

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1:537.9.001

К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ
НА ОСНОВЕ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ ПОДХОДОВ

© 2017 г. И. К. Разумов^{a, b, *}, Ю. Н. Горностырев^{a, b}, М. И. Кацнельсон^c

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Россия, 6200990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18

^bИнститут квантового материаловедения, Россия, 620072 Екатеринбург, ул. Конструкторов 5,
Технопарк высоких технологий Свердловской области

^cRadboud University, Institute for Molecules and Materials, Heyendaalseweg 135, Nijmegen, 6525 AJ, Netherlands

*e-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.05.2016 г.

После доработки 20.11.2016 г.

Несмотря на широкое распространение новых материалов, сталь и сплавы железа по-прежнему занимают важное место в современных технологиях. Свойства стали определяются ее структурным строением (феррит, цементит, перлит, мартенсит), которое формируется при термической обработке в результате сдвиговой перестройки решетки γ (*fcc*) \rightarrow α (*bcc*) и диффузионного перераспределения углерода. Здесь мы представляем обзор недавних достижений в развитии количественной теории фазовых превращений в стали, основанной на *ab initio* параметризации функционала свободной энергии Гинзбурга–Ландау. Результаты компьютерного моделирования описывают закономерное изменение сценариев превращений при охлаждении от ферритного (зарождение и диффузионно-контролируемый рост α -фазы) к мартенситному случаю (сдвиговая решеточная неустойчивость $\gamma \rightarrow \alpha$). Показано, что возрастание ближнего магнитного порядка при понижении температуры играет ключевую роль в смене сценариев превращений. Phase-field-моделирование в рамках обсуждаемого подхода демонстрирует типичные картины превращений.

Ключевые слова: *ab initio*, ближний магнитный порядок, сталь, феррит, перлит, бейнит, мартенсит, эвтектоид

DOI: 10.7868/S001532301704009X

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Фазовые превращения и формирование микро-структуры стали
3. Современные представления о фазовых превращениях в железе и стали
4. Термодинамика и кинетика фазовых превращений в стали
5. Модель диффузионно-сдвиговых фазовых превращений в железе и стали с *ab initio* параметризацией
 - 5.1. *Ab initio* параметризация бейновского пути превращения
 - 5.2. Обобщенный функционал Гинзбурга–Ландау для γ – α -превращения в стали
 - 5.3. Описание кинетики превращения
6. Диаграмма фазовых превращений в стали
7. Моделирование кинетики фазовых превращений
 - 7.1. Атермическое и изотермическое мартенситное превращение

- 7.2. Кинетика перлитного превращения. Глобулярные и lamellarные структуры
- 7.3. Сценарии ферритного и бейнитного (промежуточного) превращений
8. Влияние внешнего магнитного поля на условия старта фазовых превращений
9. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое распространение новых материалов, известная с давних пор сталь остается основным конструкционным материалом нашей цивилизации [1], в связи с высокой доступностью ее основных компонент (Fe и C) и разнообразием свойств, достигаемых при реализации различных (мезо)структурных состояний [2–6]. Структурным состоянием стали можно управлять благодаря сложной фазовой диаграмме железа, которая содержит несколько структурных переходов при охлаждении от умеренно-высоких температур ($\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$). Кроме того, присутствие углерода приводит к появлению карбидных фаз,

из которых наиболее важной фазой является цементит, Fe_3C .

Реализация фазовых превращений в стали включает два основных физических процесса: перестройку кристаллической решетки и перераспределение углерода между фазами. В зависимости от скоростей этих процессов и морфологии продуктов распада металлурги различают несколько основных типов превращений: ферритное, перлитное, бейнитное, мартенситное, которые последовательно сменяют друг друга при понижении температуры. Все эти превращения (за исключением мартенситного) протекают с участием как сдвигового, так и диффузионного механизмов, относительная роль которых существенно зависит от температуры. Реализация нескольких типов превращений в процессе охлаждения определяет многообразие свойств стали, поэтому их изучение критически важно для понимания металлургических процессов.

Несмотря на высокую практическую значимость и обширные экспериментальные исследования, механизмы фазовых превращений в стали остаются не достаточно изученными. Во-первых, до сих пор отсутствует общепринятая количественная теория, описывающая изменение механизма превращения с повышением температуры от мартенситного (решеточная $\gamma \rightarrow \alpha$ -неустойчивость по всему объему материала) к ферритному сценарию (диффузионно-контролируемое зарождение и рост α -Fe). Во-вторых, свойства стали во многом определяются морфологией выделений, понимание которой требует развития достаточно сложной кинетической теории фазовых превращений, принимающей во внимание одновременно решеточные степени свободы, магнитное состояние и диффузию углерода.

Опираясь на результаты первопринципных расчетов [7, 8] и комбинируя их с существующими моделями [9–11], недавно мы предложили последовательную модель фазовых превращений в стали [12, 13]. В рамках этой модели было показано, что основным фактором, определяющим сценарии фазовых превращений в стали, является магнитное состояние железа, изменяющееся с температурой. Построенные кривые старта ферритного, бейнитного и мартенситного превращений (A_3 , T_0 , M_S) с хорошей точностью совпадают с экспериментально известными кривыми, а численное моделирование формирования микроструктуры воспроизводит типичные картины превращений. В работе [14] эта модель была обобщена с учетом образования цементита и показано, что благодаря магнетизму становится возможным автокаталитический механизм формирования регулярной перлитной структуры при охлаждении ниже некоторой критической температуры.

Здесь мы приводим обзор результатов, полученных в рамках данной модели. В сравнении с

предыдущими публикациями, более детально рассматривается моделирование кинетики превращения методом фазовых полей (phase-field approach). Также обсуждается влияние внешнего магнитного поля на диаграмму превращений.

2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ

На рис. 1а приведена экспериментальная диаграмма фазовых превращений в системе Fe–C, а на рис. 1б – типичные микроструктуры, возникающие в процессе этих превращений. Границы двухфазных областей “аустенит–феррит” (A_1 , A_3) и “аустенит–цементит” (A_{cm}), включая их метастабильные продолжения, построены в соответствии с данными [15–17]. Линии старта бейнитного (B_S) и мартенситного (M_S) превращений проведены согласно [18, 19]. Также обозначена эвтектоидная температура T_{eutec} (~1000 K).

При высоких температурах ($T > A_3$, $T > A_{cm}$) ГЦК-кристаллическая решетка железа (γ -Fe, аустенит) устойчива. Небольшое переохлаждение аустенита ниже линии A_3 приводит к его диффузионно-контролируемому распаду с выделением феррита (α -Fe, почти чистое ОЦК-железо). Существует несколько типов феррита, отличающихся кинетикой образования и морфологией [20]; аллотриоморфный феррит обычно локализуется на границах зерен, в то время как игловидные кристаллы Видманштеттова и ацикулярного феррита формируются в объеме материала. Ниже линии A_{cm} (но выше M_S) имеет место распад с выделением цементита (орторомбическая θ -фаза содержащая 25% ат. углерода).

При совместном выполнении условий $T < A_3$, $T < A_{cm}$, $T > B_S$, аустенит обычно распадается с образованием чередующихся пластин феррита и цементита, причем межпластинчатое расстояние уменьшается с ростом степени переохлаждения, по закону $\lambda \sim 1/(T - T_{eutec})$. Возникающая в итоге регулярная дисперсная структура известна как перлит. Кинетика перлитного превращения включает автокаталитическое зарождение новых пластин (обычно на границе зерна) и прорастание колонии в объеме зерна [3].

Охлаждение ниже температуры B_S приводит к бейнитному превращению, которое развивается путем автокаталитического зарождения и роста образующих его субъединиц [4]. В случае верхнего бейнита (который формируется в температурном интервале 800–670 K) ферритные пластины с одинаковой кристаллографической ориентацией разделены рейками цементита. В случае нижнего бейнита, который формируется при более низкой температуре, ферритные планки сами содержат

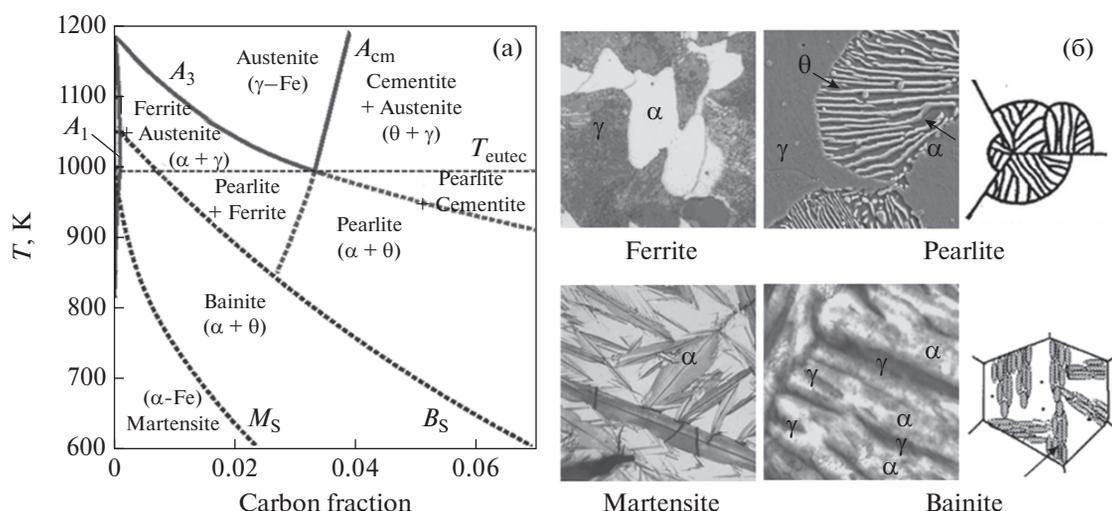


Рис. 1. Схематичная диаграмма превращений (а) и основные сценарии фазовых превращений в стали (б). Линии A_1 , A_3 и A_{cm} — границы двухфазных областей $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \theta$, а также их метастабильные продолжения ниже эвтектоидной температуры T_{eutec} [16, 17]; B_S и M_S — линии старта бейнитного и мартенситного превращений соответственно [4, 18].

мелкие выделения ϵ -цементита (который обычно превращается в θ -цементит на поздних стадиях превращения), в дополнение к тонким цементитным рейкам между ними. Согласно распространенным представлениям, критическую роль для старта бейнитного превращения играет температура паравравновесия T_0 , при которой становятся равны свободные энергии α и γ -фаз с неизменной (исходной) концентрацией углерода. Температуру T_0 была введена в [21] как обязательное условие для старта бейнитного превращения. В работах [4, 21] предполагалось, что диффузия происходит медленнее, чем сдвиговое превращение, и поэтому в процессе роста пластинки α фазы не происходит заметного перераспределения углерода между фазами α и γ .

При более глубоком переохлаждении аустенита (ниже температуры старта мартенситного превращения, M_S) перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ осуществляется по сдвиговому механизму, без участия диффузии углерода. При этом упругие напряжения, сопровождающие перестройку решетки, компенсируются путем образования колоний, в которых мартенситные пластины находятся по отношению друг к другу в двойниковой ориентации.

В работах [22–25] были приведены экспериментальные свидетельства существования двух типов мартенсита, а именно, изотермического (сценарий зарождения и роста колонии пластин α -Fe с чередующейся ориентацией) и атермического (сценарий развития спонтанной решеточной неустойчивости одновременно по всему объему), причем первый сценарий реализуется при более высокой температуре.

3. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ

В настоящее время считается [4], что сдвиговый механизм превращения играет существенную роль в реализации не только мартенситного и бейнитного превращений, но также в формировании высокотемпературных структурных состояний, таких как видманштеттов и ацикулярный феррит. Следовательно, понимание механизмов решеточной неустойчивости γ ГЦК-железа является необходимым для анализа фазовых превращений в стали. Было предложено два возможных механизма перестройки решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, соответствующие схемам деформации Бейна (тетрагональное искажение) [26] и Курдюмова–Закса (двойной сдвиг) [27]. Хотя схема Курдюмова–Закса более соответствует эксперименту, в большинстве теоретических подходов рассматривается деформация Бейна (см. рис. 2). Причина этого в том, что бейновская схема описывает простейший путь превращения, который, однако, схватывает наиболее важные черты явления. Опираясь на схему превращения Бейна, в работах [28, 29] была предложена феноменологическая модель, которая развивалась далее в [9, 11], и позволила описать основные особенности мартенситного превращения, включая формирование связанной системы двойниковых доменов.

Подавляющее большинство материалов, демонстрирующих мартенситное превращение, можно отнести к классу так называемых сплавов Юм–Розери, в которых определенная кристаллическая решетка реализуется в некотором интервале значений плотности электронов проводимости [30]. Электронные механизмы потери устойчиво-

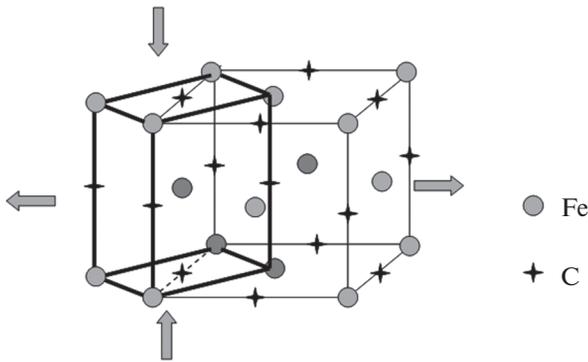


Рис. 2. Перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, обусловленная деформацией Бейна.

сти кристаллической решетки для этих сплавов понята достаточно хорошо. Они связаны с усилением особенностей Ван Хофа в спектре энергии электронов и с выигрышем энергии при попадании уровня Ферми в псевдощель [31]. В новой кристаллической структуре геометрия зоны Бриллюэна позволяет разместить в ней все электронные состояния при существенном понижении полной энергии. Поскольку положение энергии Ферми определяется числом электронов на атом, сплавы Юм–Розери называют также электронными фазами. Как правило, структурные превращения в этих сплавах близки к фазовому переходу второго рода с незначительным гистерезисом; причем низкотемпературная фаза является более плотно упакованной, чем высокотемпературная фаза. Для таких сплавов характерно присутствие мягкой моды в фононном спектре [29, 32, 33].

Однако сплавы железа относятся к особой группе материалов, в которых высокотемпературная фаза γ (ГЦК) является плотноупакованной, в отличие от низкотемпературной фазы α (ОЦК). Ни экспериментальные данные [34], ни недавние первопринципные расчеты [35, 36] не обнаруживают мягкой моды в фононном спектре железа выше стартовой температуры мартенситного перехода M_S (см. рис. 3). Остается неясным вопрос о том, появляется ли мягкая мода при переохлаждении γ -Fe, или механизм мартенситного перехода в железе сложнее, чем в сплавах Юм–Розери, и не может быть описан в терминах индивидуальных мягких фононных мод. Ситуация выглядит парадоксально: $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в железе исторически являлось прототипом мартенситных превращений, однако этот случай до сих пор даже менее изучен и понят, чем обнаруженные позже мартенситные превращения в других системах.

Начиная с классической работы Зинера [37], считается, что магнетизм играет определяющую роль в фазовых равновесиях в железе и его сплавах, включая тот основной факт, что температура

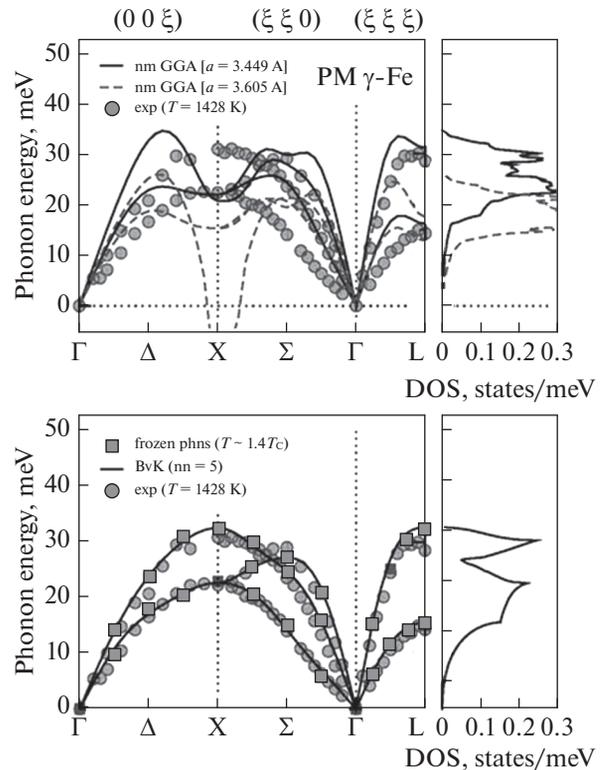


Рис. 3. Дисперсионные кривые колебаний решетки и соответствующая фононная плотность состояний парамагнитного ГЦК-Fe, рассчитанная стандартными DFT-методами для немагнитного состояния (вверху) и с учетом электронных корреляций DMFT (внизу) [35]. Результаты расчетов интерполированы с использованием модели Борна–Кармана, учитывающей взаимодействие до пятой координационной сферы включительно. Символами показаны измерения фононов методом неупругого рассеяния нейтронов при 1428 K.

$\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в чистом Fe близка к температуре Кюри α -Fe. При этом ферромагнитное ОЦК-железо стабильно при низких температурах (см., напр., [38, 39]). Более того, недавние первопринципные расчеты [7, 8, 40] показали, что в γ -Fe магнитные и решеточные степени свободы сильно связаны. Поэтому можно ожидать, что классический мартенситный сценарий (через развитие решеточной неустойчивости по всему объему) $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения реализуется при охлаждении ниже некоторой критической температуры, при которой α -Fe ферромагнитно, а в γ -Fe присутствует достаточно сильный ферромагнитный ближний порядок (см. разделы 5, 6).

