей скорость его роста на начальных стадиях распада. Однако, такая оболочка не является термодинамически равновесной и поэтому рассасывается при больших временах выдержки. При наличии взаимодействия примесей, в

том числе за счет градиентного вклада в энергию смачивания, возможно равновесное обогащение межфазной границы примесью, без образования новой фазы. Такая оболочка наблюдалась экспериментально вокруг выделений меди в сплавах Fe-Cu-Ni(Mn), однако моделирование методом Монте-Карло показало, что она не затормаживает распад. Таким образом, наличие оболочки в общем случае недостаточно для затормаживания распада. Желательно, чтобы оболочка представляла собой самостоятельную фазу, поскольку именно в этом случае следует ожидать изменения термодинамических и кинетических свойств сплава в области оболочки.

В Разделе 5.4 рассмотрено торможение распада в результате формирования вторичных выделений на межфазной границе. В процессе роста выделения А компонент В вытесняется из его объема в прилегающую область матрицы, где в некоторый момент зарождается выделение чистого компонента В (Рис.24). После этого рост выделения А практически прекращается, поскольку равновесная концентрация компонента А в объеме выделения В пренебрежимо мала (что достигается при соответствующем соотношении энергий смешения, $v_{AA} > v_{BB}$), так что поток компонента А (14) через выделение В близок к нулю.

Для учета возможности развития распада вдоль межфазной границы проведено рассмотрение задачи в рамках 2D модели, в которой начальное состояние выбирается однородным с малыми случайно распределенными флуктуациями, и используются периодические граничные условия. На Рис.25 представлена кинетика распада с формированием вторичных выделений (Рис.25а,б), эволюция максимального размера выделения А (Рис.25в) и степени дисперсности выделений А (Рис.25г) при различном соотношении коэффициентов диффузии компонент. Выделения А обозначены серым, выделения В – черным, а матричная фаза белым цветом. Можно видеть, что 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, что качественно подобно пиннингу границ зерен мелкими выделениями. Наиболее эффективная стабилизация дисперсного состояния достигается, если атомы сорта В быстро диффундируют из объема выделений А, но теряют подвижность в матрице ($D_B^{(A)} / D_A \sim 1$, $D_B^{(M)} / D_A \ll 1$).

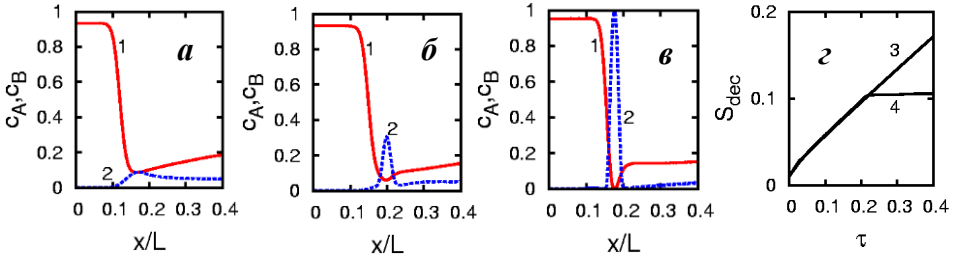


Рис.24. Кинетика распада с формированием выделений А (первичные выделения) (1) и В (вторичные выделения) (2), в моменты времени $\tau=0.11$ (а), 0.20 (б), 0.25 (в) и эволюция степени распада по компоненту А (г) в отсутствие (3) и при наличии (4) вторичных выделений В; x – расстояние до центра образца [A14].

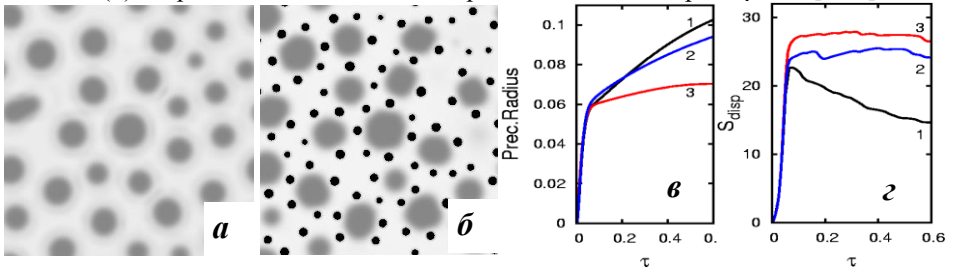


Рис.25. Кинетика спиновального распада в трехкомпонентном сплаве в моменты времени $\tau=0.17$ (а), 0.60 (б); эволюция максимального размера выделения (в) и степени дисперсности выделений А (г) при выборе коэффициентов диффузии $D_B=0$ (1), $D_B / D_A = 10^{-2}$ (2), $D_B^{(M)} / D_A = 10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A = 1$ (3) [A14].

В Разделе 5.5 рассмотрены оболочки, образованные фазами промежуточного состава (РІС), существование которых обеспечивается учетом зависимости энергий смешения компонент от концентраций. На Рис.26,27 представлена кинетика распада с образованием РІС. Можно видеть, что морфология выделений определяется соотношением коэффициентов диффузии компонент.

