

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ПЕРЛИТНЫХ КОЛОНИЙ В ЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЯХ

*В. Г. Вакс<sup>a,b\*</sup>, А. Ю. Строев<sup>a,b</sup>, В. Н. Урцев<sup>c</sup>, А. В. Шмаков<sup>c</sup>*

<sup>a</sup>Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)  
117303, Москва, Россия

<sup>c</sup>Исследовательско-технологический центр «Аусферр»  
455023, Магнитогорск, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 2010 г.

Описываются оптические и электронно-микроскопические наблюдения перлитных структур в эвтектоидных сталях. Эти наблюдения позволяют предположить, что в таких сталях могут реализоваться процессы бокового роста перлитных колоний вдоль границ зерен, которые в неэвтектоидных сталях не наблюдались. Предложена простая теоретическая модель для изучения термодинамики и кинетики перлитного превращения. Моделирование процессов роста колоний на основе этой модели показало, что для обычно предполагаемого механизма объемной диффузии углерода такой рост всегда неустойчив, а стационарный рост возможен только по механизму диффузии углерода по межфазным границам. Предложена модель зарождения перлитных колоний вблизи границ зерен аустенита, основанная на предположении о резком ускорении диффузии углерода в этой области. Эта модель может быть применима к пластически деформированным сталям, и микроструктуры, полученные при моделировании на основе этой модели, качественно сходны с теми, которые наблюдались в процессах зарождения перлитных колоний в таких сталях.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы возникновения и роста перлитных колоний в сталях активно исследуются уже многие годы, см., например, работы [1–10] и цитированную в них лит. Однако как экспериментальная информация, так и теоретическое понимание этих процессов остаются во многом ограниченными. Большая часть экспериментальных данных, используемых в литературе (см., например, [1, 2, 7]), получена давно и не самыми современными методами, и многие важные явления, в частности, процессы зарождения перлитных колоний, остаются мало исследованными. В теоретических работах обычно обсуждается только стационарный рост колоний с использованием моделей и представлений равновесной термодинамики [3–5], но без попыток микроскопического рассмотрения кинетики процессов. В недавних работах [9, 10] рост

перлитных колоний исследуется методом «фазовых полей». Однако используется много модельных кинетических параметров с не всегда ясным физическим смыслом, а поверхностная диффузия углерода по межфазным границам (которая, видимо, весьма важна для кинетики таких превращений, см. работу [11]) не рассматривается. Поэтому вряд ли можно считать, что результаты работ [9, 10] существенно проясняют микроскопический механизм роста перлитных колоний.

В то же время даже основные проблемы физики перлитного превращения пока кажутся не слишком хорошо понятыми. Так, неизвестно, определяется ли кинетика роста колоний объемной или поверхностной диффузией углерода, и этот вопрос широко обсуждается [7, 11]. Неясно, какие кинетические или термодинамические факторы определяют значения периодов колоний  $S$  [1, 8]. Отсутствует понимание микроскопических механизмов зарождения и фор-

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

мирования перлитных колоний вблизи границ зерен и других дефектов решетки [1, 2, 8] и т. д.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому изучению некоторых из названных проблем. В разд. 2 приводятся результаты экспериментальных исследований структуры перлитных колоний в эвтектоидных сталях. При этом использование методов сканирующей электронной микроскопии позволило выявить некоторые детали тонкой микроструктуры, не наблюдавшиеся в предшествующих работах. Полученные результаты используются для обсуждения возможного существования в исследованных эвтектоидных сталях процессов «бокового роста» перлитных колоний вдоль границ зерен. Наличие этих процессов предполагалось в ранних обсуждениях механизмов зарождения перлитных колоний [1], однако в детальных экспериментальных исследованиях, выполненных Хиллертом [2] для неэвтектоидных сталей, такие процессы не наблюдались.

Остальные разделы статьи посвящены попыткам развития микроскопических теорий перлитного превращения. В качестве возможного первого шага к построению таких теорий недавно была предложена простая модель сплавов железо–углерод [12] с фазовой диаграммой, которая иллюстрируется ниже рис. 5а и симметрична относительно замены феррита на цементит. Кинетика роста перлитных колоний изучалась на основе функционала Гинзбурга–Ландау для этой модели, а диффузия углерода предполагалась объемной, как в большинстве моделей, обсуждаемых в литературе [1–5]. Моделирование роста перлитных колоний в работе [12] в основном подтвердило выводы существующих феноменологических подходов [3–5], хотя были обнаружены также некоторые новые эффекты.

Однако реальная фазовая диаграмма феррит–цементит (если мы моделируем ее моделью бинарного сплава) отнюдь не симметрична относительно замены феррита на цементит. Так, если принять концентрацию углерода в цементите за единицу, то эвтектоидная концентрация  $c_e$  близка к  $c_e = 1/8$ , вместо  $c_e = 0.5$  в симметричной модели. Поэтому для проверки реалистичности развивающегося подхода в разд. 3, 4 исследован рост колоний также и для несимметричных моделей с  $c_e \approx 1/8$ . При этом найдено, что для всех моделей рассмотренного типа рост колоний по механизму объемной диффузии оказывается неустойчивым и стационарный рост перлитных колоний возможен только по механизму поверхностной диффузии углерода по межфазным границам.

