01,07

Кинетика распада сплава с учетом твердофазного смачивания границы зерна

© И.К. Разумов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 23 ноября 2024 г.
Принята к публикации 23 ноября 2024 г.

Методом Монте-Карло исследовано совместное влияние зернограничных сегрегаций и взаимодействия между границей зерна и межфазной границей на равновесную форму выделений и на кинетику распада сплава. Показано, что в основном эти механизмы действуют качественно аналогичным образом, приводя к частичному смачиванию (обволакиванию) границы зерна, а также к фазовым переходам аналогичным полному смачиванию и предсмачиванию границы зерна при изменении температуры. Таким образом, установлено, что в общем случае при количественном анализе явления твердофазного смачивания границ зерен необходимо кроме зернограничных сегрегаций учитывать вклад в энергии, ответственный за взаимодействие между межфазной границей и границей зерна, который ранее редко принимался во внимание в кинетических подходах.

Ключевые слова: граница зерна, распад сплава, Монте-Карло моделирование, твердофазное смачивание, обволакивание.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59770.320

1. Введение

Состояние границ зерен (ГЗ) в значительной степени определяет свойства материалов (прочность, пластичность, диффузионная проницаемость, удельное электросопротивление), особенно при переходе к нанокристаллическому состоянию [1–5]. В частности, измельчение зерен при интенсивной пластической деформации сопровождается развитием зернограничных (ЗГ) сегрегаций и формированием выделений фаз на ГЗ, что оказывает драматическое влияние на механические свойства материалов [6–10]. Если при отжиге в двухфазной области сплава границы зерен оказываются покрыты сплошным слоем одной из сосуществующих в равновесии твердых фаз, говорят о реализации фазового перехода твердофазного смачивания (обволакивания) ГЗ. В настоящее время это явление хорошо известно в экспериментах, ему посвящен ряд обзоров [11–14]. Обволакивание ГЗ наблюдается, например, в сплавах меди и алюминия [12], в титановых [13] и высокоэнтропийных [14] сплавах, на тройных стыках зерен в магниевом сплаве EZ33A [15].

В теоретическом описании явления обволакивания ГЗ, по мнению автора, сохраняется некоторая неопределенность, поскольку наблюдаемая картина может быть обусловлена энергетическими причинами различной природы.

С одной стороны, хорошо известны гиббсовские сегрегации (зернограничная и поверхностная адсорбция) [4,16–18], обусловленные изменением свободной энергии при переносе атомов определенного сорта из объема материала на границу зерна или на свободную поверхность. При распаде твердого раствора ЗГ и поверхностные сегрегации способствуют формированию определенной конфигурации выделений [19–22], в том числе полному или частичному обволакиванию ГЗ одной из фаз [23–26].

С другой стороны, имеется качественная аналогия обволакивания ГЗ с фазовым переходом смачивания ГЗ жидкой фазой [2,14,27], феноменологическая теория которого, основанная на принципах равновесной термодинамики, была предложена около полувека тому назад [27–30]. Физическая причина этого явления состоит в том, что в ряде сплавов при некоторой температуре энергия двух границ раздела „жидкость — твердое тело“ оказывается ниже, чем энергия соответствующей ГЗ (условие смачивания Гиббса-Смита [28,29]). При смачивании жидкой фазой с повышением температуры доля смоченных ГЗ возрастает, а контактный угол твердой и жидкой фаз понижается вплоть до нуля, то есть наблюдается переход от частичного к полному смачиванию, что было впервые предсказано в работах [30,31]. В отличие от этого, при твердофазном смачивании доля смоченных ГЗ может возрастать, а контактный угол между выделениями фаз — уменьшаться с понижением температуры [32,33].

Несомненно, что развитие ЗГ сегрегаций способствует изменению энергии ГЗ, приводя к локальному смещению условий фазового равновесия. Однако, в общем случае механизмы твердофазного смачивания обусловлены также локальными структурными изменениями при контакте границ раздела [3,27,34–36], которые остаются недостаточно изученными и не сводятся к ЗГ

сегрегациям. Так, например, ЗГ сегрегации висмута в меди удалось корректно описать только после того, как классические уравнения Фаулера для ЗГ сегрегаций [37] были дополнены представлениями о смачивании границы зерна [3]. Таким образом, при описании обволакивания ГЗ свободная энергия должна учитывать, с одной стороны, механизм формирования ЗГ сегрегаций, и с другой стороны, взаимодействие межфазной границы (МФГ) и ГЗ.

Одна из первых теоретических моделей, описывающих кинетику распада сплава с учетом влияния ГЗ, была предложена в работе [21]. В этой работе свободная энергия сплава записана в рамках феноменологии „phase-field“, без конкретизации микроскопического смысла используемых параметров, а влияние ГЗ на кинетику распада обусловлено локальным изменением объемной плотности свободной энергии на ГЗ. Это позволило наблюдать формирование регулярных структур при развитии распада в присутствии ГЗ, по аналогии с явлением спинодального распада спровоцированного свободной поверхностью [19,20].

Далее в работах [23–25,38] было предложено обобщение модели регулярного твердого раствора с учетом присутствия ГЗ. В этом подходе объемная плотность свободной энергии бинарного сплава содержит два энергетических параметра (коэффициенты перед линейным и квадратичным вкладом по концентрации). Роль ГЗ сводится к локальному изменению этих параметров в области ГЗ. При этом указанные параметры имеют понятный физический смысл и для конкретных сплавов могут быть найдены из первых принципов либо из экспериментальных данных. Было показано, что в данной модели границы зерен могут стимулировать формирование капельных или ленточных микроструктур при распаде сплава, а также исследованы некоторые эффекты обусловленные движением ГЗ. Применимость этой модели к описанию твердофазного смачивания не обсуждалась авторами.

В недавней работе [26] существенно развит подход [21,24]: последовательно учтены тепловые флуктуации состава (что позволяет описывать зарождение выделений в метастабильной области фазовой диаграммы) и выполнено моделирование кинетики распада сплава для поликристаллических образцов с учетом анизотропной диффузии на ГЗ и движения границ зерен. В результате наблюдаются микроструктуры качественно подобные наблюдаемому в экспериментах частичному или полному смачиванию (обволакиванию) границ зерен. Из совокупности полученных результатов [21,24,26,38], в принципе, можно заключить, что построена последовательная физическая модель, дающая достаточно полное качественное описание явления твердофазного смачивания ГЗ; дальнейшее развитие этого подхода предполагает параметризацию и уточнение вида плотности свободной энергии для конкретных сплавов.

