

# ОБОБЩЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ ГИНЗБУРГА – ЛАНДАУ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ГЦК-, ОЦК- И ГПУ-СТРУКТУРАМИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

*В. Г. Вакс\*, К. Ю. Хромов*

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

Поступила в редакцию 28 апреля 2009 г.

Исследуются обобщенные функционалы Гинзбурга – Ландау, описывающие переходы между ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структурами, с использованием четырех слабонеоднородных параметров превращения: трех деформаций растяжения вдоль главных осей кристалла и «фононного» параметра, описывающего относительные скольжения плотноупакованных плоскостей. Для каждого из трех рассмотренных превращений указано несколько вариантов пути превращения, представляющихся наиболее реалистичными, и для каждого из этих путей даны явные выражения для атомных смещений. Показано, что градиентные члены в рассматриваемых функционалах можно явно выразить через динамическую матрицу кристалла на пути превращения, а эти динамические матрицы можно находить, используя интерполяции экспериментальных данных о фононных спектрах между начальной и конечной фазами. Результаты использованы для оценок характеристик межфазных границ между ферритом и цементитом в сталях. Найдено, что ширина этих границ, по-видимому, существенно превышает межатомные расстояния, а полученные оценки градиентных членов разумно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

PACS: 61.66.Dk, 81.30.Vx

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема разработки адекватного описания кинетики фазовых превращений (ФП) в металлах и сплавах привлекает большое внимание, см., например, [1–10]. Эти превращения принято делить на два основных типа: «диффузионные» ФП распада и упорядочения сплавов, происходящие путем диффузионных перескоков атомов в соседние позиции внедрения или замещения при неизменном типе кристаллической решетки, и ФП, соответствующие существенному изменению кристаллической решетки, например, мартенситные ФП между ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структурами. Фазовые переходы с изменением типа решетки будем называть структурными.

Для диффузионных ФП в микроскопических теориях кинетики превращений достигнут значительный прогресс, см., например, [7–10]. Наличие здесь четко определенных позиций внедрения или замещения для диффундирующих атомов и относительная

редкость их «прыжков» между такими позициями позволяют использовать для описания как термодинамики, так и кинетики диффузионных ФП хорошо разработанные методы статистической физики [7–9] или моделирования Монте-Карло [10] при заданной кристаллической решетке. В то же время для структурных фазовых превращений, в ходе которых кристаллическая решетка меняется существенно, микроскопические теории разработаны в гораздо меньшей степени. Имеющиеся теоретические обсуждения путей и кинетики таких ФП носят обычно только качественный или предположительный характер [2–6], количественные же подходы здесь пока не развиты. В этих обсуждениях обычно предполагается, что структурные ФП реализуются путем некоторого числа конечных однородных деформаций и относительных смещений («скольжений») плотноупакованных атомных плоскостей. Эти деформации и смещения будем называть параметрами превращения и обозначать как  $\eta_p$ , и полное число этих параметров в имеющихся расчетах обычно

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

не превышает трех. Так, структурные ФП между ОЦК- и ГЦК-структурами (для краткости называемых ниже фазами  $\alpha$  и  $\gamma$ , как это принято для ОЦК- и ГЦК-фаз железа) чаще всего описывают с помощью простой деформации Бейна, соответствующей растяжению вдоль одной главной оси кристалла и сжатию вдоль двух других [2, 6]. Переход из  $\alpha$ -фазы в ГПУ (называемую ниже  $\varepsilon$ -фазой, как для железа) принято описывать как комбинацию сжатия вдоль одной главной оси, растяжения вдоль другой и относительного скольжения соседних плотноупакованных плоскостей; это скольжение можно рассматривать как «замороженный» оптический фонон [3, 4]. Для выбранного набора параметров  $\eta_p$ , реализующих структурный ФП, теоретические рассуждения, как правило, ограничиваются только оценками или расчетами энергии превращения, т. е. разности энергий  $\Delta E$  между исходной и однородно деформированной структурами в зависимости от значений параметров  $\eta_p$ . Если при этом используется только один параметр превращения, например, деформация  $u$ , то получаются одномерные зависимости  $\Delta E(u)$  [2], а для двух  $\eta_p$  — двумерные функции  $\Delta E(\eta_p)$  [3–6]. На основании полученных таким образом зависимостей  $\Delta E(\eta_p)$  делаются различные заключения, обычно только качественные, о характеристиках и путях превращения обсуждаемых структурных ФП [2–6].

В то же время реальные структурные ФП, в отличие от описанных расчетов, соответствуют существенно неоднородным условиям, характерным, например, для процессов появления зародышей новых фаз в исходной фазе, для областей межфазных границ и связанных с ними межфазных напряжений и т. д. Поэтому ясно, что для получения сколько-нибудь информативных теоретических оценок кинетики структурных ФП имеющиеся «однородные» методы расчетов должны быть обобщены с учетом возможной неоднородности рассматриваемых систем.

Для развития таких методов можно воспользоваться тем, что характерная длина неоднородности для структур, возникающих в процессах структурных ФП (например, ширина межфазных границ  $w$ ), обычно заметно превышает межатомное расстояние  $a$ :  $w \gg a$ . Поэтому для описания свободной энергии таких структур можно использовать градиентное разложение, типа используемого в теории Гинзбурга – Ландау вблизи точек фазовых переходов второго рода. Однако значения параметров превращения  $\eta_p$  при структурных ФП, как правило, не малы, в отличие от предположений стандартной теории Гинзбурга – Ландау, так что использовать для свободной

энергии  $F(\eta_p)$  простое разложение по степеням  $\eta_p$  здесь нельзя. Функционал свободной энергии  $F\{\eta_p\}$ , соответствующий такому описанию, т. е. разложению только по степеням неоднородности параметров превращения  $\eta_p$ , но не по самим  $\eta_p$ , мы называем обобщенным функционалом Гинзбурга – Ландау (ОФГЛ). Для диффузионных ФП методы вычислений этого функционала рассматривались в работах [8, 9]. В настоящей работе мы обсудим методы расчетов ОФГЛ, описывающих структурные ФП между ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-фазами чистого металла. Для изучения аналогичных ФП в сплавах эти методы нужно объединять с упомянутыми методами расчетов ОФГЛ для диффузионных ФП [8, 9]. Использование таких «смешанных» функционалов для исследований структурно-диффузионных ФП иллюстрировалось в работе [11] и обсуждается ниже в разд. 5.

Для описания структурных ФП между  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -фазами будем использовать общую четырехпараметрическую форму пути превращения, которая соответствует наличию, кроме трех деформаций  $u$ ,  $\nu$  однородного растяжения вдоль главных осей  $\nu$  кристалла, также некоторой совокупности чередующихся относительных сдвигов (скольжений) соседних плотноупакованных плоскостей, соответствующих замороженному оптическому фонону. Величину этих сдвигов будем описывать параметром «фононного» смещения  $s$ , а обсуждаемые пути структурных ФП будем называть фононо-деформационными путями превращения. Все рассматривавшиеся ранее модели структурных ФП между фазами  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ , в частности, модели Бейна и Курдюмова – Закса для ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  [2, 5, 6], так же как и модели работ [3, 4] для ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ , являются частными случаями этой модели. В то же время явные выражения для атомных смещений при фононо-деформационных путях превращения общего вида фаз  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ , так же как и обсуждения различных вариантов этих путей, в литературе, по-видимому, отсутствуют. Эти вопросы будут рассмотрены в разд. 2.

При выбранном пути превращения  $\eta_p$  задача микроскопического расчета обобщенного функционала Гинзбурга – Ландау распадается на вычисление двух слагаемых: плотности свободной энергии  $f(\eta_p)$  для однородных значений параметров превращения  $\eta_p$  (для краткости этот вклад мы называем однородной частью этого функционала), и градиентного вклада  $G(\nabla\eta_p, \eta_p)$ , билинейного по градиентам параметров превращения  $\nabla\eta_p$ . Вычисления однородной части  $f(\eta_p)$  рассматривались многими авторами [2–6]. В то

же время методы микроскопических расчетов градиентного члена  $G$ , по-видимому, не обсуждались, и эти вопросы рассмотрены в разд. 3. Мы показываем, что для обсуждаемых фононно-деформационных путей превращения градиентный вклад  $G$ , билинейный по градиентам параметра фононных смещений  $s$ , можно явно выразить через матрицу силовых постоянных кристалла на пути превращения. Поскольку эту матрицу силовых постоянных можно либо рассчитывать *ab initio* [12], либо оценивать из экспериментальных данных о фононах в различных фазах (что иллюстрируется далее в разд. 4), то полученные выражения для  $G$  открывают возможности последовательных расчетов или оценок обсуждаемых функционалов. В разд. 4 развитые методы иллюстрируются построением явных выражений для «траекторий» векторов решетки  $\mathbf{R}_n$  и для градиентного члена  $G$  на пути превращения  $\alpha$ -фазы в  $\varepsilon$ -фазу. В разд. 5 результаты разд. 4, а также предшествующих работ [13–15] используются для оценок характеристик межфазных границ между ферритом и цементитом в сталях. Основные выводы приводятся в Заключение.

## 2. ФОНОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПУТИ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ $\alpha$ -, $\gamma$ - И $\varepsilon$ -ФАЗАМИ

Будем обозначать деформацию растяжения (или сжатия, что ниже обычно не оговаривается) вдоль главной оси кристалла  $\nu$  как  $u_\nu$ . Эту деформацию естественно определять через изменения относительных расстояний  $x_\nu$  вдоль данной оси в кристалле с помощью общего соотношения  $du_\nu = dx_\nu/x_\nu$ , которое можно использовать как при малых, так и при немалых деформациях  $u_\nu$ . Это позволяет обобщить обычное, линейное соотношение между величинами  $x_\nu$  и  $u_\nu$  на случай немалых, конечных деформаций:

$$x_\nu(u_\nu) = x_\nu(0) \exp(u_\nu). \quad (1)$$

При таком определении объемная деформация  $u$ , определяющая относительное изменение объема кристалла  $\Omega$  по соотношению  $du = d\Omega/\Omega$ , связана с величинами  $u_\nu$  так же, как и в случае малых деформаций:

$$u = u_1 + u_2 + u_3. \quad (2)$$

Полное относительное смещение при структурном ФП атомов в плотноупакованной плоскости  $m$  кристалла, который соответствует рассматриваемому пути превращения и имеет  $l$  атомов в элементарной ячейке, будем обозначать как  $\mathbf{p}_m$ . При этом по-

мер плоскости (или подрешетки)  $m$  принимает значения от 1 до  $l$ , а число неэквивалентных плоскостей  $l$  для ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ , как показано ниже, равно шести, а для ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  оно равно двум. Амплитуду относительных смещений плотноупакованных плоскостей вдоль пути превращения будем обозначать как  $s$ , так что смещение каждого атома в плоскости  $m$  равно  $s\mathbf{p}_m$ , и будем считать, что значение  $s$  в ходе превращения меняется от нуля до единицы. Эти смещения удобно описывать с помощью «оператора фононных смещений»  $\hat{T}(s) \equiv T_s$ , определяя действие  $T_s$  на вектор  $m$ -й подрешетки кристалла  $\mathbf{R}_m$  соотношением

$$\hat{T}_s \mathbf{R}_m = \mathbf{R}_m + s\mathbf{p}_m. \quad (3)$$

Явный вид векторов  $\mathbf{p}_m$  обсуждается ниже.

В качестве параметров превращения  $\eta_p$  будем использовать четыре величины  $s$  и  $u_\nu$ , так что  $\eta_p = \{s, u_\nu\} = \{s, u_1, u_2, u_3\}$ . Результат действия на векторы решетки  $\mathbf{R}$  растяжений  $u_\nu$ , определяемых равенством (1), тоже удобно записывать с помощью операторов растяжений  $\hat{T}(u_\nu) \equiv \hat{T}_\nu$ , например:

$$\hat{T}_2 \mathbf{R} = (x, e^{u_2} y, z). \quad (4)$$

Тогда полное значение вектора решетки  $\mathbf{R}'_m = \mathbf{R}'_m(s, u_\nu)$  на пути превращения можно выразить через его исходное значение  $\mathbf{R}_m$  таким образом:

$$\mathbf{R}'_m = \hat{T}_{123} \hat{T}_s \mathbf{R}_m = \hat{T}_{123} \mathbf{R}_m + s\tilde{\mathbf{p}}_m, \quad (5)$$

где для краткости обозначено  $\hat{T}_{123} = \hat{T}_{123}\{u_\nu\} = \hat{T}_1 \hat{T}_2 \hat{T}_3$  и  $\tilde{\mathbf{p}}_m = \hat{T}_{123} \mathbf{p}_m$ .

Мы будем также рассматривать деформации, в которых растяжения по разным осям  $u_\nu$  связаны определенными соотношениями. Так, деформацию всестороннего сжатия  $u$  с  $u_1 = u_2 = u_3 = u/3$  удобно описывать оператором  $\hat{T}_u$ , определяемым равенством  $\hat{T}_u \mathbf{R} = e^{u/3} \mathbf{R}$ . При описании переходов из фазы  $\alpha$  в фазу  $\varepsilon$  или в фазу  $\gamma$  будет использоваться комбинация деформаций сжатия вдоль оси  $x$  и растяжения вдоль оси  $y$  при неизменных координатах  $z$ , сохраняющая полный объем. Эту деформацию мы для краткости называем «изохорным сжатием»  $v$  и описываем оператором  $\hat{T}_v = \hat{T}_1(v) \hat{T}_2(-v)$ , действие которого на вектор решетки  $\mathbf{R} = (x, y, z)$  определяется так:

$$\hat{T}_v \mathbf{R} = (e^v x, e^{-v} y, z). \quad (6)$$

Заметим, что все операторы  $\hat{T}_\nu$ , очевидно, коммутируют друг с другом, так что действие каждого из них на векторы решетки можно рассматривать

по отдельности. В связи с этим значения деформаций  $u_\nu$  для каждого типа структурных ФП будем указывать для двух вариантов превращения: «минимального», соответствующего минимальному числу ненулевых значений  $u_\nu$  или  $v$ , нужному для осуществления структурного ФП данного типа, и «реалистического», соответствующего значениям деформаций, наблюдаемым в экспериментах. Общая схема выбора параметров превращения  $u_\nu$  и  $\mathbf{p}_m$  для описания структурных ФП между фазами  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\varepsilon$  обсуждалась, например, в работе [1]. Однако явные выражения для  $u_\nu$  и  $\mathbf{p}_m$  приводились, видимо, только для относительно простого случая структурного ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  [3, 4]. Ниже мы обсудим значения параметров  $u_\nu$  и  $\mathbf{p}_m$  для всех рассматриваемых структурных ФП и отметим различные возможности выбора этих параметров.

Все рассматриваемые ниже структуры удобно описывать с помощью обозначений, использованных в работе [15] для ГПУ-кристаллов. Обозначим период ГПУ-решетки вдоль гексагональной оси  $z$  как  $\mathbf{c}$ , период в базовой плоскости  $xy$  как  $a$ , компоненту вектора решетки  $\mathbf{R}$  вдоль оси  $z$  — символом  $\mathbf{H}$ , а компоненту в базовой плоскости — символом  $\mathbf{r}$ :  $\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{H}$ . Значение периода  $a$  при рассмотрении переходов  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  и  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  полагаем равным его значению  $a_\varepsilon$  для получающейся ГПУ-решетки, а при рассмотрении переходов  $\alpha \rightarrow \gamma$  — равным межатомному расстоянию в конечной ГЦК-фазе:  $a = a_\gamma/\sqrt{2}$ , где  $a_\gamma$  — постоянная ГЦК-решетки.

Плотноупакованные атомные плоскости ГПУ-решетки со значениями векторов  $\mathbf{H}$ , равными  $n\mathbf{c}$  и  $(n\mathbf{c} + \mathbf{h})$ , где  $\mathbf{h} = \mathbf{c}/2$ , обозначаем соответственно символами  $A$  и  $B$ . Поперечные компоненты  $\mathbf{r}$  удобно выражать через три периода  $\mathbf{b}_s$  в плоскости  $x, y$ , равные  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ , и  $\mathbf{b}_3 = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ , и через три их линейные комбинации  $\mathbf{d}_s$ , определенные равенствами

$$\mathbf{d}_s = (\mathbf{b}_{s+1} - \mathbf{b}_{s+2})/3, \quad \mathbf{b}_s = (\mathbf{d}_{s+2} - \mathbf{d}_{s+1}), \quad (7)$$

где индекс « $s$ » у векторов  $\mathbf{b}_s$  и  $\mathbf{d}_s$  определен по модулю 3:  $s + 2 = s - 1$ . Значения поперечных компонент  $\mathbf{r}$  для атомов ГПУ-решетки в плоскостях  $A$  и  $B$  можно записывать в виде

$$\mathbf{r}_A = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r}_A + \mathbf{d}_s, \quad (8)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — целые числа. Отметим полезные для дальнейшего соотношения для скалярных произведений векторов  $\mathbf{b}_s$  и  $\mathbf{d}_s$  друг на друга:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_s \mathbf{b}_{s\pm 1} &= -\frac{a^2}{2}, & \mathbf{d}_s^2 &= \frac{a^2}{3}, & \mathbf{d}_s \mathbf{d}_{s\pm 1} &= -\frac{a^2}{6}, \\ \mathbf{d}_s \mathbf{b}_{s\pm 1} &= \pm \frac{a^2}{2}, & \mathbf{b}_s \mathbf{d}_s &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $a = |\mathbf{b}_s|$  — постоянная ГПУ-решетки в базовой плоскости  $x, y$ .

Если выбирать оси  $x$  и  $y$  так же, как в работе [15], направляя ось  $x$  по вектору  $\mathbf{b}_1$ , а ось  $y$  по  $\mathbf{d}_1$ , то декартовы компоненты  $\mathbf{b}_s$  и  $\mathbf{d}_s$  имеют такие значения:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= a(1, 0, 0), & \mathbf{b}_2 &= \frac{a(-1, \sqrt{3}, 0)}{2}, \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{a(-1, -\sqrt{3}, 0)}{2}, & \mathbf{d}_1 &= \frac{a(0, 1, 0)}{\sqrt{3}}, \\ \mathbf{d}_2 &= -\frac{a(\sqrt{3}, 1, 0)}{2\sqrt{3}}, & \mathbf{d}_3 &= \frac{a(\sqrt{3}, -1, 0)}{2\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Переход от ГПУ-решетки к ГЦК соответствует тому, что отношение  $c/a$  принимает «идеальное» значение  $\sqrt{8/3} = 1.63$ , а вместо периодичности вдоль оси  $\mathbf{c}$  через две плоскости типа  $ABABAB \dots$  имеется периодичность через три плоскости типа  $ABCABC \dots$  и в каждой третьей атомной плоскости  $C$ , имеющей высоту  $\mathbf{H} = 3n\mathbf{h}$  с целым  $n$ , поперечные координаты атомов вместо формул (8) даются выражением

$$\mathbf{r}_C = \mathbf{r}_A - \mathbf{d}_s. \quad (11)$$

При этом периоды  $\mathbf{a}_1^\gamma, \mathbf{a}_2^\gamma$  и  $\mathbf{a}_3^\gamma$  кубической элементарной ячейки ГЦК-решетки связаны с введенными выше векторами  $\mathbf{b}_s, \mathbf{d}_s$  и  $\mathbf{h}$  ГПУ-решетки с идеальным значением  $c/a = \sqrt{8/3}$  (и тем же межатомным расстоянием  $a$ ) так:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_3^\gamma - \mathbf{a}_2^\gamma), & \mathbf{b}_2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1^\gamma - \mathbf{a}_3^\gamma), \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_2^\gamma - \mathbf{a}_1^\gamma), & \mathbf{h} &= \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1^\gamma + \mathbf{a}_2^\gamma + \mathbf{a}_3^\gamma), \\ \mathbf{a}_1^\gamma &= \mathbf{h} + 2\mathbf{d}_1, & \mathbf{a}_2^\gamma &= \mathbf{h} + 2\mathbf{d}_2, & \mathbf{a}_3^\gamma &= \mathbf{h} + 2\mathbf{d}_3. \end{aligned} \quad (12)$$

Положения векторов  $\mathbf{b}_s, \mathbf{d}_s, \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ , и  $\mathbf{r}_C$  в плотноупакованных плоскостях ГПУ- или ГЦК-фаз иллюстрируются обсуждаемым ниже рис. 1б.