В разд. 5 обсуждается модель зарождения перлитных колоний вблизи границ зерен аустенита. Как отмечено выше и обсуждается в разд. 2, зарождение колоний обычно происходит именно в этой области, но однозначного объяснения этому пока нет [1, 2]. В предлагаемой модели мы связываем зарождение перлитных колоний с резким ускорением диффузии углерода вблизи границ зерен, наблюдавшимся в ряде экспериментов [17, 18]. Результаты нашего рассмотрения показывают, что в описанной простой форме развитая модель может применяться только к сильно деформированным материалам [6]. Однако возможные дальнейшие обобщения могут расширить область применимости предлагаемого подхода. Основные выводы работы приводятся в Заключении.

## 2. МИКРОСТРУКТУРА ПЕРЛИТНЫХ КОЛОНИЙ В НЕДЕФОРМИРОВАННОЙ И ДЕФОРМИРОВАННОЙ ЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ

### 2.1. Образцы и методика экспериментов

Микроструктурным исследованиям подвергались образцы стали 85 с одним и тем же химическим составом, указанным в таблице. При этом концентрация углерода была близка к эвтектоидной для сплавов железо–углерод:  $c_e^{\text{Fe-C}} \approx 3.45\%$ . Это отличает сталь, использовавшуюся в наших опытах, от доэвтектоидных сталей с  $c < c_e$  и заэвтектоидных сталей с  $c > c_e$ , исследовавшихся Хиллертом [2].

Прутки стали 85 диаметром 8 мм и длиной около 500 мм были подвергнуты различным видам термической и механической обработки. Эти различные виды обработки описываются ниже.

1. Нагрев в муфельной печи до  $T = 1050^\circ\text{C}$ , охлаждение на воздухе до  $T = 650^\circ\text{C}$ , помещение образца в печь, предварительно нагретую до  $T = 650^\circ\text{C}$ , выдержка при этой температуре в течение 20 с, далее закалка в воде.

2. Нагрев в муфельной печи до  $T = 1000^\circ\text{C}$ , охлаждение в расплаве натриевой селитры  $\text{NaNO}_3$  до его температуры, равной  $443^\circ\text{C}$ , далее закалка в воде.

3. Нагрев в муфельной печи до  $T = 1005^\circ\text{C}$ , охлаждение на воздухе до  $T = 750^\circ\text{C}$ , деформация при этой температуре в пластометре торсионного типа при скорости деформации 0.2 % в секунду до деформации поверхности слоя 23%, охлаждение в расплаве  $\text{NaNO}_3$  до его температуры, равной  $443^\circ\text{C}$ , далее закалка в воде.

**Таблица.** Состав исследовавшихся сталей

Примесь	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	S	P	Al
ат. %	3.91	0.60	0.48	0.08	0.08	0.04	0.04	0.02	0.02

Кривые охлаждения (температура  $T$  в зависимости от времени  $t$ ) в областях срезов, использовавшихся в дальнейших электронно-микроскопических исследованиях, показали, что перлитное превращение происходит в интервале температур 620–640 °С. Было также найдено, что в образцах, подвергнутых деформационному воздействию, кинетика превращения существенно ускоряется. Так, после деформации по режиму (3) время сорбитизации цилиндрического образца длиной 8 мм сокращалось от 10 до 4 с.

Структурные исследования выполнялись на поверхностях небольших «шайб», вырезанных параллельно поперечному сечению прутков и подвергнувшихся многостадийному шлифованию, полировке и травлению в 5-процентном растворе азотной кислоты в этиловом спирте (ниталь). Для образца, обработанного по режиму (1), фотография микроструктуры, представленная на рис. 1, была получена на структурном анализаторе, который включал в себя оптический микроскоп марки Nikon Epiphot-TME и камеру Panasonic WV-CP610/G.

Для образцов, обработанных по режимам (2) и (3), микроструктура исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (SEM). При этом использовались шлифы, приготовленные для оптической микроскопии. Однако они дополнительно подвергались ионному травлению, которое обеспечивает высокую чистоту поверхности и позволяет выявлять тонкие детали структуры [13]. Съемка проводилась на многоцелевом аналитическом автоэмиссионном растровом (сканирующем) электронном микроскопе высокого разрешения SUPRA 55 фирмы LEO (ZEISS) с электронно-оптической колонной GEMINI. Использование технологии «in-lens» (встроенные в колонну детекторы вторичных электронов) в комбинации с малыми ускоряющими напряжениями (1.5 кэВ) дает изображения наилучшего качества. Поскольку ориентация пластин перлита относительно поверхности образца является беспорядочной, специальный наклон образца не требовался.