При близких значениях коэффициентов диффузии ($D_A^{(M)} \sim D_B^{(M)}$), и достаточной концентрации атомов обоих сортов, формируется микроструктура чередующихся выделений А и РІС (Рис.26). Если же скорость диффузии компонента В в матрице существенно ниже, чем компонента А ($D_B^{(M)} \ll D_A^{(M)}$), формируется микроструктура из выделений компонента А окруженных оболочкой РІС фазы (Рис.27).

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 “прозрачна” для диффузии этого компонента из объема матрицы к растущему выделению, и не тормозит рост выделений А. Однако, распад затормаживается, 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 осущест-

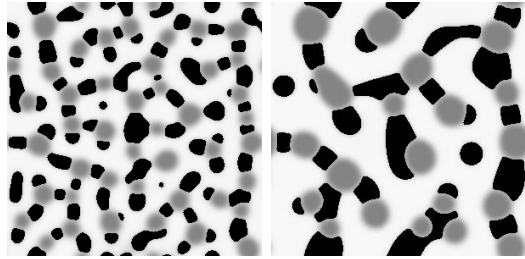


Рис.26. Кинетика спинодального распада с выделением промежуточной фазы при $D_A^{(M)} = D_B$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)} = 10^{-3}$ [A14].

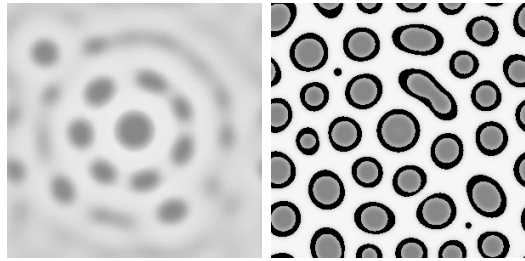


Рис.27. Кинетика спинодального распада с выделением промежуточной фазы при $D_B^{(M,PIC)} / D_A^{(M)} = 10^{-2}$, $D_B^{(A)} / D_A^{(M)} = 3 * 10^{-3}$, $D_A^{(PIC)} / D_A^{(M)} = 10^{-3}$ [A14].

вляется через оболочку и затруднен, а во втором случае – рост выделения А предполагает миграцию оболочки, обогащенной медленным компонентом В. Сказанное подтверждается расчетами эволюции максимального размера выделения и степени дисперсности выделений.

В Разделе 5.6 рассмотрены дисперсные состояния, возникающие в том случае, когда энергия растворения примесных атомов $\delta\epsilon$ изменяется при их переносе из объема матрицы на межфазную границу, приводя к сегрегациям примеси на межфазной границе. Если при этом величина $\delta\epsilon$ выше критического значения, большая площадь поверхности выделений энергетически выгодна, и в системе появляется равновесный размер выделений, зависящий от средней концентрации примеси. На Рис.28 показана anomальная кинетика превращения в этом случае: с течением

времени происходит измельчение крупных выделений, и формируется равновесное дисперсное состояние [A15].

Рассмотренная ситуация наиболее характерна при частичной потере когерентности решетки на интерфейсе выделений, когда межфазная граница становится подобна границе зерна, и следует ожидать больших значений энергии сегрегации $\delta\varepsilon$. Известен качественно подобный эффект Вейсмюллера, предсказывающий появление равновесного размера зерен, если энергия сегрегации примеси на их границах выше критического значения.

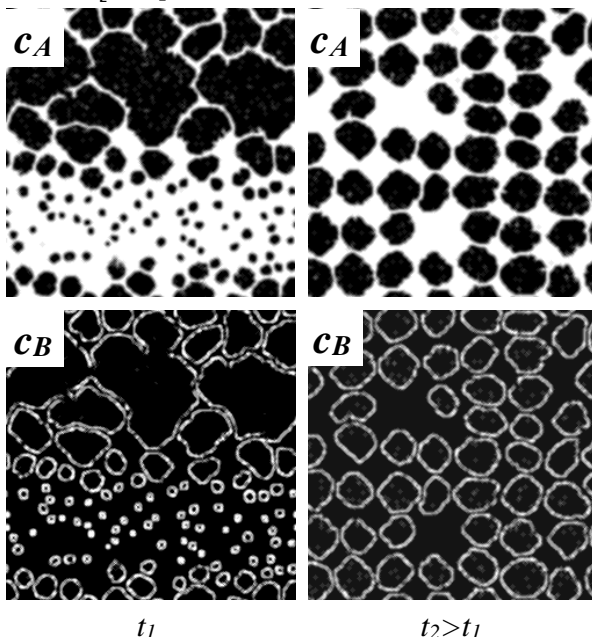


Рис.28. Кинетика перехода к равновесному дисперсному состоянию в результате сегрегации примеси В на межфазной границе выделений А. Результаты Монте-Карло моделирования [A15].