Механизм бейнитного превращения, которое реализуется при температурах сразу выше M_S , уже долгое время остается предметом дискуссий [4, 19]. Для объяснения этого превращения были предложены две конкурирующие теории (диффузионно-контролируемый рост [41–45] и сдвиго-

вое зарождение без диффузии [4, 21, 46]). Возможно, формирование верхнего бейнита — это диффузионно-контролируемый процесс, в то время как нижний бейнит формируется в результате решеточного сдвига, как это предполагается в работе [47]. Интересно, что в заэвтектоидных сталях верхний бейнит наблюдается даже при $T > T_0$ [45, 48], где T_0 — температура паравравновесия, для которой достигается равенство свободных энергий α и γ -фаз при неизменной концентрации углерода [21, 49]; это находится в противоречии со сдвиговой моделью и позволяет рассматривать верхний бейнит как непластинчатый продукт эвтектоидного распада. В то же время нижний бейнит всегда образуется ниже T_0 [19]. Однако в доэвтектоидных сталях кривая старта бейнитного превращения B_S лежит ниже T_0 , поэтому термодинамическая возможность сдвигового превращения не всегда приводит к появлению нижнего бейнита. Таким образом, механизмы, контролирующие бейнитное превращение, до сих пор не вполне ясны.

Другой обсуждаемой проблемой является зарождение и рост перлитных колоний — частный случай эвтектоидного распада. Превращения этого типа наблюдали также в Zn–Al [50], Cu–Al [51], Au–In [52], Cu–Zn, Al–Mn, Cu–Sn, Cu–Be и других системах, причем морфология выделений (пластинчатая или глобулярная структура) зависит от типа сплава и от положения параметров сплава на фазовой диаграмме. Хотя перлитное превращение в стали детально изучено экспериментально [53–55], механизм формирования перлитных колоний остается дискуссионным.

Хорошо известные представления о кинетике спинодального распада [56] не применимы к перлитному превращению, поскольку энергия смешения углерода в γ -Fe положительна [57, 58], т.е. γ -фаза стабильна относительно малых флуктуаций состава. Теоретические исследования кинетики перлитного превращения были сфокусированы на определении межпластинчатого расстояния и его температурной зависимости при стационарном росте колонии, а также на проблеме устойчивости фронта колонии [21, 59–65]. В работах [21, 59] было показано, что межпластинчатое расстояние обратно пропорционально переохлаждению, т.е. $\lambda \sim 1/\Delta T$, где $\Delta T = T - T_{\text{eutec}}$. Как было показано в [61], оптимальное межпластинчатое расстояние должно обеспечивать максимальную скорость роста колонии; в процессе роста тонкие пластины растворяются, а широкие расщепляются, и таким образом достигается оптимальная ширина пластин. Недавние результаты phase-field моделирования [63–65] подтвердили концепцию максимальной скорости роста. Однако этот вывод касается только условий стационарного роста, а не проблемы зарождения пер-

литной колонии, которая в основном оказалась за пределами рассмотрения.

В настоящее время остаются открытыми несколько важных вопросов. Неясно, какая фаза (α или θ) зарождается первой или они появляются совместно [66–68], и какие факторы обеспечивают устойчивость фронта колонии [61–65]. Для механизма размножения пластин были предложены два объяснения: боковая репликация [3, 53, 69] и расщепление существующих пластин [70], однако неясно, какое из них является более адекватным. Наконец, представляют существенный интерес причины перехода от пластинчатой к глобулярной структуре с повышением температуры [71–75]. До сих пор отсутствуют теории, объясняющие появление перлитных колоний при реалистичных значениях параметров, описывающих поведение системы.

Даже относительно простая кинетика распада с выделением феррита/цементита из метастабильного аустенита включает несколько нерешенных проблем. В частности, остается дискуссионным механизм перестройки решетки $\gamma \rightarrow \theta$. Как предполагали в работе [76], $\gamma \rightarrow \theta$ -превращение реализуется через промежуточный метастабильный ϵ -цементит с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой, которая ближе к γ -Fe, чем орторомбическая θ -фаза. Недавние *ab initio* расчеты [77] показывают, что перестройка решетки $\gamma \rightarrow \theta$ может осуществляться через специфичную промежуточную структуру (Metastable Intermediate Structure, MIS), которая возникает на границе ферритной пластины, когда концентрация углерода достигает 15 ат. %, т.е. вдали от стехиометрического состава цементита. Отметим, что изменение механических свойств перлитной стали после отжига указывает на присутствие метастабильного цементита в “свежем” перлите [3].

В случае ферритного превращения внимание исследователей привлекает различие нескольких морфологических форм: полигональный, видманштеттов (WF) и ацикулярный феррит (AF) [20, 78, 79]. Полигональный и видманштеттов феррит реализуются при относительно слабом переохлаждении (т.е. при температуре выше T_0) и, следовательно, оба являются продуктами диффузионно-контролируемых процессов. Однако в первом случае теряется когерентность решетки на границе раздела γ/α , так что упругие напряжения отсутствуют, в то время как во втором случае упругие напряжения релаксируют, по-видимому, в результате образования двойниковой пластины α -фазы. В отличие от двух указанных случаев, ацикулярный феррит появляется ниже температуры T_0 и растет по сдвиговому механизму [4, 20]. Следовательно, для описания WF и AF необходимы модели, одновременно учитывающие диффузию углерода и ре-

ализацию сдвигового превращения. Заметим, что phase-field моделирование роста WF [80] привело к спорному выводу, что для роста пластин WF требуется высокая анизотропия поверхностной энергии; однако возможную роль упругих напряжений в этой работе не рассматривали.

Таким образом, как сдвиговый, так и диффузионно-контролируемый сценарии фазовых превращений в стали требуют дальнейшего детального теоретического изучения. Во-первых, необходимо объяснить механизмы, ответственные за изменение сценариев превращений (феррит → перлит → бейнит → мартенсит) при понижении температуры. Во-вторых, значительный интерес представляет морфология выделений при распаде (в том числе зарождение и рост перлитных и бейнитных колоний, условия возникновения пластинчатого и глобулярного перлита, верхнего и нижнего бейнита и др.). При этом в некоторых случаях (таких как бейнитное превращение или формирование видманштеттова феррита) сдвиговая и диффузионная кинетика должны описываться совместно. Обсуждение этих проблем является предметом последующих разделов настоящего обзора.

4. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛИ

В рамках phase-field подхода [81] эволюция микроструктуры в ходе мартенситного превращения (Martensitic Transformation, МТ) может быть описана уравнением Алена–Кана [9, 11, 82, 83] для неконсервативного параметра порядка, в качестве которого выбирается тетрагональная деформация e_t :

$$\frac{\partial e_t}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta e_t}, \quad (1)$$

$$F[e_t] = \int \left[f_{el} + \frac{1}{2} k_t (\nabla e_t)^2 \right] d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где $F[e_t]$ – функционал свободной энергии Гинзбурга–Ландау; k_t – параметр определяющий энергию интерфейса; f_{el} – нелинейный вклад упругой свободной энергии [84, 85], который может быть представлен как полином по степеням e_t

$$f_{el} = f_{el}^t = A_2 e_t^2 + A_4 e_t^4 + A_6 e_t^6. \quad (3)$$

В этой модели происходит переключение механизма превращения от нормального сценария (зарождение и рост) к мартенситному (решеточная неустойчивость) при уменьшении параметра A_2 , зависимость которого от температуры обычно принимают как $A_2 = A_{20} (T - T_M) / T_M$, где T_M – стартовая температура МТ [10]. Однако представление f_{el} в виде (3) является недостаточным [86]

для правильного описания упругой энергии при полиморфном превращении; наряду с параметром порядка e_t должны приниматься во внимание все компоненты тензора деформаций, поскольку они связаны условиями совместности Сен-Венана $\nabla \times (\nabla \times e)^* = 0$ [87]. Это приводит в 2D-случае к следующему уравнению:

$$\nabla^2 e_v - \sqrt{8} \partial_{xy} e_s - (\partial_{xx} - \partial_{yy}) e_t = 0, \quad (4)$$

где $e_t = (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) / \sqrt{2}$ – тетрагональная деформация, $e_v = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) / \sqrt{2}$ – дилатация; $e_s = \epsilon_{xy}$ – сдвиговая (тригональная) деформация; ϵ_{ij} – компоненты тензора деформаций; $\epsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i} + u_{k,i} u_{k,j}) / 2$, $u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$; u_i – атомные смещения. Для удовлетворения условий совместности, выражение (3) должно содержать дополнительные слагаемые:

$$f_{el} = f_{el}^t + f_{el}(e_v, e_s), \quad (5)$$

$$f_{el}(e_v, e_s) = (A_v e_v^2 + A_s e_s^2) / 2.$$

Коэффициенты A_v , A_s выражаются через упругие модули [86], $A_v = C_{11} + C_{12}$, $A_s = 4C_{44}$ и $A_2 = (C_{11} - C_{12})$. Как показано в [9, 11], в силу условий совместности Сен-Венана (4), уравнение (1) преобразуется к интегро-дифференциальной форме, учитывающей эффективные дальнотействующие взаимодействия для поля параметра порядка. В результате учета этого дальнотействия превращение развивается согласованно в различных микрообъемах и сопровождается формированием структур, характерных для МТ. Учет флуктуаций состава и эффектов дальнотействия в поле параметра порядка приводит к формированию специфической твидовой структуры при умеренных температурах.

Следует отметить, что аккомодацию упругих напряжений путем формирования регулярных модулированных структур ранее рассматривали в [88]. В настоящее время роль дальнотействующих взаимодействий в формировании таких структур хорошо известна [89–91] и много раз обсуждалась для весьма различных систем, от страйпов в сверхпроводниках [92–94] до страйп-доменов в ферромагнитных пленках [95–97].

Уравнения движения для атомных смещений $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ в форме [98]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)}{\partial r_j}, \quad (6)$$

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

более удобны для численного моделирования кинетики превращений, чем уравнение (1). Здесь

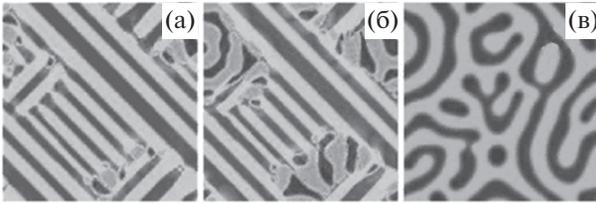


Рис. 4. Появление и эволюция мартенситной структуры к перлитоподобной структуре в модели учитывающей взаимосвязь между диффузионным и сдвиговым механизмами превращения: $t = 4000$ (а), 6000 (б), 12000 (в) [10].

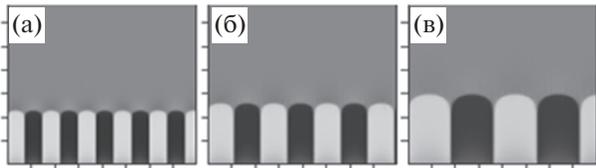


Рис. 5. Структура стационарно растущих колоний в эвтектоидной системе с симметричной фазовой диаграммой при различных температурах; $T/T_{eutec} = 0.59$ (а), 0.70 (б), 0.82 (в) [62].

ρ – плотность материала; $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)$ – компоненты тензора упругих напряжений. Решение уравнений (6) автоматически удовлетворяет условиям совместности Сен-Венана, и кроме того они могут учитывать решеточные колебания (температуру решетки). Такой подход использовали для моделирования МТ в работах [10, 99].

Теоретическое описание фазового превращения мартенситного типа для трехмерного случая было предложено в [28, 29]. Этот подход основан на разложении функционала Гинзбурга–Ландау по деформациям, соответствующим перестройке решетки, и принимает во внимание только девиаторные компоненты (e_i, e_{ii}) тензора деформаций

$$f(e_i, e_{ii}) = A(e_i^2 + e_{ii}^2) + B e_{ii}(e_{ii}^2 - 3e_i^2) + C(e_i^2 + e_{ii}^2)^2, \quad (7)$$

где $e_i = (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/\sqrt{2}$; $e_{ii} = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz})/\sqrt{6}$. В этой модели механизм превращения изменяется от “зарождения и роста” к развитию решеточной неустойчивости (мартенситный сценарий) при уменьшении параметра B .

В работе [10] была предпринята попытка учесть влияние углерода на кинетику сдвигового превращения. Для этого в свободной энергии были учтены вклады, обусловленные взаимодействием атомов углерода друг с другом, а также с полем деформаций. Систему уравнений для атомных смещений (6) совместно с уравнением Кана–

Хильярда для диффузии углерода [56] решали численно путем phase-field моделирования для мартенситного и перлитного сценариев фазовых превращений. Уравнение для диффузии углерода имело вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla I, \quad (8)$$

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

где c – локальная концентрация углерода; D – коэффициент диффузии углерода. При этом функционал свободной энергии:

$$F[e_i, e_v, e_s, c] = \int [f_{el} + f_{ch} + f_{cpl} + \frac{1}{2} k_t (\nabla e_i)^2 + \frac{1}{2} k_c (\nabla c)^2] d\mathbf{r}, \quad (9)$$

где f_{el} – плотность упругой свободной энергии, включающая вклад, связанный с концентрационным расширением; $f_{ch} = v_2 c^2 + v_4 c^4$ – химический вклад в свободную энергию; вклад, учитывающий взаимодействие параметров порядка $f_{cpl} = A_t^{(c)} c^2 e_i^2$. Типичные картины превращений, полученные в рамках этого подхода, показаны на рис. 4.

Модель (8), (9) – одна из первых попыток учесть взаимосвязь между диффузионным и сдвиговым механизмами фазового превращения. Однако этот подход является чисто феноменологическим и включает предположения, которые некорректны для стали. Например, вклад f_{cpl} не содержит линейного по концентрации члена, хотя энергии растворения углерода различны в γ и α -фазах [100–102]. Кроме того, предложенная модель предполагает, что энергия смешения углерода в γ -фазе отрицательна, что противоречит экспериментальным данным [57] и *ab initio* расчетам [58]. Наконец, перлитные морфологии, полученные при моделировании (рис. 4в) весьма далеки от наблюдаемых в эксперименте [3, 53, 69].

Нужно отметить, что механизм формирования перлитной колонии в системе с положительной энергией смешения углерода остается предметом дискуссий. Существующие подходы рассматривают главным образом эволюцию существующей колонии чередующихся пластин феррита и цементита, помещенных на плоскую границу зерна [62–65]. Модель эвтектоидного превращения в системе с симметричной фазовой диаграммой была рассмотрена в [62], где наблюдали рост двухфазных пластин в случае равенства коэффициентов диффузии в различных фазах (см. рис. 5) В более реалистичном случае ширина ферритных и цементитных пластин различна, а коэффициент диффузии в феррите гораздо больше, чем в це-

ментите и аустените, поэтому для обеспечения стационарного роста колонии необходимо предположение об ускорении диффузии на ее фронте [63, 64]. Проблемы ранних стадий формирования колонии и размножения ламелей выходят за рамки предложенных моделей. Аналогичная проблема возникает при исследовании роста эвтектических колоний, где жидкая метастабильная фаза распадается на две новых фазы при солидификации под действием температурных градиентов [103–107] или без них [108–110].

Как обсуждалось выше, формирование регулярной мартенситной микроструктуры определяется минимизацией энергии за счет аккомодации упругих напряжений. В последнее десятилетие внимание исследователей привлечено к проблеме пластической релаксации напряжений, обеспечивающей другой канал понижения упругой энергии [111–114]. Было показано, что учет процессов пластической релаксации ускоряет мартенситное превращение и приводит к реализации более сложной и грубой микроструктуры (см. рис. 6). Отметим, что существенная роль пластической деформации в развитии фазового превращения была ранее предсказана в работах [115, 116], где рассматривали единственный эллипсоидальный зародыш. Обобщенный phase-field подход, включающий систему связанных уравнений для параметров порядка фазового превращения и уравнения, описывающие пластическую релаксацию, был предложен в работе [114].

Основные особенности формирования структур в ходе мартенсито-подобных фазовых переходов оказалось возможным описать в рамках моделей, предложенных в [9–11, 112]. Обсуждались сценарии атермического [10, 86] (решеточная неустойчивость по всему объему в случае быстрой закалки), изотермического [9, 11, 117] (автокаталитическое зарождение мартенситных пластин в случае выдержки стали при умеренной температуре), и стимулированного напряжениями [112, 113, 118] мартенситного превращения. Однако применение этих модельных подходов к реальным процессам, протекающим в железе и стали, вызывает много вопросов.

Основной недостаток рассмотренных выше теоретических подходов – феноменологическая форма записи плотности свободной энергии. В частности, авторы не различают вклады энтальпии и энтропии в свободной энергии, поэтому микроскопический смысл параметров утрачивается, и их правильный выбор становится невозможным.

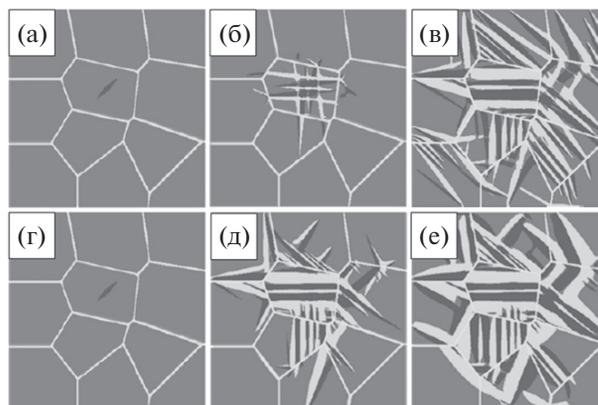


Рис. 6. Эволюция мартенсита в 2D случае с только упругой (а)–(в) и с упруго-пластической деформацией (г)–(е); $t = 0$ (а, г), 25 (б, д), 100 (в, е) [111].

5. МОДЕЛЬ ДИФфуЗИОННО-СДВИГОВЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ С AB INITIO ПАРАМЕТРИЗАЦИЕЙ

Последовательная модель фазовых превращений в стали должна учитывать: перестройку решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ при охлаждении до критической температуры (деформация Бейна [26] или Курдюмова–Закса [27]); условия совместности Сен-Венана [87] для компонент тензора деформации, ведущие к появлению эффективных дальнедействующих взаимодействий для поля параметра порядка [9–11]; перераспределение углерода между фазами, в том числе образование цементита. При этом функционал свободной энергии Гинзбурга–Ландау должен содержать вклад магнитной энергии.