Метод SEM был выбран потому, что благодаря высокой разрешающей способности он лучше всего подходит для металлографического исследования

сплавов, содержащих дисперсные структуры, в частности, для изучения рассматриваемых нами эвтектоидных смесей. Характерная особенность топографического контраста в SEM — это повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа, так называемый «краевой эффект», вызванный увеличением выхода электронов с этих участков [13]. Эта яркость изображения и наблюдается на рис. 2–4. При этом поверхность исследуемых перлитных образцов представляет собой развитый рельеф из светлых и тонких цементитных пластин в ферритной матрице, который образуется в результате комбинированного эффекта от механического воздействия при полировке и от травления [2].

## 2.2. Результаты экспериментов

Принято считать, что в гомогенном аустените первоначальные перлитные колонии обычно образуются вблизи границ зерен [1, 2]. Для проверки этого мы исследовали структуру приповерхностной области образца, обработанного по режиму (1). На рис. 1 показана структура, соответствующая расстоянию около ста микрон от поверхности этого образца. Из исследований процессов высокотемпературного окисления сталей [19, 20] известно, что эти процессы приводят к образованию вблизи поверхности следующих зон (в порядке углубления внутрь образца): *a*) зоны полного окисления, *b*) зоны внутреннего (частичного) окисления, *c*) зоны полного обезуглероживания, *d*) первой зоны частичного обезуглероживания (сплошной ферритной сетки по границам зерен), *e*) второй зоны частичного обезуглероживания (разорванной ферритной сетки по границам зерен) и, наконец, *f*) зоны неизмененного металла (см., например, рис. 1.1 в работе [19]), причем толщина и глубина каждой из зон зависят от температуры и времени процесса окисления.

На рис. 1 небольшие светлые пятна соответствуют зернам феррита, так что структура, изображенная на этом рисунке, соответствует, видимо, зоне *e*. Тогда цепочки мелких зерен феррита, четко наблюдаемые на рис. 1 и часто протяженные, должны соответствовать разорванной ферритной сетке по границам первоначальных зерен аустенита. В то