В ГЛАВЕ 6 рассмотрены термодинамика и кинетика сегрегаций на границах зерен и зернограницный распад, с учетом конечного размера зерна. 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 зернограницных сегрегаций (ЗГС) в ходе воздействия, либо при последующем отжиге, а также реализацией неравновесных фазовых превращений. Сегрегации влияют на прочность, пластичность, электрические свойства сплавов, на достигаемый при ИПД размер зерна, сказываются на надежности и долговечности оборудования. В данной главе рассматриваются только сегрегации и распад в первоначально однородном сплаве при отжиге на умеренных температурах, после

измельчения зеренной структуры. Аномальные фазовые превращения, протекающие непосредственно в ходе ИПД, будут рассмотрены в Главе 7.

В Разделе 6.1 представлено современное состояние теории ЗГС и распада, спровоцированного границами зерен. ЗГС обусловлены локальным изменением химического потенциала в силу нарушения кристаллического порядка на ГЗ. В крупных зернах концентрация в объеме зерна в результате развития ЗГС почти не изменяется. В зернах конечного размера ЗГС изменяют термодинамику сплава, так что традиционные фазовые диаграммы оказываются непригодны. Существуют, однако, лишь единичные работы, где теория ЗГС рассматривалась с учетом размерного фактора, причем в фокусе этих работ оставался идеальный твердый раствор. Также оставались недостаточно изученными морфологии выделений и размерные эффекты при распаде, спровоцированном ГЗ.

В Разделе 6.2 исследуется термодинамика и кинетика ЗГС в идеальном и слабо неидеальном твердом растворе. Рассматривается простая модель в форме шара радиуса L с приграничным слоем шириной d , при размещении в котором энергия примесных атомов понижается на величину $\delta\varepsilon$, называемую энергией сегрегации. Получены аналитические выражения для равновесных концентраций примеси в объеме и на ГЗ, в зависимости от размера зерна. Из Рис.29 видно, что при достижении критического размера $L_{cr}^{(1)}$ объем зерна очищается от примеси, а концентрация на ГЗ начинает снижаться по сравнению с крупнозерненными образцами. Критический размер быстро возрастает с понижением c_0 , достигая значений в сотни нм уже при $c_0=0.01$. В этом же разделе получено приближенное аналитическое решение для кинетики сегрегаций, рассмотрены ЗГС в трехкомпонентном сплаве и равновесный размер зерна в зависимости от температуры (эффект Вейсмюллера).

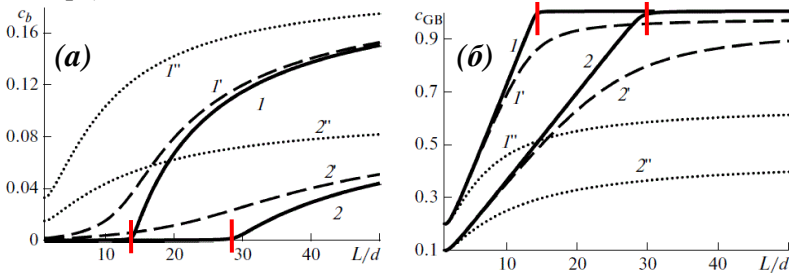


Рис.29. Зависимости равновесной концентрации примеси в объеме (а) и на границе зерна (б) от размера зерна при $c_0=0.20$ (1,1',1''), $c_0=0.10$ (2,2',2'') при различной энергии сегрегации на границе: $\delta\varepsilon / kT = 10$ (1,2), 5 (1',2'), 2 (1'',2'') [A16].

В Разделе 6.3

исследуется роль сегрегаций в формировании фазовых и структурных состояний в сплавах.

Предложена микроскопическая модель фазовых превращений,

являющаяся обобщением метода дырочного газа К.П.Гурова [7] на случай сплавов с тенденцией упорядочения и локальным изменением энергетических параметров в области границ зерен.

Показано, что в разбавленных сплавах ЗГС приводят к подавлению распада в объеме, а также в отдельных случаях и на границах зерен.

Исследуются морфологии распада спровоцированного ЗГС.

Предлагается обобщенная диаграмма состояний сплава с учетом распада и ЗГС.

На Рис.30 приведены картины спиноподобного распада при изменении химического потенциала примеси (Рис.30а) и при ускорении диффузии на ГЗ (Рис.30б,с),

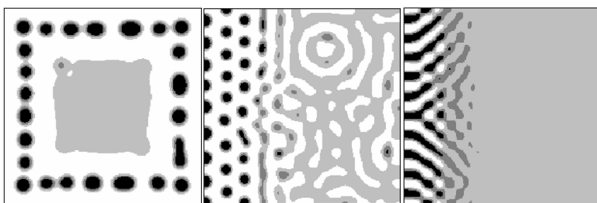


Рис.30. Картины спиноподобного распада (а) при наличии тенденции сегрегации одного из компонент на границах зерна, (б),(с) при ускорении диффузии вблизи ГЗ. $c_0=0.3$ (а),(б); 0.5(с). [A17,A18]

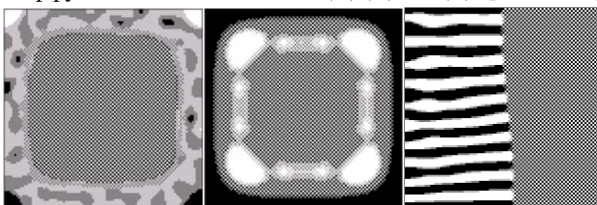


Рис.31. Сегрегации на ГЗ и распад упорядоченного сплава: (а) разупорядочение и распад в приграничной области, (б) трехслойные сегрегации, (с) рост эвтектоидной колонии [A19,A20]