Векторы  $\mathbf{p}_m$  в формулах (3) и (5) будем выражать как линейные комбинации векторов  $\mathbf{b}_s$  и  $\mathbf{d}_s$ , описывающих положение атомов в плотноупакованных плоскостях ГПУ- или ГЦК-фазы и определенных соотношениями (7)–(12):  $\mathbf{p}_m = \mathbf{p}_m(\mathbf{b}_s)$ . При этом для переходов  $\varepsilon \rightarrow \gamma$  или  $\varepsilon \rightarrow \alpha$  векторы  $\mathbf{b}_s = \mathbf{b}_s^\varepsilon$  в этих выражениях для  $\mathbf{p}_m$  соответствуют начальной ГПУ-фазе и даются формулами (7)–(10), а для перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$  эти  $\mathbf{b}_s = \mathbf{b}_s^\gamma$  соответствуют ГЦК-фазе и даются формулами (12). Для обратных же переходов  $\gamma \rightarrow \varepsilon, \alpha \rightarrow \varepsilon$  или  $\alpha \rightarrow \gamma$  в качестве векторов  $\mathbf{b}_s$  в этих формулах (7)–(12) для  $\mathbf{p}_m = \mathbf{p}_m(\mathbf{b}_s)$ , в соответствии с определением (5), нужно использовать такие векторы  $\mathbf{b}_s^{\gamma \rightarrow \varepsilon}, \mathbf{b}_s^{\alpha \rightarrow \varepsilon}$ , или  $\mathbf{b}_s^{\alpha \rightarrow \gamma}$ , которые перейдут во введенные выше векторы  $\mathbf{b}_s^\varepsilon$  или  $\mathbf{b}_s^\gamma$

**Таблица 1.** Значения поперечных координат атомов  $\mathbf{r}$  в плотноупакованных плоскостях при фоновых смещениях (3) для путей превращения  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  и  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$

$m$	$\mathbf{H}_m$	$\mathbf{r}_m^\gamma$	$\mathbf{r}_m^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)1}$	$\mathbf{r}_m^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)2}$	$\mathbf{r}_m^\varepsilon - \mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$
1	$\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A$
2	$2\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_B$	$\mathbf{r}_B + \mathbf{u}_0$	$\mathbf{r}_B$	$\mathbf{r}_B$
3	$3\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_C$	$\mathbf{r}_C + \mathbf{u}_0 + s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_C + s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_A$
4	$4\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 + s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_A + s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_B$
5	$5\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_B$	$\mathbf{r}_B + \mathbf{u}_0 - s\mathbf{d}_2$	$\mathbf{r}_B - s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_A$
6	$6\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_C$	$\mathbf{r}_C + \mathbf{u}_0 - s\mathbf{d}_2$	$\mathbf{r}_C - s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_B$

в результате растяжений, сопровождающих данный переход, например:

$$\mathbf{b}_s^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = [\hat{T}_{123}\{u_\nu^{\gamma \rightarrow \varepsilon}\}]^{-1} \mathbf{b}_s^\varepsilon = \hat{T}_{123}\{u_\nu^{\varepsilon \rightarrow \gamma}\} \mathbf{b}_s^\varepsilon, \quad (13)$$

где  $u_\nu^{\lambda \rightarrow \lambda'} = u_\nu^{\lambda'} - u_\nu^\lambda$  — полное растяжение кристалла вдоль оси  $\nu$  вследствие перехода  $\lambda \rightarrow \lambda'$ , причем значение «начальной» деформации  $u_\nu^\lambda$  полагается равным нулю.

### 2.1. Пути превращений фазы $\gamma$ в фазу $\varepsilon$

«Минимальный» путь превращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  соответствует неизменному объему и неизменному (идеальному) значению  $c/a$ , т.е. отсутствию деформаций  $u_\nu$ . При этом отличен от нуля только один, «фононный» параметр превращения  $\eta_1 = s$ , который описывает относительные сдвиги плотноупакованных плоскостей. Эти сдвиги должны перевести последовательность положений атомов в этих плоскостях типа  $ABCABC\dots$ , соответствующую  $\gamma$ -фазе, в положения типа  $ABABAB\dots$ , соответствующие  $\varepsilon$ -фазе, где значения поперечных компонент векторов решетки  $\mathbf{r}$  в плоскостях  $A$ ,  $B$  и  $C$  даются уравнениями (8) и (11). При выборе реалистичных моделей таких сдвигов нужно учитывать соображения минимальности преодолеваемых при этом потенциальных барьеров, в частности, минимальности локальных сжатий, т.е. сближений соседних атомов. Поэтому направления сдвига в каждой из плоскостей должны по возможности соответствовать движению атомов в направлениях незаполненных «пор» — позиций заполнения в плотноупакованных плоскостях [17].

Эти соображения иллюстрируются табл. 1, в которой указаны два возможных варианта пути пре-

вращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ : путь  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$ , в котором изложенные соображения о минимальности локальных сжатий учтены, и более простой «прямой» путь  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$ , в котором эти соображения не учитываются. В табл. 1 величины  $\mathbf{r}_A$ ,  $\mathbf{r}_B$  и  $\mathbf{r}_C$  те же, что в формулах (8) и (11); символы  $\mathbf{r}_m^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)1}$  или  $\mathbf{r}_m^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)2}$  означают величины поперечной координаты  $\mathbf{r}_m$  на пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  или  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$ , а общий сдвиг плоскостей  $\mathbf{u}_0$ , который мы будем обозначать как

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_0(s) = s\mathbf{p}_0^{\alpha \rightarrow \gamma}, \quad (14)$$

выбирается так, чтобы центр тяжести всех рассматриваемых шести атомов при любом  $s$  не смещался; в соответствии с оптическим характером обсуждаемых фоновых смещений. Для пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  это дает

$$\mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = \frac{\mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_1}{3} = \frac{\mathbf{b}_3}{3}. \quad (15)$$

Для пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$  центр тяжести рассматриваемых шести атомов не смещается и для этого пути вектор  $\mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  в верхней строке последнего столбца табл. 1 равен нулю.

Отметим, что смещения атомов в четвертом и пятом столбцах табл. 1 могут быть компактно записаны в виде статической поперечной волны смещений («замороженного критического фонона») в исходной ГЦК- или ГПУ-решетке. Так, для пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  полные координаты атомов в  $m$ -й плотноупакованной плоскости,  $\mathbf{R}_m = \mathbf{r}_m + \mathbf{H}_m$ , для нечетных и четных  $m = 2n+1$  и  $m = 2n+2$  (где  $0 \leq n \leq 2$ ) можно записать как

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{2n+1}^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)1} &= \mathbf{R}_{2n+1}^\gamma + s \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{d}_2 \sin(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_{2n+1}^\gamma) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3} \mathbf{b}_2 \cos(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_{2n+1}^\gamma) \right] = \\ &= \mathbf{R}_{2n+1}^\varepsilon - s' \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{d}_2 \sin(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_{2n+1}^\varepsilon) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3} \mathbf{b}_2 \cos(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_{2n+1}^\varepsilon) \right], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\mathbf{R}_{2n+2}^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)1} = \mathbf{R}_{2n+1}^{(\gamma \rightarrow \varepsilon)1} + \mathbf{d}_1 + \mathbf{h}.$$

Здесь  $\mathbf{R}_{2n+1}^\gamma = \mathbf{r}_{2n+1}^\gamma + \mathbf{H}_{2n+1}$  или  $\mathbf{R}_{2n+1}^\varepsilon = \mathbf{r}_{2n+1}^\varepsilon + \mathbf{H}_{2n+1}$  — положения данных атомов в ГЦК- или в ГПУ-решетке; параметр превращения  $s$  играет роль амплитуды волны смещений;  $s' = (1 - s)$  — параметр обратного превращения  $\varepsilon \rightarrow \gamma$ , а «критический» волновой вектор  $\mathbf{k}_c$  равен одной трети вектора обратной решетки вдоль гексагональной оси  $\mathbf{c}$  в ГПУ-структуре:

$$\mathbf{k}_c = \frac{2\pi\mathbf{c}}{3c^2}. \quad (17)$$

Таким образом, обсуждаемый замороженный критический фонон в ГПУ-структуре соответствует поперечному оптическому колебанию с волновым вектором (17), лежащим на направлении  $\Gamma A$  зоны Бриллюэна. Аналогично можно записать смещения атомов и на пути превращения  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$ . Однако для конкретных вычислений, в частности, для расчетов градиентных членов обобщенного функционала Гинзбурга – Ландау в разд. 3, более удобны явные выражения для координат атомов типа приведенных в столбцах 3, 4 табл. 1. При этом для каждого значения параметра  $s$  между нулем и единицей мы имеем гексагонального типа решетку с шестью атомами в элементарной ячейке и положение каждого из этих атомов при фононных смещениях (3) удобно записывать в виде суммы его значения в исходной фазе и смещения  $s\mathbf{p}_m$ , пропорционального параметру превращения  $s$ :

$$\hat{T}_s \mathbf{R}_m = \mathbf{R}_m(0) + s\mathbf{p}_m = \mathbf{R}_m(1) - s'\mathbf{p}_m, \quad (18)$$

где  $\mathbf{R}_m(0) = \mathbf{H}_m + \mathbf{r}_m^\gamma$ ,  $\mathbf{R}_m(1) = \mathbf{H}_m + \mathbf{r}_m^\varepsilon$ , а  $\mathbf{r}_m^\gamma$  и  $\mathbf{r}_m^\varepsilon$  — те же, что в табл. 1. Полные смещения  $\mathbf{p}_m$  для пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$ , согласно табл. 1, даются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}, \quad \mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_4 = \mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + \mathbf{d}_1, \\ \mathbf{p}_5 = \mathbf{p}_6 = \mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon} - \mathbf{d}_2, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\mathbf{p}_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  — то же, что в формулах (15), а на пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$  значения  $\mathbf{p}_m$  таковы:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 = 0, \quad \mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_4 = \mathbf{d}_1, \\ \mathbf{p}_5 = \mathbf{p}_6 = -\mathbf{d}_1. \end{aligned} \quad (20)$$

Обсудим теперь значения максимальных локальных сжатий, т.е. минимальных расстояний  $R_{min}$  между центрами соседних атомов для путей превращения  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  и  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$ . Для обоих путей минимальные расстояния  $R_{min}$  соответствуют середине превращения, т.е. значению  $s = 1/2$ , и равны:

$$\begin{aligned} (\gamma \rightarrow \varepsilon)1: \quad R_{min} &= \left[ \left( \frac{c}{2} \right)^2 + \frac{a^2}{4} \right]^{1/2} = \\ &= a \left( \frac{11}{12} \right)^{1/2}, \quad (21) \\ (\gamma \rightarrow \varepsilon)2: \quad R_{min} &= \frac{c}{2} = a \left( \frac{2}{3} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Таким образом, относительное уменьшение расстояния  $R_{nn}$  до ближайшего соседа (т.е. «сближение» атомов  $\delta = (1 - R_{nn}/a)$ ) для пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  остается малым вдоль всего пути превращения:  $\delta \leq (1 - R_{min}/a) \approx 0.04$ . В то же время для

пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$ , соответствующего «протаскиванию» четвертой и пятой плоскостей навстречу друг другу, максимальное сближение атомов составляет  $\delta \approx 0.18$ , что приводит к намного большим локальным сжатиям. В связи с этим можно предположить, что путь  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  (и эквивалентные ему геометрически) является одним из энергетически оптимальных путей данного превращения, а возможно, и просто оптимальным путем превращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  на рассматриваемом классе однородных фононных сдвигов.

Реальные превращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  сопровождаются деформациями растяжений  $u_\nu$ . Чтобы получить представление о масштабе этих деформаций при структурном ФП  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ , как и при переходах других типов, будем оценивать значения  $u_\nu$  для наблюдаемых превращений данного типа в железе. При этом будем использовать имеющиеся оценки параметров различных кристаллических решеток железа при нормальных условиях, которые для ОЦК-структуры измеряются непосредственно, для ГЦК-структуры получаются экстраполяцией от высоких температур [18], а для ГПУ-структуры — от высоких давлений [19]. Эти параметры соответствуют следующим значениям объема на атом  $\Omega$  (в атомных единицах) и гексагонального отношения  $c/a$ :

$$\begin{aligned} \Omega_\alpha = 79.4, \quad \Omega_\gamma = 77.3, \\ \Omega_\varepsilon = 75.4, \quad (c/a)_\varepsilon = 1.6. \end{aligned} \quad (22)$$

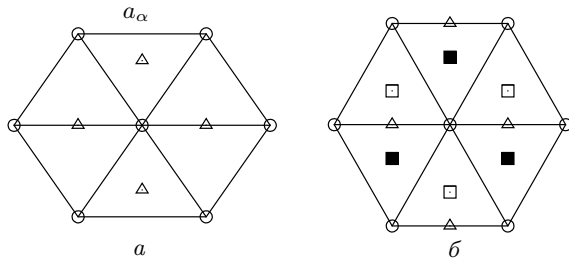
Направления главных осей кристалла  $x, y, z$  для всех ФП, рассматриваемых в этой статье, будем выбирать так же, как в формулах (10): ось  $z$  направлена нормально к плотноупакованным плоскостям, ось  $x$  — вдоль вектора  $\mathbf{b}_1$  в ГПУ-решетке, а ось  $y$  — нормально к осям  $x$  и  $z$ , т.е. вдоль вектора  $\mathbf{c} \times \mathbf{b}_1$ . Этим осям и будут соответствовать деформации растяжения  $u_{zz} = u_3$ ,  $u_{xx} = u_1$  и  $u_{yy} = u_2$ , определенные формулой (1). Тогда из равенств (22) и (2) следует, что полные деформации  $u_\nu^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = (u_\nu^\varepsilon - u_\nu^\gamma)$  для превращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  имеют такие значения:

$$\begin{aligned} u_3^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = -0.022, \quad u_1^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = u_2^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = -0.0015, \\ u^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = -0.025. \end{aligned} \quad (23)$$

Несмотря на очевидную грубость полученных таким образом оценок, они могут указывать, что все деформации  $u_\nu$  при структурном ФП  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  действительно малы, так что это превращение в основном определяется именно фононными смещениями  $s\mathbf{p}_m$ .

## 2.2. Пути превращений фазы $\alpha$ в фазу $\varepsilon$

Фононно-деформационные пути ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  обсуждались рядом авторов [1, 3, 4]. Здесь мы опи-



а) Положения атомов  $\mathbf{r}$  в плотноупакованных плоскостях  $(011)_\alpha$  ОЦК-решетки. Кружки указывают поперечные координаты  $\mathbf{r}$  в «нечетных» плоскостях со значением высоты  $H = (2n + 1)h_\alpha$ , а треугольники — в «четных» плоскостях с  $H = 2nh_\alpha$ , где  $n$  — целое число, а  $h_\alpha = a_\alpha/\sqrt{2}$  — межплоскостное расстояние в ОЦК-фазе. б) Кружки и треугольники указывают положения  $\mathbf{r}_A$  и  $\mathbf{r}_D$ , описываемые формулами (8) и (25) и занимаемые атомами, соответственно, в «нечетных» и в «четных» плоскостях структуры  $\lambda$ . Темные и светлые квадраты указывают соответственно положения  $\mathbf{r}_B$  и  $\mathbf{r}_C$ , определенных равенствами (8) и (11)

шем эти пути в используемых нами обозначениях. Если обозначить орты главных осей ОЦК-решетки как  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_3$ , то плотноупакованные плоскости в ней ориентированы нормально к векторам  $\mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_2 \pm \mathbf{e}_3$  и  $\mathbf{e}_3 \pm \mathbf{e}_1$ . Будем описывать переход  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  с осью  $\mathbf{c}$ , параллельной вектору  $\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3$ , и с параметром ГПУ-решетки  $\mathbf{b}_1$  из формулы (10), параллельным вектору  $\mathbf{e}_1$ . Оси  $x$  и  $z$  направляем вдоль осей  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{c}$ . Тогда простейший сохраняющий объем путь этого ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  включает два параметра превращения: фононный параметр  $s$ , описывающий относительное скольжение соседних плотноупакованных плоскостей и обсуждаемый ниже, а также комбинация сжатия  $u_1 = v$  вдоль оси  $x$  с растяжением  $u_2 = -v$  вдоль оси  $y$  (параллельной вектору  $\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3$ ), т.е. изохорное сжатие, обсуждавшее в связи с формулой (6). Это сжатие до значения  $v = v_\lambda = \ln[(2/3)^{1/4}]$  переводит ОЦК-решетку в гексагональную структуру, изображенную на рисунке б кружками и треугольниками, которую мы будем называть структурой  $\lambda$ . Отношение межатомного расстояния в плотноупакованной плоскости  $a_\lambda$  к параметру исходной ОЦК-решетки  $a_\alpha$  и отношение периода вдоль гексагональной оси  $c_\lambda$  к  $a_\lambda$  в структуре  $\lambda$  имеют такие значения:

$$\frac{a_\lambda}{a_\alpha} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/4} = 0.904, \quad \frac{c_\lambda}{a_\lambda} = 6^{1/4} = 1.57. \quad (24)$$

Таблица 2. Значения поперечных координат атомов  $\mathbf{r}$  в плотноупакованных плоскостях при фононных смещениях (3) для пути превращения  $\lambda \rightarrow \varepsilon$

$m$	$\mathbf{H}_m$	$\mathbf{r}_m^\lambda$	$\mathbf{r}_m^{\lambda \rightarrow \varepsilon}$	$\mathbf{r}_m^\varepsilon - \mathbf{p}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon}$
1	$\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0$	$\mathbf{r}_A$
2	$2\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_D$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 - \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_B$

Отметим, что гексагональное отношение  $c/a$  в структуре  $\lambda$  близко к его «идеальному» значению для ГПУ-решеток  $(c/a)_\varepsilon^{td} = (8/3)^{1/2} = 1.63$ .

Расположение атомов в плотноупакованных плоскостях структуры  $\lambda$ , показанное на рисунке б, имеет периодичность вдоль оси  $z$  через две плоскости типа  $ADAD\dots$ , аналогичную периодичности  $ABAB\dots$  в ГПУ-структуре. При этом поперечные координаты  $\mathbf{r}$  атомов в плоскостях  $A$ , показанные на рисунке б кружками, даются выражением  $\mathbf{r}_A$  в формуле (8), а для плоскостей  $D$  эти позиции показаны треугольниками и описываются выражением

$$\mathbf{r}_D = \mathbf{r}_A + \mathbf{b}_1/2. \quad (25)$$

Эти положения отличаются от аналогичных положений  $\mathbf{r}_B$  в ГПУ-структуре, которые указаны темными квадратами и описываются формулой (8). Поэтому для завершения превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  структуру  $\lambda$  надо еще перевести в структуру  $\varepsilon$  с помощью фононных смещений  $s\mathbf{p}_m$ , которые мы будем называть смещениями  $\lambda \rightarrow \varepsilon$ .

Эти смещения указаны в табл. 2. На рисунке б видно, что выбор этих смещений является практически однозначным, поскольку атомы из позиций  $\mathbf{r}_D = \mathbf{r}_A + \mathbf{b}_1$  должны перейти в ближайшие к ним позиции  $\mathbf{r}_B = \mathbf{r}_A + \mathbf{d}_s$ . Общий сдвиг плоскостей  $\mathbf{u}_0$  в табл. 2, так же как в табл. 1, определяется из условия неизменности положения центра тяжести двух рассматриваемых атомов в ходе превращения. Записывая это  $\mathbf{u}_0$  в виде

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon}(s) = s\mathbf{p}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon}, \quad (26)$$

находим из табл. 2

$$\mathbf{p}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon} = \mathbf{d}_1/4. \quad (27)$$

При этом векторы  $\mathbf{p}_m$  в общем выражении (18) на пути превращения  $\lambda \rightarrow \varepsilon$  даются выражениями

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon}, \quad \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon} - \mathbf{d}_1/2 = -\mathbf{p}_0^{\lambda \rightarrow \varepsilon}, \quad (28)$$

так что соседние плотноупакованные плоскости здесь смещаются в противофазе. Замороженный критический фонон, описывающий смещения (28), в ГПУ-структуре соответствует оптическому колебанию в точке  $\Gamma$  (центре зоны Бриллюэна), поляризованному нормально гексагональной оси, а в ОЦК-структуре – поперечному колебанию симметрии  $T_1$  в точке  $N$  на грани зоны Бриллюэна.