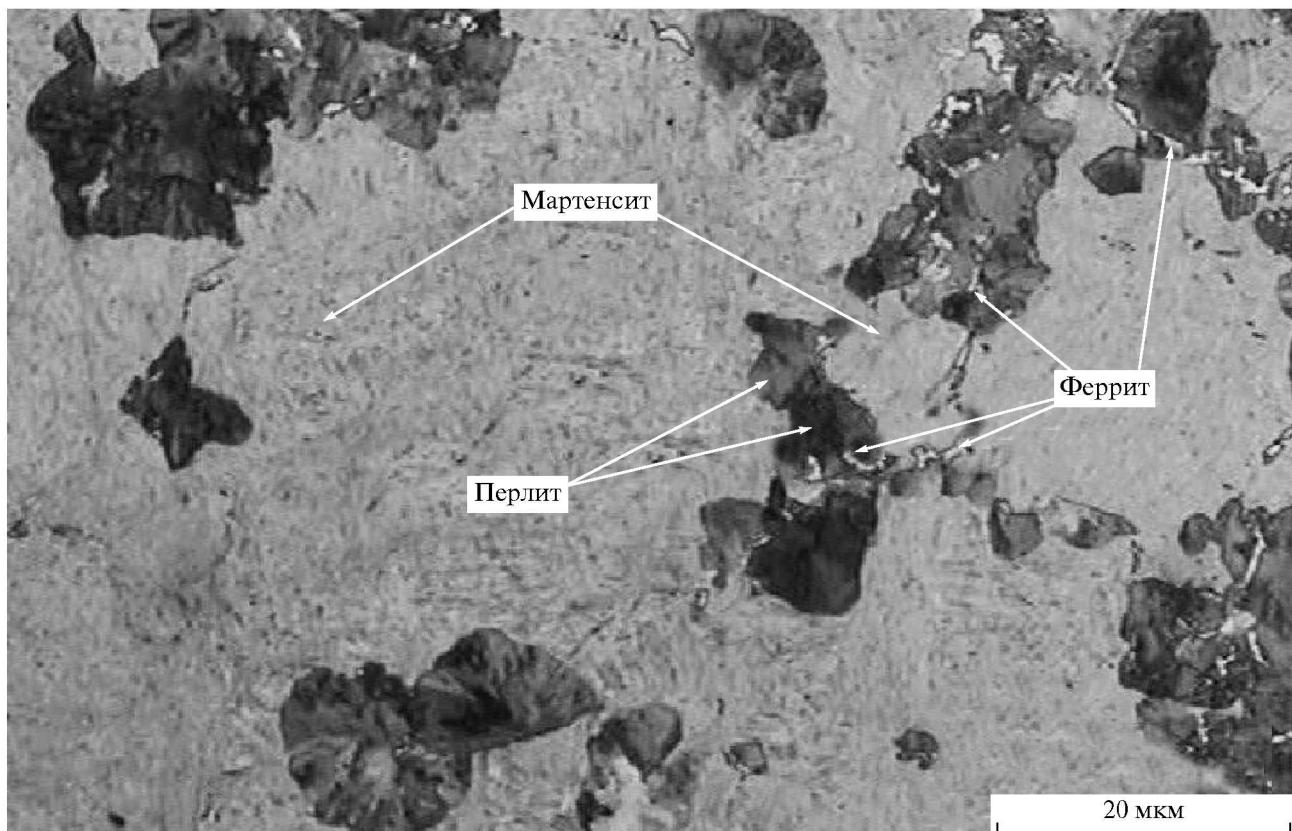


Рис. 1. Оптическая фотография приповерхностной структуры образца, обработанного по режиму (1) разд. 2.1

же время темные области на рис. 1 соответствуют перлитным колониям. На рис. 1 видно, что эти колонии возникли в основном вблизи цепочек зерен феррита, т. е. вблизи границ зерен аустенита (а дальнейший рост колоний, очевидно, был прерван закалкой образца к низким температурам). Это согласуется с принятыми представлениями о том, что первоначальные перлитные колонии обычно возникают вблизи границ зерен аустенита [1, 2].

На рис. 2–4 приведены электронные микрофотографии мелкодисперсного пластинчатого перлита, или сорбита, с межпластинчатым расстоянием около 100–200 нм. Развитая поверхность, представляющая собой тонкие цементитные пластины в ферритной матрице, образуется в результате обработки, описанной в разд. 2.1, т. е. полировки и травления шлифа, которые удаляют поверхностный слой феррита, но мало влияют на цементит. Поэтому се-рые участки (впадины) на рис. 2–4 до этой обработки, видимо, были заняты ферритом, а светлые по-лосы (т. е. хребты различного наклона к плоскости шлифа) соответствуют цементиту. Черные пятна на

рис. 2–4 возникли, видимо, вследствие каких-то загрязнений поверхности шлифа и вряд ли имеют отношение к микроструктуре образцов. Рисунки 2 и 3 соответствуют недеформированным, а рис. 4 — деформированным образцам. Видно, что деформация приводит к существенному уменьшению степени упорядоченности и параллельности перлитных колоний и к появлению деформационной раздробленности. Отметим также, что кроме линий (т. е. поперечных срезов соответствующих поверхностей), вдоль которых разные перлитные колонии, видимо, «сталкиваются» друг с другом, на рис. 2 и 3 видны также линии, вдоль которых изменения ориентаций ламелл в колонии относительно невелики. Эти линии могут соответствовать границам зерен без прилегающих областей феррита или дефектам упаковки, поскольку такие дефекты, по наблюдениям Хиллерта [2], слабо влияют на рост перлитных колоний.

Общей особенностью микроструктур, изображенных на рис. 2–4, является обычное наличие на одной или нескольких границах между включением феррита и прилегающей к нему областью пластин-