5.1. Ab initio параметризация бейновского пути превращения. Полная энергия на атом вдоль бейновского пути превращения была рассчитана как для ферромагнитного, так и для парамагнитного (disordered local moment, DLM) состояния железа [7, 8]. Разница энергий в этих состояниях представляет собой магнитную обменную энергию. Результаты первопринципных расчетов показывают, что появление ферромагнитного порядка приводит к смене предпочтительной кристаллической структуры железа с ГЦК на ОЦК (см рис. 7). В работе [8] было также показано, что существует сильная взаимосвязь магнитной и решеточной подсистем в ГЦК-железе, так что обменная энергия сильно зависит от деформаций решетки (см рис. 8). Кроме того, ферромагнитно упорядоченная ГЦК-решетка абсолютно нестабильна по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению (рис. 7). Эти результаты указывают, что мартенситное превращение железа может реализоваться как следствие решеточной неустойчивости в связи с возрастанием ближнего магнитного порядка при охлаждении.

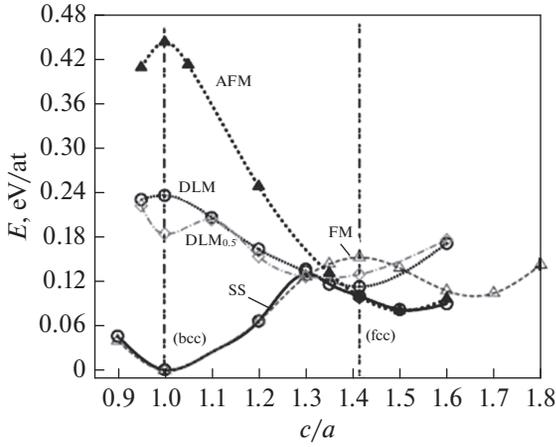


Рис. 7. Изменение полной энергии, приходящейся на атом вдоль бейновского пути превращения для различных магнитных состояний. Символы FM (светлые треугольники) и AFM (темные треугольники) соответствуют коллинеарным ферромагнитной и антиферромагнитной структурам, SS (светлые кружки) – спин-спиральному состоянию, DLM (светлые кружки) – приближению разупорядоченных локальных моментов для парамагнитного состояния, DLM_{0.5} (ромбы) соответствует DLM-состоянию с полным магнитным моментом равным половине магнитного момента в FM-состоянии [7].

Результаты первопринципных расчетов позволяют нам найти явное выражение для плотности свободной энергии чистого Fe, учитывающее как решеточные, так и магнитные степени свободы. Для этого представим зависящую от магнетизма часть полной внутренней энергии в гейзенберговском виде:

$$E = E_{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - \sum_{i < j} J_{ij}(\hat{\epsilon}) Q_{ij}(T), \quad (10)$$

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

$$g(\hat{\epsilon}, T) = g^{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - \tilde{J}(\hat{\epsilon}) \tilde{Q}(T), \quad (11)$$

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

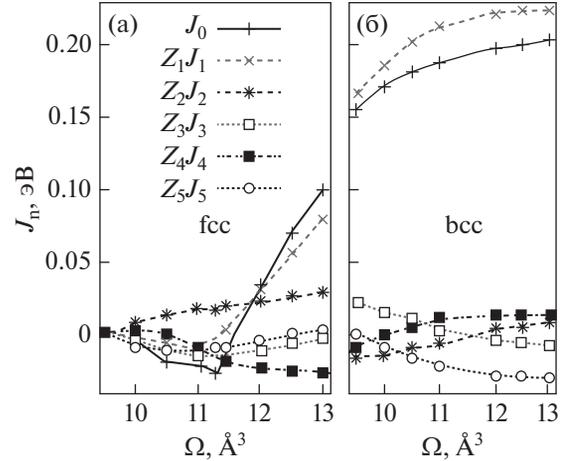


Рис. 8. Вклады в обменный интеграл J_n от различных координационных сфер ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) и полный обменный интеграл J_0 в зависимости от объема приходящегося на один атом для ГЦК (а) и ОЦК-железа (б) [8].

ется из результатов первопринципных расчетов полной энергии [7, 8] согласно соотношению

$$\tilde{J}(\hat{\epsilon}) = g^{\text{PM}}(\hat{\epsilon}) - g^{\text{FM}}(\hat{\epsilon}). \quad (12)$$

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

Для определения спиновой корреляционной функции в работах [12, 13] использовали модель Огучи [119]. В этой модели

$$Q(T) = \frac{2\text{ch}(h) + 1 - 3e^{-2j}}{(2\text{ch}(h) + 1) + e^{-2j}}, \quad (13)$$

$$h = h_0 + (z - 1)\sigma j, \quad h_0 = \frac{g\beta H_0}{kT}, \quad j = \frac{\tilde{J}}{zkT}, \quad (14)$$

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

$$\sigma = \frac{2\text{sh}(h)}{e^{-2j} + 2\text{ch}(h) + 1}. \quad (15)$$

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

С учетом этих формул в работе [13] было принято, что при $T > T_C$ справедливо асимптотическое поведение $Q(T) \sim 1/T$ (в отсутствие внешнего магнитного поля). Для случая $T < T_C$ использовали эмпирическую зависимость намагниченности от температуры [120], полагая, что $Q(T_C) \sim 0.4$, в

соответствии с [119]. Температура Кюри связана с обменным интегралом соотношением $kT_C(e_i) = \lambda \tilde{J}(e_i)\Omega$, с коэффициентом $\lambda_\alpha = 0.472$ для α -Fe (этот выбор λ_α обеспечивает согласие температуры Кюри с экспериментом, $T_C = 1043$ К). Коррелятор для γ -Fe выбирается аналогичным образом, с температурой Кюри $T_C^\gamma \approx 300$ К, соответствующей расчетам [8] для фиксированного объема на атом $\Omega \approx 12 \text{ \AA}^3$; при этом $\lambda_\gamma = 0.606$ в соответствии с [121] (см. подробности в работе [13]). Нефизичный ферромагнитный дальний порядок в γ -Fe при $T < T_C^\gamma$ несуществен, потому что столь низкие температуры не рассматриваются в данной модели. Однако высокотемпературный ближний магнитный порядок как в α , так и в γ -фазах — достаточно важен для термодинамики и кинетики превращений.

Принимая, что тетрагональная деформация отсчитывается от ГЦК-состояния ($e_i = 0$ в γ -фазе и $e_i = 1 - 1/\sqrt{2}$ в α -фазе), мы вводим параметр порядка $-1 < \phi < 1$, связанный с бейновской деформацией: $\phi = \sqrt{2}/(\sqrt{2} - 1)e_i$. Положительные и отрицательные значения ϕ соответствуют двум возможным (взаимно ортогональным) направлениям бейновской деформации в двумерном случае.

Изменение энергии вдоль бейновского пути, найденное из первопринципных расчетов для чистого железа [7, 8, 13], аппроксимируется следующими полиномами:

$$\begin{aligned} \tilde{g}^{\text{PM(FM)}}(\phi) = & g_\gamma^{\text{PM(FM)}} + \\ & + 2 \left(g_\alpha^{\text{PM(FM)}} - g_\gamma^{\text{PM(FM)}} + \frac{c^{\text{PM(FM)}}}{6} \right) \times \\ & \times \left(\phi^2 - \frac{\phi^4}{2} \right) + c^{\text{PM(FM)}} \left(\frac{\phi^6}{3} - \frac{\phi^4}{2} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Форма этих полиномов обеспечивает экстремумы в точках $\phi = 0$ и $\phi = \pm 1$, а параметры $g_{\gamma|\alpha}^{\text{PM(FM)}}$, $c^{\text{PM(FM)}}$ определяются фитингом к результатам *ab initio* расчетов (см. подробности в [13]).

Энергии бейновского пути изменяются в присутствии углерода

$$\begin{aligned} g^{\text{PM(FM)}}(\phi, c) = & \tilde{g}^{\text{PM(FM)}}(\phi) + \varepsilon_\gamma^{\text{PM(FM)}} c + \\ & + v_\gamma c^2/2 + (1 - f_s(\phi)) \times \\ & \times \left[\left(\varepsilon_\alpha^{\text{PM(FM)}} - \varepsilon_\gamma^{\text{PM(FM)}} \right) c + (v_\alpha - v_\gamma) c^2/2 \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где функцию $f_s(\phi)$ выбирали в форме $f_s(\phi) = (1 - \phi^2)^2$. В данном приближении зависимость энергии бейновского пути от концентрации углерода сводится к учету энергий растворения углерода $\varepsilon_{\gamma|\alpha}^{\text{PM(FM)}}$ и взаимодействия “углерод—

углерод” (энергии смешения) $v_{\gamma|\alpha}$ в γ - и α -фазах, но не в промежуточных состояниях. Энергии растворения были получены из первопринципных расчетов (см. [13]), а энергии смешения взяты из [57, 58]. Стоит заметить, что известные оценки величины v_γ широко варьируются от 1 до 3 эВ/ат., но в любом случае $v_\gamma > 0$, т. е. γ фаза устойчива относительно спонтанного расслоения по углероду. Если концентрации углерода невелики (например, в случаях ферритного, мартенситного и на ранних стадиях бейнитного превращения), вкладом взаимодействий “углерод—углерод” можно пренебречь [13]. Однако при образовании цементита (т.е. для перлитного и поздних стадий бейнитного превращения) локальная концентрация углерода существенно возрастает (вплоть до $c = 0.25$); в этом случае взаимодействия “углерод—углерод” должны учитываться.

Зависимости плотности энергии от тетрагональной деформации, рассчитанные по формулам (16), (17), представлены на рис. 9а. Можно видеть, что γ -Fe устойчиво в парамагнитном состоянии, но теряет устойчивость по отношению к тетрагональной (бейновской) деформации при переходе в ферромагнитное состояние. Поэтому классический мартенситный сценарий $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (через развитие решеточной неустойчивости по всему объему) может реализоваться при охлаждении ниже некоторой температуры, при которой возникает достаточно сильный ферромагнитный ближний порядок в γ -Fe. Добавление углерода не изменяет этот качественный вывод. Более того, углерод способствует понижению энергии ферромагнитного γ -Fe, с энергией растворения порядка -0.2 эВ на атом углерода. Последнее не удивительно, так как углерод создает сильный локальный ферромагнитный порядок как в РМ, так и в АФМ γ -Fe [40]. К тому же, по общему правилу, ГЦК-решетка предпочтительнее ОЦК для примесей внедрения (включая углерод) из геометрических соображений [122] (размер межузельных пор в ГЦК-решетке больше, чем в ОЦК при одинаковой плотности материала). Это приводит к более выраженному влиянию углерода на энергию α -Fe. Гораздо менее тривиален тот факт, что растворимость углерода в γ -Fe чувствительна к магнитному состоянию, и оказывается максимальной в ферромагнитном γ -Fe.

5.2. Обобщенный функционал Гинзбурга—Ландау для $\gamma - \alpha$ превращения в стали. Энергия бейновского пути критически важна для построения количественной теории фазовых превращений в стали. Кроме того, функционал Гинзбурга—Ландау свободной энергии должен также учитывать вклады, связанные с магнитной, фононной и электронной энтропией, с конфигурационной энтропией углерода, а также энергию упругих напряжений и межфазных границ. В общем виде

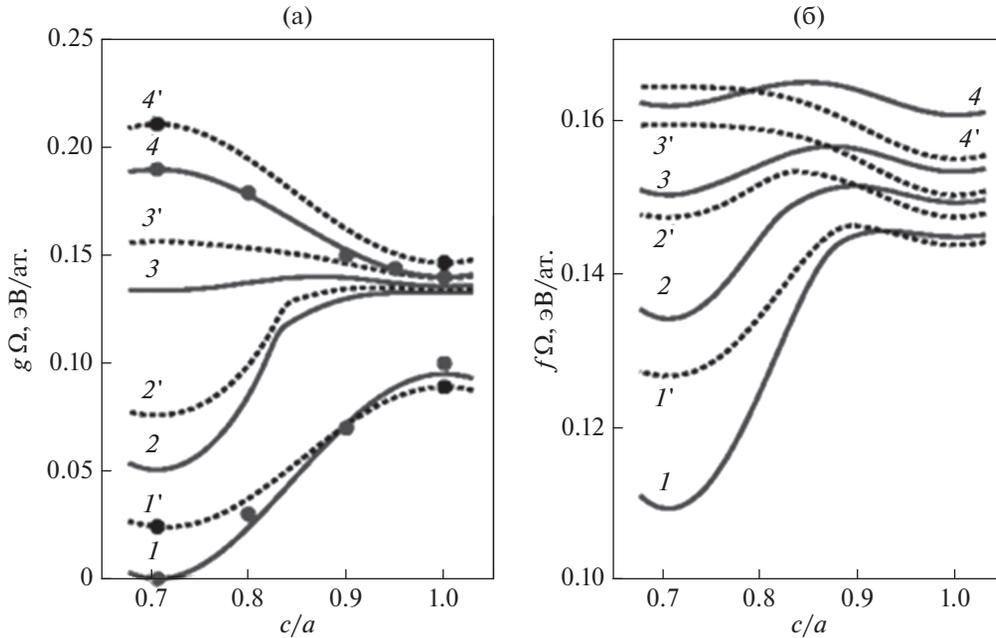


Рис. 9. Энергия кристаллита вдоль бейновского пути превращения, определенная на основе результатов первопринципных расчетов, как функция тетрагональной деформации при $T = 0$ К (кривые 1, 1'), 800 К (кривые 2, 2'), 1400 К (кривые 3, 3') и в парамагнитном состоянии (кривые 4, 4') – (а); плотность свободной энергии как функция тетрагональной деформации для температур $T = 600$ К (кривые 1, 1'), 800 К (2, 2'), 1000 К (3, 3'), 1400 К (4, 4'), рассчитанная по формуле (17) – (б). Концентрация углерода $C = 0$ (1–4) and $C = 3$ ат. % (1'–4'); кружки соответствуют данным *ab initio* расчетов.

функционал Гинзбурга–Ландау может быть записан в форме, подобной уравнению (9)

$$F = \int (f(c, e_t, \eta, T) + f_{el}(e_v, e_s) + \frac{k_t}{2} (\nabla e_t)^2 + \frac{k_\eta}{2} (\nabla e_\eta)^2) d\mathbf{r}, \quad (18)$$

где $f(c, e_t, \eta, T)$ – локальная плотность свободной энергии, зависящая от концентрации углерода c , параметра тетрагональной деформации e_t , температуры T параметра порядка η , характеризующего превращение аустенита в цементит в точке с координатой \mathbf{r} ; $f_{el}(e_v, e_s)$ – упругая энергия, определяемая формулой (5); k_t и k_η – параметры, определяющие ширину границы феррита или цементита соответственно [86].

Рассмотрим сначала локальную плотность свободной энергии в отсутствие цементита. Эта ситуация характерна для ферритного (в малоуглеродистых сталях при $T > T_{eutec}$) и мартенситного (т.е. ниже температуры M_s) превращений. Используя теорему Гелмана–Фейнмана (Hellmann–Feunman theorem) и формулу (11), можно предста-

вить плотность свободной энергии чистого железа в виде [12]

$$f(e_t, T) = g_{PM} - Ts_0 f_s(e_t) - \int_0^{\tilde{J}} Q(\tilde{J}', T) d\tilde{J}', \quad (19)$$

где s_0 – высокотемпературный предел разности энтропии γ и α -фаз, включающий фононный вклад; $f_s(e_t)$ – функция, обеспечивающая плавное переключение энтропийного вклада от значения в ГЦК к значению в ОЦК-решетке ($f_s(e_t) = 1$ в ГЦК и $f_s(e_t) = 0$ в ОЦК). Согласно существующим представлениям (см., напр., [123]), значение s_0 слабо зависит от температуры при $T > T_D$, где T_D – температура Дебая (473 К в ОЦК и 324 К в ГЦК-фазе). Это величина была выбрана таким образом, чтобы температура старта превращения, определяемая условием $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T) \equiv 0$, согласовалась со своим экспериментальным значением в чистом железе, $T_0 = 1184$ К. Данное требование приводит к значению $s_0 = -0.19k$, что достаточно близко к экспериментальным данным [124].

Температурные зависимости разности энергий $\Delta g(T) = g_\gamma(T) - g_\alpha(T)$ и плотностей свободных энергий $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T)$ для чистого железа

хорошо согласуются с результатами CALPHAD [124] в диапазоне температур 600–1200 К (см. рис. 10). При этом магнитный вклад доминирует при $T \leq T_C$ и в значительной степени компенсируется фоновым вкладом при $T > T_C$.

Конфигурационная энтропия углерода была найдена из модели идеального твердого раствора в предположении, что при температурах $T > 300$ К углерод равномерно распределяется по трем подрешеткам октаэдрических междоузлий в α -Fe, в то время как в γ -Fe атомы углерода могут занимать только четвертую часть междоузельных позиций [88, 102]. В результате локальная плотность свободной энергии может быть представлена в виде

$$f(c, e_t, T) = g_{PM} - Ts_0 f_s(e_t) - \int_0^J Q(\tilde{J}', T) d\tilde{J}' - T[S_\gamma + (S_\alpha - S_\gamma)(1 - f_s(e_t))], \quad (20)$$

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

Зависимости локальной плотности свободной энергии от тетрагональной деформации, рассчитанные по формуле (20), показаны на рис. 9б. Из сравнения рис. 9а и 9б можно видеть, что кривые $g(e_t)$ и $f(e_t)$ качественно подобны, но отличаются глубиной минимумов, соответствующих фазам α и γ . В частности, минимум, соответствующий γ -фазе, существует на кривой $f(e_t)$ вплоть до достаточно низких температур, ~ 400 К. Это означает, что при экспериментальной температуре старта мартенситного превращения M_S перестройка решетки требует преодолеть некоторый энергетический барьер, поэтому можно ожидать, что мартенситное превращение реализуется в этом случае по механизму зарождения и роста зародыша.