Для описания реального ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  рассмотренный минимальный вариант превращения надо дополнить деформацией всестороннего сжатия  $u$ , а также одноосным растяжением  $u_z$ , переводящим гексагональное отношение структуры  $\lambda$ , указанное в формуле (24), в наблюдаемое значение  $(c/a)_\varepsilon$ . При этом полные деформации  $u_1^{\alpha \rightarrow \varepsilon}$  и  $u_2^{\alpha \rightarrow \varepsilon}$  можно выразить через постоянные ОЦК- и ГПУ-решеток,  $a_\alpha$  и  $a_\varepsilon$ , с помощью рисунка. Если значения параметров решеток снова оценивать по соотношениям (22), то для полных деформаций  $u_\nu$  при ФП  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  в железе получаются такие значения:

$$\begin{aligned} u_1^{\alpha \rightarrow \varepsilon} &= \ln \frac{a_\varepsilon}{a_\alpha} = -0.126, \\ u_2^{\alpha \rightarrow \varepsilon} &= \ln \frac{a_\varepsilon \sqrt{3/2}}{a_\alpha} = 0.077; \\ u_3^{\alpha \rightarrow \varepsilon} &= \ln \frac{h_\varepsilon}{h_\alpha} = -0.003, \\ u^{\alpha \rightarrow \varepsilon} &= \ln \frac{\Omega_\varepsilon}{\Omega_\alpha} = -0.052, \end{aligned} \quad (29)$$

где  $a_\varepsilon$  — постоянная ГПУ-решетки, а  $h_\varepsilon = c_\varepsilon/2$  и  $h_\alpha = a_\alpha/\sqrt{2}$  — расстояния между плотноупакованными плоскостями соответственно в ГПУ- и в ОЦК-решетках. Заметим, что полученное относительно большое значение объемной деформации  $u^{\alpha \rightarrow \varepsilon}$  может быть связано с исчезновением (или резким уменьшением) магнетизма в железе при переходе  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  [4]. Отметим также, что значения деформаций  $u_\nu$  при переходе  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ , приведенные в формулах (29), являются существенно большими, чем аналогичные деформации при переходе  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ , указанные в формулах (23). Поэтому можно ожидать, что в условиях реальных фазовых превращений, когда одна фаза зарождается внутри другой и возникающие при этом спонтанные деформации приводят к появлению неоднородных межфазных напряжений, кинетические барьеры для превращений  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  являются намного большими, чем для превращений  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ .

### 2.3. Пути превращений фазы $\alpha$ в фазу $\gamma$

Простейшим и наиболее обсуждаемым путем ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  является путь Бейна, который соответствует деформации сжатия вдоль двух главных осей ОЦК-решетки и растяжения вдоль третьей, см., например, [2, 6]. Мы будем обозначать эти деформации как  $u_{Bx}$ ,  $u_{By}$  и  $u_{Bz}$  и отметим, что направления используемых при этом главных осей  $y_B$  и  $z_B$  отличаются от используемых нами, поскольку у нас ось  $z$  направлена нормально к плотноупакованным плоскостям  $(110)_\alpha$  ОЦК-решетки. Для значений бейновских деформаций  $u_{B\nu}$  при ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  в железе из соотношений (22) получаем

$$\begin{aligned} u_{Bx}^{\gamma \rightarrow \alpha} &= u_{By}^{\alpha \rightarrow \gamma} = -0.125, & u_{Bz}^{\alpha \rightarrow \gamma} &= 0.222, \\ u_B^{\alpha \rightarrow \gamma} &= -0.027. \end{aligned} \quad (30)$$

Эти соотношения показывают, что для бейновского пути ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$ , в котором относительные скольжения плотноупакованных плоскостей отсутствуют, необходимые значения деформаций  $u_{B\nu}^{\alpha \rightarrow \gamma}$  и, соответственно, кинетические барьеры превращений, являются весьма значительными.

Более сложные, но, видимо, более реалистичные пути ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$ , включающие скольжения плотноупакованных плоскостей, обсуждались рядом авторов, начиная с известной работы Курдюмова и Закса, см., например, [1, 18]. Было отмечено, что используя деформацию изохорного сжатия (6), ОЦК-решетку можно перевести в гексагональную структуру  $\lambda$ , показанную на рисунке б. Поэтому для завершения превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  нужно только перевести структуру  $\lambda$  в структуру  $\gamma$  с помощью относительных поперечных смещений плотноупакованных плоскостей  $sp_m$ . Эти смещения мы будем называть фононным превращением  $\lambda \rightarrow \gamma$ .

В табл. 3 мы указываем три возможных пути этого превращения, называемые  $(\lambda \rightarrow \gamma)1$ ,  $(\lambda \rightarrow \gamma)2$  и  $(\lambda \rightarrow \gamma)3$ , по аналогии с путями  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  и  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)2$  в табл. 1. Возможны, конечно, и другие пути данного превращения, и реалистичность каждого пути должна оцениваться с помощью расчетов полных обобщенных функционалов Гинзбурга – Ландау, как обсуждается ниже. Но так же, как в случае пути  $(\gamma \rightarrow \varepsilon)1$  для превращения  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ , пути превращения  $\lambda \rightarrow \gamma$ , указанные в табл. 3, кажутся наиболее реалистичными. Действительно, на рисунке б видно, что смещения второй и шестой атомных плоскостей должны переводить атомы из позиций  $\mathbf{r}_D$  соответственно в положения  $\mathbf{r}_B$  и  $\mathbf{r}_C$ . Естественно ожидать, что оптимальными путями для этого будут смещения в ближайшие из возможных позиций данного ти-



**Таблица 3.** Значения поперечных координат атомов  $\mathbf{r}$  в плотноупакованных плоскостях при фононных смещениях (3) для различных путей превращения  $\lambda \rightarrow \gamma$

$m$	$\mathbf{H}_m$	$\mathbf{r}_m^\lambda$	$\mathbf{r}_m^{(\lambda \rightarrow \gamma)1}$	$\mathbf{r}_m^{(\lambda \rightarrow \gamma)2}$	$\mathbf{r}_m^{(\lambda \rightarrow \gamma)3}$	$\mathbf{r}_m^\gamma - \mathbf{p}_0^{(n)}$
1	$\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0$	$\mathbf{r}_A$
2	$2\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_D$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 - \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 - \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 - \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_B$
3	$3\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 - s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 - s\mathbf{d}_2$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 - s\mathbf{d}_3$	$\mathbf{r}_C$
4	$4\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_D$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 - \frac{1}{2}s\mathbf{b}_1$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 + \frac{1}{2}s\mathbf{b}_1$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 - \frac{1}{2}s\mathbf{b}_1$	$\mathbf{r}_A$
5	$5\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_A$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 + s\mathbf{d}_2$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 + s\mathbf{d}_3$	$\mathbf{r}_A + \mathbf{u}_0 + s\mathbf{d}_2$	$\mathbf{r}_B$
6	$6\mathbf{h}$	$\mathbf{r}_D$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 + \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 + \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_D + \mathbf{u}_0 + \frac{1}{2}s\mathbf{d}_1$	$\mathbf{r}_C$

па; это определяет выбор смещений второй и шестой плоскостей. Смещения третьей плоскости должны переводить позиции  $\mathbf{r}_A$  в ближайшие позиции типа  $\mathbf{r}_C$ , и три возможности для этого соответствуют трем путям,  $(\lambda \rightarrow \gamma)1$ ,  $(\lambda \rightarrow \gamma)2$  или  $(\lambda \rightarrow \gamma)3$ . После этого смещения четвертой и пятой плоскостей для каждого из путей определяются однозначно, если принять описанную выше гипотезу минимальных локальных сжатий, т. е. считать, что протаскивание атомов в соседних плоскостях навстречу друг другу, приводящее к их существенному сближению, вряд ли соответствует оптимальному пути превращения.

Отметим, что пути  $(\lambda \rightarrow \gamma)2$  и  $(\lambda \rightarrow \gamma)3$  геометрически сходны друг с другом и, возможно, что они полностью эквивалентны. Однако формальное доказательство этого при любом  $s$  может потребовать использования каких-то предположений (например, о парности межатомных взаимодействий), и ниже мы эту эквивалентность не предполагаем.

Значение общего сдвига плоскостей  $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_0(s)$  в табл. 3 (как в табл. 1, 2) определяется из условия неизменности положения центра тяжести 6 рассматриваемых атомов в ходе превращения:  $\sum_m \mathbf{p}_m = 0$ . Если это смещение  $\mathbf{u}_0$  для пути превращения  $(\lambda \rightarrow \gamma)n$  (где  $n$  равно 1, 2 или 3) записывать в виде

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_0^{(\lambda \rightarrow \gamma)n}(s) = s\mathbf{p}_0^{(n)}, \quad (31)$$

то, согласно табл. 3, векторы  $\mathbf{p}_0^{(n)}$  даются такими выражениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_0^{(1)} &= \frac{1}{12}\mathbf{b}_1 - \frac{1}{6}\mathbf{b}_3, & \mathbf{p}_0^{(2)} &= -\frac{1}{4}\mathbf{b}_1, \\ \mathbf{p}_0^{(3)} &= \frac{1}{4}\mathbf{b}_1. \end{aligned} \quad (32)$$

Используя соотношения (31) и (32), мы можем записать координаты атомов  $\mathbf{R}_m(s)$  в 6-атомной эле-

ментарной ячейке, описываемой табл. 3, в виде общего выражения (18), в котором векторы  $\mathbf{p}_m$  для трех обсуждаемых путей превращения даются такими выражениями.

$$\begin{aligned} (\lambda \rightarrow \gamma)1 : & \quad \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_0^{(1)}, \quad \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_0^{(1)} - \mathbf{d}_1/2, \\ & \quad \mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_0^{(1)} - \mathbf{d}_1, \quad \mathbf{p}_4 = \mathbf{p}_0^{(1)} - \mathbf{b}_1/2, \\ & \quad \mathbf{p}_5 = \mathbf{p}_0^{(1)} + \mathbf{d}_2, \quad \mathbf{p}_6 = \mathbf{p}_0^{(1)} + \mathbf{d}_1/2, \\ (\lambda \rightarrow \gamma)2 : & \quad \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_0^{(2)}, \quad \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_0^{(2)} - \mathbf{d}_1/2, \\ & \quad \mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_0^{(2)} - \mathbf{d}_2, \quad \mathbf{p}_4 = \mathbf{p}_0^{(2)} + \mathbf{b}_1/2, \\ & \quad \mathbf{p}_5 = \mathbf{p}_0^{(2)} + \mathbf{d}_3, \quad \mathbf{p}_6 = \mathbf{p}_0^{(2)} + \mathbf{d}_1/2, \\ (\lambda \rightarrow \gamma)3 : & \quad \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_0^{(3)}, \quad \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_0^{(3)} - \mathbf{d}_1/2, \\ & \quad \mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_0^{(3)} - \mathbf{d}_3, \quad \mathbf{p}_4 = \mathbf{p}_0^{(3)} - \mathbf{b}_1/2, \\ & \quad \mathbf{p}_5 = \mathbf{p}_0^{(3)} + \mathbf{d}_2, \quad \mathbf{p}_6 = \mathbf{p}_0^{(3)} + \mathbf{d}_1/2. \end{aligned} \quad (33)$$

Замороженные критические фононы, описывающие смещения в табл. 3, имеют волновые векторы  $\mathbf{k}_c$ , нормальные к плотноупакованным плоскостям типа (110) в ОЦК-решетке и (111) в ГЦК-решетке, и даются выражениями типа (17), в соответствии с периодичностью этих смещений через 6 плоскостей.

Оценим теперь минимальные межатомные расстояния  $R_{min}$  и сближения ближайших соседей

$$\delta(s) = [1 - R_{nn}(s)/R_{nn}(0)]$$

для обсуждаемых путей превращения. Примем для простоты, что межплоскостное расстояние  $h$  в ходе превращения не меняется и имеет значение  $h_\gamma = a_\gamma/\sqrt{3}$ , соответствующее ГЦК-структуре (заметим, что изменения межплоскостного расстояния  $h$  при ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  обычно действительно невелики; это иллюстрируется ниже соотношениями (34)

для железа). Тогда расстояние между атомами в соседних плоскостях есть  $R_{nn} = (h^2 + r^2)^{1/2}$ , и для нахождения его минимума  $R_{min}$  нужно найти минимальное поперечное расстояние  $r$  между атомами в соседних плоскостях  $m$  и  $m + 1$ , т.е. значение  $r_{min} = |\mathbf{r}_m(s) - \mathbf{r}_{m+1}(s)|_{min}$ . Используя рисунок б, выражения для  $\mathbf{r}_m(s)$  в табл. 3, а также формулы (9), можно видеть, что эти минимальные расстояния для пути  $(\lambda \rightarrow \gamma)1$  соответствуют атомам в плоскостях 3 и 4 или 5 и 6, а для путей  $(\lambda \rightarrow \gamma)2$  и  $(\lambda \rightarrow \gamma)3$  — атомам в плоскостях 2 и 3 или 5 и 6. Во всех случаях этот минимум достигается при  $s = 3/7$  и равен  $r_{min} = a/\sqrt{7}$ . В то же время в структурах  $\lambda$  и  $\gamma$ , т.е. при  $s = 0$  и  $s = 1$ , поперечные расстояния между ближайшими соседями равны  $r_{nn}(0) = a/2$  и  $r_{nn}(1) = a/\sqrt{3}$ . Поэтому максимальное сближение  $1 - R_{min}/R_{nn}(0)$  для всех трех путей превращения составляет  $\delta_{max} \approx 0.06$ , т.е. достаточно мало. Таким образом, эти оценки не позволяют считать какой-то один из путей превращения  $(\lambda \rightarrow \gamma)n$  предпочтительным, и можно предположить, что энергетические характеристики всех этих трех путей являются сходными.

Выше обсуждался только минимальный вариант превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ , в котором, кроме фононных смещений  $\mathbf{sp}_m$ , присутствует только изохорное сжатие  $u_1 = -u_2 = v$ . В действительности этот переход может включать также всестороннее сжатие  $u$  и растяжение вдоль гексагональной оси  $u_3$ . Для иллюстрации получающегося при этом реального масштаба деформаций можно снова воспользоваться оценками (22) для железа. Тогда полные деформации  $u_\nu$  при ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  имеют такие значения:

$$\begin{aligned} u_1^{\alpha \rightarrow \gamma} &= \ln \frac{a_\gamma}{a_\alpha \sqrt{2}} = -0.124, \\ u_2^{\alpha \rightarrow \gamma} &= \ln \frac{a_\gamma \sqrt{3}}{2a_\alpha} = 0.078, \\ u_3^{\alpha \rightarrow \gamma} &= \ln \frac{h_\gamma}{h_\alpha} = 0.019, \\ u^{\alpha \rightarrow \gamma} &= \ln \frac{\Omega_\gamma}{\Omega_\alpha} = -0.027, \end{aligned} \quad (34)$$

где  $a_\gamma = (4\Omega_\gamma)^{1/3}$  и  $h_\gamma = a_\gamma/\sqrt{3}$  — соответственно постоянная решетки и расстояние между плотноупакованными плоскостями в ГЦК-структуре. Сравнивая полученные значения  $u_\nu^{\alpha \rightarrow \gamma}$  с деформациями Бейна (30), мы видим, что учет возможных скольжений плотноупакованных плоскостей позволяет существенно уменьшить значения деформаций, необходимых для осуществления ФП. Поэтому рассмотренные фононно-деформационные пути превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ , включающие такие скольжения, кажут-

ся намного более реалистическими, чем бейновский. Сравнение же значений  $u_\nu^{\alpha \rightarrow \gamma}$  в оценках (34) со значениями  $u_\nu^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  и  $u_\nu^{\alpha \rightarrow \varepsilon}$  в аналогичных оценках (23) и (29) показывает, что масштаб деформаций  $u_\nu$  при превращениях  $\alpha \rightarrow \gamma$  и  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  в железе является сходным и существенно большим, чем при переходе  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ . Поэтому можно думать, что кинетические барьеры для ФП между структурами ОЦК и ГЦК, а также между ОЦК и ГПУ близки по величине и заметно превышают аналогичные барьеры для переходов между ГЦК- и ГПУ-структурами.

### 3. ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ГРАДИЕНТНЫХ ВКЛАДОВ В ФУНКЦИОНАЛЫ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ФОНОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В этом разделе мы выведем микроскопические выражения для градиентных членов в ОФГЛ, описывающих слабонеоднородные состояния на пути превращения. Для определенности, будем иметь в виду описание межфазной границы между двумя изучаемыми фазами,  $\lambda$  и  $\lambda'$ .

Общее выражение для обобщенного функционала Гинзбурга – Ландау, зависящего от медленно меняющихся параметров превращения  $\eta_p$ , можно записать как [8]

$$F = \int \frac{d^3R}{v_a} \left[ f\{\eta_p\} + \sum_{p,q} g_{pq}^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \eta_p \nabla_\beta \eta_q \right], \quad (35)$$

где  $v_a$  — объем на атом, а  $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы индексы, по которым подразумевается суммирование, если они повторяются. Функцию  $f\{\eta_p\}$  в выражении (35) (которая в общем случае имеет смысл свободной энергии на один атом, а при используемом ниже пренебрежении температурными вкладами — просто энергии на один атом) мы называем однородной частью функционала, второе слагаемое в квадратных скобках — градиентным членом  $G$ , а величины  $g_{pq}^{\alpha\beta}$  в этом градиентном члене — градиентными коэффициентами, и эти коэффициенты зависят от параметров превращения  $\eta_p$  [8].

Для ОФГЛ, описывающих диффузионные превращения, в которых параметрами превращения  $\eta_p$  являются локальная концентрация  $c(\mathbf{R})$  и амплитуды концентрационных волн  $\eta_s(\mathbf{R})$  [8], эти параметры отличны от своих асимптотических значений  $\eta_p(-\infty) = \eta_p(\lambda)$  и  $\eta_p(\infty) = \eta_p(\lambda')$  только в области межфазной границы, имеющей микроскопическую толщину  $w = w_{ipb}$ . Однако при описании структур-

ных ФП, например, при рассмотрении образования в фазе  $\lambda$  включения другой фазы  $\lambda'$  макроскопических размеров  $L$ , аналогичная локализация изменений в области межфазных границ имеет место только для параметра фононных смещений  $s$ . Для деформаций же  $u_\nu$  такой локализации нет и длины их неоднородности имеют порядок макроскопических размеров  $L$  [21]. Поэтому пространственное распределение деформаций  $u_\nu(\mathbf{R})$  может изучаться методами макроскопической теории упругости на основе выражения для «однородного» вклада  $f\{u_\nu, s\}$  в формуле (35), в котором фононные смещения можно описывать ступенчатой функцией  $s(\mathbf{R})$ , равной единице внутри включения и нулю вне его, т. е. так же, как описываются локальные напряжения  $\sigma_\nu(\mathbf{R})$  в аналогичных задачах теории упругости [21]. В то же время в области межфазных границ градиенты  $u_\nu$  во втором слагаемом (35) имеют порядок  $w/L$  относительно градиентов  $s$ , т. е. пренебрежимо малы. Поэтому градиентный вклад в функционал (35) определяется только членом  $G_{ss}$ , билинейным по  $\nabla s$ , а коэффициенты  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  в этом члене можно вычислять методами, аналогичными развитым в работе [8] для диффузионных превращений.

Для этого заметим, во-первых, что соотношение (5) для изменения вектора решетки  $\mathbf{R}_i$  относительно его начального значения  $\mathbf{R}_i^0$  на пути превращения можно записать как

$$\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^0 = \mathbf{u} + s\tilde{\mathbf{p}}_i. \quad (36)$$

Здесь слагаемое  $\mathbf{u} = \mathbf{u}\{u_\nu\}$  описывает «акустическое» смещение элементарной ячейки как целого, определяемое деформациями  $u_\nu$ , а второе слагаемое описывает оптические относительные смещения подрешеток, и если вектор  $\mathbf{R}_i$  принадлежит подрешетке  $m$ , то  $\tilde{\mathbf{p}}_i = \tilde{\mathbf{p}}_m$ .

Для рассматриваемых слабонеоднородных состояний амплитуда фононных смещений  $s$  в выражении (36) не постоянна, а является медленноменяющейся функцией координат:  $s = s(\mathbf{R}_i)$ . Поэтому полную энергию кристалла  $E(\mathbf{R}_i) = E[s(\mathbf{R}_i)]$  можно разложить в ряд по степеням этой неоднородности, т. е. по градиентам  $s$ . Для этого разбиваем кристалл на такие области  $k$  с центрами в точках  $\mathbf{R}_k$ , что в пределах каждой из областей изменение функции  $s(\mathbf{R}_i) = s_i$  мало:  $|s_i - s_k| \ll s_k$ . Вследствие малости градиентов  $s$ , эти области можно взять достаточно большими. Тогда полную энергию  $E = E\{\mathbf{R}_i(s_i)\}$  можно записать как

$$E = \sum_k (E_k + \delta E_k), \quad E_k = \sum_{i \in k} E\{\mathbf{R}_i(s_k)\}, \quad (37)$$

$$\delta E_k = \sum_{i \in k} [E\{\mathbf{R}_i(s_i)\} - E\{\mathbf{R}_i(s_k)\}],$$

где выражение  $i \in k$  означает, что узел решетки  $i$  принадлежит области  $k$ . Подрешетку  $m_k$  кристалла, к которой принадлежит центр области  $\mathbf{R}_k$ , для разных областей  $k$  выбираем случайным образом, а результирующие выражения будем усреднять по этим подрешеткам.