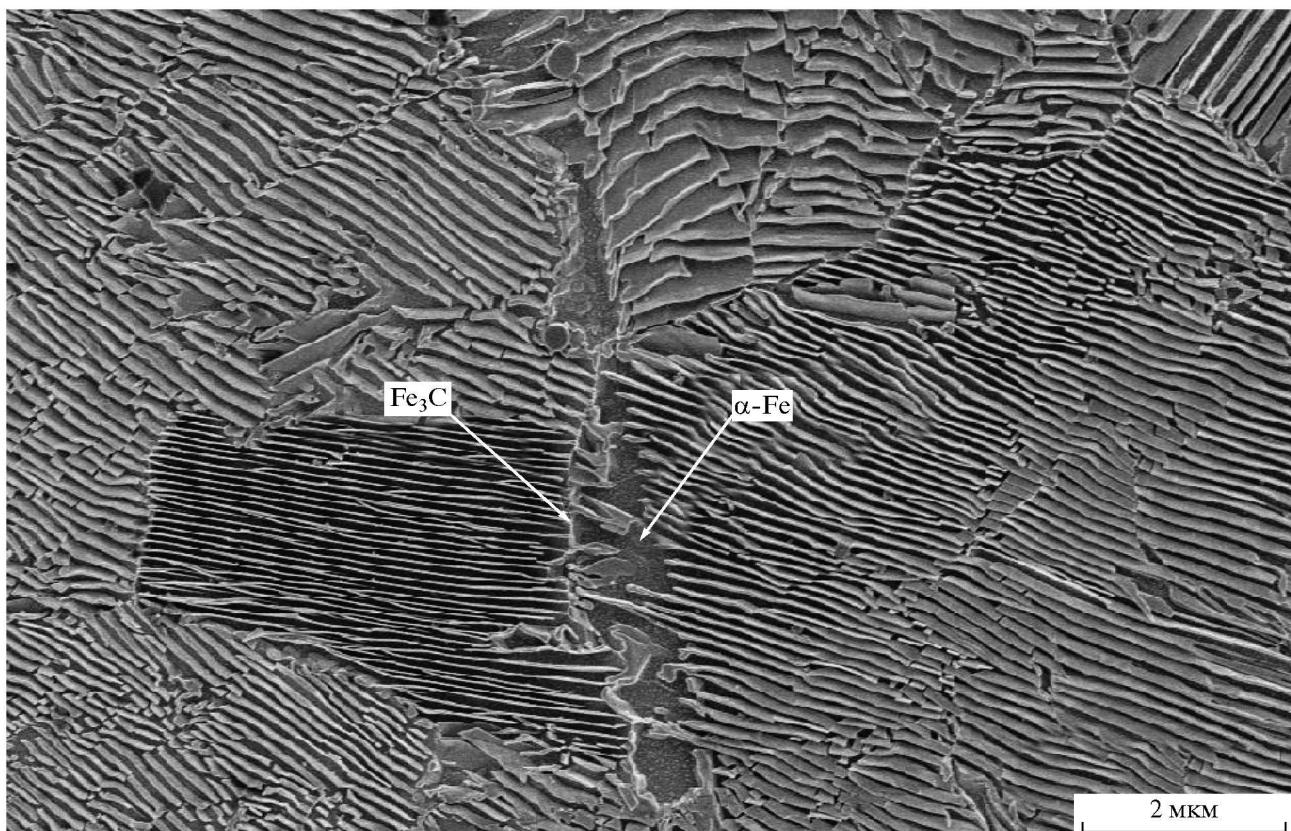


Рис. 2. Микрофотография недеформированного образца, приготовленного в режиме (2) разд. 2.1

чатых перлитных колоний тонких полос цементита, окаймляющих эти границы, причем перлитные колонии обычно приблизительно перпендикулярны данной границе. На рис. 2 такая полоса отделяет область протяженного приблизительно вертикального ферритного включения от примыкающей к ней слева области приблизительно горизонтальных перлитных колоний. На рис. 3а такая полоса тянется вдоль почти всей верхней границы поперечного ферритного включения в середине рисунка. Аналогичные полосы видны и в других частях рис. 3а, а также на рис. 3б и рис. 4.

Кажется естественным предположить, что эта прослойка цементита, разделяющая области различного состава и морфологии, обычно образуется на каком-то двумерном дефекте кристаллической решетки аустенита. И поскольку обсуждаемые прослойки разделяют феррит и области высокой плотности цементитных пластин (т. е. должны соответствовать заметному переносу углерода через эту границу в первоначально однородной эвтектоидной стали), наиболее вероятным кажется, что эти прослойки образуются в основном вдоль границ зерен исход-

ного аустенита, вблизи которых диффузия углерода резко ускорена [17, 18].

С учетом этих соображений, результаты, представленные на рис. 2–4, можно попытаться использовать для обсуждения проблемы «бокового роста» перлитных колоний вдоль границ зерен, привлекающей большой интерес в связи с изучением механизмов возникновения перлитных колоний. Гипотеза о том, что такой боковой рост по механизму «повторяющейся нуклеации» первоначально зародившейся ламеллы цементита является основным механизмом зарождения перлитных колоний, обсуждалась в ряде работ, см., например, рис. 17 в работе [1] или рис. 1 в работе [2]. Однако тщательный анализ Хиллера [2] не подтвердил эту гипотезу: ни в одном из многих экспериментов, выполненных им как для доэвтектоидных, так и для заэвтектоидных сталей, боковой рост перлитных колоний не наблюдался, а размножение первоначальных ламелл цементита или феррита всегда осуществлялось их «ветвлением» при взаимодействии с различными дефектами решетки: границами зерен, межфазными границами, плоскостями двойникования и т. д.