Однако, по мнению автора, ситуация является несколько более сложной. Во всех упомянутых моделях предполагалось, что влияние ГЗ на кинетику распада сплава обусловлено прежде всего локальным изменением объемной плотности свободной энергии на ГЗ. При этом объемная плотность свободной энергии содержит энергетические параметры, смысл которых в работах [24,26] вполне определен. Изменение на ГЗ коэффициента перед линейным по концентрации вкладом в свободной энергии представляет собой энергию сегрегации, определенную как разность энергий сплава при размещении одиночного примесного атома на границе и в объеме зерна соответственно. Изменение коэффициента перед квадратичным вкладом показывает, как изменяется на ГЗ энергия взаимодействия двух примесных атомов, определяющая тенденцию к распаду сплава. Более того, коэффициент перед градиентным по концентрации вкладом в функционале свободной энергии, определяющий поверхностное натяжение, в этих моделях либо не обсуждался, либо принимался равным (с обратным знаком) коэффициенту перед квадратичным вкладом в объемной плотности энергии, как это следует из анализа для сплава с идеальной решеткой [39]. Отсюда видно, что взаимодействие МФГ и ГЗ, обусловленное изменением структуры решетки при совмещении границ раздела, не учитывалось в этих подходах, в то время как при анализе смачивания [27,30] этот вклад считается основным. Модель [21] пренебрегает, в частности, взаимодействием градиентов параметров порядка, связанных с концентрацией и зеренной структурой, что требует, по-видимому, соответствующих уточнений при описании твердофазного смачивания. Эта особенность была унаследована последующими моделями. В недавней работе [40] были рассмотрены абстрактные математические модели, позволившие наблюдать частичное смачивание ГЗ для двух характерных случаев: когда ГЗ перерезает выделение и когда ГЗ исчезает в области контакта с выделением; последнюю ситуацию можно рассматривать как частный случай наличия взаимодействия МФГ и ГЗ.

В настоящей работе проводится качественный анализ кинетики распада твердого раствора в рамках простой модели, учитывающей одновременно вклад зернограничных сегрегаций и взаимодействие МФГ и ГЗ. Обсуждается совместная роль этих факторов в реализации обволакивания ГЗ.

2. Формулировка модели

Рассмотрим AB сплав, в котором возможен распад с формированием выделений на основе компонента A, а также сегрегация этого компонента на границе зерна. Пусть $\xi(\mathbf{r})$ — функция формы границы зерна, принимающая значение 0 в объеме материала, 1 непосредственно на границе зерна, $0 < \xi < 1$ в переходном приграничном слое шириной d (~ 1 nm). Тогда функционал Гинзбурга–Ландау [41] свободной энергии сплава может быть

записан в виде:

$$F = \int (f^0_{GB}(\xi) - \nu_{AB} c_A c_B + \varepsilon_{segr} c_A \xi(\mathbf{r}) + R^2 \sigma_A (\nabla c_A)^2 + f_{A-GB} - TS_{mix}) dV, \qquad (1)$$

где $f^0_{GB}(\xi)$ — плотность энергии ГЗ в чистом металле, ν_{AB} — энергия взаимодействия атомов сортов A и B, ε_{segr} — энергия сегрегации атомов сорта A на ГЗ, $c_{A(B)}$ — атомная концентрация компонента A(B), $c_A + c_B = 1$, R — малый параметр порядка радиуса межатомного взаимодействия, σ_A — энергетический коэффициент определяющий поверхностную энергию выделений, f_{A-GB} — энергия взаимодействия межфазной границы с границей зерна, S_{mix} — конфигурационная энтропия смешения компонентов AB сплава. Первый вклад в выражении (1) не сказывается на эволюции концентраций и при неподвижной ГЗ может быть опущен. Второй вклад соответствует энтальпии регулярного твердого раствора. Третий вклад учитывает энергетическую предпочтительность размещения атомов компонента A на границе зерна и соответствует традиционным подходам к анализу ЗГ сегрегаций [16,18]; локальное изменение параметров, ведущих к распаду сплава на ГЗ может быть учтено посредством концентрационной зависимости ε_{segr}.

Энергия взаимодействия межфазной границы с границей зерна из общих соображений может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$f_{A-GB} = R^2(\sigma^{(1)}_{A-GB}\xi(\nabla c_A)^2 + \sigma^{(2)}_{A-GB}\nabla c_A \nabla \xi). \qquad (2)$$

Первое слагаемое учитывает изменение поверхностной энергии выделений при контакте с ГЗ (изотропный вклад). Второе слагаемое представляет собой вклад в энергию взаимодействия МФГ и ГЗ зависящий от их взаимной ориентации; подобный вклад, в виде произведения градиентов параметров порядка, характеризующих различные фазы, учитывался в модели смачивания ГЗ жидкой фазой [42], а также в модели описывающей взаимодействие выделений разных сортов [39]. В данном случае величина ξ выступает в качестве параметра порядка, характеризующего „зернограничную фазу“.

В принципе, функционал свободной энергии (1) позволяет исследовать кинетику сегрегаций и распада путем решения континуальных уравнений диффузии в рамках феноменологического подхода Кана-Хилларда [43]. Однако, в данной работе, по аналогии с [39], вместо решения уравнений будем использовать метод кинетического Монте-Карло [44]. В отличие от континуальных уравнений, этот подход естественным образом учитывает тепловые флуктуации состава, которые в значительной степени определяют конфигурацию выделений при распаде. Кроме того, энергия МФГ и конфигурационная энтропия атомов при Монте-Карло моделировании учитываются автоматически, так что конкретизация соответствующих вкладов не требуется. В то же время, моделирование будет проводиться на идеальной решетке, поэтому присутствие ГЗ должно быть учтено в виде соответствующих координатно-зависящих вкладов в гамильтониане.