Перестройка решетки $\gamma \rightarrow \theta$, ведущая к образованию цементита, – другое структурное превращение, которое реализуется, если локальная концентрация углерода достигает критического значения. При этом параметр η в формуле (18) описывает предпочтительную траекторию перехода $\gamma \rightarrow \theta$, которая может включать промежуточную метастабильную структуру (MIS) [77] в случае, если цементит зарождается вблизи феррита. Согласно [77], MIS появляется в тонком ферромагнитно упорядоченном слое, существующем в окрестности ферритной пластины. Последующая перестройка решетки MIS $\rightarrow \theta$ происходит по механизму кооперативного смещения атомов, когда локальная концентрация углерода достигает критического значения ($c \sim 0.18$ при $T = 0$ К). Затем θ фаза насыщается углеродом до стехиометрического состава цементита ($c_{cem} =$

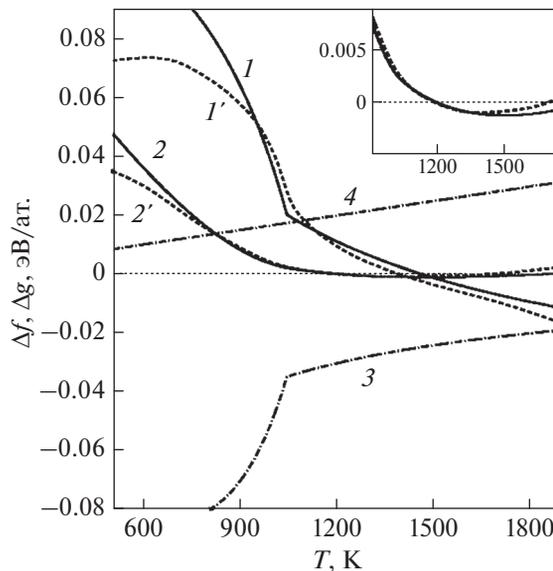


Рис. 10. Разность плотностей энергий $\Delta g(T) = g_\gamma(T) - g_\alpha(T)$ (кривая 1) и плотностей свободных энергий $\Delta f(T) = f_\gamma(T) - f_\alpha(T)$ (кривая 2) при $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе в чистом железе, в сравнении с известными данными (пунктирные линии 1', 2') [124]; вклад магнитной энтропии в свободную энергию (кривая 3) и вклад фоновой энтропии (кривая 4).

$= 0.25$). В результате когерентность решетки сохраняется, в то время как упругие напряжения на интерфейсе α/θ хорошо компенсируются.

Поскольку перестройка решетки – достаточно быстрый процесс (в отличие от диффузии), можно считать, что превращение $\gamma \rightarrow \theta$ происходит сразу же, как только становятся равными свободные энергии аустенита и цементита. Поэтому, пренебрегая внутренними напряжениями, можно считать, что локальная концентрация углерода – единственный параметр порядка, характеризующий цементит, и плотность свободной энергии цементита может быть представлена в виде [14]

$$f_\theta(c, T) = f_{\alpha-Fe}(T) + \Delta f_{\alpha\theta}(T) + (f_\theta^{(1)}(c) - f_\theta^{(1)}(c_{cem})) + \Delta f_\theta^{bound}(T), \quad (21)$$

где $f_{\alpha-Fe}(T)$ – свободная энергия чистого α -Fe; $\Delta f_{\alpha\theta}(T)$ – свободная энергия образования цементита из чистых компонент (α -Fe и графит), известная из CALPHAD и *ab initio* расчетов [125, 126]; c_{cem} – стехиометрический состав цементита ($c_{cem} = 0.25$); $f_\theta^{(1)}(c)$ – концентрационная зависимость свободной энергии цементита [127]. Значение $\Delta f_\theta^{bound} \sim -0.02$ эВ/ат. – изменение свободной энергии цементита, обусловленное намагничиванием в слое, прилегающем к ферритной

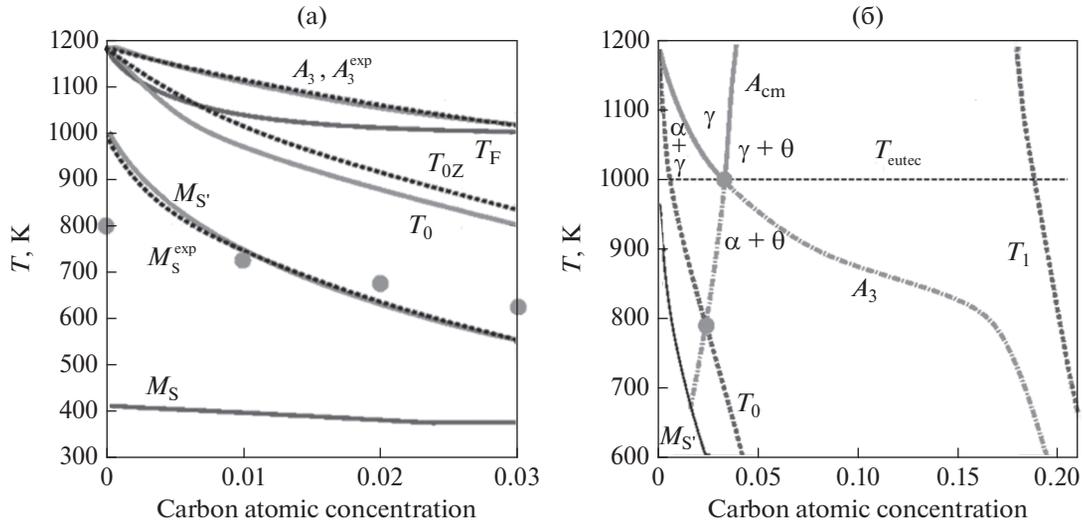


Рис. 11. Рассчитанные линии (сплошные), соответствующие границе двухфазной области A_3 , быстрому ферритному превращению T_F , зарождению по сдвиговому механизму (линия паравравновесия T_0) и мартенситному превращению [13] (M_S и M_S' – стартовые температуры решеточной неустойчивости и зарождения мартенситных колоний). Пунктирными линиями обозначена экспериментальная граница двухфазной области (A_3^{exp}) [16], экспериментальная температура паравравновесия (T_{0Z}) [49] и экспериментальная температура старта мартенситного превращения (M_S^{exp}) [18]. Кружки соответствуют началу мартенситного превращения при phase-field моделировании с тепловыми решеточными флуктуациями (а). Диаграмма превращений с учетом образования цементита [14]. Показаны границы двухфазных областей $\gamma/(\alpha + \gamma)$, $\gamma/(\theta + \gamma)$ (линии A_3 и A_{cm} соответственно) с их метастабильными продолжениями и кривые паравравновесия γ/α , γ/θ (T_0 и T_1 соответственно) (б).

пластине; $\Delta f_{\theta}^{\text{bound}} = 0$, если рассматривается изолированный зародыш цементита.

5.3. Описание кинетики превращения. При использовании предложенного в [10] подхода, кинетика превращений описывается системой связанных уравнений для атомных смещений (6) и диффузии углерода (8). Коэффициенты диффузии углерода мы определяем следующим образом:

$$D(c) = [D_{\gamma} + (D_{\alpha} - D_{\gamma})h(C_{T0} - c)] \times h(C_{T1} - c) + D_{\theta}h(c - C_{T1}), \quad (22)$$

где $h(x)$ – сглаженная функция Хэвисайда; C_{T0} , C_{T1} – концентрации углерода, соответствующие условиям паравравновесия, $f_{\gamma}(c, T) = f_{\alpha}(c, T)$ и $f_{\gamma}(c, T) = f_{\theta}(c, T)$. Формула (22) обеспечивает правильные значения коэффициентов диффузии D_{α} , D_{γ} , D_{θ} в объеме соответствующих фаз и принимает промежуточные значения $D(c)$ в области межфазных границ. Отношения коэффициентов D_{α}/D_{γ} , D_{γ}/D_{θ} примерно равны 10^2 или 10^3 [128, 129], поэтому моделирование с реалистичными коэффициентами диффузии невозможно, однако качественные тенденции могут быть выявлены при выборе приемлемо больших отношений этих коэффициентов.

6. ДИАГРАММА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛИ

Модель, предложенная в [12–14], учитывающая решеточные и магнитные степени свободы, позволяет построить диаграмму превращений в системе Fe–C. Эта диаграмма (рис. 11) включает границы двухфазных областей $\gamma/(\alpha + \gamma)$, $\gamma/(\theta + \gamma)$ (линии A_3 и A_{cm} соответственно, см. рис. 1), а также их продолжения в метастабильную область ниже эвтектоидной температуры T_{eutec} , и линии потери устойчивости решетки относительно переходов $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \theta$ (T_0 и T_1 соответственно).

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

$$\frac{df_{\alpha}}{dc}(C_{A1}) = \frac{df_{\gamma}}{dc}(C_{A3}) = \frac{f_{\gamma}(C_{A3}) - f_{\alpha}(C_{A1})}{C_{A3} - C_{A1}}, \quad (23)$$

$$\frac{df_{\gamma}}{dc}(C_{A_{\text{cm}}}) = \frac{df_{\theta}}{dc}(C_{\text{cem}}) = \frac{f_{\gamma}(C_{A_{\text{cm}}}) - f_{\alpha}(C_{\text{cem}})}{C_{A_{\text{cm}}} - C_{\text{cem}}},$$

$$\begin{aligned} f_{\alpha}(C_{T0}) &= f_{\gamma}(C_{T0}), \\ f_{\gamma}(C_{T1}) &= f_{\theta}(C_{T1}), \end{aligned} \quad (24)$$

где $f_{\alpha(\gamma,\theta)}$ – плотность свободной энергии $\alpha(\gamma, \theta)$ фазы, причем $f_{\alpha(\gamma)}$ определяются формулой (20) при $e_t = e_t^\gamma = 0$ в γ фазе и при $e_t = e_t^\alpha = 1 - 1/\sqrt{2}$ в α фазе, соответственно; f_θ определяется формулой (21) при $\Delta f_\theta^{\text{bound}} = 0$. Линия T_F была построена исходя из условия $f(e_t^\gamma, c_0, T) = f(e_t^\alpha, c = 0, T)$, где c_0 – начальная (средняя по образцу) концентрация углерода. Линия M_S (температура старта мартенситного превращения) определяется из условия исчезновения барьера на бейновском пути, т.е. когда $\partial^2 f(e_t, c, T) / \partial e_t^2 = 0$. Линия A_1 практически сливается с осью ординат и не представлена здесь. Диаграмма превращений при малой концентрации углерода (рис. 11а), в отсутствие цементита, была построена в работе [13], а при большой концентрации углерода (рис. 11б) рассмотрена в работе [14].

Обсудим сначала ожидаемую качественную картину ферритного и мартенситного сценариев превращений в мало- и среднеуглеродистой стали. При малом охлаждении ниже температуры A_3 ферритное превращение развивается медленно, поскольку движущая сила незначительна. В этом случае образование феррита в объеме зерна в результате тепловых флуктуаций маловероятно и определяющую роль играют процессы гетерогенного зарождения, в частности, на границах зерен, где условия термодинамического равновесия изменяются. При этом скорость роста выделения ограничена диффузионным отводом углерода из α фазы. В случае $T \leq T_F$ зародыш феррита может расти, даже если состав γ -фазы остается неизменным; при охлаждении ниже T_F скорость роста феррита существенно возрастает.

Дальнейшее понижение температуры приводит к замедлению диффузии углерода и увеличению движущей силы превращения. При умеренных температурах критическую роль в определении условий старта превращения играет температура паравравновесия T_0 (см. (24)), ниже которой плотность свободной энергии α фазы меньше, чем плотность свободной энергии γ фазы с той же концентрацией углерода. Температура T_0 была введена в [21] как необходимое условие старта бейнитного превращения. Поскольку диффузионные процессы развиваются медленнее, чем сдвиговое превращение [4, 21], перераспределение углерода между α и γ фазами в процессе роста пластин α фазы не происходит. В малоуглеродистых сталях возможно соотношение температур $T_{\text{eutec}} < T < T_0$, когда сдвиговая перестройка решетки реализуется в ферритной области диаграммы превращений. Соответствующий сценарий превращения может интерпретироваться как ацикулярный феррит, который реализуется по сдвиговому механизму

[20]. Как видно из рис. 11а, рассчитанные значения A_3 и T_0 хорошо согласуются с известными экспериментальными кривыми A_3^{exp} и T_{0Z} [16, 49].

Условие исчезновения барьера на бейновском пути превращения достигается при быстром охлаждении аустенита до температуры M_S , при которой становится существенным ферромагнитный ближний порядок в γ -фазе. Ниже этой температуры должна иметь место абсолютная решеточная неустойчивость γ -фазы, и полученный мартенсит может быть назван атермическим. Из рис. 11а можно видеть, что температура M_S , найденная этим способом, существенно ниже экспериментальной температуры старта мартенситного перехода. Согласно концепции изотермического мартенситного превращения [22–25], переход реализуется, если барьер на бейновском пути становится ниже критического значения, $f_{\text{barrier}}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \tilde{C}_0 k T$. Выбор параметра $\tilde{C}_0 = 0.04$ позволяет получить температуру M_S в хорошем согласии с экспериментом в широком интервале концентраций углерода (рис. 11а).

Возможность переохлаждения аустенита до температур жидкого азота, с образованием мартенсита только при последующем отжиге, была впервые обнаружена в работе [22]. Это наблюдение ясно указывает на термически активируемый характер превращения с весьма небольшой энергией активации, около 0.04 эВ/ат. [22]. Позднее было показано, что изотермическая кинетика сменяется атермической в некоторых сплавах железа при охлаждении ниже критической температуры [2]. Недостаточное внимание к этой проблеме может привести к недоразумениям. Например, в модели [10] рассматривали атермический мартенсит, в то время как в [11] исследовали кинетику зарождения и роста изотермического мартенсита.

Диаграмма превращений, представленная на рис. 11б, расширена в область больших значений концентрации углерода и принимает во внимание образование цементита (см. детали параметризации в [14]). Линия A_{cm} – граница двухфазной области $\gamma + \theta$. Эвтектоидная температура T_{eutec} определяется точкой пересечения кривых A_3 и A_{cm} ; ниже этой температуры может развиваться перлитное превращение (pearlite transformation, PT). Согласно традиционной точке зрения, перлитное превращение реализуется между линиями A_3 и A_{cm} , экстраполированными в область температур $T < T_{\text{eutec}}$ (“Hultgren extrapolation” [130]), где возможно одновременное зарождение α и θ фаз в исходной γ фазе (возможность PT за пределами “Hultgren extrapolation” обсуждали в [131]).

Линия A_{cm} пересекает также линию паравравновесия T_0 , так что в бейнитной области выше и ниже A_{cm} можно ожидать различную кинетику пре-

вращения, приводящую к формированию различных структур ниже линии T_0 , таких как ацикулярный феррит и различные морфологии бейнита.

Наконец, линия T_1 , описывающая условие старта $\gamma \rightarrow \theta$ -превращения, лежит в области высоких концентраций углерода ($c \sim 0.20$). Возможный механизм, облегчающий зарождение цемента, связанный с локальным намагничиванием и появлением промежуточного состояния решетки (MIS) вблизи границы ферритной пластины, обсуждается в разделе 7.2.

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

7. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Рассмотренная выше фазовая диаграмма определяет условия старта фазовых превращений и равновесную долю новой фазы после большой выдержки. Однако она недостаточна для понимания промежуточных стадий превращений и особенностей формирования микроструктуры. Между тем микроструктура, формирующаяся на промежуточных стадиях превращения, представляет огромный интерес для достижения требуемых свойств материала.

7.1. Атермическое и изотермическое мартенситное превращение. Кинетика мартенситного превращения (МТ) была исследована методами численного моделирования в рамках предложенной

модели [12] путем решения уравнений (6), (8) с функционалом Гинзбурга–Ландау (18). Поскольку сдвиговое превращение происходит со скоростью $\sim 10^3$ м/с, т.е. на порядки быстрее характерных диффузионных процессов, распределение углерода при МТ может рассматриваться как “замороженное”. Моделирование кинетики МТ было выполнено на квадратной сетке классическим методом Рунге–Кутты с периодическими граничными условиями.

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

Температура решетки была введена в модель в рамках микроканонического ансамбля. Сначала система нагревается до высокой температуры ($T = 1200$ К) за счет контакта с термостатом, который имитируется малыми случайными силами $\xi(\mathbf{r}, t)$ (соответствующий вклад добавляется в правую часть уравнения (6), приводя к гиббсовскому распределению атомных смещений). Затем случайные силы выключаются, и после отжига достигается равновесное состояние. Затем решеточная температура понижается до требуемого значения из интервала 400–1000 К путем рескайлинга поля скоростей. При этом оценка решеточной температуры производится путем вычисления средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы, $kT = \rho \Omega \langle v^2 \rangle / 2$, где $\langle v^2 \rangle$ – среднеквадратичная скорость по расчетной области.