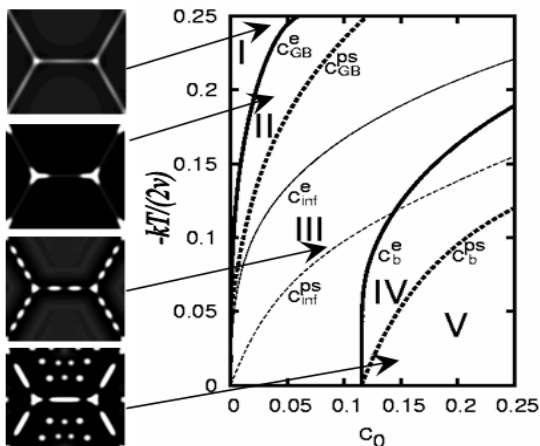


Рис.32. Морфологии ЗГ сегрегаций и распада при моделировании (слева) и обобщенная диаграмма состояний сплава (справа). $c_{GB(b,inf)}^e(T)$, $c_{GB(b,inf)}^{ps}(T)$ – бинадали и спиноподобные на ГЗ, в объеме зерна и в бесконечной среде соответственно [A12]

полученные phase-field моделированием. Распад стартует с границы, наблюдаются ленточные либо капельные микроструктуры (в зависимости от состава сплава). На Рис.31 представлены возможные структурные состояния, возникающие в упорядоченном сплаве: локальное разупорядочение и распад в области ГЗ (Рис.31а), трехслойные сегрегации (Рис.31б), рост эвтектоидной колонии спровоцированный ГЗ (Рис.31с).

На Рис.32 построена обобщенная диаграмма в координатах “средняя концентрация – приведенная температура”, позволяющая классифицировать морфологии распада и ЗГС для модели регулярного твердого раствора, и проследить их изменение в зависимости от размера зерна.

Поскольку распад облегчается на ГЗ и затрудняется в объеме, линии классической фазовой диаграммы (бинодаль и спинодаль), выраженные через среднюю концентрацию c_0 , расщепляются. Возникает несколько областей различного поведения сплава. При понижении температуры сегрегации на ГЗ сменяются формированием выделений на тройных стыках, затем распадом по всей площади ГЗ, и наконец спинодальным распадом в объеме зерен. При уменьшении размера зерна все кривые смещаются к более низким температурам.

В Разделе 6.4 приведены оценки характерных времен образования сегрегаций и выделений легирующих элементов и примесей, используемых при производстве сталей, на границах зерен в ОЦК и ГЦК Fe. Эти расчеты могут использоваться для уточнения режимов термической обработки легированных сталей.

В ГЛАВЕ 7 исследуются аномальные фазовые превращения в сталях и сплавах в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД).

В Разделе 7.1 приводится обзор экспериментальных фактов и обсуждаются механизмы неравновесных фазовых превращений при ИПД [A21]. Общей особенностью большой группы превращений, на первый взгляд сильно различающихся по физической природе (разупорядочение (Fe-Pt, Fe-Al), аморфизация (Fe-B, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), механосплавление (Fe-Cu (Pb, Sn, Mg)), растворение выделений интерметаллидов, карбидов и нитридов, распад равновесных фаз ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), циклические реакции (Fe-B)) – является тот факт, что в процессе воздействия сплав удаляется от термодинамического равновесия, т.е. подводимая к сплаву механическая энергия частично преобразуется во внутреннюю энергию сплава. По завершении воздействия достигнутое неравновесное состояние сплава “замораживается”. Несмотря на большое число работ, до сих пор отсутствует целостное понимание наблюдаемых явлений. Это обуслов-

лено, по-видимому, тем, что ИПД представляет собой сложный многоуровневый процесс, в котором в зависимости от температуры и интенсивности обработки действуют различные микроскопические механизмы превращений.

При повышенных температурах диффузия обеспечивает развитие превращений в согласии с равновесной фазовой диаграммой, в то время как при $T < 300\text{K}$, согласно [8], преобладают процессы прямого перемешивания атомов при ИПД, обеспечивающие при длительной обработке разупорядочение интерметаллидов и механосплавление даже в несмешиваемых системах. При этом после разупорядочения может реализоваться аморфное состояние, если оно более энергетически выгодно [9]. Основным аргументом против теории прямого перемешивания атомов при ИПД сводится к тому, что аномальные превращения интенсивнее протекают при переходе к нанокристаллическому (НК) состоянию, когда скопление дислокаций в объеме зерен подавлено [10]. При этом остаются дискуссионными механизмы превращений на промежуточных температурах (300–700K). Многие факты указывают, что роль диффузии в этом случае отнюдь не сводится к реализации равновесных фаз.