Таким образом, гамильтониан взаимодействия в узле i, определенный числами заполнения $n^{(i)}_\alpha$ на дискретной решетке, соответствующий формуле (1), имеет вид:

$$H^{(i)}_{int} = -\sum_{i' \neq i} \nu^{(i;i')}_{AB} n^{(i)}_A n^{(i')}_B + \varepsilon_{segr} n^{(i)}_A \xi(\mathbf{r}_i) + R^2\left(\sigma^{(1)}_{A-GB}\xi(\nabla c_A)^2 + \sigma^{(2)}_{A-GB}\nabla c_A \nabla \xi\right), \qquad (3)$$

где $n^{(i)}_\alpha = 1$ если в узле i находится атом сорта α, и $n^{(i)}_\alpha = 0$ в противоположном случае; $\nu^{(i;i')}_{AB}$ — энергия взаимодействия атомов сортов A и B на расстоянии определяемом узлами i, i'. Как и ранее в работе [39], ограничимся рассмотрением 2D модели с простой квадратной решеткой и периодическими граничными условиями. Примем, что радиус взаимодействия атомов составляет 3 координационные сферы (КС), т. е. каждый атом взаимодействует с 12 соседями; $\nu^{(k)}_{AB}$ — энергия взаимодействия атомов A и B на k-ой сфере, для простоты будем их считать одинаковыми, $\nu^{(k)}_{AB} = \nu_{AB}/12$. Локальную концентрацию c_A определим усреднением чисел заполнения $n^{(i)}_A$ по двум КС. Параметр R примем равным удвоенному расстоянию между соседними узлами решетки, $R = 2a$.

Пусть граница зерна ориентирована вдоль оси x, и функция ее формы имеет вид:

$$\xi(x) = \left[1 + \left(\frac{y - 0.5}{\lambda_0}\right)^4\right]^{-1}, \qquad (4)$$

где $0 < y < 1$ — безразмерная координата, $\lambda_0 = d/L$ — полуширина ГЗ деленная на размер расчетной области. Тогда градиенты в последнем слагаемом в формуле (3) сводятся к производным по оси y и вычисляются с использованием значений функции в узлах взятых по разные стороны от выделенного узла i:

$$\nabla_x c_A(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2a}\left(c_A(y_i + a) - c_A(y_i - a)\right), \qquad (5)$$

$$\nabla_x \xi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2a}\left(\xi(y_i + a) - \xi(y_i - a)\right), \qquad (6)$$

где a — параметр решетки.

Алгоритм моделирования должен учитывать, что значения коэффициентов зернограничной диффузии обычно гораздо больше объемных. Следовательно, вероятность Метрополиса должна умножаться на поправочный коэффициент Ω_i, зависящий от удаленности рассматриваемого узла решетки от ГЗ, который определим формулой:

$$\Omega_i = \Omega_0 + (1 - \Omega_0)\xi(y_i), \qquad (7)$$

где $\Omega_0 = \omega_{bulk}/\omega_{GB}$ — отношение диффузионных подвижностей атома сорта A в объеме и на ГЗ. Если

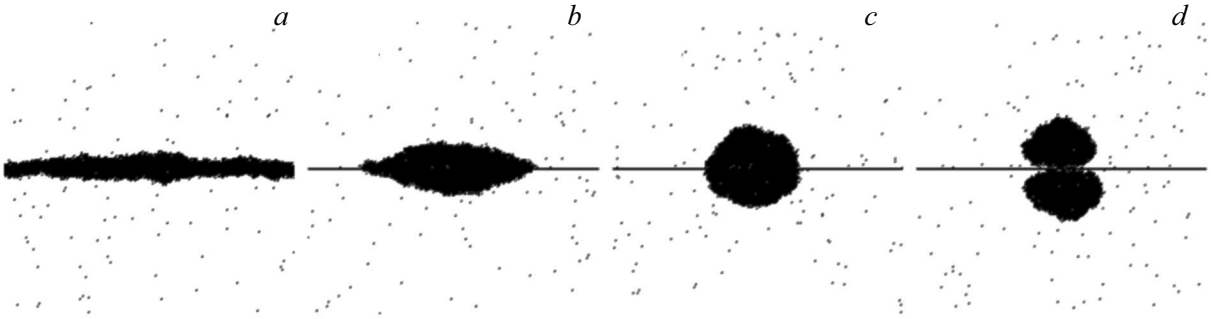


Рис. 1. Выделение на границе зерна после продолжительной выдержки при различной энергии сегрегации в объеме выделения; $-\nu_{AB}/(kT) = 3$, $\sigma^{(1,2)}_{A-GB} = 0$, $\lambda_0 = 0.01$, $\Omega_0 = 1$, $\varepsilon^0_{segr}/\nu_{AB} = 0.83$; $\kappa = 0$ (a), 0.5 (b), 1 (c), 2 (d).

атом находится непосредственно на ГЗ ($y_i = 0.5$) из формул (4), (7), следует $\Omega_i = 1$. Если же атом находится далеко от ГЗ, получаем $\Omega_i = \Omega_0$.

С учетом этой поправки алгоритм кинетического Монте-Карло [39,44] модифицируется следующим образом. Случайным образом выбирается атом сорта A находящийся в некотором узле i и соседний с ним атом. Если это атомы разных сортов, предпринимается попытка их обмена местами. Для этого с использованием гамильтониана взаимодействия (3) вычисляются энергии

$$E = \frac{1}{2}\sum_j H^{(j)}_{int}$$

для исходной конфигурации и после перестановки атомов местами, E_1 и E_2. Новая конфигурация принимается с вероятностью Ω_i, если $E_2 < E_1$; в противном случае она принимается с вероятностью $P = \Omega_i \exp[(E_1 - E_2)/(kT)]$.

3. Результаты моделирования

Сначала рассмотрим обволакивание границы зерна в отсутствие ее взаимодействия с межфазной границей ($\sigma^{(1,2)}_{A-GB} = 0$), т. е. только за счет преимущественной тенденции сегрегации на ГЗ атомов определенного сорта ($\varepsilon_{segr} \neq 0$). В этом случае форма выделения определяется конкуренцией сегрегационного вклада и поверхностного натяжения. При этом наблюдаемая картина зависит от того, как изменяется энергия сегрегации на участке границы, проходящем через выделение. Для грубого учета такой зависимости примем, что энергия сегрегации может зависеть от локальной концентрации, $\varepsilon_{segr} = \varepsilon^0_{segr}(1 - \kappa c_A)$, причем локальная концентрация c_A рассчитывается усреднением чисел заполнения по двум координационным сферам вокруг выделенного узла.