Типичные картины распределения параметра порядка ϕ в зависимости от времени приведены на рис. 12–14. Черный и белый цвета соответствуют двум возможным значениям параметра порядка для α фазы в двумерном случае, $\phi = \pm 1$, т.е. двум взаимно ортогональным направлениям бейновской деформации. Время приводится в безразмерных единицах, $t \rightarrow t \sqrt{J_\alpha / (L^2 \rho)}$. При значительном охлаждении ($T < M_S$) реализуется гомогенное превращение путем развития всех флуктуаций, наследуемых системой при охлаждении из высокотемпературного состояния (см. рис. 12). В температурном интервале $M_S < T < M_{S2}$ система остается устойчивой по отношению к малым флуктуациям; фазовое превращение стартует при появлении критической флуктуации после инкубационного периода (несколько наносекунд) и реализуется по механизму репликации двойниковых пластин (см. рис. 13). Подобный механизм наблюдали ранее в работе [11] при моделировании мартенситного превращения в

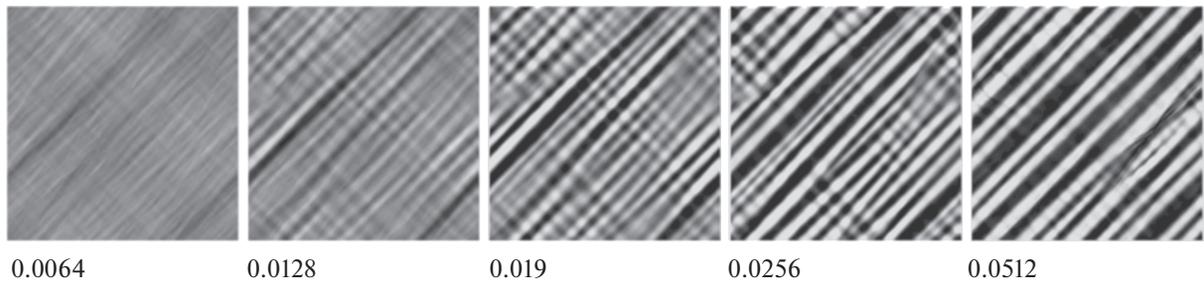


Рис. 12. Кинетика атермического мартенситного превращения; $T = 400$ К, $c = 0$ [12].

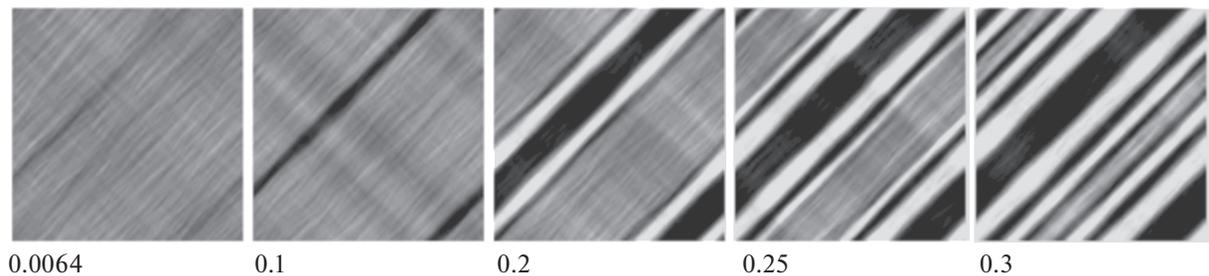


Рис. 13. Кинетика изотермического мартенситного превращения; $T = 800$ К, $c = 0$ [12].

системе с зародышем α фазы, введенным в начальное состояние. Двойниковая ориентация соседних доменов понижает упругую энергию системы; при этом характерный размер домена определяется минимизацией суммы упругого и поверхностного вкладов в полную энергию. Температура старта мартенситного превращения при phase-field моделировании M_{S2} не обязана совпадать с температурой M_S , которая была ранее получена (см. рис. 11а) из фитинга к экспериментальным данным. Тем не менее эти температуры близки; значения M_{S2} , полученные из моделирования, обозначены кружками на рис. 11а.

Упругие напряжения играют критически важную роль в мартенситном превращении. Как хорошо известно, компоненты тензора деформации связаны уравнениями совместности Сен-Венана (4). Это приводит к появлению дополнительных вкладов в функционал Гинзбурга–Ландау, которые ответственны за эффективное дальнейшее действие на поле параметров порядка, определяющее морфологию структурного состояния при фазовом переходе [9–11].

Как было показано в [111–114], релаксация упругих напряжений в ходе превращения является важным фактором, определяющим морфологию мартенсита. Основным каналом релаксации напряжений выступает пластическая деформация, которая происходит, если локальные напряжения превышают предел текучести. Последовательное описание пластической деформации тре-

бует существенного усложнения модели, которая должна включать дополнительные параметры порядка. Вместо этого в [13] был предложен феноменологический способ учета пластической деформации. Поскольку вклад упругих напряжений в функционал свободной энергии Гинзбурга–Ландау определяется коэффициентами A_v , A_s , реальные значения этих параметров были заменены некоторыми эффективными, температурно-зависящими значениями, $0 < A_v^{\text{eff}} < A_v$, $0 < A_s^{\text{eff}} < A_s$. Тепловые решеточные флуктуации не могут быть учтены в этой схеме, потому что перенормировка A_v , A_s приводит к некорректному изменению амплитуды флуктуаций, что сказывается на условии старта гомогенного перехода и морфологии мартенсита. В отсутствие тепловых флуктуаций этот подход может рассматриваться как разумный на стадии роста изотермического мартенсита. Он обеспечивает быструю релаксацию напряжений, причем решетка остается когерентной в ходе всего процесса превращения.

Рис. 14 показывает кинетику МТ, когда параметры A_v^{eff} , A_s^{eff} выбраны таким способом, что средняя по образцу упругая энергия равна экспериментальному значению запасенной энергии в мартенсите, 0.007 эВ/ат. [132] (т.е. $\sim 10\%$ от номинального значения). При этом гетерогенное зарождение обеспечивается дополнительным вкладом в свободной энергии вблизи границы зерна (см. детали в [13]). В этом случае мартенсит фор-

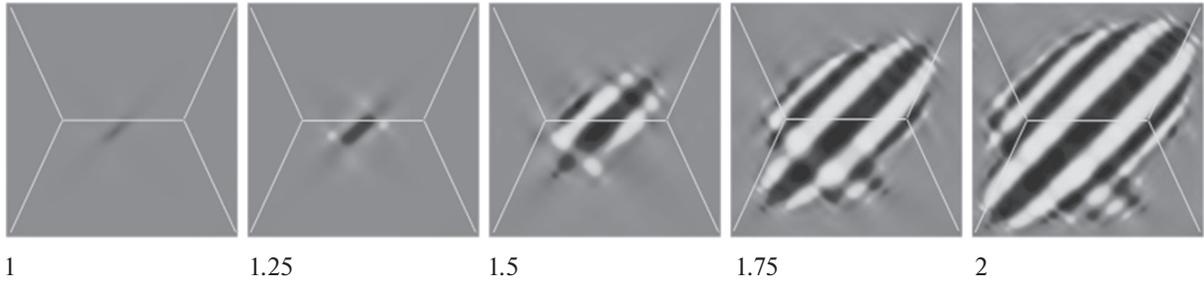


Рис. 14. Гетерогенное зарождение изотермического мартенсита с учетом релаксации упругих напряжений; $T = 700$ К, $c = 0.01$ [13].

мируется как линзовидная колония двойниковых пластин.

Таким образом, предложенная модель [12, 13] выявляет два типа кинетики мартенситного превращения при различных температурах, атермическую и изотермическую, в соответствии с существующими концепциями [133, 2, 22–25]. Экспериментально известная линия старта МТ [18] соответствует изотермическому мартенситу, в то время как атермический сценарий обусловлен ближним магнитным порядком в γ -фазе, и его реализация требует специальных условий.

7.2. Кинетика перлитного превращения. Глобулярные и пластинчатые структуры. Перлитная морфология качественно подобна микроструктуре, возникающей в результате прерывистого распада [134–136], когда пересыщенная исходная фаза α_0 распадается на двухфазную структуру $\alpha_0 \rightarrow \alpha + \beta$, где фазы α_0 и α имеют одинаковую кристаллическую решетку, но отличаются по составу. Для объяснения этого явления была предложена модель

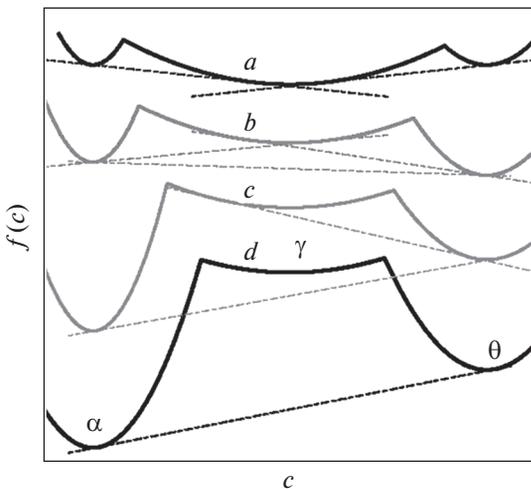


Рис. 15. Варианты фазовых равновесий в системе с трехъянным потенциалом $f(c)$.

спинодального распада, спровоцированного границами зерен [137]. Однако теория спинодального распада неприменима к перлитному превращению, так как энергия смещения углерода в γ -Fe положительна ($v > 0$) [57, 58], что препятствует формированию концентрационных неоднородностей углерода в γ -фазе. Перлитное превращение подобно также росту эвтектических колоний в отсутствие температурного градиента [108, 109]; предложенные в этом случае модели предполагали реализацию промежуточного состояния, претерпевающего затем спинодальный распад. Как было недавно показано в работе [14], пластинчатая структура перлита может реализоваться ниже критической температуры по автокаталитическому механизму, даже если исходная фаза (аустенит) устойчива относительно нарастания малых флуктуаций состава ($v > 0$); при этом при возрастании температуры имеет место переход от пластинчатой к глобулярной структуре.

Обсудим сначала возможные сценарии распада, используя рис. 15, на котором схематично представлены свободные энергии фаз в зависимости от концентрации углерода при различной температуре. При высокой температуре в системе существует стабильное равновесие α/γ или γ/θ (в зависимости от состава), так что в зависимости от концентрации возможен рост выделений феррита или цементита в γ матрице (кривая a). При понижении температуры ($T < T_{eutec}$) γ -фаза метастабильна относительно распада $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \theta$, и, кроме того, появляется стабильное равновесие α/θ (кривая b). В этом случае ожидается некоррелированное зарождение и рост выделений фаз α и θ внутри γ -матрицы.

Дальнейшее понижение температуры приводит к потере одного или обоих метастабильных равновесий при сохранении термодинамического равновесия между фазами α и θ (кривые c и d). В результате ожидается изменение в кинетике распада аустенита, потому что становится предпочтительным кооперативное зарождение и рост фаз α и θ . Как было показано в работе [14], в этом случае перлитная колония может возникнуть в результате действия автокаталитического механиз-

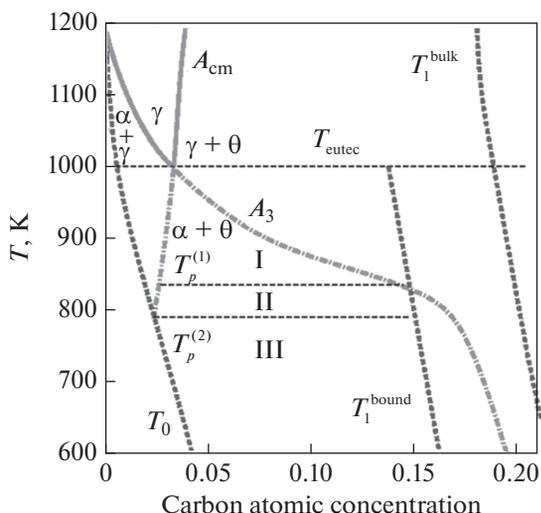


Рис. 16. Диаграмма превращений системы Fe–C с учетом облегченного зарождения цементита вблизи границы феррита. Температурные области I–III определены точками пересечения границ двухфазных областей A_3 и A_{cm} с линиями паравравновесия T_0, T_1^{bound} .

ма, когда появление одной из фаз (α or θ) стимулирует зарождение другой фазы, так что в зависимости от температуры формируется пластинчатая или дисперсная глобулярная структура. Подобный автокаталитический сценарий распада ранее рассматривали для систем с метастабильной фазой и симметричной фазовой диаграммой, и возможность такого механизма перлитного превращения обсуждались в [138, 139].

Важный компонент модели перлитного превращения – условие формирования цементита. Действительно, согласно диаграмме превращений, представленной на рис. 11б, при возрастании концентрации углерода метастабильное равновесие α/γ достигается раньше, чем реализуется образование цементита, потому что линия A_3 проходит гораздо левее, чем T_1 . Для разрешения этой проблемы в [14] была высказана гипотеза, что зарождение цементита облегчается в тонком ферромагнитном слое вблизи ферритной пластины, где существует “Metastable Intermediate Structure” (MIS) [77]. В результате линия T_1 смещается влево на величину $\Delta c_{bound} \sim 0.05$ и пересекает линию A_3 примерно при 15% углерода (см. рис. 16). Следовательно, появление MIS [77], предшествующей зарождению цементита, является важным фактором, определяющим кинетику перлитного превращения.

На диаграмме превращений, представленной на рис. 16, обозначены три области I–III, где в зависимости от температуры могут реализоваться различные сценарии перлитного превращения.

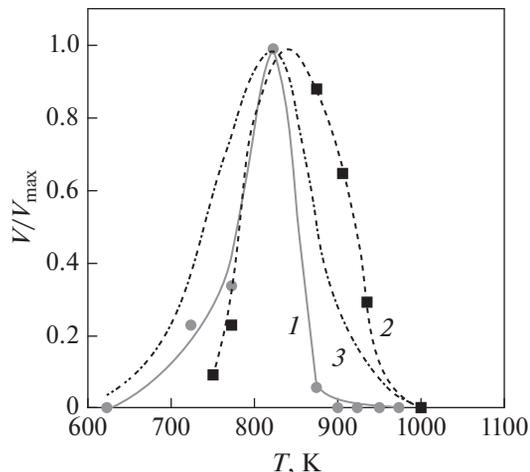


Рис. 17. Температурные зависимости скорости зарождения (1) и скорости роста (2) перлитных колоний, и эффективная скорость превращения (3) согласно данным [3].

Указанные области определяются точками пересечения линий A_3 и A_{cm} с T_1^{bound} и T_0 и соответствуют кривым свободных энергий b, c, d на схематичном рис. 15.

Появление регулярной пластинчатой структуры по автокаталитическому механизму ожидается в области III, при охлаждении до которой неустойчивость аустенита в отношении распада $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ возрастает скачком. Это согласуется с экспериментальными данными [3]; температурные зависимости скорости зарождения перлитных колоний, скорости роста и эффективной скорости превращения (см. рис. 17) имеют максимум вблизи температуры 820 К, что характеризует термодинамическую неустойчивость аустенита. Более того, скорость зарождения перлитных колоний (в отличие от скорости роста) близка к нулю в температурном интервале $T_p^{exp} < T < T_{eutec}$ и изменяется скачком при $T_p^{exp} \approx 820$ К (подобные результаты были получены также в [53, 66]). Заметим, что существующая перлитная колония может расти даже при $T > 820$ К. Таким образом, температура $T \sim 820$ К может рассматриваться как экспериментальная оценка верхней границы автокаталитической области III, $T_p^{(2)}$ на рис. 16.

Поскольку перлитное превращение реализуется выше температуры паравравновесия ($T > T_0$), оно контролируется диффузией углерода. В этом случае уравнение (8) может решаться в предположении, что перестройка решетки является быстрым процессом по сравнению с характерными диффузионными временами. Поэтому быстрые переменные e, η могут быть исключены путем

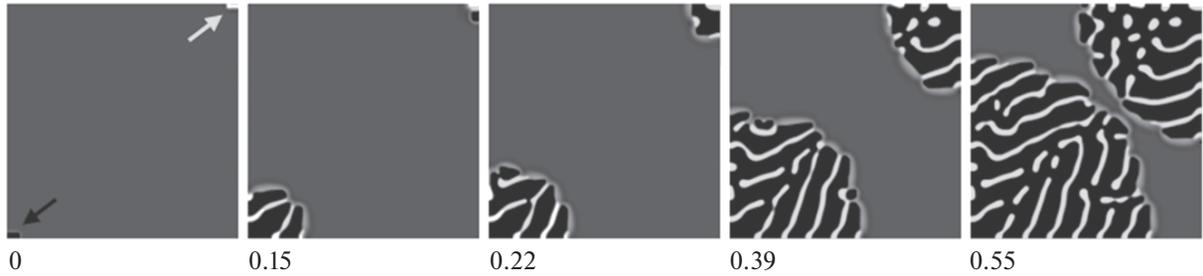


Рис. 18. Кинетика роста пластинчатой структуры из зародыша помещенного в начальном состоянии на стыке границ зерен (зародыш феррита в нижнем левом и зародыш цементита в правом верхнем углу указаны стрелками); $T = 675$ К, $c_0 = 0.06$, $v_\gamma = 1.5$ эВ/ат. [14]. Концентрация углерода обозначена оттенками цвета; черный цвет соответствует ферриту и белый – цементиту. Время приводится в безразмерных единицах, L^2/D_α .

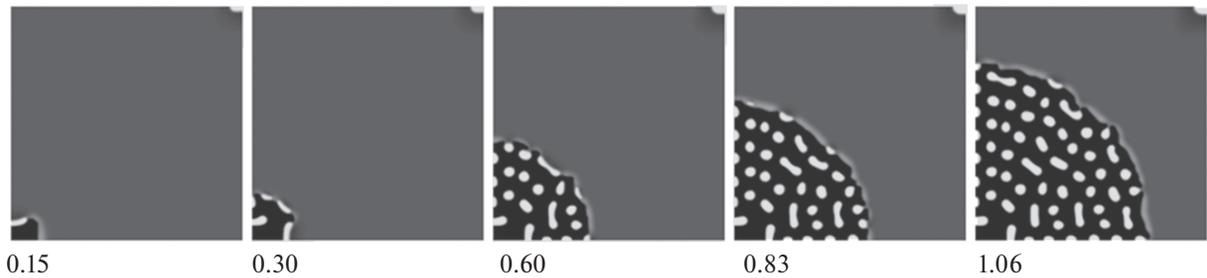


Рис. 19. Кинетика роста глобулярной колонии из зародыша феррита; $T = 800$ К, $c_0 = 0.06$, $v_\gamma = 1.5$ эВ/ат. [14].