Обозначим разность  $\mathbf{R}_i(s_i) - \mathbf{R}_i(s_k)$  как  $\delta \mathbf{R}_i$ , а разность  $\mathbf{R}_i(s_k) - \mathbf{R}_k(s_k)$  — как  $\mathbf{r}_{ik}$ , и разложим  $\delta \mathbf{R}_i$  по степеням градиентов  $s$  до второго порядка:

$$\delta \mathbf{R}_{i\alpha} = \tilde{p}_{i\alpha} \left[ r_{ik}^\beta (\nabla_\beta s)_k + \frac{1}{2} r_{ik}^\beta r_{ik}^\gamma (\nabla_\beta \gamma s)_k \right]. \quad (38)$$

Здесь  $\nabla_\beta = \partial/\partial R_\beta$ ,  $\nabla_{\beta\gamma} = \partial^2/\partial R_\beta \partial R_\gamma$ , нижний индекс « $k$ » у производных означает, что эти производные берутся при значении  $s = s_k = s(\mathbf{R}_k)$ , и учтены соотношения  $\partial \mathbf{R}_i/\partial s_i = \tilde{\mathbf{p}}_i$  и  $\partial^2 \mathbf{R}_i/\partial s_i^2 = 0$ , следующие из уравнения (36).

Разлагая далее разность  $\delta E_k$  в формуле (37) по степеням  $\delta \mathbf{R}_i$  до второго порядка и выражая эти  $\delta \mathbf{R}_i$  через градиенты  $s$  по формуле (38), получаем

$$\delta E_k = \sum_{i \in k} \frac{\partial E}{\partial R_{i\alpha}} \tilde{p}_{i\alpha} \left[ r_{ik}^\beta (\nabla_\beta s) + \frac{1}{2} r_{ik}^\beta r_{ik}^\gamma (\nabla_\beta \gamma s) \right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j \in k} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\beta} r_{ik}^\gamma (\nabla_\gamma s) r_{ik}^\delta (\nabla_\delta s) =$$

$$= \Sigma_1 + \Sigma_2, \quad (39)$$

где  $\Sigma_1$  — первая, а  $\Sigma_2$  — вторая сумма, и индекс « $k$ » у всех  $s = s_k$  для краткости опущен.

Если подставить разложение (39) в выражение (37), то полная энергия  $E$  примет вид суммы по областям  $k$  слагаемых, каждое из которых зависит только от одного значения  $s_k$  функции  $s(\mathbf{R})$ . Поэтому, используя формулу Эйлера – Маклорена (см., например, [20]), эту сумму можно свести к интегралу по непрерывной переменной  $\mathbf{R}_k$ , а возникающие поверхностные вклады со статистической точностью отбросить. Имея это в виду, слагаемое  $\Sigma_1$  в формуле (39) удобно преобразовать к виду полной производной по  $\mathbf{R}_k$  и остающегося слагаемого, билинейно по  $\nabla s$ :

$$\begin{aligned} \Sigma_1 = \sum_{i \in k} \tilde{p}_{i\alpha} \nabla_\beta \left[ \int_0^s \frac{\partial E(s')}{\partial R_{i\alpha}} r_{ik}^\beta(s') ds' + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial R_{i\alpha}} r_{ik}^\beta(s) r_{ik}^\gamma(s) \nabla_\gamma s \right] - \\ - \frac{1}{2} \nabla_\gamma s \nabla_\beta \left[ \sum_{i \in k} \frac{\partial E}{\partial R_{i\alpha}} \tilde{p}_{i\alpha} r_{ik}^\beta(s) r_{ik}^\gamma(s) \right], \quad (40) \end{aligned}$$

где  $\nabla_\beta = \nabla_\beta s \cdot \partial / \partial s$  и, как и в формуле (39),  $s = s_k$ .

После перехода от суммы по  $k$  к интегралу по формуле Эйлера–Маклорена первое слагаемое в формуле (40) исчезнет, а сложение второго слагаемого с  $\Sigma_2$  в формуле (39) приводит к такому выражению:

$$\begin{aligned} \delta E_k = \frac{1}{2} \sum_{i \in k} \frac{\partial E}{\partial R_{i\alpha}} \tilde{p}_{i\alpha} \left[ (\tilde{p}_{k\beta} - \tilde{p}_{i\beta}) r_{ik}^\gamma + (\tilde{p}_{k\gamma} - \tilde{p}_{i\gamma}) r_{ik}^\beta \right] \times \\ \times \nabla_\beta s \nabla_\gamma s - \\ - \frac{1}{2} \sum_{i,j \in k} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\beta} r_{ik}^\gamma r_{ij}^\delta \nabla_\gamma s \nabla_\delta s, \quad (41) \end{aligned}$$

где все величины по-прежнему соответствуют  $s = s_k$ .

Назовем первую сумму в выражении (41) вкладом  $\delta E_{k1}$ , а вторую — вкладом  $\delta E_{k2}$ . Чтобы упростить выражение  $\delta E_{k1}$ , заметим, что производная  $\partial E / \partial \mathbf{R}_i$  в этом выражении имеет смысл силы  $\mathbf{F}_i$ , действующей на атом  $i$  в кристалле вследствие наличия однородных оптических смещений, описываемых вторым членом в формуле (36), и из однородности кристалла следует, что эта сила для всех атомов данной подрешетки  $m$  одинакова:  $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_m$ . Поэтому изменение энергии на один атом (обозначенной в формуле (35) как  $f$ ) при малом изменении параметра  $s$  равно совершаемой при этом работе сил  $\mathbf{F}_i$  по смещению атомов ячейки, т. е. дается выражением

$$df = \frac{\partial f}{\partial s} ds = \frac{1}{l} \sum_{m=1}^l \mathbf{F}_m \cdot \tilde{\mathbf{p}}_m ds. \quad (42)$$

Будем для краткости говорить, что смещения  $s\tilde{\mathbf{p}}_m$  направлены вдоль  $3l$ -компонентного вектора  $\mathbf{q}_s = \{\tilde{\mathbf{p}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{p}}_l\}$ , а остальные  $3l - 1$  возможных однородных смещений направлены вдоль векторов  $\mathbf{q}_r$ , ортогональных  $\mathbf{q}_s$ :  $(\mathbf{q}_r, \mathbf{q}_s) = 0$ . Поскольку при заданном смещении  $s\mathbf{q}_s$  кристалл остается свободным для смещений  $s_r$  по другим направлениям  $\mathbf{q}_r$ , относительно этих других смещений его энергия имеет минимум:  $\partial f / \partial (s_r \mathbf{q}_r) = 0$ . Поэтому очевидно, что сила  $\mathbf{F}_m$  в формуле (42) направлена

по  $\mathbf{q}_s$ , т. е.  $\mathbf{F}_m = A\tilde{\mathbf{p}}_m$ . Определяя константу  $A$  из соотношения (42), находим

$$\mathbf{F}_m = \frac{\partial f}{\partial s} \tilde{\mathbf{p}}_m l \left( \sum_{n=1}^l \tilde{p}_n^2 \right)^{-1}. \quad (43)$$

Запишем теперь каждый из векторов  $\mathbf{r}_{ik}$  в выражении (41) для  $\delta E_{k1}$  как  $\mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r} + s(\tilde{\mathbf{p}}_m - \tilde{\mathbf{p}}_k)$ , где  $\mathbf{r}$  — разность координат центров ячеек, к которым принадлежат узлы  $\mathbf{R}_i$  и  $\mathbf{R}_k$ , а  $s\tilde{\mathbf{p}}_m$  и  $s\tilde{\mathbf{p}}_k$  — базисные векторы этих узлов. Тогда после суммирования полученного выражения по  $\mathbf{R}_i$ , т. е. по  $\mathbf{r}$  и  $m$ , члены, линейные по  $\mathbf{r}$ , сокращаются (используемые области  $k$  считаем симметричными относительно замены  $\mathbf{r}$  на  $(-\mathbf{r})$ ). Выполняя далее упомянутое усреднение по выбору подрешетки, к которой принадлежит центральный узел  $\mathbf{R}_k$  (с учетом тождества  $\sum_k \tilde{\mathbf{p}}_k = 0$ ) и используя выражение (43) для производной  $\partial E / \partial \mathbf{R}_i$  в формуле (41), приходим к следующему выражению для  $\delta E_{k1}$ :

$$\begin{aligned} \delta E_{k1} = -N_k s \frac{\partial f}{\partial s} \sum_{m=1}^l \tilde{p}_{m\alpha} \tilde{p}_{m\beta} \times \\ \times \left[ \tilde{p}_m^2 \left( \sum_{n=1}^l \tilde{p}_n^2 \right)^{-1} + \frac{1}{l} \right] \nabla_\alpha s \nabla_\beta s, \quad (44) \end{aligned}$$

где  $N_k$  — полное число узлов (или атомов) в области  $k$ .

Рассмотрим теперь вклад  $\delta E_{k2}$  в формуле (41). Если записать множитель  $r_{ik}^\gamma$  в этом вкладе в виде суммы двух слагаемых, четного и нечетного относительно замены индекса  $i$  на  $j$ :

$$r_{ik}^\gamma = \frac{1}{2} \left[ (r_{ik}^\gamma + r_{jk}^\gamma) + r_{ij}^\gamma \right],$$

то после суммирования по  $i$  и  $j$  первое слагаемое исчезнет вследствие нечетности относительно замены  $i$  на  $j$  остающегося множителя. Заметим также, что вторая производная энергии по  $R_{i\alpha}$  и  $R_{j\beta}$  в формуле (41) есть матрица силовых постоянных  $A_{ij}^{\alpha\beta}$ , фурье-компонента которой есть динамическая матрица кристалла  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  на пути превращения:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} = A_{ij}^{\alpha\beta} = A_{mn}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (45)$$

$$D_{mn}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} A_{mn}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}). \quad (46)$$

Здесь вектор  $(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$  относительного смещения узлов  $i$  и  $j$  обозначен как  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r} + s\tilde{\mathbf{p}}_i - s\tilde{\mathbf{p}}_j$ , где  $\mathbf{r}$  —

расстояние между центрами элементарных ячеек, а  $s\tilde{\mathbf{p}}_i = s\tilde{\mathbf{p}}_m$  и  $s\tilde{\mathbf{p}}_j = s\tilde{\mathbf{p}}_n$  — базисные векторы, соответствующие узлам  $\mathbf{R}_i$  и  $\mathbf{R}_j$ . Таким образом, слагаемое  $\delta E_{k2}$  в формуле (41) можно записать как

$$\begin{aligned} \delta E_{k2} &= \\ &= -\frac{N_k}{4l} \sum_{\mathbf{r}, m, n} A_{mn}^{\gamma\delta}(\mathbf{r}_{ij}) \tilde{p}_{m\gamma} \tilde{p}_{n\delta} r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \nabla_\alpha s \nabla_\beta s, \end{aligned} \quad (47)$$

где мы учли, что матрица силовых постоянных  $A_{mn}^{\gamma\delta}(\mathbf{r}_{ij})$  зависит только от расстояния  $\mathbf{r}$  между центрами элементарных ячеек, так что рассматриваемый вклад пропорционален полному числу таких ячеек в области  $k$ , равному  $N_k/l$ .

Переходя теперь в выражении (37) от суммирования по областям  $k$  и по числу узлов решетки  $N_i$  к интегрированию по объему  $d^3R$  по соотношению  $dN_i = d^3R/v_a$ , получаем выражение вида (35), в котором коэффициент  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  дается формулой

$$\begin{aligned} g_{ss}^{\alpha\beta} &= -\frac{1}{4l} \sum_{\mathbf{r}, m, n} A_{mn}^{\gamma\delta}(\mathbf{r}_{ij}) \tilde{p}_{m\gamma} \tilde{p}_{n\delta} r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta - \\ &- s \frac{\partial f}{\partial s} \sum_{m=1}^l \tilde{p}_{m\alpha} \tilde{p}_{m\beta} \left[ \tilde{p}_m^2 \left( \sum_{n=1}^l \tilde{p}_n^2 \right)^{-1} + \frac{1}{l} \right]. \end{aligned} \quad (48)$$

Выражение (35) с  $\eta_p = \eta_q = s$  и градиентным коэффициентом (48) дает общее уравнение для градиентной поправки к обобщенному функционалу Гинзбурга–Ландау в произвольном слабо неоднородном состоянии, и в этом общем случае первое и второе слагаемые в формуле (48) могут иметь сходный порядок величины. Однако в физических приложениях нас интересуют не произвольные состояния, а только такие, которые приближенно или точно соответствуют состоянию равновесия кристалла на пути превращения и в которых однородные силы, действующие на каждый атом, малы. Так, структура равновесных межфазных границ определяется вариационными уравнениями, соответствующими минимизации функционала (35) относительно распределений параметров превращения  $\eta_p(\mathbf{R})$  [8], и в этих уравнениях однородные силы, пропорциональные производным  $\partial f/\partial \eta_p$ , строго компенсируются градиентными членами, пропорциональными вторым производным  $\nabla_{\alpha\beta} \eta_p$ , т. е. имеют второй порядок малости по параметру неоднородности  $a/w$ . Поэтому в интересующих нас физических приложениях реализуются только такие распределения параметров  $s$  и  $u_\nu$ , в которых второе слагаемое в формуле (48) мало и может быть отброшено. После отбрасывания этого второго члена градиентные коэффици-

енты (48) можно компактно выразить через производные от динамической матрицы (46) по компонентам волнового вектора  $\mathbf{k}$  при  $k \rightarrow 0$ :

$$g_{ss}^{\alpha\beta} = \frac{1}{4l} \frac{\partial^2}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \left[ \sum_{m,n} \tilde{p}_{m\gamma} D_{mn}^{\gamma\delta}(\mathbf{k}) \tilde{p}_{n\delta} \right]_{k \rightarrow 0}. \quad (49)$$

#### 4. ОЦЕНКИ ГРАДИЕНТНОГО ЧЛЕНА В ОБОБЩЕННОМ ФУНКЦИОНАЛЕ ГИНЗБУРГА – ЛАНДАУ ДЛЯ ПЕРЕХОДА $\alpha \rightarrow \epsilon$ МЕТОДОМ ИНТЕРПОЛЯЦИИ МАТРИЦЫ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ НА ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Матрицу силовых постоянных кристалла на пути превращения, входящую в формулы (46) и (48), можно вычислять методами *ab initio*, например, описанными в работе [12]. Однако для материалов, имеющих практический интерес, в частности, для железа и его сплавов, такие расчеты сложны и не слишком надежны. Намного более простыми и надежными могут быть оценки этой матрицы на основе тех или иных интерполяций имеющихся экспериментальных данных для начальной и конечной фаз. В этом разделе мы иллюстрируем возможность такой интерполяции на примере перехода  $\alpha \rightarrow \epsilon$  из ОЦК-в ГПУ-фазу.

Для построения этой интерполяции удобно использовать ковариантное описание матриц силовых постоянных  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{ij})$ , использовавшееся в работах [15, 16] для ГПУ-решеток, которое явно учитывает симметрию изучаемого кристалла. Вследствие этой симметрии, каждый вектор смещения  $\mathbf{r}_{ij}$  принадлежит какой-то звезде  $n$  векторов решетки (т. е. векторов, переходящих друг в друга при операциях симметрии кристалла):  $\mathbf{r}_{ij} = (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)_{np}$ , где индекс « $p$ » нумерует разные векторы звезды  $n$ . При этом вклад  $A^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{np})$  в матрицу силовых постоянных от взаимодействий атомов с относительным смещением  $\mathbf{R}_{np}$  может выражаться только через сам этот вектор  $\mathbf{R}_{np}$  и какие-то тензоры или векторы, характеризующие симметрию кристалла. Так, в ГПУ-кристалле, если записать вектор  $\mathbf{R}_{np}$  в виде суммы поперечной и продольной компонент:

$$\mathbf{R}_{np} = \mathbf{r}_{np} + \mathbf{H}_{np}, \quad (50)$$

где вектор  $\mathbf{H}_{np}$  направлен вдоль гексагональной оси  $z$  (оси  $z$ ), а  $\mathbf{r}_{np}$  лежит в базовой плоскости  $xy$ , то самое общее выражение для матрицы  $A^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{np}) = A_{np}^{\alpha\beta}$  имеет вид [15]

$$A_{np}^{\alpha\beta} = a_{n\varepsilon} n_p^\alpha n_p^\beta + b_{n\varepsilon} \delta_{\perp}^{\alpha\beta} + c_{n\varepsilon} \delta_{zz}^{\alpha\beta} + d_{n\varepsilon} (n_p^\alpha n_p^{z\beta} + n_p^{z\alpha} n_p^\beta) + e_{n\varepsilon} \varepsilon_{\alpha\beta}^\perp I_p, \quad (51)$$

где скалярные величины  $a_{n\varepsilon}, b_{n\varepsilon}, c_{n\varepsilon}, d_{n\varepsilon}$  и  $e_{n\varepsilon}$  являются параметрами Борна–Кармана,  $\mathbf{n}_p$  или  $\mathbf{n}_p^z$  — единичный вектор направления  $\mathbf{r}_{np}$  или  $\mathbf{H}_{np}$ :

$$\mathbf{n}_p = \frac{\mathbf{r}_{np}}{r_n}, \quad \mathbf{n}_p^z = \frac{\mathbf{H}_{np}}{H_n}, \quad (52)$$

$\delta_{\alpha\beta}^\perp$  — символ Кронекера для поперечных компонент, т.е. для  $\alpha$  и  $\beta$ , равных  $x$  или  $y$ ; тензор  $\delta_{\alpha\beta}^{zz}$  равен 1 при  $\alpha = \beta = z$  и нулю при других  $\alpha$  и  $\beta$ ; слагаемые с  $a_n$  присутствуют в формуле (51) только при  $r_n \neq 0$ , а слагаемые с  $d_n$  — только при  $H_n \neq 0$ . Вклад последнего слагаемого формулы (51) (в котором  $\varepsilon_{\alpha\beta}^\perp = -\varepsilon_{\beta\alpha}^\perp$  — единичный антисимметричный тензор поперечных компонент, а смысл величины  $I_p = \pm 1$  объясняется в работе [15]) в градиентный коэффициент (48) обращается в нуль, и ниже это слагаемое не рассматривается.

Для дальнейшего будут нужны также явные выражения векторов  $\mathbf{R}_{np}$ , используемых при построении матриц силовых постоянных (51) в ГПУ-кристалле, так как аналогичные векторы будут использоваться и в двухподрешеточных кристаллах на пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ . Обозначим относительное смещение атомов в подрешетках  $k$  и  $l$  (где индекс « $k$ » или « $l$ » означает подрешетку  $A$  или  $B$ ), соответствующее звезде  $n$ , как

$$\mathbf{R}_{np}^{kl} = (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l)_{np},$$

векторы  $\mathbf{R}_{np}$  с  $\mathbf{H}_{np} = \pm m\mathbf{h}$  назовем для краткости «векторы базовой плоскости типа  $m$ » и обозначаем как  $\mathbf{R}_{np}\{m\}$ ; а в матрице  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{ij})$  будем учитывать вклады от взаимодействий только не слишком далеких соседей (как это обычно и делается); это соответствует  $m \leq 2$  [15, 16]. Тогда разности  $\mathbf{R}_{np}^{AA}$  и  $\mathbf{R}_{np}^{BB}$  выражаются через векторы  $\mathbf{R}_{np}\{0\}$  или  $\mathbf{R}_{np}\{2\}$ , а разности  $\mathbf{R}_{np}^{AB} = -\mathbf{R}_{np}^{BA}$  — через векторы  $\mathbf{R}_{np}\{1\}$ . При этом векторы ГПУ-решетки  $\mathbf{R}_{np} = \mathbf{R}_{np}^\varepsilon\{m\}$  для 9 ближайших соседей даются выражениями [15, 16]

$$\begin{aligned} \{0\}: \quad & \mathbf{R}_0^\varepsilon = 0, \quad \mathbf{R}_{2p}^\varepsilon = \pm \mathbf{b}_s, \quad \mathbf{R}_{4p}^\varepsilon = \pm 2\mathbf{h}, \\ & \mathbf{R}_{6p}^\varepsilon = \pm 3\mathbf{d}_s, \quad \mathbf{R}_{8p}^\varepsilon = \pm 2\mathbf{b}_s; \\ \{1\}: \quad & \mathbf{R}_{1p}^\varepsilon = -\mathbf{d}_s \pm \mathbf{h}, \quad \mathbf{R}_{3p}^\varepsilon = 2\mathbf{d}_s \pm \mathbf{h}, \\ & \mathbf{R}_{5p}^\varepsilon = -\mathbf{d}_s \pm \mathbf{b}_{s\mp 1} \pm \mathbf{h}, \\ & \mathbf{R}_{9p}^\varepsilon = -\mathbf{d}_s \pm 2\mathbf{b}_s \pm \mathbf{h}; \\ \{2\}: \quad & \mathbf{R}_{4p}^\varepsilon = \pm 2\mathbf{h}, \quad \mathbf{R}_{7p}^\varepsilon = \pm \mathbf{b}_s \pm 2\mathbf{h}, \end{aligned} \quad (53)$$

где  $(-\mathbf{d}_s \pm \mathbf{b}_{s\mp 1})$  означает  $(-\mathbf{d}_s + \mathbf{b}_{s-1})$  или  $(-\mathbf{d}_s - \mathbf{b}_{s+1})$ , а векторы  $\mathbf{b}_s, \mathbf{d}_s$  и  $\mathbf{h}$  — те же, что

в формулах (7)–(10) и в табл. 2. Таким образом, координационные сферы с  $n$ , равным 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9, включают соответственно 6, 6, 6, 2, 12, 6, 12, 6 и 12 векторов  $\mathbf{R}_{np}$  со следующими значениями приведенного квадрата длины  $\tilde{R}_n^2 = R_n^2/a^2$ :

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{1\varepsilon}^2 &= 1 + 2\gamma, \quad \tilde{R}_{2\varepsilon}^2 = 1, \quad \tilde{R}_{3\varepsilon}^2 = 2 + 2\gamma, \\ \tilde{R}_{4\varepsilon}^2 &= 8/3 + 16\gamma, \quad \tilde{R}_{5\varepsilon}^2 = 3 + 2\gamma, \quad \tilde{R}_{6\varepsilon}^2 = 3, \\ \tilde{R}_{7\varepsilon}^2 &= 11/3 + 16\gamma, \quad \tilde{R}_{8\varepsilon}^2 = 4, \quad \tilde{R}_{9\varepsilon}^2 = 5 + 2\gamma. \end{aligned} \quad (54)$$

Здесь введен геометрический параметр  $\gamma = (c^2/8a^2 - 1/3)$ , который характеризует масштаб отклонений гексагонального отношения  $c/a$  от идеального значения  $(8/3)^{1/2}$  и обычно мал; так, для ГПУ-железа, по оценке (22),  $\gamma \approx -0.013$ , а для ГПУ-кобальта  $\gamma \approx -0.005$  [17].