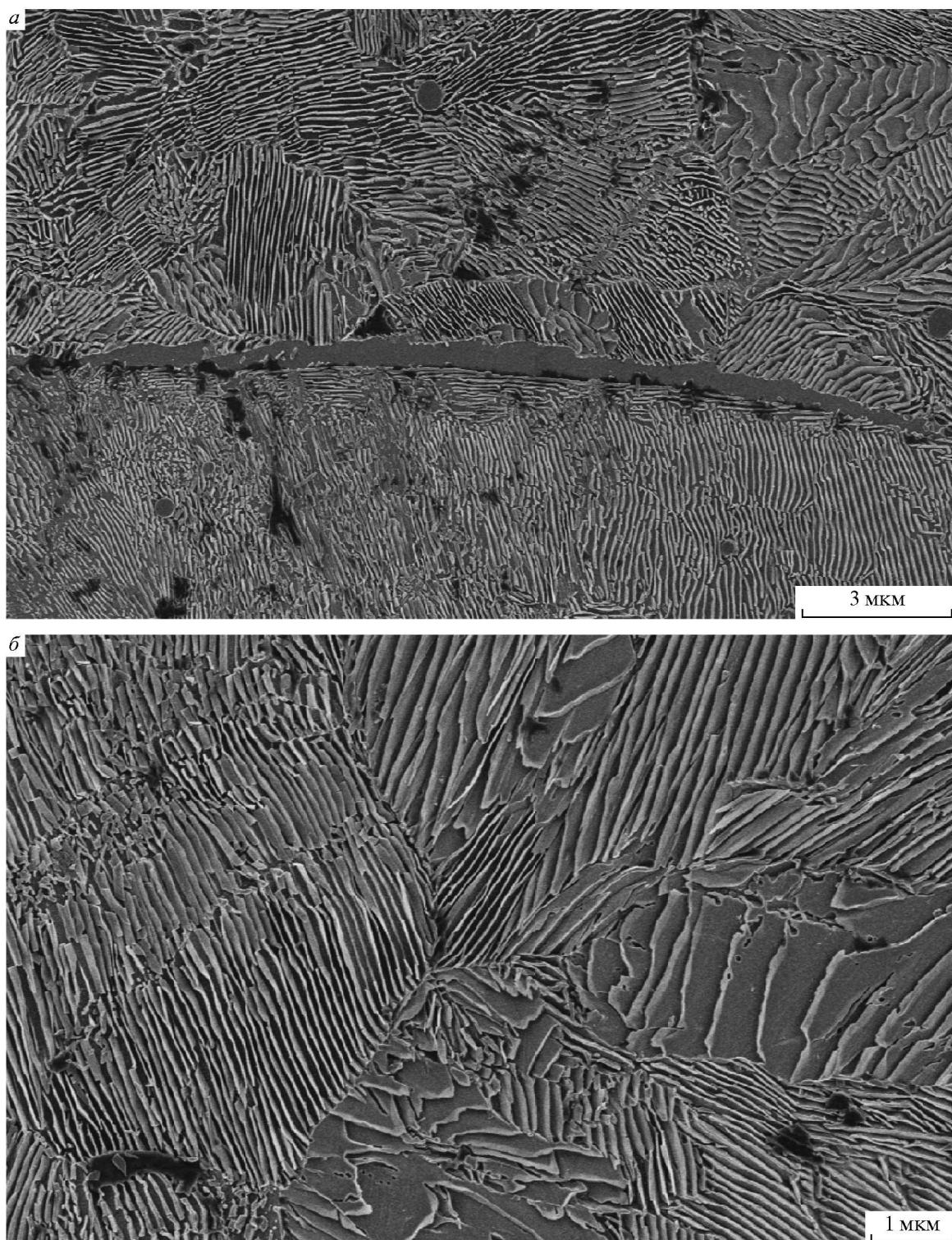


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для двух других участков образца

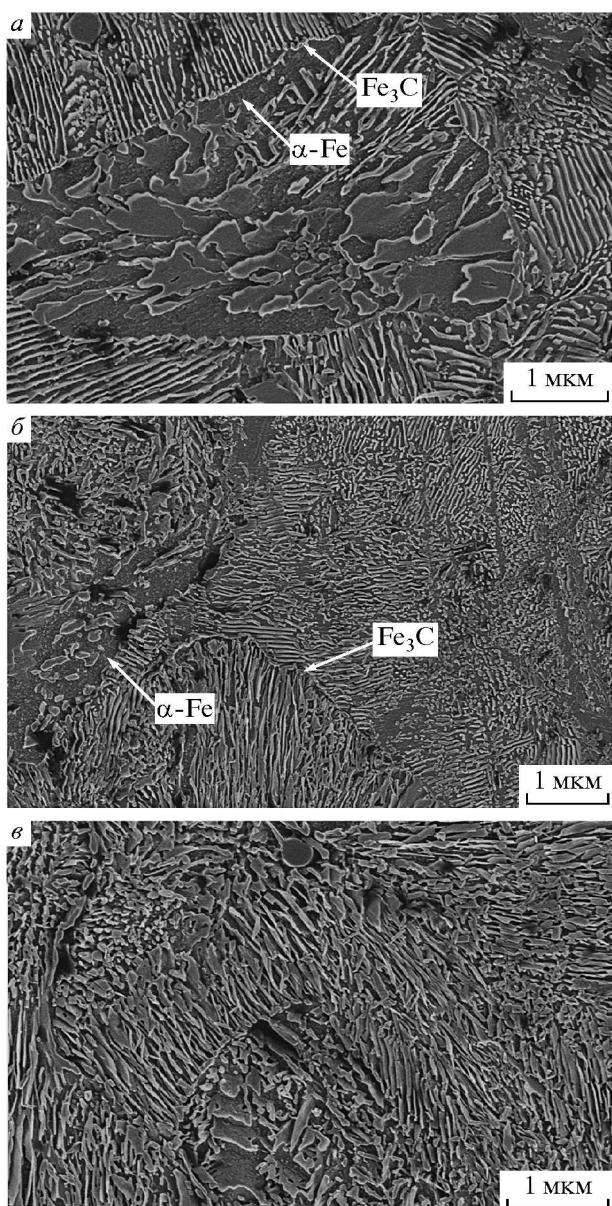


Рис. 4. Микрофотографии образца, приготовленного в режиме (4) разд. 2.1, для разных участков образца