Разместим выделение круглой формы в центре расчетной области и выполним процедуру Монте-Карло с длительной выдержкой (порядка 10^5 скачков на атом сорта A), вплоть до перехода к квазистационарному режиму. На рис. 1 представлены распределения атомов в нескольких возможных случаях (здесь и далее расчет производится на квадратной области размером 200×200 узлов, атомы сорта A обозначаются черным цветом, положение ГЗ обозначено прямой линией): (1) величина ε_{segr} одинакова в матрице и в объеме выделения ($\kappa = 0$); (2) побудительный механизм ЗГ сегрегации ослаблен в объеме выделения ($\kappa = 0.5$); (3) зануляется в объеме выделения ($\kappa = 1$); (4) изменяет знак в объеме выделения ($\kappa = 2a$). Можно видеть, что с увеличением κ картина изменяется от сплошной полосы компонента A вдоль ГЗ (аналогия полного смачивания) до двух изолированных выделений вблизи ГЗ (отсутствие смачивания). Случай $\kappa = 1$ может интерпретироваться как исчезновение ГЗ в объеме выделения; в этом случае при $\varepsilon^0_{segr} > \nu_{AB}$ выделение сохраняет исходную форму (рис. 1, |it c), а при $\varepsilon^0_{segr} < \nu_{AB}$ происходит отток вещества из выделения по ГЗ.

На рис. 2 представлены достигнутые картины для случая $\kappa = 0$ при различной температуре. Можно констатировать, что с увеличением температуры выделение становится более вытянутым вдоль ГЗ, вплоть до формирования непрерывной полосы. При еще более высоких T (в однофазной области диаграммы) на ГЗ имеет место предпереходное состояние, которое классифицируется как гиббсовские сегрегации [16,37] (рис. 2, a). Таким образом, под влиянием механизма ЗГ сегрегаций равновесное распределение атомов может изменяться качественно подобно смачиванию ГЗ жидкой фазой [3,27]. В частности, наблюдается переход от частичного к полному обволакиванию ГЗ при повышении T, а явление предсмачивания соответствует гиббсовским сегрегациям. В то же время, следует подчеркнуть, что данная ситуация представляет собой довольно специфичный случай: граница зерна проходит через центр выделения, а причина ЗГ сегрегации одинакова как в матрице, так и в объеме выделения. Такая постановка задачи соответствует моделям [21,24,26], однако существенно отличается от теоретических представлений о смачивании [27], согласно которым при смачивании положение ГЗ и МФГ совпадают, либо ГЗ отсутствует в области контакта с выделением.

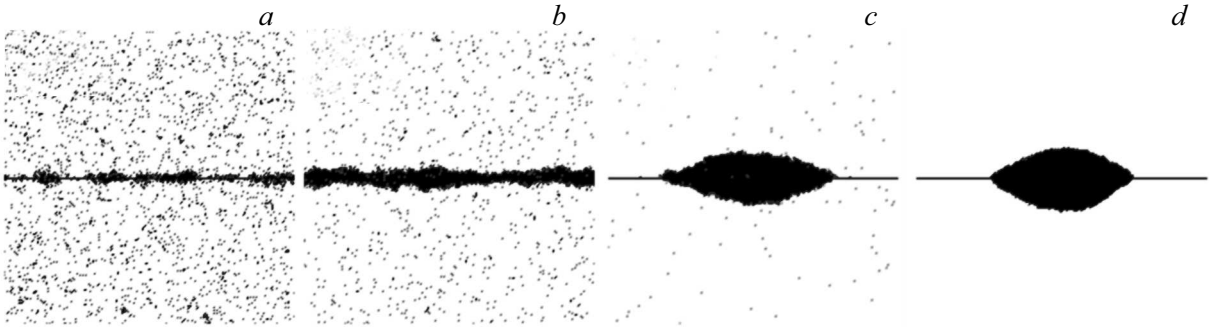


Рис. 2. Выделение на границе зерна после продолжительной выдержки при различной температуре; $-\nu_{AB}/(kT) = 1.6$ (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d); $\sigma^{(1,2)}_{A-GB}/\nu_{AB} = 0$, $\lambda_0 = 0.01$, $\Omega_0 = 1$, $R = 2a$, $\varepsilon^0_{segr}/\nu_A B = 0.42$, $\kappa = 0$.

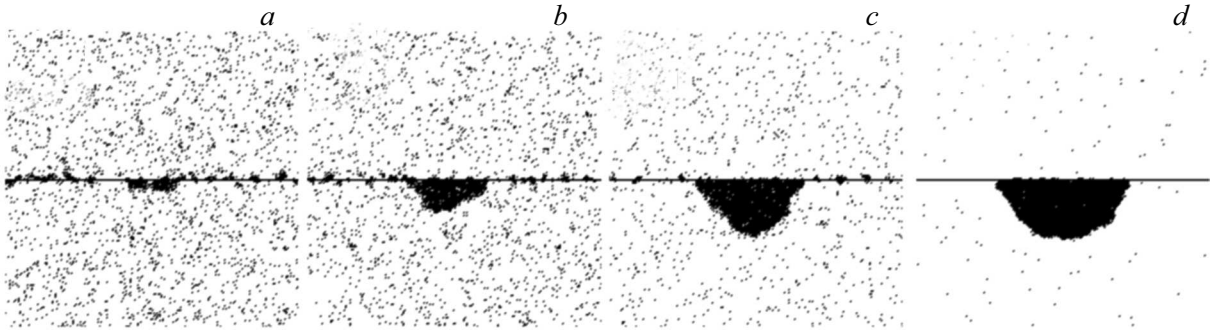


Рис. 3. Выделение на границе зерна после продолжительной выдержки при различной температуре; $-\nu_{AB}/(kT) = 1.6$ (a), 1.7 (b), 2 (c), 3 (d); $\sigma^{(1)}_{A-GB}/\nu_{AB} = 1.25$, $\sigma^{(2)}_{A-GB} = 0$, $\varepsilon_{segr} = 0$, $\lambda_0 = 0.01$, $\Omega_0 = 1$, $R = 2a$.