Хотя концентрация вакансий при ИПД достигает предплавления значений $\sim 10^{-3}$, коэффициент объемной диффузии, по-видимому, остается недостаточным для реализации превращений вблизи комнатной температуры. В то же время, аномальный распад фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, реализация низкотемпературных фаз в системе Fe-Ni, циклические реакции в системе Fe-B – свидетельствуют именно о диффузионно-контролируемом характере превращений. Растворение интерметаллидов, карбидов и нитридов в сталях успешно объясняют диффузионным перерезанием выделений дислокациями; для объяснения ускоренного распада сплавов при низких температурах привлекались представления о зернограничной диффузии. Диффузия в локально измененных термодинамических условиях, на дислокациях и ГЗ, может удалять сплав от термодинамического равновесия. При этом, согласно концепции [11], переход к НК состоянию облегчается в условиях низкотемпературной динамической рекристаллизации, т.е. когда границы зерен достаточно подвижны.

В связи с перечисленным оказывается актуальным вопрос о возможной роли диффузии в разупорядочении сплавов и механосплавлении, которые являются наиболее типичными превращениями при ИПД, но часто рассматриваются как бездиффузионные. Недавно высказана гипотеза о краудинном механизме диффузии на дислокациях при ИПД, благодаря

которому диффузионное перерезание выделений реализуется даже при низких температурах, $T \sim 77\text{K}$ [12].

Таким образом, основной проблемой является выявление микроскопических механизмов, ответственных за реализацию аномальных превращений, и анализ их изменения в зависимости от внешних условий (температура, давление, интенсивность обработки). Существенными факторами являются ускоренная диффузия по структурным дефектам (дислокациям и границам зерен), локальное изменение термодинамических свойств сплава в области ядер структурных дефектов, движение дислокаций и границ зерен в процессе воздействия, прямое механическое перемешивание за счет многократных сдвигов в пересекающихся плоскостях, генерация неравновесных точечных дефектов.

В Разделе 7.2 предложена диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава, реализующихся в условиях ИПД. В процессе воздействия переданная системе энергия диссипируется по доступным каналам, расходуясь на производство тепла, генерацию дефектов, и на повышение свободной энергии сплава:

$$W = \frac{dH}{dt} - T \frac{dS}{dt} + \frac{dE_{def}}{dt} + q \quad (15)$$

где W – переданная системе энергия в единицу времени, H, S – энтальпия и энтропия сплава, E_{def} – энергия дефектов, q – тепловыделение. В стационарном режиме $W=q$, и сплав характеризуется неравновесными стационарными величинами $H(T, W)$, $S(T, W)$, $E_{def}(T, W)$ зависящими от температуры T и интенсивности воздействия W . Таким образом, сплав в условиях ИПД представляет собой классическую диссипативную систему.

Диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава (Рис.33) построена в координатах “гомологическая температура (T/T_m) – интенсивность воздействия (W)”. Линии замораживания “длинной” (1) (необходимой для превращений с изменением химического состава) и “короткой” (2) диффузии имеют отрицательный наклон, т.к. ИПД приводит к генерации точечных дефектов, ускоряя объемную диффузию на 5–15 порядков. Линия старта аморфизации (3) имеет положительный наклон, потому что в связи с процессами термически-активируемого возврата для перехода к аморфному состоянию при более высокой температуре T к сплаву требуется подводить больший поток энергии. Согласно экспериментам, линия динамической рекристаллизации (ДР) (4) также имеет отрицательный наклон. Линия (5) характеризует условие перехода к НК состоянию, и обрывается при достижении стартовой линии ДР (4), в

соответствии с концепцией [11], согласно которой низкотемпературная ДР выступает необходимым условием перехода к НК состоянию. В результате пересечения линий (1)–(5) возникает несколько секторов на диаграмме.

В секторе I реализуются фазы традиционной (равновесной) фазовой диаграммы. За счёт ускорения диффузии сектор расширяется в область пониженных температур, что допускает быструю реализацию низкотемпературных фаз (например, FeNi). В секторе II механизмы неравновесных превращений конкурируют с “длинной диффузией”, возвращающей сплав к термодинамическому равновесию, приводя к стационарным дисперсным состояниям (например, в сплаве FeCr). В секторе III достигается НК состояние в условиях высокой диффузии; в несмешиваемых системах (FeCu) можно ожидать формирования нанокompозитов. В секторе IV конкурируют процессы механо-индуцированного разупорядочения и “длинной” диффузии. Разупорядоченное состояние может затем претерпевать переход

в аморфную фазу, в присутствии которой изменяются условия термодинамического равновесия, обеспечивая аномальный распад (например, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \rightarrow \text{аморф.фаза} + \alpha\text{Fe}$). В секторе V реализуется переход к НК состоянию, что предполагает реализацию динамической рекристаллизации при запрете дислокационной моды пластичности. Экспериментально в этом секторе часто наблюдается формирование пере-



Рис.33. Диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в условиях интенсивной пластической деформации [A22]. Область неравновесных диффузионных фазовых превращений закрашена.