Обсудим в этой связи сначала структуру, приведенную на рис. 2. Если предположить, что все группы перлитных колоний, наблюдаемые на этом рисунке, образованы по механизму ветвления каких-то первоначальных ламелл цементита или феррита [2], то эти начальные ветвления, видимо, должны были происходить достаточно далеко от области, показанной на рис. 2, поскольку иначе трудно понять высокую степень регулярности и упорядоченности

колоний на этом рисунке. Но тогда кажутся удивительными такие факты.

А. Почему ламеллы во всех перлитных колониях с левой стороны от предполагаемой нами первоначальной границы зерна приблизительно перпендикулярны этой границе.

Б. Почему колония, расположенная в левой центральной части рис. 2, имела столь малый размер, прежде чем столкнулась с несколькими другими колониями, возникшими в других частях зерна (также, видимо, удаленных от области рис. 2).

Можно, конечно, допустить, что все эти особенности структуры, показанной на рис. 2, являются случайными. Однако особенности типа А и В наблюдаются также для четырех (из пяти) перлитных колоний, прилегающих к верхней границе поперечного ферритного включения на рис. 3 $a$ , а особенность типа А наблюдается также на рис. 3 $b$ , рис. 4 и, возможно, в правом верхнем углу рис. 3 $a$ . Случайность всех этих особенностей структуры вблизи (предполагаемых нами) первоначальных границ зерен аустенита, отделяющих перлитные колонии от областей ферри-та, кажется не слишком вероятной.

Поэтому можно предположить, что обе структурные особенности А и В связаны с тем, что обсуждаемые перлитные колонии возникли не вдали, а вблизи рассматриваемой границы зерна, и их зарождению предшествует процесс переноса углерода через эту границу, в результате которого на стороне, обедненной углеродом, возникает феррит, а на другой стороне — перлитные колонии. Тогда отмечавшаяся ориентация ламелл в перлитных колониях приблизительно перпендикулярно границе зерна могла бы указывать на наличие какого-то процесса бокового роста колоний вдоль этой границы. В то же время детальные кинетические механизмы этого бокового роста пока остаются неясными. Так, неясно, образуются ли перлитные колонии одновременно или после возникновения обсуждавшейся приграничной прослойки цементита. Неясна и трехмерная картина этого бокового роста. Можно ожидать, что он сопровождается также и торцевым ростом в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка (т. е. плоскости наблюдаемого среза). Тогда такой одновременный торцевой и боковой рост, в принципе, можно считать аналогичным процессам ветвлений ламелл, наблюдавшимся Хиллертом [2] в неэвтектоидных сталях. Однако в обсуждаемом случае роста вдоль границ зерен (а также, возможно, и других границ ферритных включений) перлитные колонии кажутся намного более регулярными и упорядоченными, чем те, которые наблюдались в процессах

ветвлений в [2].

С правой стороны от ферритного включения на рис. 2 ориентация прилегающих к нему пластин перлитных колоний тоже приблизительно перпендикулярна границе этого включения. То же можно сказать и о большинстве перлитных колоний в нижней части рис. 3 $a$ , которые, правда, прилегают не непосредственно к границе феррита, а к узким (содержащим по несколько ламелл) слоям перлитных колоний, параллельных этой границе. Все эти корреляции в ориентациях границ ферритных включений и перлитных колоний, прилегающих к этим границам, тоже вряд ли являются случайными. Тогда они могут указывать на наличие каких-то процессов бокового роста перлитных колоний также и вдоль обсуждаемых «незернограницевых» границ ферритных включений, хотя кинетические механизмы такого роста (если он существует), вероятно, отличаются от обсуждавшихся выше для бокового роста вдоль границы зерна аустенита. В то же время для деформированных образцов образование пластинчатых колоний с ферритной стороны границы зерна на рис. 4 не наблюдается, а выделения цементита в этих областях обычно имеют неправильную форму, более близкую к глобуллярной.