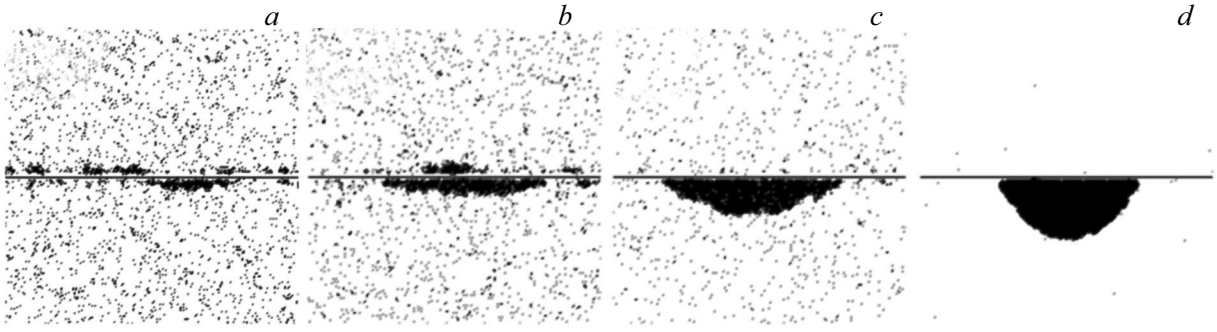


Рис. 4. Выделение на границе зерна после продолжительной выдержки при различной температуре; $-\nu_{AB}/(kT) = 1.6$ (a), 1.7 (b), 2 (c), 4 (d); $\sigma^{(2)}_{A-GB}/\nu_{AB} = -1.6$, $\sigma^{(1)}_{A-GB} = 0$, $\varepsilon_{segr} = 0$, $\lambda_0 = 0.01$, $\Omega_0 = 1$, $R = 2a$.

Далее рассмотрим взаимодействие ГЗ и МФГ в отсутствие побуждения сегрегаций, т. е. при выборе $\varepsilon_{segr} = 0$. В случае $\sigma^{(1)}_{A-GB} < 0$, $\sigma^{(2)}_{A-GB} = 0$ энергетически выгодно присутствие МФГ на границе зерна, хотя их взаимная ориентация может быть любой (например, выгодны многочисленные кластеры на ГЗ). Расчеты показывают (рис. 3), что в этом случае основным эффектом оказывается „прилипание“ МФГ к границе зерна, иначе говоря, частичное смачивание ГЗ. С ростом температуры наблюдаются предпереходные явления (кластеры) по всей длине ГЗ, а с ростом отношения $\sigma^{(1)}_{A-GB}/\nu_{AB}$ контактный угол между МФГ и ГЗ уменьшается. Однако, фазовый переход смачивания (покрытие ГЗ сплошной полосой компонента A) не реализовался в данных расчетах.

В случае $\sigma^{(2)}_{A-GB} \neq 0$, $\sigma^{(1)}_{A-GB} = 0$ энергетически выгодна сонаправленность МФГ и ГЗ. Если при этом $\sigma^{(2)}_{A-GB} > 0$, граница зерна выступает подобно малопроницаемой подложке, по которой „растекается“ выделение (рис. 4). При этом качественное отличие от предыдущего случая (рис. 3) состоит в том, что компонент A не проникает внутрь ГЗ, так что если выделения компонента A присутствуют по обе стороны от ГЗ

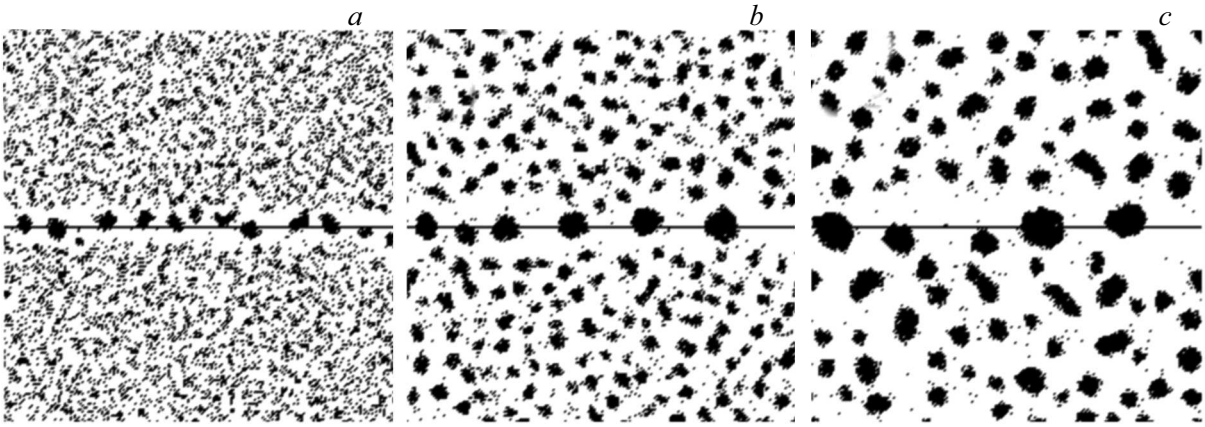


Рис. 5. Кинетика распада сплава в отсутствие активизации сегрегаций и смачивания, $\varepsilon_{segr} = 0$, $\sigma^{(1,2)}_{A-GB} = 0$, в моменты времени соответствующие 40, 400, 6000 скачков на атом сорта A. Средняя концентрация $c^0_A = 0.2$; энергия взаимодействия $-\nu_{AB}/(kT) = 3$; $\lambda_0 = 0.01$; $\Omega_0 = 0.001$, $R = 2a$.

(рис. 4, b), в данной модели они оказываются разделены тонким слоем вещества на ГЗ, в котором компонент A отсутствует. С ростом температуры или с ростом отношения $|(\sigma^{(2)}_{A-GB}/\nu_{AB}|$ контактный угол между МФГ и ГЗ уменьшается, вплоть до реализации полного смачивания ГЗ (при достаточном количестве компонента A). В противоположном случае ($\sigma^{(2)}_{A-GB} < 0$) тонкий слой ГЗ заполняется компонентом A, но при этом ГЗ оказывается изолированной от основного выделения. Таким образом, в случае ненулевого градиентного вклада $\nabla c_A \nabla \xi$ возникают качественно новые возможности, когда смачивается приграничный слой при наличии малопроницаемого „ядра“ ГЗ, либо наоборот.