Для ОЦК- и ГЦК-кристаллов ковариантные выражения для матриц силовых постоянных  $A_{np}^{\alpha\beta}$  удобно выражать через следующие тензоры  $\mathbf{T}$  и  $\mathbf{S}$ , отражающие кубическую симметрию решетки:

$$\begin{aligned} T^{\alpha\beta\gamma\delta} &= \sum_{s=1}^3 e_{cs}^\alpha e_{cs}^\beta e_{cs}^\gamma e_{cs}^\delta - \left\langle \sum_{s=1}^3 e_{cs}^\alpha e_{cs}^\beta e_{cs}^\gamma e_{cs}^\delta \right\rangle, \\ S^{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta} &= \sum_{s=1}^3 e_{cs}^\alpha e_{cs}^\beta e_{cs}^\gamma e_{cs}^\delta e_{cs}^\varepsilon e_{cs}^\zeta - \\ & - \left\langle \sum_{s=1}^3 e_{cs}^\alpha e_{cs}^\beta e_{cs}^\gamma e_{cs}^\delta e_{cs}^\varepsilon e_{cs}^\zeta \right\rangle, \end{aligned} \quad (55)$$

где  $\mathbf{e}_{c1}, \mathbf{e}_{c2}$  или  $\mathbf{e}_{c3}$  — орт главной оси  $x_c, y_c$  или  $z_c$  рассматриваемого кубического кристалла. Вторые слагаемые в формуле (55) соответствуют усреднению по всем ориентациям кристалла, а вычитание этих средних позволяет выделять «собственно анизотропные» вклады в  $A_{np}^{\alpha\beta}$ . Сами эти средние просто выражаются через симметричные комбинации символов Кронекера  $\delta_{\alpha\beta}$ , в частности:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{s=1}^3 e_{cs}^\alpha e_{cs}^\beta e_{cs}^\gamma e_{cs}^\delta \right\rangle &= \\ &= \frac{1}{5} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}). \end{aligned} \quad (56)$$

Для пути перехода  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ , рассмотренного в разд. 2.2, плотноупакованные плоскости ОЦК-решетки, нормальные к вектору  $(\mathbf{e}_{c2} - \mathbf{e}_{c3})$ , переходят в аналогичные плоскости ГПУ-решетки, нормальные к гексагональной оси  $\mathbf{c}$ . В этом случае векторы  $\mathbf{e}_{cs}$  в формулах (55) связаны с ортами  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_3$  осей  $x, y$  и  $z$ , используемых нами в формулах (10), (29), (50)–(52) и ниже, таким образом:

$$\mathbf{e}_{c1} = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{e}_{c2} = \frac{\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3}{\sqrt{2}}, \quad \mathbf{e}_{c3} = \frac{\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3}{\sqrt{2}}. \quad (57)$$

С использованием тензоров (55) самое общее выражение для матрицы силовых постоянных  $A^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{np}) = A_{np}^{\alpha\beta}$  в ОЦК- или ГЦК-кристалле можно записать как

$$A_{np}^{\alpha\beta} = a_n n_p^\alpha n_p^\beta + b_n \delta_{\alpha\beta} + c_n T^{\alpha\beta\gamma\delta} n_p^\gamma n_p^\delta + d_n \left( T^{\alpha\gamma\delta\varepsilon} n_p^\beta + T^{\beta\gamma\delta\varepsilon} n_p^\alpha \right) n_p^\gamma n_p^\delta n_p^\varepsilon + e_n S^{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta} n_p^\gamma n_p^\delta n_p^\varepsilon n_p^\zeta + f_n \left( S^{\alpha\gamma\delta\varepsilon\zeta} n_p^\beta + S^{\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta} n_p^\alpha \right) n_p^\gamma n_p^\delta n_p^\varepsilon n_p^\zeta, \quad (58)$$

где  $\mathbf{n}_p = \mathbf{R}_{np}/R_{np}$  — единичный вектор в направлении  $\mathbf{R}_{np}$ , а скалярные величины  $a_n, b_n, c_n, d_n, e_n$  и  $f_n$  являются параметрами Борна–Кармана. Заметим, что необходимость включения в выражение (58) двух последних членов может проявиться только для наименее симметричных векторов  $\mathbf{R}_{np}$ , соответствующих весьма удаленным соседям. В то же время при учете взаимодействий только в пяти или меньшем числе координационных сфер (используемом для описания имеющихся данных о фоновых спектрах [22–25]) в выражении (58) достаточно учесть только первые четыре члена, т. е. положить  $e_n = f_n = 0$ , что и делается ниже. При этом «ковариантные» параметры Борна–Кармана  $a_n - d_n$  в формуле (58) связаны с «нековариантными» параметрами  $\alpha_n - \gamma_n$ , используемыми в экспериментальных работах [22–24], простыми соотношениями, указанными в Приложении А.

Приведем еще аналогичные (53) явные выражения для векторов ОЦК-решетки  $\mathbf{R}_{np} = \mathbf{R}_{np}^\alpha$ , соответствующих пяти ближайшим соседям. Эти векторы получаются в результате применения всех операций кубической симметрии  $\hat{P}_c$  к следующим векторам  $\mathbf{R}_n^\alpha$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{np}^\alpha &= \hat{P}_c \mathbf{R}_n^\alpha, \quad \mathbf{R}_1^\alpha = \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{R}_2^\alpha &= (1, 0, 0), \\ \mathbf{R}_3^\alpha &= (1, 1, 0), \quad \mathbf{R}_4^\alpha = \left( \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{R}_5^\alpha &= (1, 1, 1). \end{aligned} \quad (59)$$

Здесь компоненты векторов даны в единицах постоянной ОЦК-решетки  $a_\alpha$  и в системе главных осей этой решетки  $x_c, y_c, z_c$ , а звезды векторов  $\mathbf{R}_{np}^\alpha$  с  $n$ , равным 1, 2, 3, 4 и 5, включают соответственно 8, 6, 12, 24 и 8 векторов.

После завершения превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  каждый из векторов  $\mathbf{R}_{lp}^\alpha$  ОЦК-решетки, описываемый формулами (59), переходит в какой-то из векторов  $\mathbf{R}_{mp}^\varepsilon$

ГПУ-решетки, описываемый формулами (53). При промежуточных значениях параметров  $s$  и  $u_\nu$  векторы, которые в результате превращения перейдут из звезды  $\mathbf{R}_l^\alpha$  в звезду  $\mathbf{R}_m^\varepsilon$ , будут для краткости обозначаться как  $\mathbf{R}_p^{l\alpha, m\varepsilon}(s) = \mathbf{R}_{np}(s)$ . Эти векторы определяют значения матриц силовых постоянных  $A^{\alpha\beta}[\mathbf{R}_{np}(s)] = A_{np}^{\alpha\beta}(s)$  в выражении (48) для градиентного члена. Траектории и звезды этих векторов на пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  обсуждаются ниже.

Заметим теперь, что полные изменения относительных положений  $\mathbf{R}_{np}(s)$  при обсуждаемом превращении для большинства атомов невелики, особенно для ближайших соседей, взаимодействия которых вносят основной вклад в матрицу силовых постоянных. Это видно как из достаточно малых значений векторов фоновых смещений  $\mathbf{p}_m$  и деформаций  $u_\nu$  в формулах (26)–(29), так и из приводимых ниже явных выражений для траекторий  $\mathbf{R}_{np}(s)$ . Поэтому можно предположить, что и полные изменения каждой из матриц силовых постоянных  $A_{np}^{\alpha\beta}$  вдоль этих траекторий будут не слишком велики, и эти изменения можно интерполировать какими-то простыми зависимостями, например, линейным изменением с параметром фоновых смещений  $s$  каждого из параметров Борна–Кармана, входящих в эту матрицу, между значением этого параметра в ОЦК-фазе, соответствующим начальным точкам  $\mathbf{R}_{np}(0)$  траекторий  $\mathbf{R}_{np}(s)$ , и его значением в ГПУ-фазе, соответствующим конечным точкам  $\mathbf{R}_{np}(1)$  траекторий  $\mathbf{R}_{np}(s)$ . Тогда, если описывать каждую из матриц  $A_{np}^{\alpha\beta}(s)$  на пути превращения каким-то разумным ковариантным выражением, которое переходит в формулу (58) в ОЦК-фазе и в формулу (51) в ГПУ-фазе, а значения каждого из параметров Борна–Кармана в этом выражении определять из указанной выше линейной интерполяции по параметру превращения  $s$ , то получаемые результаты могут разумно описывать изменения полной матрицы силовых постоянных, равной сумме матриц  $A_{np}^{\alpha\beta}$  по всем учитываемым векторам  $\mathbf{R}_{np}$ .

В качестве такой интерполяции матрицы  $A_{np}^{\alpha\beta}$  на обсуждаемом пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  можно использовать следующее выражение, которое соответствует учету первых четырех слагаемых в формуле (51) для ГПУ-фазы и первых трех слагаемых в формуле (58) для ОЦК-фазы:

$$A_{np}^{\alpha\beta}(s) = A^{\alpha\beta}[\mathbf{R}_{np}(s)] = A_n n_\perp^\alpha n_\perp^\beta + B_n \delta_\perp^{\alpha\beta} + C_n \delta_{zz}^{\alpha\beta} + D_n (n_\perp^\alpha n_z^\beta + n_z^\alpha n_\perp^\beta) + E_n n_z^\alpha n_z^\beta + F_n T^{\alpha\beta\gamma\delta} n^\gamma n^\delta. \quad (60)$$

Здесь  $\mathbf{n} = \mathbf{R}_{np}/R_{np}$  — единичный вектор направле-

ния  $\mathbf{R}_{np} = \mathbf{R}_{np}(s)$ ;  $n_{\perp}^{\alpha}$  или  $n_z^{\alpha}$  — компонента вектора  $\mathbf{n}$ , направленная нормально или параллельно оси  $z$ ; а тензор  $T^{\alpha\beta\gamma\delta}$  дается выражением (55), в котором векторы  $\mathbf{e}_{cs}$  выражены через орты  $\mathbf{e}_s$  используемых нами осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  по формулам (57). Каждый из параметров  $A_n, \dots, F_n$  на пути превращения меняется с  $s$  линейно, как описано выше, например:

$$\begin{aligned} A_n(s) &= A_n^{\alpha} + (A_n^{\varepsilon} - A_n^{\alpha})s, \\ F_n(s) &= F_n^{\alpha} + (F_n^{\varepsilon} - F_n^{\alpha})s, \end{aligned} \quad (61)$$

где верхний индекс « $\alpha$ » или « $\varepsilon$ » означает значение данного параметра в ОЦК- или в ГПУ-фазе. При этом для звезды  $n = (l\alpha, m\varepsilon)$ , включающей векторы  $\mathbf{R}_p^{l\alpha, m\varepsilon}(s)$ , предельные значения  $A_n^{\alpha} - F_n^{\alpha}$  и  $A_n^{\varepsilon} - F_n^{\varepsilon}$  в формулах (61) выражаются через параметры  $a_l - c_l$  и  $a_{m\varepsilon} - d_{m\varepsilon}$  в формулах (58) и (51) так:

$$\begin{aligned} A_n^{\alpha} &= D_n^{\alpha} = E_n^{\alpha} = a_l, & B_n^{\alpha} &= C_n^{\alpha} = b_l, \\ F_n^{\alpha} &= c_l, & A_n^{\varepsilon} &= a_{m\varepsilon}(R_{m\varepsilon}^2/r_{m\varepsilon}^2), \\ B_n^{\varepsilon} &= b_{m\varepsilon}, & C_n^{\varepsilon} &= c_{m\varepsilon}, \\ D_n^{\varepsilon} &= d_{m\varepsilon}(R_{m\varepsilon}^2/r_{m\varepsilon}H_{m\varepsilon}), & E_n^{\varepsilon} &= F_n^{\varepsilon} = 0, \end{aligned} \quad (62)$$

где  $R_{m\varepsilon} = |\mathbf{R}_m^{\varepsilon}|$ , а  $r_{m\varepsilon}$  или  $H_{m\varepsilon}$ , как и в формулах (50)–(53), означает модуль поперечной или продольной компоненты вектора  $\mathbf{R}_m^{\varepsilon}$ . Оценки параметров  $A_n^{\alpha} - F_n^{\alpha}$  и  $A_n^{\varepsilon} - F_n^{\varepsilon}$  для железа из имеющихся экспериментов приводятся в Приложении В.

Вид траекторий  $\mathbf{R}_{np}(s)$  на пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ , описанном в разд. 2.2, характеризуется табл. 4. В этой таблице указаны 16 различных звезд  $n$ , которым принадлежат векторы  $\mathbf{R}_{np}^{l\alpha, m\varepsilon}(s)$  с  $l$  от 1 до 5, т.е. все векторы, положения которых в ОЦК-фазе соответствуют пяти ближайшим соседям и описываются формулами (59). В табл. 4  $z_n$  — полное число эквивалентных векторов  $\mathbf{R}_{np}$  в каждой звезде, а  $\{m\}$  — тип базовой плоскости для этих векторов, который определен так же, как в формулах (53) для ГПУ-решетки, и на обсуждаемом пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  этот тип не меняется. Из таблицы следует, что каждая звезда  $l$  ОЦК-фазы на пути превращения расщепляется на несколько звезд  $n$  с меньшими  $z_n$  в соответствии с понижением симметрии кристалла. При этом для всех траекторий  $(l\alpha, m\varepsilon)$ , кроме  $(4\alpha, 5\varepsilon)$ , начальная и конечная звезды,  $l\alpha$  и  $m\varepsilon$ , однозначно определяют звезду векторов  $\mathbf{R}_{np}(s)$  на пути превращения. В то же время векторы с траекториями типа  $(4\alpha, 5\varepsilon)$  распадаются на две звезды разной симметрии, из которых одна в табл. 4 обозначена символом  $(4, 5, a)$  и номером  $n = 10$ , а другая — символом  $(4, 5, b)$  и номером

**Таблица 4.** Типы звезд  $n$ , число векторов в каждой из них  $z_n$  и тип базовой плоскости  $\{m\}$  для траекторий  $\mathbf{R}_{np}(s) = \mathbf{R}_p^{l\alpha, m\varepsilon}$  на пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$

$n$	$(l\alpha, m\varepsilon)$	$z_n$	$\{m\}$
1	(1,1)	4	{1}
2	(1,2)	4	{0}
3	(2,1)	2	{1}
4	(2,2)	2	{0}
5	(2,3)	2	{1}
6	(3,3)	4	{1}
7	(3,4)	2	{2}
8	(3,5)	4	{1}
9	(3,6)	2	{0}
10	(4,5,a)	4	{1}
11	(4,5,b)	4	{1}
12	(4,6)	4	{0}
13	(4,7)	8	{2}
14	(4,9)	4	{1}
15	(5,7)	4	{2}
16	(5,8)	4	{0}

$n = 11$ . Эти две звезды включают следующие «начальные» и «конечные» векторы  $\mathbf{R}_{np}^{l\alpha}$  и  $\mathbf{R}_{np}^{m\varepsilon}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{10p}^{4\alpha} &= \left( \pm \frac{3}{2}, 0, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right) a_{\alpha}, \\ \mathbf{R}_{10p}^{5\varepsilon} &= \left( \pm \frac{a_{\varepsilon}}{2}, \frac{5a_{\varepsilon}}{2\sqrt{3}}, \pm h_{\varepsilon} \right), \\ \mathbf{R}_{11p}^{4\alpha} &= \left( \pm \frac{1}{2}, \sqrt{2}, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right) a_{\alpha}, \\ \mathbf{R}_{11p}^{5\varepsilon} &= \left( \pm \frac{3a_{\varepsilon}}{2}, -\frac{a_{\varepsilon}}{2\sqrt{3}}, \pm h_{\varepsilon} \right), \end{aligned} \quad (63)$$

где компоненты всех векторов даны в используемой нами системе координат с осью  $z$ , нормальной к плотноупакованным плоскостям, а  $a_{\alpha}$  или  $a_{\varepsilon}$  и  $h_{\varepsilon} = c_{\varepsilon}/2$  — параметры ОЦК- или ГПУ-элементарной ячейки.

Для иллюстрации вида векторов  $\mathbf{R}_{np}$  в различных звездах  $n$  табл. 4, укажем также аналогичные (53) выражения для компонент этих векторов в ОЦК-фазе  $\mathbf{R}_{np}^{\alpha}$  при  $n \leq 9$  (в единицах  $a_{\alpha}$ ):



$$\begin{aligned}
 \{m = 0, 2\}: \mathbf{R}_0^\alpha &= 0, \\
 \mathbf{R}_{2p}^\alpha &= \left( \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \\
 \mathbf{R}_{4p}^\alpha &= \left( \pm 1, 0, 0 \right), \quad \mathbf{R}_{7p}^\alpha = \left( 0, 0, \pm \sqrt{2} \right), \\
 \mathbf{R}_{9p}^\alpha &= \left( 0, \pm \sqrt{2}, 0 \right); \\
 \{m = 1\}: \mathbf{R}_{1p}^\alpha &= \left( \pm \frac{1}{2}, 0, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \\
 \mathbf{R}_{3p}^\alpha &= \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \\
 \mathbf{R}_{5p}^\alpha &= \left( 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \\
 \mathbf{R}_{6p}^\alpha &= \left( \pm 1, \frac{1}{\sqrt{2}}, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \\
 \mathbf{R}_{8p}^\alpha &= \left( \pm 1, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right).
 \end{aligned} \tag{64}$$

Так же, как и в случае ГПУ-решеток, обсуждавшемся в работе [15], на пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  кристалл содержит две эквивалентные подрешетки,  $A$  и  $B$ , указанные в табл. 2. Поэтому 6-рядную динамическую матрицу  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  в формулах (46) и (49) можно записать в виде блоков 3-рядных матриц  $\mathbf{D}_{mn}$  так же, как в формуле (13) статьи [15]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{D}_{AA} & \mathbf{D}_{AB} \\ \mathbf{D}_{AB}^* & \mathbf{D}_{AA}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{0\}} + \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{2\}} & \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{1\}} \\ \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{1\}*} & \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{0\}*} + \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{2\}*} \end{pmatrix}. \tag{65}$$

Здесь 3-рядные матрицы  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\{m\}}$  определены соотношениями

$$\begin{aligned}
 A_{\mathbf{k},\alpha\beta}^{\{m\}} &= \sum_{n \in \{m\}} A_{n\mathbf{k}}^{\alpha\beta} \{m\}, \\
 A_{n\mathbf{k}}^{\alpha\beta} \{m\} &= \sum_p A_{np}^{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{np}\{m\}},
 \end{aligned} \tag{66}$$

а символ  $n \in \{m\}$  означает, что векторы  $\mathbf{R}_{np}\{m\}$  в звезде  $n$  имеют тип базовой плоскости  $\{m\}$ , указанный в табл. 4.