сыщенных твердых растворов (например, FeCu); можно предполагать важную роль ГЗ в этом процессе. В секторе VI разрешена диффузия по дислокациям, которые могут быть достаточно подвижны; следует ожидать растворения выделений по механизму “диффузионного перерезания” (например, для частиц интерметаллидов в аустенитном сплаве Fe-Ni-Ti). В секторе VII превращения определяются конкуренцией процессов аморфизации и “короткой” диффузии, способствующей восстановлению атомного порядка (так наблюдалась циклическая реакция “аморфизация – кристаллизация” в сплаве Co-Ti). В секторе VIII диффузия полностью “заморожена”; разупорядочение сплава обеспечивается скольжением неполных дислокаций в пересекающихся плоскостях; аморфизация происходит, если аморфное состояние энергетически выгоднее разупорядоченного.

Таким образом, предложенная классификация сценариев неравновесных превращений при ИПД позволяет с единых позиций систематизировать и объяснить большую совокупность экспериментальных фактов и предсказать механизм развития фазовой или структурной неустойчивости при изменении интенсивности воздействия или температуры.

В Разделе 7.3 сформулирована концепция неравновесных диффузионных превращений обусловленных движущимися дефектами (дислокациями и границами зерен) в условиях ИПД, и проведено моделирование возможных сценариев таких превращений. В основу положено предположение, что термодинамические свойства сплава (энергии сегрегации, смешения, упорядочения) локально изменяются в области дефектов, а скорость диффузии на дефектах гораздо выше, чем в объеме материала. Поэтому в условиях ИПД неравновесное превращение (разупорядочение, растворение выделений, аномальный распад) может реализоваться локально в области дефекта. После смещения дефекта достигнутое неравновесное состояние “замораживается”, а превращение продолжается в той области, куда сместился дефект [A23,A24], так что сплав со временем удаляется от состояния термодинамического равновесия, даже в отсутствие накопления дефектов в объеме материала.

Используется модель, подобная регулярному твердому раствору, но учитывающая возможность упорядочения сплава. Дефект моделируется в виде полосы шириной d , которая движется по расчетной 2D области размера L со скоростью v_{GB} . В пределах полосы локально изменены энергии сегрегации, смещения, упорядочения ε, ν, θ . Накладываются периодические граничные условия.

Для идеального твердого раствора ($\nu = 0, \theta = 0$) модель предсказывает ускоренное формирование сегрегаций на движущихся границах зерен (ГЗ). Скорость формирования сегрегаций на неподвижной ГЗ лимитируется коэффициентом объемной диффузии D_b , так что при низких T сегрегации не успевают развиться за разумные времена. Напротив, движущаяся ГЗ увлекает примесные атомы, со скоростью лимитируемой коэффициентом 3Г диффузии D_{GB} . Поэтому в отсутствие торможения ГЗ, к заданному моменту времени максимальная сегрегация достигается при оптимальной скорости движения ГЗ (Рис.34).

Для упорядоченного сплава следует ожидать ослабления тенденции упорядочения в области дефекта, что может приводить к разупорядочению в температурном интервале $T_{ord}^{def} < T < T_{ord}$ (см. Рис.35). При однократном проходе дефекта максимальное разупорядочение достигается при оптимальной скорости дефекта, а при многократных проходах имеет место накопительный эффект.

В общем случае упорядоченное состояние в равновесии обеспечивается соотношением энергий $\theta < \nu$, т.е. тенденция распада подавлена за счет упорядочения. Однако в области ГЗ соотношение параметров ν, θ может нарушиться, так что при прохождении ГЗ локальное разупорядочение

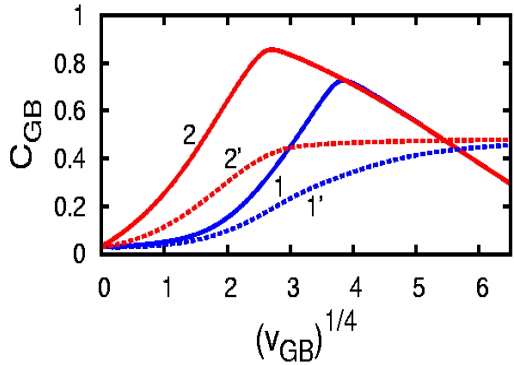


Рис.34. Зависимость величины сегрегации достигнутой к моменту времени $\tau=0.002$ (1,1'), 0.02 (2,2') от начальной скорости движения границы – в отсутствие (1,2) и при наличии (1',2') ее торможения сегрегациями. $\delta\varepsilon_{GB}=-0.3\text{eV/at}$, $T=500\text{K}$, $D_{GB}/D_b=10^5$, $d/L=0.005$ [A25].

провоцирует распад на неравновесные фазы (см. Рис.36). Последующий отжиг восстанавливает равновесное упорядоченное состояние.