Выше были рассмотрены равновесные распределения атомов при различном выборе механизмов ЗГ сегрегаций и взаимодействия МФГ и ГЗ. Теперь обсудим особенности кинетики перехода к этим состояниям.

На рис. 5 представлена кинетика распада сплава в отсутствие механизмов сегрегаций и смачивания, т.е. при $\varepsilon_{segr} = 0$, $\sigma^{(1,2)}_{A-GB} = 0$. В этом случае основным фактором, определяющим влияние ГЗ на кинетику распада, является увеличенная (по сравнению с объемным значением) диффузионная подвижность атомов на ГЗ. Поэтому на ранних стадиях (рис. 5, a) наблюдается цепочка эквидистантно расположенных выделений на ГЗ, в то время как выделения в объеме материала еще не успели сформироваться. При продолжительной выдержке выделения формируются и в объеме (рис. 5, b, c), однако выделения ранее возникшие на ГЗ имеют преимущество в росте, потому что на поздних стадиях распада крупные выделения растут за счет мелких. Таким образом, граница зерна в значительной степени определяет конфигурацию выделений при распаде даже в отсутствие взаимодействия ГЗ с одиночными атомами или границами выделений.

На рис. 6–8 представлены варианты кинетики распада сплава при различном выборе энергетических параметров ε_{segr}, $\sigma^{(1,2)}_{A-GB}$. При выборе $\varepsilon_{segr} < 0$, $\sigma^{(1,2)}_{A-GB} = 0$ (рис. 6) в результате активизации сегрегации выделения вытягиваются вдоль ГЗ. В случае когда обе энергии ε_{segr}, $\sigma^{(1)}_{A-GB}$ отличаются от нуля и отрицательны, тенденция обволакивания ГЗ возрастает, так что быстро формируется сплошная полоса новой фазы на ГЗ (рис. 7). Можно показать, что при различном знаке энергий ε_{segr}, $\sigma^{(1)}_{A-GB}$ действие этих факторов компенсируется. При выборе $\sigma^{(2)}_{A-GB} > 0$ смачивание реализуется с каждой стороны ГЗ, в то время как сама ГЗ выступает в качестве малопроницаемой подложки (рис. 8). Можно показать, что при выборе $\sigma^{(2)}_{A-GB} < 0$ реализуется сплошная полоса компонента A на ГЗ, ширина которой определяется шириной ГЗ. Таким образом, несмотря на различную природу энергий ε_{segr}, $\sigma^{(1,2)}_{A-GB}$, влияние этих вкладов на кинетику распада и на итоговое состояние сплава в целом оказывается качественно подобным, складывается либо компенсируется. Наибольшее качественное отличие связано с двусторонним смачиванием ГЗ (рис. 8), которое ранее не обсуждалось в теории смачивания.

4. Обсуждение

Таким образом, по мнению автора, наблюдаемое в экспериментах для многих сплавов обволакивание ГЗ в общем случае может быть обусловлено совокупностью факторов, включая кинетические (различие диффузионной подвижности атомов в объеме и на границах зерен) и термодинамические (зернограничные сегрегации и взаимодействие между МФГ и ГЗ). Хотя механизмы ЗГ сегрегаций и взаимодействие между МФГ и ГЗ описываются различными вкладами в энергии сплава, из приведенных расчетов следует, что их влияние на кинетику распада может быть качественно подобным, складывается либо компенсируется. Последнее обстоятельство необходимо учитывать при количественном

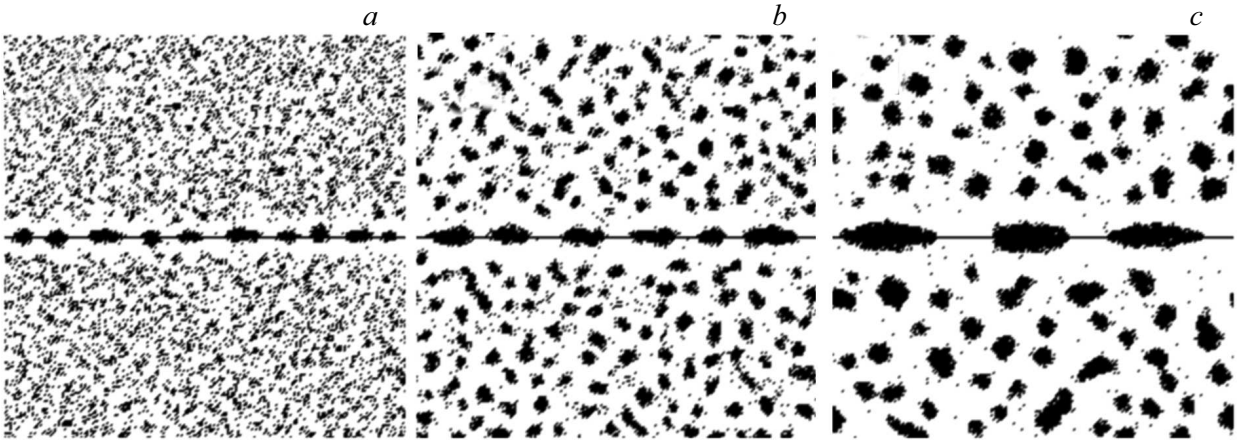


Рис. 6. Кинетика распада сплава при различных значениях энергетических параметров в моменты времени соответствующие 40, 400, 6000 скачков на атом сорта A; $\varepsilon_{segr}/\nu_{AB} = 0.42$, значения остальных параметров аналогичны рис. 5.