Используя формулы (65) и (66) для  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  и выражения (26)–(28) для векторов  $\mathbf{p}_m$ , выражение (49) для градиентного коэффициента  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  можно записать в следующем явном виде:

$$g_{ss}^{\alpha\beta} = \frac{1}{64} \tilde{d}_{1\gamma} \tilde{d}_{1\delta} \left( \sum_{np \in \{1\}} A_{np}^{\gamma\delta} R_{np}^\alpha R_{np}^\beta - \sum_{np \in \{0,2\}} A_{np}^{\gamma\delta} R_{np}^\alpha R_{np}^\beta \right). \tag{67}$$

Здесь, как и в формуле (5),  $\tilde{\mathbf{d}}_1$  означает  $T_{123}\mathbf{d}_1$  с вектором  $\mathbf{d}_1$ , даваемым соотношением (7), а обозначение  $np \in \{1\}$  или  $np \in \{0, 2\}$  у знака суммы означает суммирование по всем векторам  $\mathbf{R}_{np}$  звезд  $n$  с типом базовой плоскости  $\{1\}$  или типами  $\{0\}$  и  $\{2\}$ .

Соотношения (67) и (60)–(62) вместе с явными выражениями для траекторий  $\mathbf{R}_{np}(s)$ , даваемыми формулами (5) и табл. 2, 4, решают поставленную задачу интерполяции градиентного коэффициента  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  для любых значений параметров  $s$  и  $u_\nu$  на пути превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ .

Для простоты и определенности выше использовалось обычное гармоническое приближение для матриц силовых постоянных, а температурные ангармонические эффекты не рассматривались. В действительности же в области обсуждаемых структурных ФП температурные эффекты часто становятся заметными, что наблюдается, например, в фоновых спектрах железа вблизи температуры ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$ ,  $T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 1184$  К [30]. Теоретическое описание фононов при наличии немалой ангармоничности является отдельной и сложной задачей. Однако имеющийся опыт исследований подобных проблем, в частности, для переходов типа смещения в сегнетоэлектриках (см., например, [31]), показывает, что основные понятия и соотношения, использовавшиеся выше, включая матрицу силовых постоянных и свойства ее симметрии, обычно сохраняются и при учете ангармонических эффектов, несмотря на возникновение температурных зависимостей и аномальную малость некоторых из элементов этой матрицы. Поэтому можно ожидать, что полученные выше выражения для градиентных коэффициентов, включая (67), будут справедливы и при наличии заметных ангармонических эффектов, хотя эти вопросы требуют, конечно, специального рассмотрения.

### 5. ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ ФЕРРИТОМ И ЦЕМЕНТИТОМ В СТАЛЯХ

В этом разделе мы используем описанные выше результаты и развитые в работе [8] методы расчетов свойств межфазных границ на основе ОФГЛ (35) для оценок характеристик равновесных межфазных границ между ферритом и цементитом в сталях. При этом в качестве модели обычного цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , содержащего 16 атомов в орторомбической элементарной ячейке и описанного, например, в работе [27], мы будем рассматривать его метастабильную модификацию, гексаго-

нальный карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$  с четырьмя атомами в элементарной ячейке ( $\varepsilon$ -цементит), подробно описанный в работе [14]. В ней обсуждалось, что использование  $\varepsilon$ -цементита в качестве модели обычного цементита может быть оправданным как вследствие близости этих структур [27, 28], так и в связи с тем, что фазовые переходы между аустенитом или ферритом (неупорядоченными твердыми растворами углерода в ГЦК- или ОЦК-железе) и цементитом, вероятно, происходят через промежуточную структуру  $\varepsilon$ -цементита [27]. Поэтому характеристики межфазных границ феррит–цементит и феррит– $\varepsilon$ -цементит могут быть близкими.

В отличие от чисто структурных ФП, обсуждавшихся выше, переходы между ферритом и цементитом (или  $\varepsilon$ -цементитом) являются структурно-диффузионными, т. е. сопровождаются перераспределением углерода по порам внедрения. Если обозначить среднее заполнение поры типа  $\rho$  с координатой  $\mathbf{r}_\rho$  как  $c_\rho = \langle n(\mathbf{r}_\rho) \rangle$ , то в феррите эти заполнения не упорядочены и весьма малы:  $c_\rho = c < 10^{-3}$  [32]. В  $\varepsilon$ -цементите  $\text{Fe}_3\text{C}$ , напротив, есть три геометрически эквивалентные подрешетки октаэдрических пор, из которых одна подрешетка ( $c_\rho = a$ ) обогащена, а две другие ( $c_\rho = b$  и  $c_\rho = d$ ) обеднены углеродом. Это упорядоченное распределение углерода можно описывать тремя «углеродными» параметрами  $s$ ,  $\eta$  и  $\zeta$ , введенными в работе [14] (и для краткости обозначаемыми ниже как  $\eta_r$ ), где  $s$  — среднее заполнение всех пор, а  $\eta$ ,  $\zeta$  — параметры порядка, т. е. амплитуды концентрационных волн.

Таким образом, для рассматриваемого структурно-диффузионного ФП параметры превращения  $\eta_p$  в функционале (35) включают как структурные параметры  $s$  и  $u_\nu$ , так и углеродные  $\eta_r$ . В то же время общие методы, развитые в работе [8], позволяют рассчитывать характеристики межфазных границ для ОФГЛ (35) с любым числом параметров  $\eta_p$ . При этом, как отмечалось в разд. 3, изменения деформаций  $u_\nu$  в области межфазных границ, вообще говоря, пренебрежимо малы, а сами эти значения  $u_\nu$  можно определять методами макроскопической теории упругости, описанными в работе [21]. Поэтому структура рассматриваемой межфазной границы определяется только четырьмя функциями  $\eta_p(\mathbf{R})$  в ОФГЛ (35): фононным параметром  $s$  и тремя углеродными параметрами  $\eta_r$ . При этом на «ферритной» стороне межфазной границы (т. е. при малых значениях параметра превращения  $s$  в табл. 2) параметры углеродного упорядочения  $\eta$  и  $\zeta$  обращаются в нуль (аналогично исчезновению намагниченности со стороны ГПУ-фазы на

пути ОЦК→ГПУ-превращения в железе [4]), и в выражении (35) остаются только два ненулевых параметра  $\eta_p$ : фононный параметр  $s = s(\mathbf{R})$  и среднее заполнение пор  $c = c(\mathbf{R})$ .

Общая теория равновесных межфазных границ на основе ОФГЛ (35) развита в работе [8]. Приведем необходимые соотношения из работы [8]. Рассматривается плоская межфазная граница, перпендикулярная единичному вектору  $\mathbf{n}_0$ , так что функции  $\eta_p(\mathbf{R})$  в ОФГЛ (35) зависят только от одной координаты  $\xi = (\mathbf{n}_0 \mathbf{R})$ . Для равновесной межфазной границы эти функции  $\eta_p$  должны минимизировать выражение (35) при граничных условиях, соответствующих переходу каждого  $\eta_p(\xi)$  при  $\xi \rightarrow \pm\infty$  в его значение для одной из однородной фаз, разделяемых межфазной границей, в нашем случае — в значение для феррита или  $\varepsilon$ -цементита. В работе [8] показано, что если уравнение (35) включает  $m$  функций  $\eta_p$  (в нашем случае  $m = 4$ ), то возникающую при минимизации выражения (35) систему дифференциальных уравнений для  $m$  функций  $\eta_p(\xi)$  можно свести к некоторой редуцированной системе  $(m - 1)$  уравнений, в которой  $(m - 1)$  параметров превращения  $\eta_p$  с  $p > 1$  считаются функциями какого-то одного из этих параметров,  $\eta_1$ . В качестве этого  $\eta_1$  нам будет удобно выбирать параметр фононных смещений  $s$ . Тогда редуцированная система состоит из трех дифференциальных уравнений для функций  $\eta_r(s)$ , вид которых (для случаев  $m = 2$  и  $m = 3$ ) иллюстрируется аналогичными уравнениями (66) и (71) из работы [8]. В численных расчетах эти системы уравнений можно решать либо итерационным методом, описанным в работе [9], либо методом прямой минимизации функционала (35), описанным в работе [11].

При известных функциях  $\eta_r(s)$  координатная зависимость  $s(\xi)$  определяется уравнением, аналогичным уравнению (70) из работы [8]

$$\xi = \xi_1 + \int_{s_1}^s ds' (G/\tilde{\Omega})^{1/2}. \quad (68)$$

Здесь  $\xi_1$  — точка отсчета координаты  $\xi$ , которая определяется выбором соответствующего ей значения  $s_1$  (можно, например, положить  $\xi_1 = 0$  для  $s_1 = 0.5$ ). Функция  $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}(s')$  в формуле (68) есть однородная часть термодинамического потенциала на один атом железа, которая связана с однородным вкладом  $f$  в функционал (35) соотношением типа (63) из работы [8]. Так, в структурах, в которых на один атом железа приходится одна пора внедрения для углерода (в частности, в  $\varepsilon$ -цементите),  $\tilde{\Omega}$  связа-

но с  $f$  и средним заполнением пор  $c$  так же, как в уравнении (63) из работы [8]:

$$\tilde{\Omega} = f - f_0 - \mu_0(c - c_0), \quad (69)$$

где индекс «0» у каждой из функций означает ее значение вдали от межфазной границы, т. е. при  $\xi \rightarrow \pm\infty$ , а  $\mu_0 = (\partial f/\partial c)_0$  — равновесное значение химического потенциала углерода. Функция  $G = G(s')$  в уравнении (68) соответствует градиентному вкладу в выражение (35) и дается выражением, аналогичным уравнениям (65), (76) из работы [8]:

$$G(s) = g_{ss} + 2 \sum_r g_{sr} \dot{\eta}_r + \sum_{r,r'} g_{rr'} \dot{\eta}_r \dot{\eta}_{r'}. \quad (70)$$

Здесь точка означает дифференцирование по  $s$ :  $\dot{\eta}_r = d\eta_r/ds$ , а  $g_{pq}$  имеет смысл эффективного градиентного коэффициента для межфазной границы данной ориентации  $\mathbf{n}_0$  и выражается через коэффициенты  $g_{pq}^{\alpha\beta}$  в выражении (35) как

$$g_{pq} = g_{pq}(\mathbf{n}_0) = n_0^\alpha g_{pq}^{\alpha\beta} n_0^\beta. \quad (71)$$

Наконец, поверхностная энергия межфазной границы  $\sigma$  дается выражением, аналогичным формуле (71) из работы [8]:

$$\sigma = \frac{2}{v_\alpha} \int_0^1 ds (G\tilde{\Omega})^{1/2}, \quad (72)$$

где  $G$  и  $\tilde{\Omega}$  — те же, что в формуле (68).

Таким образом, для полного расчета свойств межфазных границ по формулам (68)–(72) нужно иметь явные выражения для свободной энергии  $f$  и градиентных коэффициентов  $g_{pq}^{\alpha\beta}$  в функционале (35) в зависимости от параметров  $s$  и  $\eta_r$  при упомянутых выше заданных значениях деформаций  $u_\nu$  в области межфазных границ. Все эти выражения можно находить из расчетов *ab initio* или на основе моделей. Так, зависимости свободной энергии  $f$  от углеродных параметров  $\eta_r$  на пути превращения  $(s, u_\nu)$  можно рассчитывать на основе моделей, использованных в работах [14, 33, 34] для взаимодействий атомов углерода в феррите и в  $\varepsilon$ -цементите. Зависимости  $f$  от структурных параметров превращения  $s$  и  $u_\nu$  можно вычислять методами *ab initio*, как в работах [3, 4, 6]. Фононные градиентные коэффициенты  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  можно рассчитывать так, как обсуждалось в разд. 4, а углеродные коэффициенты  $g_{rr'}^{\alpha\beta}$  — так, как обсуждалось в работе [8] и иллюстрируется в разд. 5.3, и т. д. Однако такие расчеты

выходят за рамки настоящей работы. Поэтому ниже мы ограничимся только некоторыми оценками и обсуждением масштаба различных вкладов в характеристики межфазных границ, описываемые соотношениями (68)–(72).

### 5.1. Оценка барьера превращения $\alpha \rightarrow \varepsilon$

При расчетах *ab initio* однородных членов ОФГЛ (аналогичных функции  $\tilde{\Omega}$  в формуле (69)), описывающих переход  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  из ОЦК- в ГПУ-фазу в моделях, учитывающих только два параметра превращения (эквивалентные нашим параметрам фононных смещений  $s$  и изохорного сжатия  $v$ ), для бария [3] и для железа под давлением [4] были построены поверхности (рельефы) функции  $\tilde{\Omega}(s, v)$ . Долина этого рельефа, соответствующая преодолению минимальных барьеров  $\tilde{\Omega}(s, v)$  при переходе из одной фазы в другую, в однородных моделях [3, 4] рассматривается как путь превращения. В расчетах [3, 4] было найдено, что параметр  $v$  в этой долине меняется с  $s$  приблизительно линейно, а профиль барьера превращения  $\tilde{\Omega}(s) = \tilde{\Omega}[s, v(s)]$ , возникающий при подстановке этого  $v(s)$  в  $\tilde{\Omega}(s, v)$ , имеет простую форму, соответствующую гладкому сшиванию в области  $s \sim 0.5$  двух парабол, описывающих квадратичное возрастание  $\tilde{\Omega}(s)$  как от его минимума при  $s = 0$ , т. е. фазы  $\alpha$ , так и от его минимума при  $s = 1$ , т. е. фазы  $\varepsilon$ . Естественно предположить, что и в обсуждаемой нами задаче о межфазной границе  $\alpha$ - $\varepsilon$ -цементит решения вариационных уравнений  $\eta_r(s)$ , описывающие распределение углерода по порам, тоже плавно зависят от  $s$ , а профили  $\tilde{\Omega}(s) = f[s, \eta_r(s)]$ , возникающие при подстановке этих  $\eta_r(s)$  в выражение  $\tilde{\Omega}(s, \eta_r)$  в формуле (69), также являются гладкими функциями от  $s$ , сходными по форме с профилями аналогичных функций  $\tilde{\Omega}$  в расчетах [3, 4]. Тогда можно предположить, что простая полиномиальная интерполяция функции  $\tilde{\Omega}(s)$ , правильно описывающая ее упомянутый квадратичный рост вблизи  $s = 0$  и  $s = 1$ , т. е. выражение

$$\tilde{\Omega} = \frac{s^2}{2}(1-s)^2 [c_\alpha + (c_\varepsilon - c_\alpha)s], \quad (73)$$

где  $c_\alpha = (d^2\tilde{\Omega}/ds^2)_{s=0}$ , а  $c_\varepsilon = (d^2\tilde{\Omega}/ds^2)_{s=1}$ , может достаточно хорошо описывать зависимость  $\tilde{\Omega}(s)$  на всем пути превращения. Значения коэффициентов  $c_\alpha$  и  $c_\varepsilon$  в формуле (73) можно оценить из данных о фононных спектрах в  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -железе, аналогично тому, как это делалось в разд. 4 для градиентных коэффициентов  $g_{ss}$ . В качестве нулевого приближения для таких оценок можно предположить, что как

присутствие углерода в обсуждаемых сталях, так и наличие упоминавшихся деформаций  $u_\nu$  в области межфазных границ, не слишком сильно влияют на интересующие нас «жесткости» для относительных смещений плотноупакованных плоскостей железа и в феррите, и в  $\varepsilon$ -цементите. Тогда изменение энергии  $\tilde{\Omega}(s)$  при фононных смещениях (3) с амплитудами  $\mathbf{p}_m$ , даваемыми формулами (27) и (28), при малых  $s$  просто выражается через частоту  $\omega$  фононного колебания  $T_1$  в точке  $N$  зоны Бриллюэна ОЦК-железа [3, 4], а при малых  $(1-s)$  это  $\tilde{\Omega}(s)$  аналогично связано с частотой поперечного (поляризованного нормально гексагональной оси) оптического фонона в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна ГПУ-железа [15]:

$$\begin{aligned} (1) s \rightarrow 0: \quad \tilde{\Omega}(s) &= s^2 \tilde{d}_1^2 M \omega_{T_1}^2(N)/8, \\ (2) s \rightarrow 1: \quad \tilde{\Omega}(s) &= (1-s)^2 d_1^2 M \omega_{O_1}^2(\Gamma)/8. \end{aligned} \quad (74)$$

Здесь, согласно формулам (5), (9) и рисунку,  $\tilde{d}_1^2 = 2a_\alpha^2/9$ , а  $d_1^2 = a_\varepsilon^2/3$ , где  $a_\alpha$  и  $a_\varepsilon$  — постоянные соответственно ОЦК- и ГПУ-решетки и  $M$  — масса атома железа. «Жесткости»  $M\omega_i^2$  (собственные значения динамической матрицы для данных колебаний) в формуле (74) можно выразить через параметры Борна – Кармана, приведенные в табл. 7 Приложения, или взять их непосредственно из экспериментальных данных. Это дает следующие, довольно близкие значения для параметров  $c_\alpha$  и  $c_\varepsilon$  в формуле (73):

$$c_\alpha = 6300 \text{ К}, \quad c_\varepsilon = 6100 \text{ К}. \quad (75)$$

Соотношения (73) и (75) позволяют оценить, в частности, высоту барьера однородного превращения  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ , т. е. максимальное значение  $\tilde{\Omega}_{max}$  функции  $\tilde{\Omega}(s)$  в формуле (73) на пути превращения. С учетом близости значений  $c_\alpha$  и  $c_\varepsilon$  в формуле (75) получаем

$$\tilde{\Omega}_{max}^{\alpha \rightarrow \varepsilon} \approx (c_\alpha + c_\varepsilon)/64 \approx 200 \text{ К} \approx 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Ру}. \quad (76)$$

Эту оценку барьера превращения можно сравнить с результатами детальных расчетов *ab initio* характеристик перехода  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  в железе под давлением, выполненных в работе [4]. Согласно этим расчетам, равновесию фаз соответствует давление  $p = 1.03$  Мбар. Если оценивать рост частот  $\omega_i$  в формуле (74) под давлением  $p$  по простому линейному соотношению

$$\frac{\omega_i(p)}{\omega_i(0)} \approx 1 + \frac{\gamma p}{B}, \quad (77)$$

где  $\gamma = -\langle d \ln \omega_i / d \ln V \rangle$  — среднее по фононному спектру значение параметра Грюнайзена, и

взять для этого параметра его экспериментальное значение при нормальных условиях для  $\alpha$ -железа:  $\gamma = 1.7$  [29], а для модуля сжатия  $B$  — среднее между его экспериментальным значением для  $\alpha$ -железа:  $B_\alpha = 1.72$  Мбар [4], и для  $\varepsilon$ -железа:  $B_\varepsilon = 1.65$  Мбар [19], то оценка  $\tilde{\Omega}_{max}$  по формулам (73), (74) и (77) при  $p = 1.03$  Мбар дает  $\tilde{\Omega}_{max} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  Ру. Это достаточно близко к значению  $\tilde{\Omega}_{max} \approx 8 \cdot 10^{-3}$  Ру, найденному в работе [4]. Учитывая, что реально частоты  $\omega_i$  растут под давлением  $p$ , вероятно, быстрее, чем по линейному закону (77), можно считать, что предложенные простые оценки (73)–(76) вполне удовлетворительно согласуются с детальными расчетами [4] и могут быть достаточны для оценок вида и масштаба функции  $\tilde{\Omega}(s)$  в соотношениях (68)–(72). Отметим также, что оценка (76) близка к результату недавних расчетов [6] аналогичного барьера для превращения ОЦК  $\rightarrow$  ГЦК в железе при нормальных условиях:  $\tilde{\Omega}_{max}^{\alpha \rightarrow \gamma} \approx 250$  К.

В приводимых ниже оценках будем предполагать, что наличие углерода в феррите и в цементе, так же как и присутствие деформаций  $u_\nu$  в области межфазных границ, не слишком сильно меняют барьер превращения  $\tilde{\Omega}_{max}$  сравнительно с оценкой (76). Поэтому ниже мы будем записывать этот барьер в виде

$$\tilde{\Omega}_{max} = \zeta \tilde{\Omega}_{max}^{\alpha \varepsilon} = 0.2 T_e \zeta, \quad (78)$$

где в качестве характерной температуры фазовых превращений феррит–цементит мы ввели температуру эвтектики сплавов железо–углерод  $T_e = 1000$  К, а значение  $\zeta$  будем предполагать не слишком сильно отличающимся от единицы.