минимизации по ним локальной плотности свободной энергии, так что $f(e_i, \eta, c, T) \rightarrow f_{\text{eff}}(c, T)$. В результате функционал свободной энергии принимает вид:

$$F = \int \left(f_{\text{eff}}(c, T) + f_{\text{el}} + \frac{k_c}{2} (\nabla c)^2 \right) dr, \quad (25)$$

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

где $f_{\gamma(\alpha, \theta)}(c, T)$ – локальная плотность свободной энергии аустенита (феррита, цементита). Поскольку фазы α и θ в перлитной колонии сопрягаются с малым несоответствием, а когерентность решетки теряется главным образом на фронте превращения [140], вклад упругой энергии f_{el} в [14] был принят равным нулю.

На рис. 18 представлены типичные картины кинетики превращения, возникающие при охлаждении аустенита в область III диаграммы превращения. Углерод выталкивается из зародыша феррита (см. рис. 18, левый нижний угол), потому что его растворимость в α фазе гораздо ниже, чем в γ -фазе. Поскольку $c(A_3) > c(T_1^{\text{bound}})$ (см. рис. 16, область III), локальное метастабильное равновесие α/γ не может быть достигнуто, и на границе феррита зарождается цементит. Рост зародыша цементита приводит к обеднению углеродом приле-

гающего аустенита. Поскольку $c(A_{\text{cm}}) < c(T_0)$ (см. рис. 16, область III), локальное метастабильное равновесие θ/γ также не может быть достигнуто, и поэтому вблизи θ -фазы возникает новый слой феррита. Описанный процесс повторяется, так что соответствующий механизм можно рассматривать как автокаталитический. Моделирование эволюции структуры в рамках предложенной модели [14] показывает, что в результате формируется правильная пластинчатая структура, причем движение фронта перлитной колонии сопровождается увеличением ее поперечного размера. В результате, колония принимает веерообразную форму, что согласуется с рядом экспериментальных наблюдений [3, 53, 74]. Отметим, что аналогичная веерообразная перлитная структура возникает при старте из одиночного зародыша цементита вместо феррита (см. рис. 18, правый верхний угол).

Рис. 19 показывает кинетику распада в случае, когда в области II существует метастабильное равновесие γ -фазы с цементитом, однако ее равновесие с ферритом по-прежнему невозможно, т.е. $T_p^{(1)} > T_p^{(2)}$. В этом случае перлитное превращение стартует только с зародыша феррита, потому что только он не может быть в равновесии с аустенитом. При этом условие автокаталитического раз-

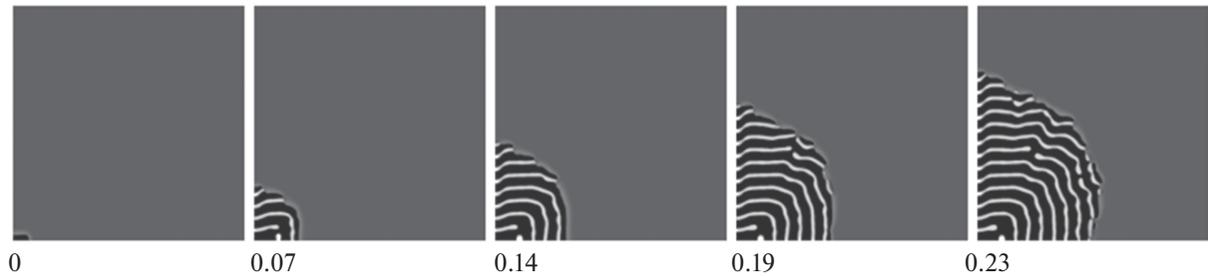


Рис. 20. Кинетика роста ламельной структуры из зародыша феррита; $T = 675$ К, $c_0 = 0.06$, $v_\gamma = 2$ эВ/ат.

множения пластин нарушается, и моделирование демонстрирует появление глобулярной структуры. Как и в предыдущем случае, углерод выталкивается из зародыша феррита, и на границе с ферритом зарождается цементит. Однако линия A_{cm} достигается раньше, чем критическая концентрация $c(T_0)$, так что на границе цементита с матрицей достигается метастабильное фазовое равновесие γ/θ , и новый ферритный слой не возникает. Поэтому реализуется другой сценарий превращения, при котором многочисленные мелкие выделения цементита оказываются в единой ферритной матрице.

В области I на рис. 16 аустенит распадается по обычному механизму зарождения и роста, как было показано в [13] на примере роста ферритных выделений. Углерод выталкивается из зародыша феррита, и его концентрация у поверхности феррита достигает значения определяемого кривой A_3 .

Поскольку $c(A_3) < c(T_1^{\text{bound}})$, реализуется метастабильное фазовое равновесие α/γ , и зарождение цементита в этом случае не происходит. И напротив, если мы стартуем с зародыша цементита, у его поверхности достигается метастабильное фазовое равновесие γ/θ , и феррит не зарождается, потому что $c(A_{cm}) > c(T_0)$.

Таким образом, в рамках предложенной в [14] модели возможны два сценария перлитного превращения — пластинчатый и глобулярный, причем последний реализуется при более высокой температуре. Описанный выше автокаталитический распад отличается от хорошо известного спинодального распада (SD) тем, что γ -фаза теряет устойчивость только при больших отклонениях состава от исходного состояния (такие отклонения состава возникают у поверхности существующих выделений), так что распад протекает по сценарию роста колоний, в то время как в процессе SD неустойчивость относительно развития малых флуктуаций состава реализуется гомогенно по всему объему материала.

Формирование глобулярного перлита, известное также как Divorced Eutectoid Transformation (DET), привлекает существенное внимание

[71–75]. Это превращение обычно реализуется в результате нагрева существующего пластинчатого перлита выше температуры T_{eutec} вплоть до почти полного растворения цементита, после чего производится охлаждение немного ниже температуры T_{eutec} . В результате наблюдаются морфологии перлита, качественно подобные рис. 19, где многочисленные выделения цементита погружены в единую α -матрицу с хорошо выраженным фронтом превращения. Согласно существующей точке зрения, зародыши цементита сохраняются в γ -матрице после отжига и начинают расти при последующем охлаждении немного ниже T_{eutec} , в то время как зарождение пластинчатой структуры не успевает произойти вплоть до завершения DET. Этот сценарий совпадает с кинетикой превращения в области I (см. рис. 16). Более того, в [72] было отмечено, что в доэвтектоидных сталях глобулярный перлит реализуется даже при охлаждении из почти однородного состояния, так что число глобул цементита после DET оказывается гораздо большим, чем число потенциальных зародышей, существующих в исходном состоянии. В контексте представленных результатов моделирования (см. рис. 19) этот факт может указывать, что кинетика глобулярного перлита включает автокаталитическое зарождение новых глобул цементита, как это происходит в области II диаграммы превращений.

Вариация параметров приводит к некоторым изменениям морфологии выделений. Межпластиночное расстояние уменьшается с понижением температуры T в соответствии с известными классическими представлениями [3]. Соотношение температур $T_p^{(1)}$, $T_p^{(2)}$ может измениться при вариации параметров $\epsilon_\gamma^{\text{FM(PM)}}$ и v_γ . Тенденция формирования слоистых структур возрастает с увеличением v_γ (см. рис. 20), однако морфология ламелей в этом случае отличается от классического перлита (наблюдаются концентрические слои вместо радиальных либо параллельных полос). Было также обнаружено, что межпластиночное расстояние увеличивается с ростом отношения

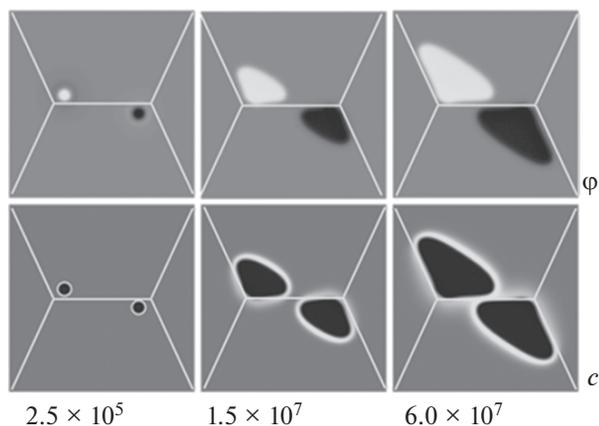


Рис. 21. Кинетика формирования полигонального феррита на тройных стыках зерен, $T = 1000$ К, $c_0 = 0.01$ [13].

коэффициентов диффузии D_α/D_γ . Однако этим эффектом можно пренебречь в связи с малой растворимостью углерода в феррите, так что вариация коэффициента диффузии в феррите не сказывается заметно на микроструктуре вплоть до очень больших значений D_α/D_γ . Кроме того, упругие поля напряжений могут играть существенную роль в ориентации ламелей, что не учитывалось в упрощенном функционале Гинзбурга–Ландау (25).

Представленные здесь качественные выводы являются достаточно общими и могут быть отнесены к другим эвтектоидным системам, например, к сплаву Zn–Al [50], где также формируются пластинчатые структуры. В то же время предложенная модель не объясняет появление небольшого числа колоний широкопластинчатого перлита, который наблюдается в температурном интервале $T_p^{\text{exp}} < T < T_{\text{eutec}}$ [3], т.е. совместно с DET. Поэтому проблема формирования перлитных колоний требует дальнейшего рассмотрения.

7.3. Сценарии ферритного и бейнитного (промежуточного) превращений. Ферритное превращение (ferrite transformation, FT) термодинамически возможно при охлаждении сразу ниже линии A_3 и приводит к появлению почти чистого ОЦК-железа (α -фазы). Поскольку движущая сила превращения в этом случае весьма мала, превращение обычно начинается на границах зерен, где облегчается зарождение феррита. В силу малой растворимости углерода в α -фазе, углерод выталкивается из нее в γ -матрицу, что приводит к появлению областей, обедненных и обогащенных углеродом. FT является диффузионно-контролируемым превращением, поэтому зародыш α -фазы не может расти без перераспределения углерода. Диффузионно-контролируемый рост α -фазы имеет место

в температурной области $T_0 < T < A_3$ (см. рис. 11б), причем в случае выполнения дополнительного условия $T > T_{\text{eutec}}$ – рост феррита не сопровождается выпадением цементита.

Необходимо обратить внимание на две важные особенности ферритного превращения. Во-первых, выигрыш свободной энергии при образовании феррита мал (см. рис. 9б), поэтому реализация FT требует почти полной релаксации упругих напряжений. Во-вторых, FT экспериментально наблюдается даже выше температуры Кюри, $T > T_C$, где его энергетическая выгодность обусловлена наличием ближнего магнитного порядка в отсутствие дальнего магнитного порядка.

Рис. 21 показывает кинетику FT, полученную путем решения полной системы уравнений, описывающих сдвигово-диффузионные превращения. Верхний и нижний ряды рисунков соответствуют сдвиговому параметру порядка и концентрации углерода. Время приводится в безразмерных единицах, $t \rightarrow t\sqrt{\tilde{J}_\alpha/(L^2\rho)}$. Предполагается, что упругие напряжения полностью релаксируют, $A_v^{\text{eff}} = A_s^{\text{eff}} = 0$, а вблизи границ и тройных стыков зерен существует дополнительный вклад в свободную энергию, облегчающий зарождение феррита (см. подробности в [13]). В процессе моделирования наблюдаются растущие выделения полигонального феррита, окруженные углеродной оболочкой (рис. 21), что соответствует эксперименту [6].

В температурном интервале $M_S < T < T_0$ модель демонстрирует несколько возможных сценариев. Как отмечалось при обсуждении диаграммы превращений, при температурах $T < T_0$ перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ может происходить даже при сохранении однородного распределения углерода. Однако диаграмма (рис. 11) была построена без учета вклада упругих напряжений в свободную энергию. Как обсуждалось в [13], величина упругих напряжений, сопровождающих превращение, является значительной, однако она уменьшается в результате пластической деформации. При учете напряжений температура старта сдвигового превращения понижается, $T_{\text{start}} < T_0$. Поэтому сценарий превращения в температурном интервале $M_S < T < T_0$ зависит от степени охлаждения. Мы ограничимся здесь обсуждением сценариев зарождения и роста феррита в присутствии упругих напряжений, без образования цементита; будем их называть сценариями промежуточного превращения.

При повышенных температурах превращение контролируется диффузией углерода, как и в случае образования феррита, но выделение α -фазы приобретает форму пластины, подобной бейниту или видманштеттову ферриту (рис. 22). При более низких температурах ферритный зародыш появ-

ляется и растет по сдвиговому механизму, вплоть до некоторого критического размера, определяемого упругими напряжениями (рис. 23). В этом случае обеднение α пластины углеродом и ее диффузионный рост происходят на следующей стадии превращения. Кроме того, при тех же температурах, но при большей амплитуде начального возмущения на границе зерна может формироваться пачка ферритных пластин, в которой упругие поля, создаваемые тетрагональными деформациями, компенсируются за счет различной ориентации соседних пластин (рис. 24). На больших временах углерод скапливается у границ ферритных пластин, где его концентрация достигает больших значений, и может реализоваться зарождение цементита.

Сценарии промежуточного превращения, представленные на рис. 22–24, могут ассоциироваться с верхним и нижним бейнитом. Действительно, широко распространено мнение, что формирование верхнего бейнита контролируется диффузионным, а нижнего – сдвиговым механизмом [19]. При этом все субъединицы бейнитной колонии имеют одинаковую ориентацию. Однако прекращение роста пластин в представленных расчетах связано, по-видимому, с граничными условиями, в то время как прекращение роста бейнитной пластины объясняют нарушением когерентности решетки на границе γ/α после пластической деформации [4]. Последовательная модель бейнитного превращения должна более последовательно учитывать пластическую деформацию, включая потерю когерентности решетки на границе γ/α при достижении критического размера ферритной пластины.

8. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСЛОВИЯ СТАРТА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Влияние сильного импульсного магнитного поля на мартенситное превращение (martensitic transformation, МТ) в стали было впервые обнаружено в [141]. В работах [142, 143] было показано, что магнитное поле приводит к линейному смещению температуры старта МТ (M_S^{exp} повышается примерно на 0.5 градуса в поле $H = 1$ кЭ). В работах [144, 145] был сделан вывод, что импульсное магнитное поле не влияет на изотермическое МТ, но может провоцировать атермическое МТ, приводя к характерной отличительной морфологии мартенситных кристаллов. Это было объяснено следующим образом: скорость реализации атермического МТ близка в продолжительности импульса магнитного поля ($\sim 10^{-3}$ с), в то время как изотермическое МТ может реализоваться только в весьма сильном постоянном поле. В работе [146] было показано, что постоянное поле смещает температуру старта изотермического МТ. Дальнейшие

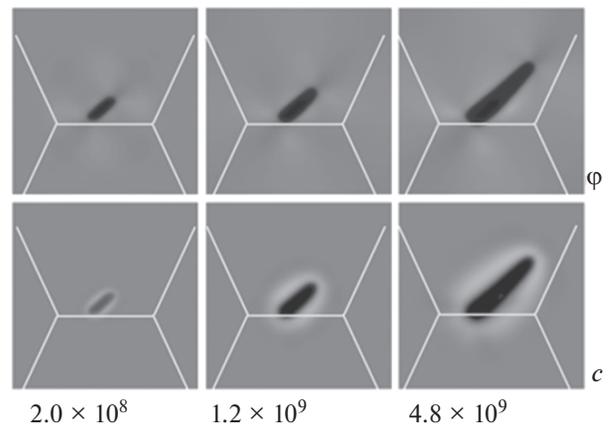


Рис. 22. Диффузионно-контролируемое зарождение и рост ферритной пластины бейнита с учетом упругих напряжений, $T = 850$ К, $c_0 = 0.01$.

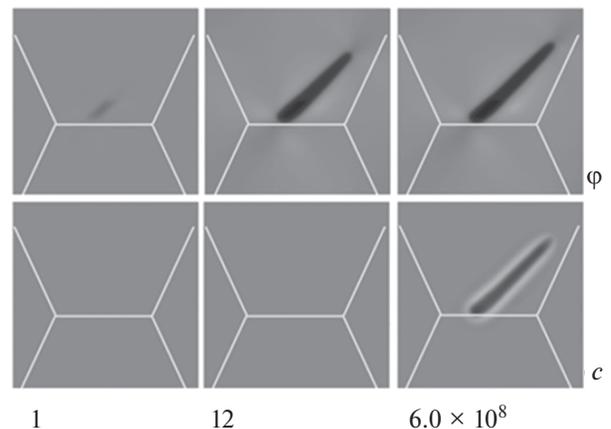


Рис. 23. Сдвигово-контролируемое зарождение и рост ферритной пластины бейнита с учетом упругих напряжений, $T = 800$ К, $c_0 = 0.01$.

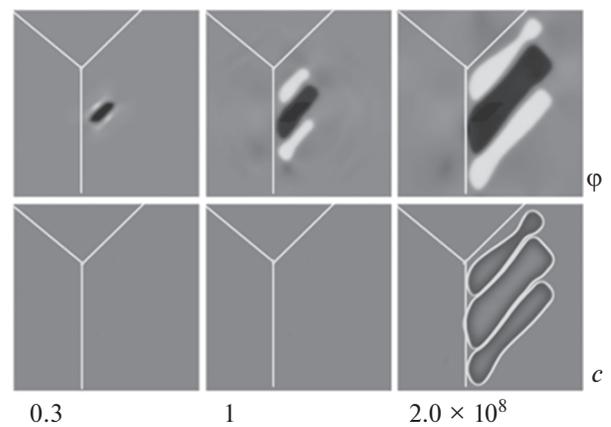


Рис. 24. Сдвигово-контролируемое зарождение и рост пачки ферритных пластин бейнита, $T = 800$ К, $c_0 = 0.01$ [13].