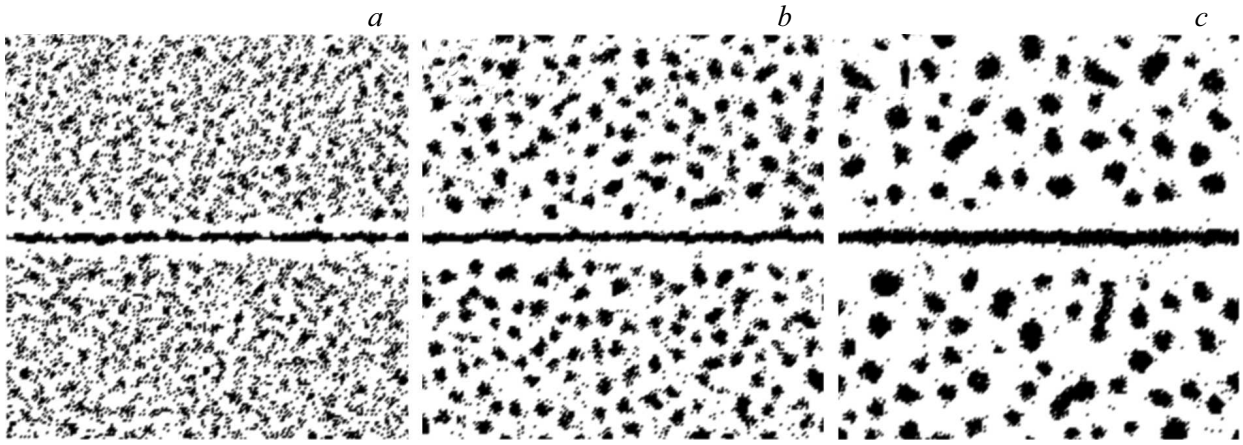


Рис. 7. Кинетика распада сплава при различных значениях энергетических параметров в моменты времени соответствующие 40, 400, 6000 скачков на атом сорта A; $\sigma^{(1)}_{A-GB}/\nu_{AB} = 1.25$, $\varepsilon_{segr}/\nu_{AB} = 0.42$. Значения остальных параметров аналогичны рис. 5.

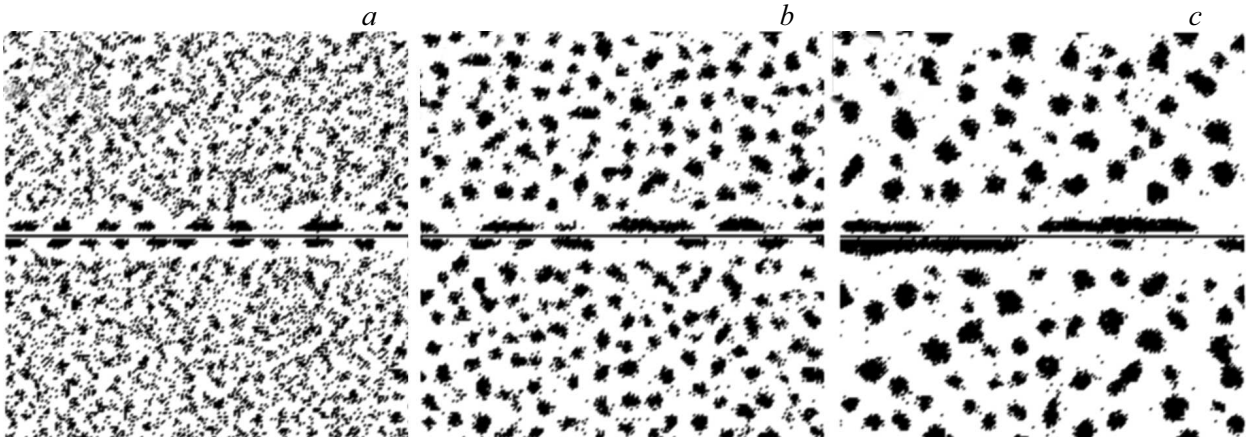


Рис. 8. Кинетика распада сплава при различных значениях энергетических параметров в моменты времени соответствующие 40, 400, 6000 скачков на атом сорта A; $\sigma^{(2)}_{A-GB}/\nu_{AB} = -2$, $\varepsilon_{segr}/\nu_{AB} = 0.42$. Значения остальных параметров аналогичны рис. 5.

анализе явления. В настоящее время энергия сегрегации ε_{segr} на разных типах ГЗ надежно определяется в *ab initio* расчетах [45] как разность энергий сплава содержащего примесный атом, размещенный на ГЗ и в объеме зерна соответственно. Изменение на ГЗ энергии взаимодействия атомов, определяющей стремление к распаду сплава, также может быть учтено. В то же время, методы определения энергий $\sigma_{A-GB}^{(1,2)}$ недостаточно разработаны.

Из проведенного анализа также следует, что явление обволакивания ГЗ имеет некоторые отличия от смачивания жидкой фазой. При смачивании ГЗ жидкой фазой по одну сторону от стыка границ происходит замена ГЗ на две МФГ „твердое тело — жидкость“, откуда условие равновесия стыка границ имеет вид $\gamma_{GB} = 2\gamma_A \cos\theta$ [3,27], где γ_{GB}, γ_A — поверхностные энергии ГЗ и МФГ, θ — равновесный контактный угол ГЗ и МФГ (частичное смачивание реализуется при условии $\cos\theta > 0$, а полное смачивание — при достижении условия $\theta = 0$). По-видимому, при твердофазном смачивании более реалистична ситуация, когда ГЗ сохраняется в области контакта с выделением, либо проходя по межфазной границе выделения, либо даже перерезая его, и изменяя при этом свою энергию, что соответствует рассмотренной модели. Поэтому эффекты обволакивания ГЗ обусловлены не исчезновением ГЗ, а ее взаимодействием с примесными атомами в матрице, с объемом выделения и с межфазной границей выделения. Для случая когда ГЗ выступает в качестве малопроницаемой подложки для выделения (рис. 3, 4), можно записать следующее условие локального равновесия тройного стыка границ раздела:

$$\gamma_{GB} = \gamma_{A-GB} + \gamma_A \cos\theta, \tag{8}$$

где γ_A, γ_{GB}, γ_{A-GB} — поверхностные энергии МФГ в матрице, ГЗ в матрице и ГЗ совпадающей с МФГ. При этом коэффициент поверхностного натяжения для МФГ в отсутствие ГЗ выражается через энергии межатомных взаимодействий, $\sigma_A = -\nu_{AB}$ [39]. Отсюда с учетом формулы (1) следует, что при заданной температуре форма выделения размещенного на ГЗ, определяется конкуренцией между притяжением атомов одного сорта, процессом зернограничной сегрегации и взаимодействием МФГ и ГЗ, т. е. отношениями параметров $\varepsilon_{segr}/\nu_{AB}$ и $|\sigma_{A-GB}^{(1,2)}/\nu_{AB}|$. Ниже стартовой температуры распада полное обволакивание ГЗ реализуется, если хотя бы одно из указанных отношений выше критического значения.