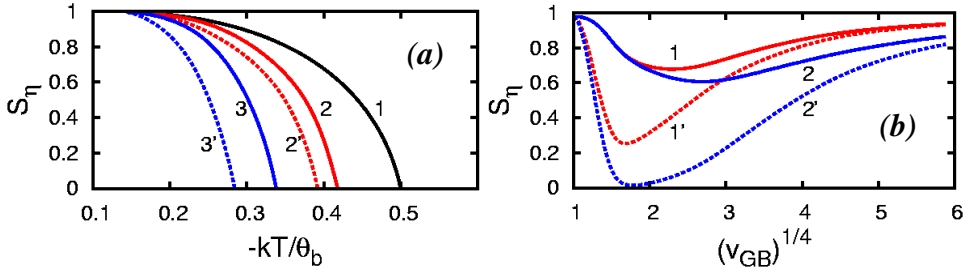


Рис.35. Зависимость средней по образцу степени упорядочения (а) от температуры: в отсутствие дефектов (1) и в стационарном режиме при периодическом прохождении через образец дефекта со скоростью $v_{GB}=10$; $\delta\theta/|\theta_b|=0.25$ (2,2'), 0.5 (3,3'), $D_{GB}/D_b=10^2$ (2,3), 10^5 (2',3'); (б) от скорости движения дефекта после одного (1,1') и после пяти проходов (2,2'); $D_{GB}/D_b=10^2$ (1,2), 10^5 (1',2'). [A25]

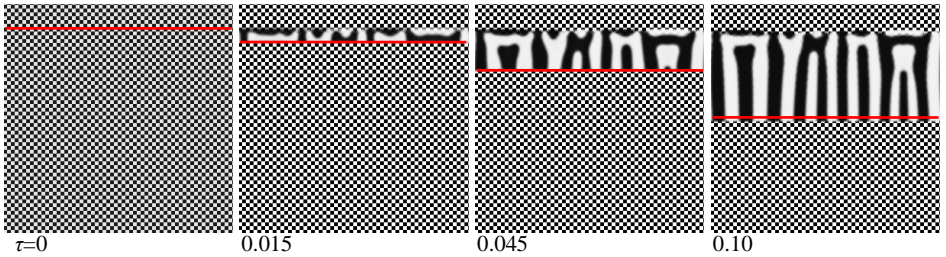


Рис.36. Распад равновесной упорядоченной фазы с выделением неравновесных фаз, обусловленный изменением энергии упорядочения на границе зерна, перемещающейся из позиции $y/L=0.9$ в позицию $y/L=0.5$. [A25]

В двухфазных неупорядоченных системах ($\nu < 0, \theta = 0$) движущиеся дефекты приводят к аномальному уширению межфазных границ, полному или частичному растворению выделений, формированию диссипативных структур. Движущей силой этих превращений выступает различие энергии сегрегации примеси на дефекте $\delta\epsilon_{GB}$ в различных фазах, что приводит к потокам примесных атомов вдоль ГЗ или дислокационной трубки, из объема выделения в матрицу. При однократном проходе дефекта максимальный эффект наблюдается при оптимальной скорости v_{GB} (Рис.37), а при многократных проходах имеет место накопительный эффект. Диссипативные структуры могут формироваться благодаря

конкурирующей объемной диффузии, когда отношение $D_{GB}/D_{bulk}=10^2$ не слишком велико, т.е. при умеренных, но не слишком низких T (Рис.38).

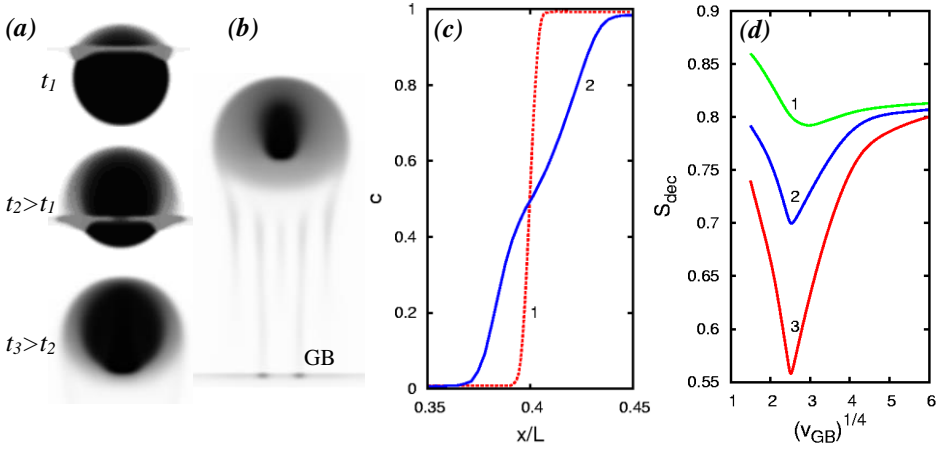


Рис.37. (a) Распределение концентрации компонента в различные моменты времени при однократном проходе дефекта через выделение, $D_{GB}/D_{bulk}=10^5$; (b) после пяти проходов; (c) профили концентрации компонента на интерфейсе исходного выделения (кривая 1) и после прохождения дефекта (кривая 2); (d) зависимость степени распада от скорости движения дефекта после одного (1), пяти (2) и пятнадцати (3) проходов дефекта. [A21,A25]

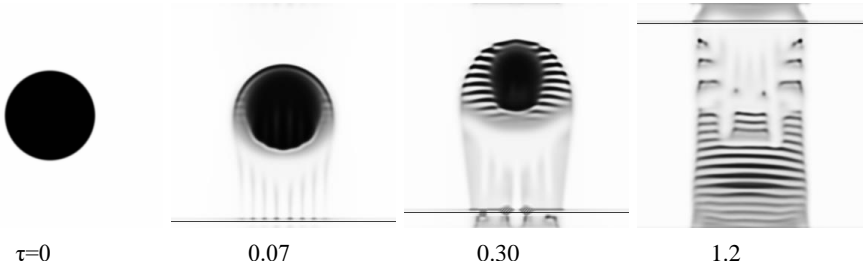


Рис.38. Кинетика формирования диссипативной структуры при многократном прохождении дефекта через выделение, в задаче с периодическими граничными условиями, $D_{GB}/D_{bulk}=10^2$ [A21,A25].