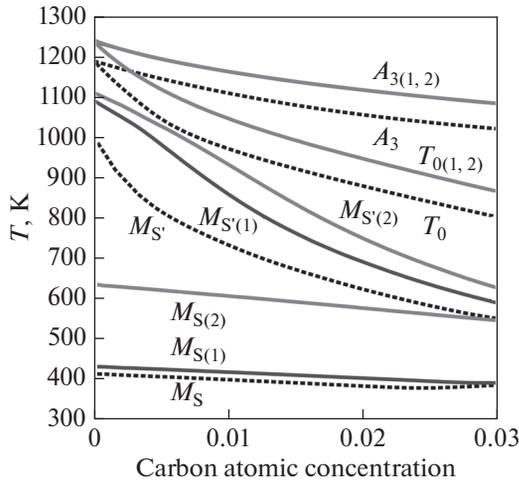


Рис. 25. Диаграмма превращений при наличии внешнего магнитного поля, $H = 150$ кЭ. Линии $A_{3(1)}$, $T_{0(1)}$, $M_{S(1)}$, $M_{S'(1)}$ и $A_{3(2)}$, $T_{0(2)}$, $M_{S(2)}$, $M_{S'(2)}$ соответствуют выбору $f_s(\varphi) = (1 - \varphi^2)^2$ или $f_s(\varphi) = 1 - |\varphi|$. Пунктирные линии A_3 , T_0 , M_S , $M_{S'}$ соответствуют отсутствию внешнего поля.

исследования показали, что постоянное магнитное поле величиной 50 кЭ ускоряет перлитное и бейнитное превращения, при этом стартовая температура этих превращений смещается вверх примерно на 10 градусов [145]. Интерес к проблеме влияния внешнего магнитного поля на кинетику диффузионно-контролируемых превращений возрос в последние годы [147–150]. В частности, было обнаружено, что магнитное поле увеличивает массовую долю доэвтектоидного феррита и сказывается на морфологии выделений цементита.

Для объяснения наблюдаемых фактов была предложена модель [145, 151], согласно которой магнитное поле смещает термодинамическое равновесие в сторону образования магнитной α фазы. При этом температура начала превращения смещается на величину, определяемую формулой Кривоглаза–Садовского

$$\Delta T = T_0 V_\alpha M_\alpha H / q, \quad (26)$$

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

$$\frac{c_1(H)}{c_2(H)} = \frac{c_1(0)}{c_2(0)} \exp\left(\frac{H}{RT} \frac{\partial(M_1 V_1)}{\partial c}\right), \quad (27)$$

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

Необходимо отметить, что формулы (26), (27) соответствуют линиям T_0 , A_3 (см. рис. 11) которые определяются условиями равновесия, в то время как линии M_S , $M_{S'}$ связаны с барьером на пути превращения. Следовательно, вопреки распространенному мнению, формулы (26), (27) нельзя использовать для анализа мартенситного превращения. Согласно модели [13], атермическое МТ связано с появлением ближнего магнитного порядка в γ -фазе, а изотермическое МТ зависит от энергии некоторого промежуточного состояния решетки вблизи γ -фазы на бейновском пути.

Диаграмма превращений в присутствии внешнего магнитного поля представлена на рис. 25. Здесь мы использовали общие формулы (10), (11) с дополнительным зеемановским вкладом $-g\beta H_0 \sigma$ и формулы (13)–(15) для корреляционной функции спинов. Внешнее магнитное поле приводит к отличию намагниченности от нуля и к возрастанию корреляционной функции спинов при $T > T_C$, смещению вверх линии диаграммы превращений. При этом изменение величины спинового коррелятора зависит от тетрагональной деформации

$$\begin{aligned} \Delta Q^H(T, \varphi) &= \\ &= \Delta Q_\gamma^H + (\Delta Q_\alpha^H - \Delta Q_\gamma^H)(1 - f_s(\varphi)), \end{aligned} \quad (28)$$

где $\Delta Q_{\gamma(\alpha)}^H$ – изменение коррелятора в фазе $\gamma(\alpha)$, $f_s(\varphi)$ – функция характеризующая магнитную восприимчивость в промежуточных состояниях решетки. На рис. 25 представлена диаграмма превращений в поле $H = 150$ кЭ при выборе $f_s(\varphi) = (1 - \varphi^2)^2$ (кривые $A_{3(1)}$, $T_{0(1)}$, $M_{S(1)}$, $M_{S'(1)}$) и $f_s(\varphi) = 1 - |\varphi|$ (кривые $A_{3(2)}$, $T_{0(2)}$, $M_{S(2)}$, $M_{S'(2)}$). Можно видеть, что линии A_3 , T_0 не зависят от выбора $f_s(\varphi)$, в то время как линии M_S , $M_{S'}$ весьма чувствительны к этому.

Таким образом, предложенная модель позволяет найти смещения линий A_3 , T_0 во внешнем магнитном поле в согласии с [145], а также показывает, что формулы (26), (27) не должны использоваться для линий M_S , $M_{S'}$. Построение этих кривых при наличии внешнего поля представляет собой отдельную проблему и требует обоснования вида функции $f_s(\varphi)$.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема фазовых превращений и формирования микроструктуры в железе и стали долгое время привлекает внимание и активно обсуждается в настоящее время [1–6, 19, 22]. Тем не менее, несмотря на значительные усилия, многие важные вопросы до сих пор остаются предметом дискуссий. Это в частности объясняется сложностью фазовых превращений в сплавах железа, протекание которых определяется решеточными

и магнитными степенями свободы, а также диффузией углерода, которая играет важную роль в формировании микроструктуры. К тому же в процесс превращений вовлечены несколько пространственных масштабов, от микроскопического (атомистического) до макроскопического (зеренная структура).

Начиная с пионерской работы Зинера [37], считается, что магнетизм играет критически важную роль в развитии фазовых превращений в железе и стали. Однако все ранее предложенные модели являются феноменологическими, так что их использование для корректного описания превращений и формирования структуры не представляется возможным. В данном обзоре мы осветили недавние достижения в понимании микроскопических механизмов фазовых превращений в железе и стали. Этот прогресс оказался возможен, с одной стороны, благодаря широкому использованию *ab initio* методов для расчета электронной структуры и полной энергии в различных структурных и магнитных состояниях железа [7, 8, 35, 36, 58, 77, 120, 126, 152], с другой стороны, благодаря применению методов атомистического моделирования в рамках подхода фазовых полей (phase field method) [81] к кинетике превращений [9–14, 48, 74, 75, 111, 112].

Быстрое развитие вычислительных технологий открывает перспективы исследования реалистичной кинетики превращений в 3D моделях в зависимости от скорости охлаждения, при различных концентрациях легирующих элементов. В этой связи становится актуальной задача построения последовательной модели фазовых превращений в стали с *ab initio* параметризацией, описывающей сдвигово-диффузионную кинетику превращения с учетом магнитной степени свободы.

Недавно предложенная модель фазовых превращений в стали [12–14] хорошо согласуется с известными экспериментальными данными и предсказывает температуры старта различных превращений (ферритное, перлитное, бейнитное, мартенситное). Было показано, что магнетизм дает основной вклад в изменение свободной энергии при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении. Поэтому повышение ближнего магнитного порядка играет ключевую роль в изменении сценариев превращений (от ферритного к мартенситному) при охлаждении. Моделирование, выполненное в рамках предложенной модели, воспроизводит типичные морфологии выделений, включая феррит, мартенсит, и перлитные колонии.

Ферритное превращение реализуется ниже температуры A_3 , обусловлено ближним магнитным порядком (при возможном отсутствии дальнего магнитного порядка) и требует существенной релаксации упругих напряжений. Перлитное превращение выражается в появлении регулярной микрострук-

туры в результате действия автокаталитического механизма, который имеет место при отсутствии термодинамического равновесия исходного аустенита и продуктов превращения (феррит и цементит). Были выявлены два типа автокатализа, ведущие к появлению пластинчатых или глобулярных структур соответственно, в зависимости от температуры превращения. Моделирование продемонстрировало возможность двух типов промежуточного (бейнитного) превращения ниже температуры паравравновесия T_0 : диффузионно-контролируемое и сдвигово-контролируемое, которые могут ассоциироваться с верхним и нижним бейнитом, соответственно. Показано, что экспериментальная кривая старта мартенситного превращения (МТ) соответствует концепции изотермического мартенсита, в то время как классический (атермический) сценарий МТ обусловлен ближним магнитным порядком в γ -Fe, возникающим при более низкой температуре. Модель позволяет рассматривать влияние внешнего магнитного поля на кривые старта ферритного и бейнитного превращений в соответствии с концепцией Кривоглаза–Садовского [145], выявляет неприменимость этой концепции к мартенситному превращению.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последнее время, ряд вопросов остается малоизученным или нерешенным. К ним относятся особенности формирования бейнита с учетом последующего формирования цементита, роль упругих напряжений и их пластической релаксации в кинетике роста перлитных и бейнитных колоний, влияние легирующих добавок на термодинамику и кинетику фазовых превращений. Кроме того, размерность модели (2D или 3D) существенна для кинетики [28, 29, 87, 112], поэтому более реалистичное моделирование должно опираться на трехмерные модели.

В соответствии с современными представлениями [4] роль пластической деформации возрастает с температурой. Пластическая деформация является основным каналом релаксации упругой энергии в случае ферритного превращения, в то время как релаксация упругой энергии в случае мартенситного превращения обеспечивается двойникованием пластин. При этом пластическая деформация ответственна за морфологию бейнита, поскольку характерный масштаб бейнитной субструктуры определяется условием старта пластической деформации, нарушающей когерентность решетки на границе γ/α .

Таким образом, предложенный подход позволит наметить основные контуры теории фазовых превращений в железе и стали с *ab initio* параметризацией. Дальнейшее развитие теории и ее приложений к сложнoleгированным сталям при различных режимах охлаждения должно привести к

практическим приложениям, значимым для металлургического производства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Магнит”, № 01201463328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kwon O.* What's new in steel? // *Nature Materials*. 2007. V. 6. P. 713.
2. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 239 с.
3. *Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 311 с.
4. *Bhadeshia H.K.D.H.* Bainite in steels. London: IOM Communications Ltd, 2001. 460 p.
5. *Leslie W.C., Hornbogen E.* Physical metallurgy of steels, in *Physical Metallurgy*. V. 2. Ed. by *Cahn R.W., Haasen P.* Elsevier, 1996. P. 1555–1620.
6. *Bhadeshia H.K.D.H., Honeycombe R.W.K.* Steels: Microstructure and Properties. Ed. 3. Oxford: Butterworth–Heinemann, 1995. 360 p.
7. *Okatov S.V., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N., Urtsev V.N., Katsnelson M.I.* Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. 094111 (4 p).
8. *Okatov S.V., Gornostyrev Yu.N., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I.* Magnetoelastic coupling in γ -iron // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. 214422 (8 p).
9. *Rasmussen K.Ø., Lookman T., Saxena A., Bishop A.R., Albers R.C., Shenoy S.R.* Three-Dimensional Elastic Compatibility and Varieties of Twins in Martensites // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. № 5. 055704 (4 p).
10. *Bouville M., Ahluwalia R.* Interplay between Diffusive and Displacive Phase Transformations: Time-Temperature-Transformation Diagrams and Microstructures // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. 055701 (4 p).
11. *Shenoy S.R., Lookman T., Saxena A., Bishop A.R.* Martensitic textures: Multiscale consequences of elastic compatibility // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. № 18. R 12. P. 537–541.
12. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Effect of magnetism on kinetics of γ - α transformation and pattern formation in iron. // *J. of Physics: Cond. Mat.* 2013. V. 25. № 13. 135401.
13. *Razumov I.K., Boukhalov D.V., Petrik M.V., Urtsev V.N., Shmakov A.V., Katsnelson M.I., Gornostyrev Yu.N.* Role of magnetic degrees of freedom in a scenario of phase transformations in steel // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. 094101 (8 p).
14. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Autocatalytic mechanism of pearlite transformation. Submitted in *Phys. Rev. Applied*.
15. *Бернштейн М.Л., Курдюмов Г.В., Меськин В.С., Попов А.А., Садовский В.Д., Скаков Ю.А., Счастливец В.М., Таран Ю.Н., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Железо – углерод / *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна*. Т. 2. Под ред. Рахштадт А.Г., Капуткина Л.М., Пркошкин С.Д., Супов А.В. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 526 с.
16. *Okamoto H.* The C-Fe (Carbon-Iron) System // *J. of Phase Equilibria*. 1992. V. 13. № 5. P. 543–565. *Eisenhüttenw.* 1961. V. 32. P. 251–260.
17. *Kaufman L., Radcliffe S.V., Cohen M.* // In: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. Ed. by *Zackay V.F., Aaronson H.I.* AIME, N. Y.: Interscience Publishers, 1962.
18. *Liu C., Zao Z., Northwood D.O., Liu Y.* A new empirical formula for the calculation of M_S temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels // *J. Mater. Process. Technol.* 2001. V. 113. P. 556–562.
19. *Fielding L.C.D.* The Bainite Controversy. // *Mat. Sci. and Technology*. 2013. V. 29. № 4. P. 383–399.
20. *Bhadeshia H.K.D.H., Svensson L.-E.* Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metal. / in: *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*, eds. *Cerjak H., Eastering K.E.* London: Institute of Materials, 1993. P. 109–182.
21. *Zener C.* Kinetics of Decomposition of an Austenite // *Trans. AIME*. 1946. V. 167. P. 550–595.
22. *Kurdjumov G.V.* О природе бездиффузных маргенситных превращений // *ДАН СССР*, 1948. Т. 60. № 9. P. 1543–1546.
23. *Cohen M., Machlin E.S., Paranjpe V.G.* Thermodynamics of the Martensitic Transformation // in: *Thermodynamics in Physical Metallurgy*. Am. Soc. Metals, Cleveland, 1950. 242 p.
24. *Shih C.H., Averbach B.H., Cohen M.* Some Characteristics of the Isothermal Martensitic Transformation // *Trans. AIME*. 1955. V. 203. P. 183.
25. *Cech R.E., Turnbull D.J.* Heterogeneous nucleation of the martensite transformation // *Trans. AIME*. 1956. V. 206. P. 124–132.
26. *Bein E.C.* The nature of martensite // *Trans. AIME*. 1924. V. 70. P. 25–46.
27. *Kurdjumov G.V., Sachs G.* Over the mechanisms of steel hardening // *Z. Phys.* 1930. V. 64. P. 325–343.
28. *Barsch G.R., Krumhansl J.A.* Twin Boundaries in Ferroelastic Media without Interface Dislocations // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. № 11. 1069–1072.
29. *Krumhansl J.A., Gooding R.J.* Structural phase transitions with little phonon softening and first-order character // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 5. P. 3047–3056.
30. *Hume-Rothery W.* Properties and Conditions of Formation of Intermetallic Compounds // *J. Inst. Met.* 1926. V. 35. P. 295–361.
31. *Katsnelson M.I., Naumov I., Trefilov A.V.* Singularities of the electronic structure and premartensitic anomalies of lattice properties in beta-phases of metals and alloys // *Phase Transitions*. 1994. V. 49. P. 143–191.
32. *De Fontaine D., Kikuchi R.* Bragg-Williams and Other Models of the Omega Phase Transformation // *Acta Metall.* 1974. V. 22. P. 1139–1146.
33. *Cook H.E.* On First-Order Structural Phase Transitions // *Acta Metall.* 1975. V. 23. P. 1027–1054.