Несмотря на указанные выше отличия в постановке задачи, проведенные расчеты в целом демонстрируют качественное согласие с основными выводами теории смачивания. В частности, из расчетов следует, что при изменении температуры возможен переход от частичного к полному обволакиванию ГЗ, а в области гомогенности фазовой диаграммы реализуются предпереходные состояния, аналогичные предсмачиванию [3,27].

5. Выводы

(i) В отличие от смачивания границы зерна жидкой фазой, твердофазное смачивание (обволакивание) не обязано приводить к исчезновению ГЗ в области контакта с выделением. Выделение может оставаться когерентным с матрицей, в то время как ГЗ перерезает его, либо проходит по межфазной границе.

(ii) Обволакивание границы зерна одной из фаз может быть обусловлено совместным действием различных факторов: ускоренным протеканием диффузии на ГЗ, сегрегацией атомов определенного сорта на ГЗ, взаимодействием межфазной границы и ГЗ.

(iii) Влияние на форму выделений процессов ЗГ сегрегаций и взаимодействия ГЗ с межфазной границей может быть сходным при некоторых параметрах. В обоих случаях с изменением температуры возможны фазовые переходы подобные смачиванию и предсмачиванию границы зерна.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Структура“ № АААА-А18-118020190116-6.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
[2] R.Z. Valiev. Nature Mater. **3**, 511 (2004).
[3] Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. Наука, М. (2003). 327 с.
[4] P. Lejcek. Grain Boundary Segregation in Metals. Springer: Berlin (2010). 239 p.
[5] D. Raabe, S. Sandlobes, J. Millan, D. Ponge, H. Assadi, M. Herbig, P.-P. Choi. Acta Mater. **61**, 6132 (2013).
[6] M. Herbig, D. Raabe, Y.J. Li, P. Choi, S. Zaefferer, S. Goto. Phys. Rev. Lett. **112**, 126103 (2014).
[7] И.К. Разумов, А.Е. Ермаков, Ю.Н. Горностырев, Б.Б. Страумал. УФН **190**, *8*, 785 (2020).
[8] R.Z. Valiev. Mater. Sci. Forum **584**–**586**, 22 (2008).
[9] X. Sauvage, M.Yu. Murashkin, B.B. Straumal, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev. Adv. Eng. Mater. **17**, 1821 (2015).
[10] X. Sauvage, A. Ganeev, Y. Ivanisenko, N. Enikeev, M. Murashkin, R. Valiev. Adv. Eng. Mater. **14**, 968 (2012).
[11] B. Straumal, T. Lepkova, A. Korneva, G. Gerstein, O. Kogtenkova, A. Gornakova. Metals **13**, *5*, 929 (2023).
[12] B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, B. Baretzky. Lett. Mater. **8**, *3*, 364 (2018).
[13] B.B. Straumal, A. Korneva, A. Kuzmin, G.A. Lopez, E. Rabkin, A.B. Straumal, G. Gerstein, A.S. Gornakova. Metals *11*, 1881 (2021).

[14] B. Straumal, E. Rabkin, G.A. Lopez, A. Korneva, A. Kuzmin, A. Gornakova, A. Straumal, B. Baretzky. Crystals **11**, *12*, 1540 (2021).
[15] А.Б. Страумал, И.А. Мазилкин, К.В. Цой, Б. Барецки, Б.Б. Страумал. Письма в ЖЭТФ **112**, *4*, 275 (2020).
[16] Д. Мак Лин. Границы зерен в металлах: пер. с англ. Металлургиздат, М. (1960). 322 с.
[17] E. Rabkin. Mater. Lett. **25**, 199 (1995).
[18] И.К. Разумов. Журн. Физ. Хим. **88**, *3*, 485 (2014).
[19] S. Puri, H.L. Frisch. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, *10*, 2109 (1997).
[20] S. Puri, K. Binder. Phys. Rev. E **66**, 061602 (2002).
[21] H. Ramanarayan, T. Abinandanan. Physica A **318**, 213 (2003).
[22] H. Ramanarayan, T. Abinandanan. Acta Mater. **52**, 921 (2004).
[23] Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov. J. Mater. Sci. **39**, 5003 (2004).
[24] I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov. J. Alloys Compd. **434**–**435**, 535–539 (2007).
[25] И.К. Разумов. Журн. Физ. Хим. **92**, *7*, 1098 (2018).
[26] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФММ **123**, *10*, 1072 (2022).
[27] П.Ж. де Жен. УФН **157**, *4*, 619 (1987).
[28] Дж.В. Гиббс. Термодинамика: Статистическая механика. Наука, М. (1982). 584 с.
[29] C.S. Smith. Trans. Metal. Soc. AIME **175**, *1*, 15 (1948).
[30] J. Cahn. J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
[31] C. Ebner, W.F. Saam. Phys. Rev. Lett. **38**, 1486 (1977).
[32] B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna. Acta Mater. **56**, 6123 (2008).
[33] B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, Yu.O. Kuchyeyev, B. Baretzky. J. Mater. Sci. **45**, 4271 (2010).
[34] P.M. Volovich, L. Barrallier, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin. Russ. J. Gen. Chem. **78**, *11*, 2182 (2008).
[35] T. Auger, L.L. Wang, D.D. Johnson, X. Gong. Acta Mater. **265**, 119635 (2024).
[36] V. Timoshenko, V. Traskine, S. Zhevnenko, P. Protsenko. J. Phys. Chem. C **120**, *14*, 7662 (2016).
[37] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, (1939). 693 p.
[38] И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, А.Е. Ермаков. ФТТ **61**, *2*, 346 (2019).
[39] И.К. Разумов. ФТТ **66**, *9*, 1468 (2024).
[40] J. Kundin, H. Sohaib, R. Scheidung, I. Steinbach. Model. Simul. Mater. Sci. Eng. **26**, 065003 (2018).
[41] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
[42] V.S.P.K. Bhogireddy, C. Huter, J. Neugebauer, O. Shchyglo, I. Steinbach, R. Spatschek. Computational Materials Science, **108 B**, 293 (2015).
[43] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **28**, *2*, 258 (1958).
[44] K. Kawasaki. In: Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed.C. Domb, M.S. Green. Academic, N.Y. (1972). V. 2. P. 443.
[45] L. Karkina, I. Karkin, A. Kuznetsov, Yu. Gornostyrev. Metals **9**, *12*, 1319 (2019).

Редактор Ю.Э. Китаев