## 5.2. Оценки фононных градиентных коэффициентов $g_{ss}$

Градиентный член  $G$  в формулах (68), (70) и (72) включает как фононные градиентные коэффициенты  $g_{ss}$ , так и аналогичные углеродные и углеродно-фононные градиентные коэффициенты  $g_{rr'}$  и  $g_{sr}$ . Для выяснения знака и порядка величины этих коэффициентов мы снова будем оценивать их на границах пути превращения, т. е. при  $s = 0$  (в феррите) и при  $s = 1$  (в  $\varepsilon$ -цементите). При оценках фононных коэффициентов  $g_{ss}$  будем сначала для простоты (так же, как и выше в разд. 5.1) пренебрегать наличием в области межфазных границ деформаций  $u_\nu$  и присутствием углерода. Тогда эти коэффициенты при  $s = 0$  и  $s = 1$  можно вычислять по соотношениям (67) для  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -железа, используя для матриц силовых постоянных  $A_{np}^{\alpha\beta}$  выражения (60)–(62)

и значения параметров Борна–Кармана из табл. 7 в Приложении. Если обозначить получающиеся коэффициенты  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  для  $s = 0$  как  $g_{ss,\alpha}^{\alpha\beta}$ , а для  $s = 1$  — как  $g_{ss,\varepsilon}^{\alpha\beta}$ , то результаты расчетов можно записать в таком «приведенном» виде:

$$g_{ss,\alpha}^{\alpha\beta} = T_e a_\alpha^2 \sum_{\nu=1}^3 e_\nu^\alpha e_\nu^\beta \tilde{g}_{ss,\alpha}^{\nu\nu},$$

$$g_{ss,\varepsilon}^{\alpha\beta} = T_e a_\alpha^2 \sum_{\nu=1}^3 e_\nu^\alpha e_\nu^\beta \tilde{g}_{ss,\varepsilon}^{\nu\nu},$$
(79)

где  $a_\alpha$  — постоянная решетки  $\alpha$ -железа, а  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_3$  — орты используемых нами главных осей  $x, y$  и  $z$ , т. е. те же, что в формуле (57). Для приведенных градиентных коэффициентов  $\tilde{g}_{ss,\alpha}^{\nu\nu}$  и  $\tilde{g}_{ss,\varepsilon}^{\nu\nu}$  при этом получаются такие значения:

$$\tilde{g}_{ss,\alpha}^{xx} = 0.6, \quad \tilde{g}_{ss,\alpha}^{yy} = 1.3, \quad \tilde{g}_{ss,\alpha}^{zz} = -0.4,$$

$$\tilde{g}_{ss,\varepsilon}^{xx} = 0.4, \quad \tilde{g}_{ss,\varepsilon}^{yy} = 1.1, \quad \tilde{g}_{ss,\varepsilon}^{zz} = -0.6.$$
(80)

Таким образом, описанная простая модель дает отрицательные значения величин  $g_{ss}^{zz}$  как при  $s \rightarrow 0$ , так и при  $s \rightarrow 1$ . В то же время отрицательность одного из главных значений  $g_m$  тензоров  $g_{pq}$  в функционале (35) указывает на неадекватность используемой модели фазовых превращений между однородными фазами, поскольку тогда возникновение неоднородности, соответствующей этому отрицательному  $g_m$  (в нашем случае — статических волн относительно поперечных смещений плотноупакованных плоскостей типа образования двойниковых структур) приводит к понижению свободной энергии, т. е. должны возникать неоднородные фазы. Отметим также, что полученная отрицательность коэффициента  $g_{ss}^{zz}$  для использованных моделей чистого ОЦК-или чистого ГПУ-металла вполне естественна, поскольку, как отмечено в разд. 5.1, обсуждаемые фоновые смещения соответствуют замороженному колебанию типа  $T_1(N)$  в ОЦК-железе или типа  $O_\perp(\Gamma)$  в ГПУ-железе, а градиентные члены описывают изменение жесткостей  $M\omega_i^2(\mathbf{k})$ , т. е. дисперсию этих колебаний, при малых отклонениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна от значения  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_N$  или  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_\Gamma$ . Обсуждаемая отрицательность  $g_{ss}^{zz}$  соответствует убыванию частоты  $T_1$ -фононов при смещении  $\mathbf{k}$  от точки  $\mathbf{k}_N$  вдоль направления  $(\xi, \xi, 0)$  к точке  $\Gamma$  в ОЦК-фазе, или частоты  $O_\perp$ -фононов при смещении  $\mathbf{k}$  от  $\mathbf{k}_\Gamma$  вдоль направления  $(0, 0, \xi)$  к точке  $A$  в ГПУ-фазе. Такое убывание является типичным для ОЦК- и ГПУ-металлов при нормальных условиях, в частности, для ОЦК-железа [24] и для кобальта [26]. Отметим, однако, что при приближении температуры к точке ОЦК→ГЦК-перехода в железе,

$T = 1184$  К, наблюдалось резкое уменьшение частоты  $\omega_{T_1}(N)$ , вместе с тенденцией к превращению точки  $N$  из седловой точки в точку минимума для частот  $\omega_{T_1}(\mathbf{k})$  [30], что соответствовало бы положительному  $g_{ss,\alpha}^{\nu\nu}$ . Таким образом, использованная простая модель, которая не учитывает присутствия углерода в обсуждаемых сталях, наличия в области межфазных границ деформаций  $u_\nu$ , а также ангармонических и температурных эффектов, оказывается недостаточной для адекватных расчетов фоновых градиентных коэффициентов  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  и такие расчеты требуют учета указанных факторов.

### 5.3. Оценки углеродных градиентных коэффициентов $g_{rr'}$

Углеродные градиентные коэффициенты  $g_{rr'}^{\alpha\beta}$  в формуле (70) можно оценивать на основе общего выражения для градиентных коэффициентов при диффузионных превращениях, даваемого формулой (31) из работы [8]:

$$g_{rr'}^{\alpha\beta} = -T \sum_{\rho} \nu_{\rho} e_{\rho r} \sum_{n,\sigma} e_{\sigma r'} S_n^{\rho\sigma} \sum_{\mathbf{r}_{n,\rho\sigma}} \frac{r_{n,\rho\sigma}^{\alpha} r_{n,\rho\sigma}^{\beta}}{4}. \quad (81)$$

Здесь индексы « $\rho$ » и « $\sigma$ » указывают различные подрешетки пор;  $\nu_{\rho}$  и  $e_{\rho r}$  — геометрические коэффициенты, которые для структуры  $\varepsilon$ -цементита указаны ниже;  $\mathbf{r}_{n,\rho\sigma} = (\mathbf{r}_{\rho} - \mathbf{r}_{\sigma})_n$  — вектор относительного расстояния рассматриваемых атомов внедрения (углерода), принадлежащий  $n$ -й координационной сфере в решетке пор, и последняя сумма берется по всем кристаллографически эквивалентным векторам  $\mathbf{r}_{n,\rho\sigma}$ . Величины  $S_n^{\rho\sigma}$  описывают взаимодействие атомов углерода (C–C-взаимодействие) в используемом приближении, например, в приближении среднего поля (mean-field approximation, MFA), в приближении парных кластеров (pair-cluster approximation, PCA), или в многочастичных кластерных приближениях [8]. В работе [13] показано, что при описании C–C-взаимодействий в железе простое MFA имеет недопустимо низкую точность, в то время как PCA обычно сочетает достаточно высокую точность с простотой вычислений [13, 14]. Поэтому ниже используется PCA. В этом приближении величины  $S_n^{\rho\sigma}$  просто выражаются через средние заполнения подрешеток  $c_{\rho}$  и  $c_{\sigma}$  и функцию Майера  $f_n = [\exp(-\beta v_n) - 1]$ , соответствующую взаимодействию  $v_n$  в  $n$ -й координационной сфере:

$$(S_n^{\rho\sigma})^{PCA} = -f_n [(1 + c_{\rho} f_n + c_{\sigma} f_n)^2 - 4c_{\rho} c_{\sigma} f_n (f_n + 1)]^{-1/2}. \quad (82)$$

Для неупорядоченного сплава, каким является феррит, в формуле (81) все поры эквивалентны, из углеродных параметров превращения  $\eta_r$  отлично от нуля только среднее заполнение пор  $c$ , и выражение (81) упрощается:

$$g_{cc}^{\alpha\beta} = T \sum_n (-S_n) \sum_{\mathbf{r}_n} \frac{r_n^\alpha r_n^\beta}{4}, \quad (83)$$

$$-S_n = f_n [1 + 4c(1-c)f_n]^{-1/2}.$$

Выполняя в выражении (83) суммирование по векторам  $\mathbf{r}_n$  для феррита (в котором имеются три октопоры внедрения для углерода на каждый атом железа), приходим к следующему изотропному выражению для градиентного коэффициента  $g_{cc}^{\alpha\beta}$ :

$$g_{cc}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} T a_\alpha^2 \tilde{g}_{cc}, \quad \tilde{g}_{cc} = \sum_n \zeta_n (-S_n) \tilde{r}_n^2. \quad (84)$$

Здесь  $a_\alpha$  — постоянная ОЦК-решетки феррита, безразмерную величину  $\tilde{g}_{cc}$  будем называть приведенным градиентным коэффициентом,  $\tilde{r}_n = r_n/a_\alpha$  — приведенное расстояние между порами, а  $\zeta_n$  — геометрические коэффициенты, которые можно найти с помощью таблиц и рисунков из работ [33, 34].

Взаимодействия С–С в феррите обсуждались в работах [33, 34]. В первой из них взаимодействия  $v_n$  оценивались на основе простейшей модели деформационных взаимодействий, в то время как в работе [34] выполнялись расчеты  $v_n$  *ab initio* для значений  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 15$ , для которых величины  $v_n$ , по-видимому, являются наибольшими. Результаты расчетов [34] заметно расходятся с деформационными оценками [33] и являются намного более реалистичными. Так, в оценках [33] для малых С–С-расстояний  $r_n$ , соответствующих  $n \leq 5$ , получено большое притяжение, что является типичной ошибкой всех «чисто деформационных» оценок  $v_n$  (см., например, [13]), в то время как в работе [34] вычисленные  $v_n$  с  $n \leq 5$  соответствуют сильному отталкиванию, наблюдаемому на опыте. При больших  $r_n$ , напротив, деформационные оценки существенно занижают эффекты притяжения атомов углерода [34].

В соответствии с этими замечаниями в расчетах градиентных коэффициентов (84) мы использовали все значения  $v_n$ , приведенные в работе [34]; константу  $v_1$ , не указанную в работе [34], для определенности полагали равной  $v_2$  (что при больших положительных  $\beta v_1$  и  $\beta v_2$  не должно заметно влиять на значение  $f_1 \approx -1$ ), а остальные  $v_n$ , не указанные в работе [34], брали из оценок [33], ограничиваясь  $n \leq 20$ . Этот набор значений  $v_n$  обозначен в табл. 5 как  $v_n^a$ .

Кроме того, для оценки масштаба ошибок, вносимых занижением в деформационной модели притяжения атомов углерода на немалых расстояниях, мы выполнили те же расчеты с использованием для констант  $v_6, v_8$  и  $v_{15}$  значений, взятых из деформационных оценок [33], вместо значений из работы [34]; соответствующий этому «менее реалистичный» набор  $v_n$  обозначен в табл. 5 как  $v_n^b$ . Заполнения пор  $c$  в феррите, как отмечалось, малы:  $c < 10^{-3}$  [32], и практически их можно считать нулями. Получающиеся значения коэффициентов  $\tilde{g}_{cc}$  в формуле (84) для двух описанных моделей С–С-взаимодействий приведены в табл. 5.

Для оценок углеродных градиентных коэффициентов  $\mathbf{g}_{rr'}$  «на другой стороне» обсуждаемой межфазной границы, т. е. в чистом  $\varepsilon$ -цементите, будем использовать общее выражение (81). Как обсуждалось в работе [14] и выше, в структуре  $\varepsilon$ -цементита параметрами превращения  $r$  являются среднее заполнение пор  $c$  и амплитуды концентрационных волн  $\eta$  и  $\zeta$ ; коэффициенты  $\nu_\rho$  в формуле (81) для каждой из трех подрешеток  $a, b$  или  $d$  равны друг другу:  $\nu_\rho = 1/3$ , а величины  $e_{\rho r}$  даются уравнениями (7) из работы [14]:

$$e_{ac} = e_{bc} = e_{dc} = 1, \quad e_{a\eta} = e_{b\eta} = \frac{1}{2},$$

$$e_{d\eta} = -1, \quad e_{a\zeta} = \frac{3}{2}, \quad (85)$$

$$e_{b\zeta} = -\frac{3}{2}, \quad e_{d\zeta} = 0.$$

После выделения размерного множителя  $T a_\varepsilon^2$  все  $g_{rr'}^{\alpha\beta}$  с учетом гексагональной симметрии решетки  $\varepsilon$ -цементита можно записать в таком общем виде:

$$g_{rr'}^{\alpha\beta} = T a_\varepsilon^2 (\delta_{\perp}^{\alpha\beta} \tilde{g}_{rr'}^{\perp} + \delta_{zz}^{\alpha\beta} \tilde{g}_{rr'}^{zz}), \quad (86)$$

где  $\delta_{\perp}^{\alpha\beta}$  и  $\delta_{zz}^{\alpha\beta}$  — те же, что в формулах (51). При написании явных выражений для величин  $\tilde{g}_{rr'}^{\perp}$  и  $\tilde{g}_{rr'}^{zz}$  в формуле (86) можно учесть, что при интересующих нас  $T < 1000$  К заполнения подрешеток  $c_\rho$  в  $\varepsilon$ -цементите практически не отличаются от случая  $T = 0$ :  $c_a = 1, c_b = c_d = 0$ , так что величины  $S_n^{\rho\sigma}$  в формуле (82) принимают вид

$$S_n^{aa} = S_n^{bb} = S_n^{dd} = S_n^{ad} = -f_n,$$

$$S_n^{ab} = S_n^{ad} = -f_n e^{\beta v_n}. \quad (87)$$

Поэтому величины  $\tilde{g}_{rr'}^{\perp}$  и  $\tilde{g}_{rr'}^{zz}$  в формуле (86) можно записать таким образом:

**Таблица 5.** Значения некоторых констант  $v_n$  и приведенных градиентных коэффициентов  $\tilde{g}_{cc}$  в феррите для двух обсуждаемых моделей С–С-взаимодействий

	$v_6$	$v_8$	$v_{15}$	$T, \text{ К}$	1000	900	800
$v_n^a, \text{ эВ}$	-0.13	-0.14	-0.15	$\tilde{g}_{cc}(v_n^a)$	58	74	99
$v_n^b, \text{ эВ}$	0.07	-0.06	0.02	$\tilde{g}_{cc}(v_n^b)$	8.5	12	17

$$\tilde{g}_{rr'}^\perp = \sum_{n=1} f_n \left( \alpha_n^{rr'} + e^{\beta v_n} \beta_n^{rr'} \right) \tilde{r}_n^2, \tag{88}$$

$$\tilde{g}_{rr'}^{zz} = 2 \sum_{n=1} f_n \left( \alpha_n^{rr'} + e^{\beta v_n} \beta_n^{rr'} \right) \tilde{H}_n^2.$$

Здесь  $\tilde{r}_n = r_{n,\rho\sigma}^\perp / a_\varepsilon$  и  $\tilde{H}_n = r_{n,\rho\sigma}^z / a_\varepsilon$  — приведенные поперечная и продольные компоненты вектора расстояния между порами  $\mathbf{r}_{n,\rho\sigma}$ ; численные коэффициенты  $\alpha_n^{rr'}$  и  $\beta_n^{rr'}$  можно найти, используя табл. 1 и 2 из работы [14], а в суммах по  $n$  ниже, как и в работе [14], мы ограничиваемся слагаемыми с  $n \leq 20$ .

Для констант С–С-взаимодействий  $v_n$  в  $\varepsilon$ -цементите, в отличие от случая феррита, оценки *ab initio* отсутствуют. Имеется только полуфеноменологическая модель, предложенная в работе [14], которая соответствует чисто деформационным  $v_n$  при всех  $n \geq 3$  и «химическому» отталкиванию при  $n \leq 2$  с параметрами, оцененными из подгонки к наблюдаемой кривой равновесия фаз аустенит–цементит. Значения  $v_n$  для этой модели указаны в табл. 1 из работы [14], а значения приведенных коэффициентов  $\tilde{g}_{rr'}$  в  $\varepsilon$ -цементите, вычисленные с этими  $v_n$ , приведены в табл. 6.

Прежде чем обсуждать результаты табл. 5, 6, сделаем несколько общих замечаний об углеродных градиентных коэффициентах  $\mathbf{g}_{rr'}$ . Прежде всего, из формул (81)–(88) следует, что положительные вклады в  $\mathbf{g}_{rr'}$  дают слагаемые с С–С-взаимодействиями притяжения, т. е. с  $v_n < 0$ , вклады же слагаемых с  $v_n > 0$  отрицательны. Физически это естественно, так как в системах с преобладанием притяжения возникновение концентрационной неоднородности, вообще говоря, энергетически невыгодно, в то время как наличие отталкивания может стимулировать возникновение неоднородных структур, например, чередующихся заполнений пор. Из формул (81)–(88) видно также, что наличие членов с немалым притяжением,  $-\beta v_n > 1$ , должно приводить к экспоненциальному росту коэффициентов  $\mathbf{g}_{rr'} \sim f_n = e^{-\beta v_n} - 1$  при низких температурах. Кроме того, из формул (84) и (88) видно, что вклад в градиентные коэффициенты от взаимодействий

в  $n$ -й координационной сфере пропорционален квадрату приведенного радиуса этой сферы  $\tilde{r}_n^2$  и поскольку С–С-взаимодействия как в ОЦК-, так и в ГПУ-железе медленно убывают с расстоянием вследствие деформационных эффектов [14, 33, 34], естественно ожидать, что градиентные коэффициенты  $\mathbf{g}_{rr'}$  здесь будут много большими, чем в системах с короткодействием, например, большими, чем в упорядочивающихся сплавах замещения, рассмотренных в работе [9].

Все эти замечания иллюстрируются результатами, представленными в табл. 5, 6. Обсудим сначала результаты для феррита в табл. 5 со взаимодействиями  $v_n^a$ , которые, как отмечалось, являются более реалистичными. Видно, что приведенные градиентные коэффициенты здесь весьма велики:  $\tilde{g}_{cc} \sim 50\text{--}100$ , они на два порядка больше, чем в упорядочивающихся сплавах замещения [9]. Эти большие значения, так же как их резкий рост с понижением  $T$ , в основном обусловлены упомянутыми вкладами с немалым притяжением, в частности, вкладами взаимодействий  $v_6^a, v_8^a$  и  $v_{15}^a$ , указанных в табл. 5. Видно также, что занижение этого притяжения в деформационных оценках [33] приводит к занижению значений  $\tilde{g}_{cc}$  в 5–6 раз. Это иллюстрирует чувствительность значений углеродных градиентных коэффициентов к выбору адекватных моделей взаимодействий, хотя даже для упрощенной модели  $v_n^b$  значения  $\tilde{g}_{cc}$  в табл. 5 остаются большими и положительными.

В то же время результаты для  $\varepsilon$ -цементита в табл. 6 указывают на отрицательность главных значений тензора  $\mathbf{g}_{rr'}^{zz}$ , при всех рассмотренных  $T$ , а тензора  $\mathbf{g}_{rr'}^\perp$  — при  $T \lesssim 800$  К. Как отмечено в разд. 5.2, это указывает на неустойчивость используемой модели  $\varepsilon$ -цементита относительно неоднородных искажений. Такая неустойчивость может быть связана с причинами двух типов.

1. Недостаточная точность использованной модели С–С-взаимодействий [14]. Действительно, в этой модели все взаимодействия  $v_n$  с  $n \geq 3$  предполагаются чисто деформационными. В то же время рас-

Таблица 6. Приведенные градиентные коэффициенты  $\tilde{g}_{rr'}$  в  $\epsilon$ -цементите, рассчитанные для модели [14]

$T, K$	$rr'$	$cc$	$c\eta$	$c\zeta$	$\eta\eta$	$\eta\zeta$	$\zeta\zeta$
1000	$\tilde{g}_{rr'}^\perp$	1.1	-1.2	-3.6	2.0	3.6	12.2
900		-1.2	-1.6	-5.0	2.6	5.0	16.7
800		-5.8	-2.4	-7.5	3.6	7.5	24.6
1000	$\tilde{g}_{rr'}^{zz}$	-10.5	-1.4	-1.4	0.1	1.4	5.1
900		-11.7	-1.7	-1.7	0.1	1.7	6.5
800		-13.4	-2.2	-2.2	0.1	2.2	8.4

смотренный выше пример феррита показывает, что это может резко занижать С–С-притяжение на больших расстояниях и, соответственно, занижать положительные вклады в градиентные коэффициенты. Поэтому желательны более количественные оценки С–С-взаимодействий в  $\epsilon$ -цементите, например, аналогичные выполнявшимся в работе [34] для феррита. Возможно также, что и точность используемого приближения РСА для расчетов градиентных коэффициентов в упорядоченной структуре  $\epsilon$ -цементита становится недостаточной, так как пока эта точность проверялась только для расчетов термодинамических свойств однородных сплавов [13, 14].