34. *Neuhaus J., Petry W., Krimmel A.* Phonon softening and martensitic transformation in α -Fe // *Physica B*. 1997. V. 234–236. P. 897–899.
35. *Leonov I., Poteryaev A.I., Anisimov V.I., Vollhardt D.* Calculated phonon spectra of paramagnetic iron at the α - γ phase transition // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. 020401 (4 p).
36. *Körmann F., Dick A., Grabovski B., Hickel T., Neugebauer J.* Atomic forces at finite magnetic temperatures: Phonons in paramagnetic iron // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. 125104 (5 p).
37. *Zener C.* Elasticity and Anelasticity of Metals. Chicago: University of Chicago Press, 1948.
38. *Kaufman L., Clougherty E.V., Weiss R.J.* Lattice stability of metals. 3. Iron. // *Acta Metall.* 1963. V. 11. P. 323–335.
39. *Hasegawa H., Pettifor D.G.* Microscopic Theory of the Temperature – Pressure Phase Diagram of Iron // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. P. 130–133.
40. *Boukhalov D.W., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I.* Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in γ -Iron // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. 247205 (4 p).
41. *Hultgren A.* Isothermal transformation of austenite. *Trans. ASM*. 1947. V. 39. P. 915–1005.
42. *Hillert M.* Paraequilibrium. Technical report, Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, Sweden, 1953.
43. *Klier E.P., Lyman T.* The bainite reaction in hypoeutectoid steels // *Trans. AIME. Met. Technol.* 1944. P. 395–422.
44. *Ko T., Cottrell S.A.* The formation of bainite // *J. Iron. Steel Inst.* 1952. V. 172. P. 307–313.
45. *Hillert M.* The growth of ferrite, bainite and martensite. Internal report, Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, Sweden, 1960.
46. *Hultgren J.* // *J. Iron. Steel Inst.* 1926. V. 114. P. 421–422.
47. *Christian J.W.* The origins of surface relief effects in phase transformations // In: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. Ed. by Zackay V.F. and Aaronson H.I. AIME, N. Y., Interscience, 1962. P. 371–386.
48. *Hillert M., Hoglund L., Agren J.* Role of carbon and alloying elements in the formation of bainitic ferrite. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. V. 35. P. 3693–3700.
49. *Aaronson H.I.* The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids. London: The Institute of Metals, 1969. 270 p.
50. *Ling F.-W., Laughlin D.E.* The Kinetics of Transformation in Zn-Al Superplastic Alloys // *Met. Trans. A*. 1979. V. 10 A. P. 921–928.
51. *Adorno A.T., Benedetti A.V., Da Silva R.A.G., Blanco M.* Influence of the Al content on the phase transformation in Cu-Al-Ag alloys // *Eclética Química*. 2003. V. 28. № 1. P. 33–38.
52. *Das A., Gust W., Mittemeijer E.J.* Eutectoid transformation in Au-39 at. % In // *J. Mat.Sci and Tech.* 2000. V. 16. P. 593–598.
53. *Abbaschian R., Abbaschian L., Reed-Hill R.* Physical Metallurgy Principles. SI Version. Stamford, CT: Cengage Learning, 2009. 750 p.
54. *Kral M.V., Mangan M.A., Spanos G.* Three-dimensional analysis of microstructures. // *Materials Characterisation*. 2000. V. 45. P. 17–23.
55. *Graef M.D., Kral M.V., Hillert M.* A modern 3D view of an old perlite colony // *J. Metals*. 2006. V. 58. P. 25–28.
56. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *J. Chem.Phys.* 1958. V. 28. P. 258–267.
57. *Bhadeshia H.K.D.H.* Carbon–Carbon Interactions in Iron. // *J. Mat. Sci.* 2004. V. 39. P. 3949–3955.
58. *Пономарева А.В., Горностырев Ю.Н., Абрикосов И.А.* Энергия взаимодействия примесей углерода в парамагнитном γ – железе // *ЖЭТФ*. 2015. Т. 147. № 4. P. 827–836.
59. *Hillert M.* Solid State Phase Transformation // *Jemkontorets Annaler*. 1957. V. 141. № 11. P. 757–790.
60. *Turnbull D.* Theory of cellular precipitation. // *Acta Metall.* 1955. V. 3. № 1. P. 55–63.
61. *Sundquist B.E.* The edgewise growth of pearlite // *Acta Metall.* 1968. V. 16. № 12. P. 1413–1422.
62. *Вакс В.Г., Строев А.Ю.* Исследование кинетики роста эвтектоидных колоний в твердом растворе для простых моделей сплавов // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 134. № 1. С. 113–127.
63. *Вакс В.Г., Строев А.Ю., Урцев В.Н., Шмаков А.В.* Экспериментальное и теоретическое исследование процессов зарождения и роста перлитных колоний в эвтектоидных сталях // *ЖЭТФ*. 2011. Т. 139. № 6. P. 1098–1118.
64. *Yamanaka A., Yamamoto T., Takaki T., Tomita Y.* Multi-Phase-Field Study for Pearlite Transformation with Grain Boundary Diffusion. IV International Conference Multiscale Materials Modeling (MMM2008) (October 27–31, 2008, Florida, USA).
65. *Ankit K., Choudhury A., Qin C., Schulz S., McDaniel M., Nestler B.* Theoretical and numerical study of lamellar eutectoid growth influenced by volume diffusion. // *Acta Mater.* 2003. V. 61. P. 4245–4253.
66. *Mehl R.F., Dubé A.* The eutectoid reaction / In: *Phase Transformation in Solids*. Ed. by Mayer J.E. Smoluchowski R. and Weyl W.A. N. Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1951. P. 545–582.
67. *Smith G.V., Mehl R.F.* Lattice relationships in decomposition of austenite to pearlite, bainite and martensite. // *Trans. AIME*. 1942. V. 150. P. 211–226.
68. *Nicholson M.E.* On the nucleation of pearlite // *Journal of Metals*. 1954. V. 6. P. 1071–1074.
69. *Tu K.N., Turnbull D.* Morphology and structure of tin lamellae formed by cellular precipitation // *Acta Metall.* 1969. V. 17. P. 1263–1279.
70. *Hillert M.* The formation of pearlite / In: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. Ed. by Zackay V.F., Aaronson H.I. N. Y.: Interscience, 1962. P. 197–237.

71. *Pandit A.S., Bhadeshia H.K.D.H.* Divorced pearlite in Steels // *Proceedings of the Royal Society A*. 2012. V. 468. № 2145. P. 2767–2778.
72. *Verhoeven J.D., Gibson E.D.* The divorced eutectoid transformation in steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1998. V. 29. № 4. P. 1181–1189.
73. *Oyama T., Sherby O.D., Wadworth J., Walser B.* Application of the divorced eutectoid transformation to the development of fine-grained, spheroidized structures in ultrahigh carbon steels // *Scripta Metall.* 1984. V. 18. P. 799–804.
74. *Ankit K., Mukherjee R., Mitnacht T., Nestler B.* Deviations from cooperative growth mode during eutectoid transformation: insights from phase field approach // *Acta Mater.* 2014. V. 81. P. 204–209.
75. *Ankit K., Mukherjee R., Nestler B.* Deviations from cooperative growth mode during eutectoid transformation: Mechanisms of polycrystalline eutectoid evolution in Fe–C steels // *Acta Mater.* 2015. V. 97. P. 316–324.
76. *Вакс В.Г., Хромов К.Ю.* К теории фазовых равновесий аустенит – цементит в сталях // *ЖЭТФ*. 2008. V. 133. № 2. P. 313–329.
77. *Zhang X., Hickel T., Rogal J., Fähler S., Drautz R., Neugebauer J.* Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe–C alloys: A unified theory based on ab initio simulations // *Acta Mater.* 2015. V. 99. P. 281–289.
78. *Aaronson H.I.* Atomic mechanisms of diffusional nucleation and growth and comparisons with their counterparts in shear transformations // *Metall. Trans. A*. 1993. 24 A. 241–276.
79. *Ali A., Bhadeshia H.K.D.H.* Nucleation of Widmanstätten Ferrite // *Mater.Sci.Technol.* 1990. V. 6. P. 781–784.
80. *Yamanaka A., Takaki T., Tomita Y.* Phase-Field Simulation of Austenite to Ferrite Transformation and Widmanstätten Ferrite Formation in Fe–C Alloy // *Materials Transactions*. 2006. V. 47. № 11. P. 2725–2731.
81. *Chen L.Q., Khachatryan A.G.* Dynamics of simultaneous ordering and phase-separation and effect of long-range // *PRL*. 1993. V. 70. P. 1477–1480.
82. *Allen S.M., Cahn J.W.* Mechanisms of Phase Transformations within the Miscibility Gap of Fe-Rich Fe–Al Alloys // *Acta Metall.* 1976. V. 24. P. 425–437.
83. *Bray A.J.* Theory of phase-ordering kinetics // *Advances in Physics*. 1994. V. 43. № 3. P. 357–459.
84. *Falk F.* Model free-energy, mechanics and thermodynamics of shape-memory alloys // *Acta Metall.* 1980. V. 28. P. 1773–1780.
85. *Onuki A.* Pretransitional Effects at Structural Phase Transitions // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1999. V. 68. P. 5–8.
86. *Kartha S., Krumhansl J.A., Sethna J.P., Wickham L.K.* Disorder-driven pretransitional tweed pattern in martensitic transformations // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. № 2. P. 803–822.
87. *Baus M., Lovett R.* Generalization of the stress tensor to nonuniform fluids and solids and its relation to Saint-Venant’s strain compatibility conditions // *Phys.Rev. Lett.* 1990. V. 65. № 14. P. 1781–1783.
88. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
89. *De’Bell K., MacIsaac A.B., Whitehead J.P.* Dipolar effects in magnetic thin films and quasi-two-dimensional systems // *Rev. Mod. Phys.* 2000. V. 72. P. 225–257.
90. *Schmalian J., Wolynes P.G.* Stripe Glasses: Self-Generated Randomness in a Uniformly Frustrated System // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 836–839.
91. *Jagla E.A.* Numerical simulations of two-dimensional magnetic domain patterns // *Phys. Rev. E*. 2004. V. 70. № 4. 046204 (7 p).
92. *Emery V.J., Kivelson S.A.* Frustrated electronic phase separation and high-temperature superconductors // *Physica C*. 1993. V. 209. P. 597–621.
93. *Kivelson D., Kivelson S.A., Zhao X., Nussinov Z., Tarjus G.* Statistical Mechanics and its Applications // *Physica A*. 1995. V. 219. P. 27–38.
94. *Nussinov Z., Rudnick J., Kivelson S.A., Chayes L.N.* Avoided Critical Behavior in O(n) Systems // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. № 3. P. 472–475.
95. *Prudkovskii P.A., Rubtsov A.N., Katsnelson M.I.* Topological defects, pattern evolution, and hysteresis in thin magnetic films // *Europhys. Lett.* 2006. V. 73. P. 104–109.
96. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Intrinsic nanoscale inhomogeneity in ordering systems due to elastic-mediated interactions // *Europhys. Lett.* 2007. V. 80. 66001 (5 p).
97. *Bručas R., Hafermann H., Katsnelson M.I., Soroka I.L., Eriksson O., Hjörvarsson B.* Magnetization and domain structure of bcc Fe₈₁Ni₁₉/Co(001) // *Phys. Rev. B*. 2004. 69. № 6. 064411 (11 p).
98. *Landau L.D., Lifschitz E.M.* Theory of Elasticity. 3rd Edition. Oxford: Pergamon, 1986. 195 p.
99. *Barsch G.R., Krumhansl J.A.* Nonlinear and nonlocal continuum model of transformation precursors in martensites. // *Metall. Trans. A*. 1988. V. 19. P. 761–775.
100. *Jiang E., Carter E.A.* Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. 214103 (11 p).
101. *Lobo J.A., Geiger G.H.* Thermodynamics of carbon in austenite and Fe–Mo austenite // *Met. Trans. A*. 1976. V. 7. № 8. P. 1359–1364.
102. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика железо-углеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 p.
103. *Kurz W., Fisher D.J.* Fundamentals of Solidification, 3rd. ed., Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1992. 293 p.
104. *Hecht U., Granasy L., Pusztai T. et al.* Multiphase solidification in multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. R* 2004. V. 46. P. 1–49.
105. *Folch R., Plapp M.* Quantitative phase-field modeling of two-phase growth // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 72. 011602 (27 p).
106. *Nestler B., Wheeler A.A.* A multi-phase-field model of eutectic and peritectic alloys: numerical simulation of growth structures // *Physica D*. 2000. V. 138. P. 114–133.

107. *Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C., Karma A.* Phase-field simulation of solidification // *Annu. Rev. Mater.* 2002. V. 32. P. 163–194.
108. *Elder K.R., Drolet F., Kosterlitz J.M., Grant M.* Stochastic Eutectic Growth // *PRL*. 1994. V. 72. № 5. P. 677–680.
109. *Drolet F., Elder K.R., Grant M., Kosterlitz J.M.* Phase-field modeling of eutectic growth // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 61. № 6. P. 6705–6720.
110. *Greenwood M., Ofori-Opoku N., Rottler J., Provatas N.* Modeling structural transformations in binary alloys with phase field crystals // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. 0641104 (10 p.)
111. *Kundin J., Raabe D., Emmerich H.* A phase-field model for incoherent martensitic transformations including plastic accommodation processes in the austenite // *J. Mech. Phys. Solids*. 2011. V. 59. P. 2082–2102.
112. *Malik A., Yeddu H.K., Amberg G., Borgenstam A., Agren J.* Three dimensional elasto-plastic phase field simulation of martensitic transformation in polycrystal // *Mat.Sci.Eng. A*. 2012. V. 556. P. 221–232.
113. *Yeddu H.K., Borgenstam A., Agren J.* Stress-assisted martensitic transformations in steels: A 3-D phase-field study // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 2595–2606.
114. *Levitas V.I., Javanbakht M.* Interaction between phase transformations and dislocations at the nanoscale // *J. Mech. Phys. Solids*. 2015. V. 82. P. 287–319.
115. *Ройтбурд А.Л., Темкин Д.Е.* Пластическая деформация и термодинамический гистерезис при фазовых превращениях в твердых телах // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 3. С. 775–784.
116. *Каганова И.М., Ройтбурд А.Л.* Влияние пластической деформации на равновесную форму включения новой фазы и термодинамический гистерезис // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 4. С. 1–9.
117. *Levitas V.I., Idesman A.V., Olson G.B., Stein E.* Numerical Modeling of Martensite Growth in Elastoplastic Material // *Philos. Mag. A*. 2002. V. 82. P. 429–462.
118. *Fisher F.D., Reisner G.* A criterion for the martensitic transformation of a microregion in an elastic-plastic material // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 6. P. 2095–2102.
119. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
120. *Körmann F., Dick A., Grabowski B., Hallstedt B., Hickel T., Neugebauer J.* Free energy of bcc iron: Integrated ab initio derivation of vibrational, electronic, and magnetic contributions // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. № 3. 033102 (4 p).
121. *Займан Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 592 с.
122. *Smith W.F., Hashemi J.* Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill, Allas, USA, ed.4, 2005. 1056 p.
123. *Lavrentiev M.Yu., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L.* Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions in Fe and Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. № 18. 184202 (6 p).
124. *Chen Q., Sundman B.* Modeling of Thermodynamic Properties for Bcc, Fcc, Liquid, and Amorphous Iron // *Journal of Phase Equilibria*. 2001. V. 22. № 6. P. 631–643.
125. *Darken J.S., Gurry R.W.* Free Energy of Formation of Cementite and the Solubility of Cementite in Austenite // *Trans. AIME*. 1951. V. 191. P. 1015–1018.
126. *Dick A., Körmann F., Hickel T., Neugebauer J.* Ab initio based determination of thermodynamic properties of cementite including vibronic, magnetic, and electronic excitations // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. 125101 p.
127. *Battezzati L., Baricco M., Curiotto S.* Non-stoichiometric cementite by rapid solidification of cast iron // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 1849–1856.
128. *Mehrer H.* (Ed.): Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics. V. 26. Diffusion in Metals and Alloys, Springer-Verlag, Berlin, 1990. 747 p.
129. *Ozturk B.* The diffusion coefficient of carbon in cementite, Fe₃C, at 450°C // *Solid State Ionics*. 1984. V.12. P. 145–151.
130. *Hultgren A.* Isothermal transformation of austenite // *Trans. ASM*. 1947. V. 39. P. 915–1005.
131. *Aranda M.M., Rementeria R., Capdevila C., Hackenberg R.E.* Can Pearlite form Outside of the Hultgren Extrapolation of the A_{e3} and A_{cm} Phase Boundaries? // *Met. Mat. Trans. A*. 2016. V. 47. P. 649–660.
132. *Christian J.W.* Thermodynamics and kinetics of martensite // In: Intern. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT' 79. Ed. by *Olson G.B., Cohen M.* Boston, USA. P. 220–234.
133. *Лободюк В.А., Эстрин Э.И.* Изотермическое мартенситное превращение // *УФН*. 2005. Т. 175. № 7. С. 745–765.
134. *Manna I., Pabi S.K., Gust W.* Discontinuous Reaction in Solids // *Inter. Mater. Rev.* 2001. V. 46. P. 53–91.
135. *Bensaada S., Mazouz H., Bouziane M.T.* Discontinuous Precipitation and Dissolution in Cu–4.6 at. % In Alloy under Effect of Plastic Deformation and the Temperature // *Mat. Sci. App.* 2011. V. 2. P. 1471–1479.
136. *Hornbogen E.* Systematics of cellular precipitation reactions // *Met. Mat. Trans. B*. 1972. V. 3. № 11. P. 2717–2727.
137. *Ramanarayan H., Abinandanan T.* Grain boundary effects on spinodal decomposition. II Discontinuous microstructures // *Acta Mat.* 2004. V. 52. P. 921–930.
138. *Разумов И.К.* Моделирование роста колоний при спиноподальном распаде метастабильных фаз // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 10. С. 1865–1871.
139. *Разумов И.К.* Влияние решеточной релаксации на кинетику спиноподального распада твердых растворов // *ИФЖ*. 2009. V. 82. № 4. P. 643–648.
140. *Smith C.S.* Microstructure // *Trans. Am. Soc. Metals*. 1953. V. 45. P. 533–575.
141. *Садовский В.Д., Родигин Н.М., Смирнов Л.В., Филончик Г.М., Факидов И.Г.* К вопросу о влиянии магнитного поля на мартенситное превращение в стали // *ФММ*. 1961. Т. 12. № 2. С. 302–304.

142. Фокина Е.А., Завадский Э.А. Влияние магнитного поля на мартенситное превращение в стали // ФММ. 1963. Т. 16. № 2. С. 311–313.
143. Садовский В.Д., Смирнов Л.В., Фокина Е.А., Малинен П.А., Сорокин И.П. Закалка стали в магнитном поле // ФММ. 1967. Т. 24. № 5. С. 918–939.
144. Малинен П.А., Садовский В.Д., Смирнов Л.В., Фокина Е.А. О причинах влияния импульсного магнитного поля на мартенситные превращения в сталях и сплавах // ФММ. 1967. Т. 23. С. 535–542.
145. Кривоглаз М.А., Садовский В.Д., Смирнов Л.В., Фокина Е.А. Закалка стали в магнитном поле. М.: Наука, 1977. 120 с.
146. Эстрин Э.И. Влияние магнитного поля на мартенситное превращение // ФММ. 1965. № 6. Т. 19. С. 929–932.
147. Shimotomai M., Maruta K. Aligned two-phase structures in Fe–C alloys // Scripta Mater. 2000. V. 42. № 5. P. 499–503.
148. Shimotomai M., Maruta K., Mine K., Matsui M. Formation of aligned two-phase microstructures by applying a magnetic field during the austenite to ferrite transformation in steels // Acta Mater. 2003. V. 51. № 10. P. 2921–2932.
149. Zhang Y.D., Gey N., He C.S., Zhao X., Zuo L., Esling C. High temperature tempering behaviors in a structural steel under high magnetic field // Acta Mater. 2004. V. 52. № 12. P. 3467–3474.
150. Zhang Y.D., Esling C., Zhao X., Zuo L. Solid State Phase Transformations under High Magnetic Fields in a Medium Carbon Steel // Mat. Sci. Forum. 2005. V. 495–497. P. 1131–1140.
151. Кривоглаз М.А., Садовский В.Д. О влиянии сильных магнитных полей на фазовые переходы // ФММ. 1964. Т. 18. № 4. С. 502–505.
152. Abrikosov I.A., Ponomareva A.V., Steneteg P., Baranikova S.A., Alling B. Recent progress in simulations of the paramagnetic state of magnetic materials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2016. V. 20. P. 85–106.