Полученные результаты могут способствовать пониманию ряда экспериментальных фактов. (1) Традиционное объяснение разупорядочения сплавов прямым перемешиванием при скольжении частичных дислокаций оказывается несостоятельным, поскольку в НК состоянии проникновение дислокаций в объем зерен подавлено [10]. Наша модель предлагает альтернативное объяснение: разупорядочение реализуется на

движущихся ГЗ, и достигнутое состояние замораживается после смещения ГЗ. (2) Распад равновесной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ с выделением аморфной фазы и αFe часто объясняют изменением фазовых равновесий в присутствии аморфной фазы. Однако диффузия в аморфной фазе должна была бы восстановить упорядоченное состояние. Согласно нашей модели, тенденция распада может проявляться локально, в полосах сдвига (Рис.36). (3) Аномально широкие интерфейсы выделений после ИПД (например, в системе Fe-Cu) до сих пор не нашли адекватного объяснения, тогда как наша модель демонстрирует аналогичный эффект (Рис.37). (4) Для объяснения растворения мелких выделений обычно используют модель Любова “диффузионного перерезания”, которая не учитывает возможность механического перерезания выделений дислокациями, неупругое взаимодействие атомов с дислокациями, быструю диффузию по дислокациям. Компенсируя эти недостатки, наша модель предлагает другой механизм: перераспределение вещества вдоль ГЗ или дислокационной трубки за счет различия энергии сегрегации в различных фазах, что может быть более адекватно при ИПД. В частности, наблюдалось растворение частиц цементита при их пересечении дислокациями. (5) Стационарные дисперсные состояния наблюдались при ИПД в несмешиваемых системах (например, FeCr), что объясняют конкуренцией прямого перемешивания и объемной диффузии. В нашей модели диссипативные структуры могут возникать также за счет диффузии на движущихся дефектах (Рис.38).

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты:

1. Предложена модель структурного перехода $\gamma\text{-}\alpha$ 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 $\gamma\text{-}\alpha$ и смена сценариев превращений (феррит, бейнит, мартенсит) определяются, прежде всего, возрастом 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 общефизический 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.

Ссылки

1. 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.)
2. Морозов О.П. Верхний и нижний бейнит в углеродистой эвтектоидной стали / О.П. Морозов, В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева // ФММ. 1990. –№2. –С.150–159.

3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.:Наука, 1973. –359 с.
8. *Martin G. Driven Alloys* / G. Martin, P. Bellon // Solid State Physics. –1997. –V.50. – P.189–331.
9. *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.
10. *Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов.* – М.: Металлургия, 1986. – 224с.
11. *Глезер А.М. Физика мегалластической (интенсивной) деформации твердых тел* / А.М. Глезер, М.С. Метлов // ФТТ. –2010. –Т.52, №6. –С.1090–1097.
12. 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.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в сборниках трудов конференций:

- C1. *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.
- C2. *Формирование промежуточных состояний при распаде в системе Fe-Cu* / И.К. Разумов, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев, П.А. Коржавый, А.В. Рубан // В сб. науч. трудов V школы-семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”. –Магнитогорск, 2008. –С.157–171.
- C3. *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.

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых 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. Boukhalov, 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. *Разумов И.К.* Роль магнетизма в распаде сплава α -Fe-Cu / И.К. Разумов // *Письма в ЖЭТФ.* –2018. –Т.107, №6. –С.383–386.
- A10. Role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe / O.I. Gorbatov, I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, V.I. Razumovskiy, P.A. Korzhaviy, and A.V. Ruban // *Phys. Rev. B.* – 2013. –V.88. –174113 (14 pp.)
- 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. *Разумов И.К.* Размерные эффекты в формировании сегрегаций и зернограницный распад в нанокристаллических сплавах / И.К. Разумов // *Журн. Физ. Хим.* –2018. –Т.92, №7. –С.1098–1104.
- A13. 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.
- 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. *Razumov I.K.* Formation of Intermediate Ordered States in Spinodal Decomposition of Alloys / I.K. Razumov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2008. –Т.81, №4. – С.826–833.
- 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.* Синтез метастабильных фаз при пластической деформации сплавов / И.К. Разумов // Журн. Физ. Хим. –2010. –Т.84, №9. –С.1632–1637.
- A24. *Разумов И.К.* Неравновесные зернограничные сегрегации в сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации / И.К. Разумов // Конд. среды и межфазные границы. –2010. –Т.12, №4. –С.394–399.
- A25. *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

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. № 76
Объем 2 печ. л. Формат 60x84 1/16
260108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18