2. В то же время возможно, что полученная неустойчивость  $\epsilon$ -цементита не связана с погрешностями модели и расчетов, а отражает реальную термодинамическую нестабильность его структуры относительно неоднородных искажений, в частности, тех (небольших) искажений, которые переводят гексагональный  $\epsilon$ -цементит в обычный, орторомбический цементит с учетверенным числом атомов в элементарной ячейке [27, 28]. Правда, наблюдаемая в опытах метастабильность  $\epsilon$ -цементита могла бы указывать на устойчивость его структуры относительно возникновения концентрационных волн бесконечно малой амплитуды. Однако в имеющихся опытах исследуются, как правило, не идеальные, а сильно деформированные структуры со множеством неоднородностей и дефектов, которые выше не учитывались. Все эти проблемы требуют дальнейшего рассмотрения.

#### 5.4. Оценка градиентного члена и ширины межфазной границы между ферритом и цементитом

Несмотря на отмеченные неточности использованных простых моделей, изложенные выше результаты и оценки, вместе с имеющейся эксперименталь-

ной информацией, позволяют сделать некоторые качественные выводы о структуре и свойствах обсуждаемых межфазных границ. Рассмотрим сначала общее выражение (72) для поверхностной энергии и воспользуемся имеющейся экспериментальной оценкой поверхностной энергии межфазной границы между ферритом и цементитом [35]:

$$\sigma = 740 \text{ эрг/см}^2 = 4.4T_e/a_\alpha^2. \quad (89)$$

Подставляя в правую часть формулы (72) атомный объем железа в феррите  $v_a = a_\alpha^3/2$ , интерполяцию (73) для функции  $\tilde{\Omega}(s)$  со значением  $\tilde{\Omega}_{max}$  из формулы (78), предполагая для оценки градиентный член  $G(s)$  в (72) не зависящим от  $s$ , и приравнивая результат значению (89), приходим к следующей оценке градиентного члена  $G$ :

$$G \sim T_e a_\alpha^2 (14/\zeta) \gg T_e a_\alpha^2. \quad (90)$$

Таким образом, использование всех описанных выше оценок (которые, несмотря на их упрощенность, кажутся достаточно реалистическими) приводит к весьма большим значениям приведенного градиентного члена ( $G/T_e a_\alpha^2$ ) в межфазной границе между ферритом и цементитом. Эти значения более чем на порядок превышают фоновые градиентные коэффициенты, полученные в оценках (80). В то же время эти значения неплохо согласуются с оценками углеродных градиентных коэффициентов в первой строке табл. 5, если принять, что значения производных  $\dot{\eta}_r \sim dc/ds$  в формуле (70) на пути превращения являются величинами порядка единицы (что кажется естественным, поскольку и заполнения  $c$ , и фоновый параметр  $s$  при этом меняются от нуля до единицы) и что углеродные градиентные коэффициенты  $g_{cc}(s)$  как-то плавно уменьшаются с ростом  $s$  на пути превращения от феррита к цементиту. Таким образом, наблюдаемое большое значение (89) приведенной поверхностной энергии



$\sigma a_\alpha^2/T_\epsilon$  для межфазной границы между ферритом и цементитом (почти на порядок большее, чем аналогичные значения в сплавах замещения [9]) можно считать неплохо согласующимся с оценками барьера превращения и градиентных коэффициентов в разд. 5.1–5.3, если предположить, что отмечавшаяся отрицательность некоторых градиентных коэффициентов будет как-то исправлена при развитии более адекватных микроскопических моделей.

Из полученных оценок следует, что обсуждаемые межфазные границы являются весьма широкими. Так, если определять ширину межфазной границы  $w_{ipb}$ , например, как такой интервал координат  $\xi$ , который соответствует изменению фононного параметра  $s$  в уравнении для структуры этой границы (68) между 0.1 и 0.9, и использовать в правой части уравнения (68) те же приближения, что при выводе оценки (90), то для ширины  $w_{ipb}$  получаем

$$w_{ipb} \sim \left( \frac{G}{\tilde{\Omega}_{max}} \right)^{1/2} \times \int_{0.1}^{0.9} \frac{ds}{4s(1-s)} \sim a_\alpha \left( \frac{9}{\zeta} \right) \gg a_\alpha. \quad (91)$$

Как обсуждалось в разд. 5.3, основной причиной большой ширины этой межфазной границы является дальнедействующий характер С–С-взаимодействий в сталях, особенно в феррите. Поэтому можно думать, что большая ширина, т. е. соотношение  $w_{ipb}/a_\alpha \gg 1$ , является общим свойством межфазных границ в сталях, мало чувствительным к деталям используемых моделей и расчетов. Заметим также, что в недавних расчетах [36] для поверхностной энергии феррит–цементит были получены значения, втрое превышающие экспериментальную оценку (89):  $\sigma = (2-2.5) \cdot 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>; это соответствовало бы еще большим значениям градиентного члена  $G$  и ширины  $w_{ipb}$ , чем в оценках (90) и (91).

Экспериментальная информация о структуре межфазных границ между ферритом и цементитом пока ограничена. Из электронно-микроскопических снимков невысокого разрешения (например, из приведенных в книге [35, гл. 5]) видно, что эти границы имеют ступенчатый характер, а в исследованиях аналогичных ступенек для межфазных границ между аустенитом и цементитом [37] было найдено, что высота таких ступенек составляет 2–3 межплоскостных расстояния. Это можно считать качественным подтверждением того, что полная ширина обсуждаемых межфазных границ существенно превышает межатомные расстояния. Но

для количественных утверждений нужны прямые измерения.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты работы. Рассматриваются микроскопические выражения для обобщенных функционалов Гинзбурга–Ландау, описывающих фазовые переходы между ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структурами, обозначаемыми как фазы  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$ . Используются четыре слабонеоднородных параметра превращения: три деформации растяжения вдоль каждой из главных осей кристалла и «фононный» параметр превращения, описывающий относительные скольжения плотноупакованных плоскостей. Для каждого из обсуждаемых фазовых превращений указано несколько вариантов таких скольжений, т. е. «фононо-деформационных» путей превращения, которые представляются наиболее реалистичными. Для каждого из этих вариантов даны явные выражения для положений всех атомов на пути превращения. Отмечено, что для перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  в железе обычно рассматриваемый путь превращения Бейна, в котором фононные скольжения отсутствуют, приводит к значительным спонтанным деформациям, примерно вдвое большим, чем для путей превращения с фононными скольжениями, так что кинетические барьеры, связанные с возникновением неоднородных напряжений вследствие этих спонтанных деформаций, для бейновского пути являются намного большими, чем для путей с фононными скольжениями. Поэтому фононо-деформационные пути превращений, рассмотренные в настоящей работе, представляются более реалистичными, чем бейновский. Выведены микроскопические выражения для градиентных членов в рассматриваемых функционалах. Показано, что эти градиентные члены можно явно выразить через динамическую матрицу кристалла на пути превращения. Эту матрицу можно либо вычислять методами *ab initio* на основе приведенных выражений, либо оценивать, используя интерполяции экспериментальных данных о фононных спектрах между начальной и конечной фазами. Построение такой интерполяции иллюстрируется на примере превращения  $\alpha \rightarrow \epsilon$  в железе. Показано, что изменения соответствующих ковариантных параметров Борна–Кармана в ходе данного превращения невелики, что подтверждает разумность предложенной интерполяции. Полученные результаты, вместе с результатами предыдущих работ [8, 13, 14], использованы для оценок характеристик межфазных границ между

ферритом и цементитом в сталях. Найдено, что ширина этих межфазных границ, по-видимому, существенно превышает межатомные расстояния, а полученные оценки градиентных членов разумно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Авторы глубоко благодарны И. Л. Яковлевой, Ю. Н. Гоностыреву и М. С. Блантеру за плодотворные обсуждения и помощь в работе, а также Исследовательско-технологическому центру «Аусферр», г. Магнитогорск за инициирование и поддержку этой работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16557, 09-02-00563) и в рамках программы поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-3004.2008.2).

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### А. Связь ковариантных параметров Борна – Кармана в формуле (58) с аналогичными экспериментальными параметрами

В экспериментальных исследованиях фононных спектров ОЦК-металлов, например в работах [22–24], принято использовать нековариантные параметры Борна – Кармана  $\alpha_n - \gamma_n$ , являющиеся матричными элементами матриц силовых постоянных  $\mathbf{A}_n$  для векторов  $\mathbf{R}_n^\alpha$ , указанных в формулах (59). Эти матрицы  $\mathbf{A}_n = \mathbf{A}_n(\mathbf{R}_n^\alpha)$  описываются такими выражениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 \\ \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{A}_2 &= \begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{A}_3 &= \begin{pmatrix} \alpha_3 & \gamma_3 & 0 \\ \gamma_3 & \alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{A}_4 &= \begin{pmatrix} \alpha_4 & \delta_4 & \delta_4 \\ \delta_4 & \beta_4 & \gamma_4 \\ \delta_4 & \gamma_4 & \beta_4 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (92)$$

а матрица  $\mathbf{A}_5$  получается из  $\mathbf{A}_1$  заменой  $\alpha_1$  на  $\alpha_5$  и  $\beta_1$  на  $\beta_5$ .

При описании этих матриц ковариантным выражением (58) с  $e_n = f_n = 0$  будем использовать минимальное число ненулевых параметров  $a_n - d_n$ , т. е.

из всех параметров  $c_n$  будем считать отличными от нуля только  $c_3$  и  $c_4$ , а из  $d_n$  — только  $d_4$ . Тогда подстановка в уравнение (58) выражений для  $\mathbf{n}_p^\alpha = \mathbf{R}_{np}^\alpha / R_{np}^\alpha$  из формул (59) приводит к следующим выражениям ковариантных параметров Борна – Кармана  $a_n - d_n$  в (58) через экспериментальные  $\alpha_n - \gamma_n$ :

$$\begin{aligned} a_1 &= 3\beta_1, & b_1 &= \alpha_1 - \beta_1, & a_2 &= \alpha_2 - \beta_2, \\ b_2 &= \beta_2, & a_3 &= \frac{4}{5} \left( \alpha_3 - \beta_3 + \frac{3}{2} \gamma_3 \right), \\ b_3 &= \frac{2}{5} \left( \alpha_3 + \frac{3}{2} \beta_3 - \gamma_3 \right), \\ c_3 &= 2(\alpha_3 - \beta_3 - \gamma_3), \\ a_4 &= \frac{11}{20} \left( \alpha_4 - \beta_4 + 2\gamma_4 + \frac{10}{3} \delta_4 \right), \\ b_4 &= \frac{3}{20} \alpha_4 + \frac{17}{20} \beta_4 + \frac{1}{2} \gamma_4 - \frac{9}{10} \delta_4, \\ c_4 &= \frac{11}{8} (\alpha_4 - \beta_4 + 10\gamma_4 - 6\delta_4), \\ d_4 &= \frac{121}{24} (\delta_4 - 3\gamma_4), & a_5 &= 3\beta_5, \\ b_5 &= \alpha_5 - \beta_5. \end{aligned} \quad (93)$$

Отметим также, что наше определение параметров Борна – Кармана, как ковариантных коэффициентов в матрице силовых постоянных (46), противоположно по знаку определениям, которые используются в экспериментальных работах [22]–[26].

### В. Оценки значений параметров Борна – Кармана $A_n^\alpha - F_n^\alpha$ и $A_n^\varepsilon - F_n^\varepsilon$ в формуле (62) для железа

Значения параметров Борна – Кармана  $a_l - c_l$ , которые определяют значения  $A_n^\alpha - F_n^\alpha$  для ОЦК-железа, можно находить из соотношений (93), используя экспериментальные оценки параметров  $\alpha_n - \gamma_n$  в работах [22–24]. Однако в ГПУ-железе (которое стабильно только при высоких давлениях [4]) фононные спектры не измерялись, так что параметры Борна – Кармана для него можно оценивать только с помощью тех или иных экстраполяций. В работах [13, 14] было предложено использовать для такой экстраполяции экспериментальные данные о фононных спектрах ГПУ-кобальта и оценивать динамическую матрицу ГПУ-железа  $\mathbf{D}_k^{\varepsilon-\text{Fe}}$  из соотношения

$$\mathbf{D}_k^{\varepsilon-\text{Fe}} = \mathbf{D}_k^{\text{Co}} B^{\varepsilon-\text{Fe}} / B^{\text{Co}}, \quad (94)$$

где  $\mathbf{D}_k^{\text{Co}}$  — динамическая матрица для кобальта, а  $B^{\varepsilon-\text{Fe}}$  и  $B^{\text{Co}}$  — модули сжатия ГПУ-железа и ко-

Таблица 7. Оценки параметров  $A_n^\alpha - F_n^\alpha$  и  $A_n^\varepsilon - F_n^\varepsilon$  в формуле (62) для железа (в  $10^2$  дн/см)

$n$	$(l\alpha, m\varepsilon)$	$A_n^\alpha$	$A_n^\varepsilon$	$B_n^\alpha$	$B_n^\varepsilon$	$C_n^\alpha$	$C_n^\varepsilon$	$D_n^\alpha$	$D_n^\varepsilon$	$E_n^\alpha$	$E_n^\varepsilon$	$F_n^\alpha$	$F_n^\varepsilon$
1	(1,1)	-447	-337	-30	15	-30	-185	-447	-357	-447	0	0	0
2	(1,2)	-447	-370	-30	17	-30	-37					0	0
3	(2,1)	-146	-337	-4	15	-4	-185	-146	-357	-146	0	0	0
4	(2,2)	-146	-370	-4	17	-4	-37					0	0
5	(2,3)	-146	-33	-4	6	-4	22	-146	0	-146	0	0	0
6	(3,3)	-22	-33	3	6	3	22	-22	0	-22	0	-41	0
7	(3,4)			3	1	3	-136			-22	0	-41	0
8	(3,5)	-22	-12	3	2	3	0	-22	-7	-22	0	-41	0
9	(3,6)	-22	-1	3	1	3	1					-41	0

бальта. Такая модель может быть достаточной для оценок как масштаба градиентного коэффициента  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  в формуле (49), так и его зависимостей от параметров превращения, ориентации кристалла, и т. п., по следующим соображениям. Во-первых, кобальт является соседом железа в таблице Менделеева и сходен с ним по ряду механических и магнитных свойств. Во-вторых, упомянутые зависимости  $g_{ss}^{\alpha\beta}$  в основном определяются, видимо, геометрическими факторами, которые в модели (94) полностью учтены. В-третьих, имеющиеся данные о фоновых спектрах переходных ГПУ-металлов (см., например, [15, 26]) показывают, что общий вид этих спектров в разных металлах обычно сходен, а основные различия связаны с общими масштабными факторами. Введение в соотношение (94) отношения модулей сжатия как раз и осуществляет такое реалистическое «масштабирование» фоновых спектров. При этом для модуля сжатия в кобальте будем использовать его наблюдаемое значение при нормальных условиях [38]:  $B^{Co} = 1.87$  Мбар, а в ГПУ-железе — приведенную в работе [19] экстраполяцию к нормальным условиям данных, полученных под давлением:  $B^{\varepsilon-Fe} \approx 1.65$  Мбар.

В табл. 7 приведены получающиеся оценки параметров  $A_n^\alpha - F_n^\alpha$  и  $A_n^\varepsilon - F_n^\varepsilon$  для железа. Значения параметров  $\alpha_n - \gamma_n$  для ОЦК-железа в уравнениях (93) брались из работы [24]. Параметры Борна–Кармана для кобальта в формуле (94) соответствуют модели взаимодействий шести ближайших соседей, которая в работе [15] названа «модель Со-6ад» и хорошо описывает фоновые спектры кобальта. В табл. 7 мы приводим параметры Борна–Кармана только для первых девяти звезд с  $n$  от 1 до 9, так как вклады

звезд с  $n \geq 10$  уже малы, являясь на два–три порядка меньшими, чем вклады взаимодействий ближайших соседей. Значения констант  $A_n$ ,  $D_n$  и  $E_n$  для звезд  $n$ , которые не дают вклада в матрицу (62) вследствие отсутствия у векторов  $\mathbf{R}_{np}$  в этих звездах необходимых ненулевых компонент, в табл. 7 не приводятся.

Из табл. 7 следует, в частности, что значения наибольших, основных параметров Борна–Кармана в формуле (60),  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $D_1$  и  $D_2$  (которые описывают взаимодействия ближайших соседей) в ОЦК- и ГПУ-фазах оказываются довольно близкими, так же как и значения  $zz$ -компоненты каждой из матриц  $\mathbf{A}_{1p}$ , которая в ОЦК-фазе, согласно формуле (60) и табл. 7, равна  $C_1^\alpha + E_1^\alpha n_{1z}^2 = -179$  дн/см, а в ГПУ-фазе равна  $C_1^\varepsilon = -185$  дн/см. В то же время все указанные оценки получены из совершенно разных экспериментов и используют простую модель (94). Поэтому полученная близость основных вкладов в матрицу силовых постоянных в ОЦК- и ГПУ-фазах (а следовательно, по соотношениям (61), и на всем пути превращения) может подтверждать адекватность всех использованных моделей и приближений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P.-A. Lindgard and O. G. Mouritsen, Phys. Rev. Lett. **57**, 2458 (1986).
2. G. L. Krasko and G. B. Olson, Phys. Rev. B **40**, 11536 (1989).
3. B. N. Harmon, in: *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, Vol. 319 of NATO ASI Series B:

- Physics, ed. by A. Gonis and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1994), p. 421.
4. M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsdotter, and P. Blaha, Phys. Rev. B **58**, 5296 (1998).
  5. T. Suzuki, M. Shimono, and S. Kajiwara, Mater. Sci. Eng. A **312**, 104 (2001).
  6. S. V. Okatov, A. R. Kuznetsov, Yu. N. Gornostyrev, V. N. Urtsev, and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **79**, 094111 (2009).
  7. V. G. Vaks, Phys. Rep. **391**, 157 (2004).
  8. I. R. Pankratov and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **68**, 134208 (2003).
  9. K. Yu. Khromov, I. R. Pankratov, and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **72**, 094207 (2005).
  10. F. Soisson and C.-C. Fu, Phys. Rev. B **76**, 214102 (2007).
  11. В. Г. Вакс, А. Ю. Строев, ЖЭТФ **134**, 113 (2008).
  12. S. Baroni, S. de Gironcoli, and A. Dal Corso, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
  13. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 115 (2008).
  14. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 313 (2008).
  15. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 571 (2008).
  16. V. G. Vaks and K. Yu. Khromov, Phys. Rev. B **75**, 212103 (2007).
  17. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978), Гл. 1.
  18. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Преобразования в железе и стали*, Наука, Москва (1977), Гл. 3.
  19. G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen, and L. Stixrude, J. Phys.: Cond. Matt. **16**, 1109 (2004).
  20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1995), § 59.
  21. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974), Гл. IV.
  22. B. N. Brockhouse, H. E. Abou-Helal, and E. D. Hallman, Sol. St. Comm. **5**, 211 (1967).
  23. V. J. Minkiewicz, G. Shirane, and R. Nathans, Phys. Rev. **162**, 528 (1967).
  24. C. Van Dijk and J. Bergsma, in: *Neutron Inelastic Scattering*, IAEA, Vienna (1968), Vol. 1, p. 233.
  25. J. Zaretsky and C. Stassis, Phys. Rev. B **35**, 4500 (1987).
  26. N. Wakabayashi, R. H. Sherm, and H. G. Smith, Phys. Rev. B **25**, 5122 (1982).
  27. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения*, Мир, Москва (1971), Гл. 4.
  28. R. C. Reed and J. H. Root, Scripta Mater. **38**, 95 (1998).
  29. K. A. Gshneidner, Sol. St. Phys. **16**, 275 (1964).
  30. J. Neuhaus, W. Petry, and A. Krimmel, Physica B **234–236**, 897 (1997).
  31. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, Москва (1973).
  32. Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварц, *Термодинамика железо-углеродистых сплавов*, Металлургия, Москва (1972), Гл. 5.
  33. M. S. Blanter and A. G. Khachatryan, Met. Trans. **9A**, 753 (1978).
  34. C. Domain, C. S. Vecquart, and J. Fost, Phys. Rev. B **69**, 144112 (2004).
  35. В. М. Счастливец, Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковлева и др., *Перлит в углеродистых сталях*, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2006), с. 32.
  36. M. Ruda, D. Farkas, and G. Garcia, Comput. Mater. Sci. **45**, 550 (2009); W. C. Chiou Jr., E. A. Carter, Surf. Sci. **530**, 87 (2003).
  37. G. Spanos and H. I. Aaronson, Acta Met. Mater. **38**, 2723 (1990).
  38. *Second and Higher Order Elastic Constants*, ed. by A. Every and A. McCurdy, Landolt-Bornstein New Series, Group III, Vol. 29a, Springer, Berlin (1992), p. 105.