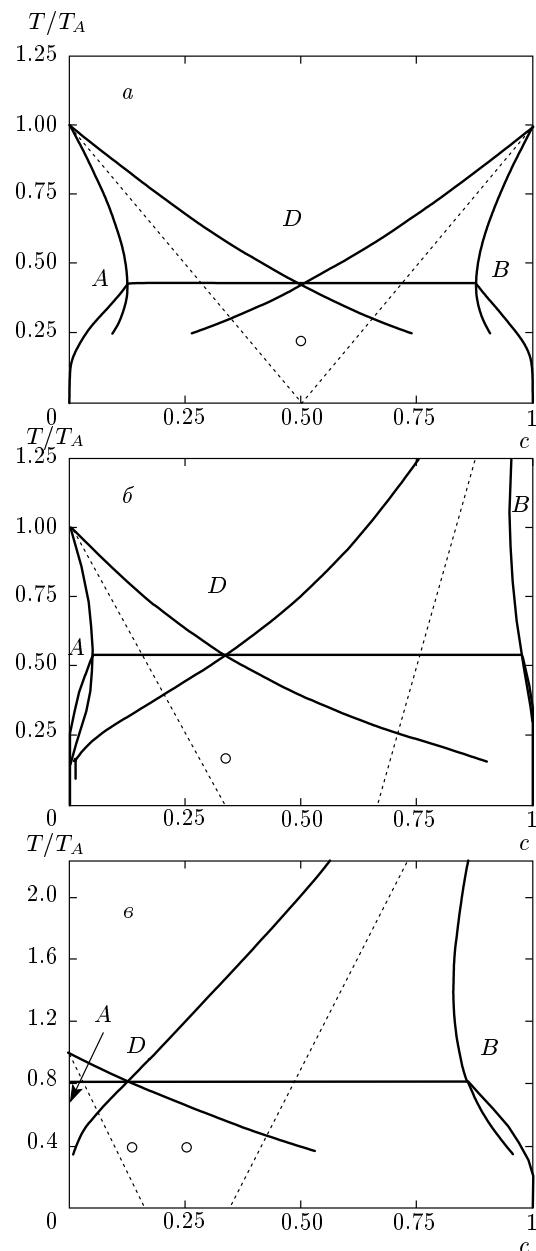
Описанные наблюдения позволяют сделать следующие выводы.

1. Эти наблюдения подтверждают общепринятое мнение о том, что в гомогенном аустените перлит обычно зарождается вдоль границ зерен [1, 2].

2. В то же время эти наблюдения могут указывать на наличие в эвтектоидных сталях процессов бокового роста перлитных колоний вдоль границ с областью ферритных включений, одна из которых совпадает с границей зерна аустенита.

### 3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ПЕРЛИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Как отмечено выше, пока представляются не вполне ясными даже основные механизмы перлитного превращения. Поэтому в теоретическом описании желательно использовать только простейшие модели, которые разумно описывают фазовую диаграмму феррит–аустенит–цементит, а в остальном содержат как можно меньшее число модельных параметров, имеющих ясный физический смысл. В работе [12] такая модель использовалась для изучения роста колоний в сплавах с симметричной фазовой диаграммой, показанной на рис. 5 $a$ . Ниже мы обоб-



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма температура  $T$  — концентрация  $c$  для симметричных моделей 1 (a), 2 (b), 3 (c), описываемых соответственно уравнениями (13), (14), (15). Фазы A, B и D соответствуют ферриту, цементиту и аустениту, а сплошные линии указывают линии двухфазных равновесий. Пунктиром показаны линии потери устойчивости фазы D относительно перехода в фазу A или в фазу B. Кружком указывает значения  $(T, c)$ , для которых выполнялось моделирование роста колоний

щаем эту модель на случай несимметричных фазовых диаграмм.

### 3.1. Термодинамическая модель

Рассматриваются сплавы внедрения  $\text{MeX}_c$ , в которых число пор внедрения для атомов X равно числу атомов металла Me (как это имеет место в аустените и в упрощенных моделях цементита [14]). Тогда концентрация  $x$  атомов внедрения X связана со средним заполнением пор  $c$  соотношением  $c = x/(1-x)$ , но для краткости ниже мы называем концентрацией само среднее заполнение пор  $c$ . Используются модели с фазовыми диаграммами температура  $T$  — концентрация  $c$ , показанными на рис. 5, на которых фазы  $A$ ,  $D$  и  $B$  являются аналогами феррита, аустенита и цементита. При этом фаза  $D$  соответствует неупорядоченному твердому раствору атомов внедрения (углерода) в ГЦК-решетке, описываемому приближением среднего поля (т. е. приближением регулярного раствора), а фазы  $A$  и  $B$  описываются с помощью параметров порядка  $\eta$  и  $\zeta$ , которые для однородных и равновесных фаз имеют такие значения:

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

В сплавах железо–углерод параметр  $\eta$  можно считать пропорциональным величине деформации Бейна или Курдюмова–Закса, осуществляющей переход из ГЦК-структурь в ОЦК, а  $\zeta$  — аналогичным параметром, описывающим переход из аустенита в цементит [14].

Изучаемые неоднородные состояния сплава описываем с помощью обобщенного функционала Гинзбурга–Ландау  $F$  [15], предполагая, что характерные длины неоднородности в координатных зависимостях  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$  существенно превышают межатомные расстояния:

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

где  $v_a$  — атомный объем, а  $f(c, \eta, \zeta)$  — свободная энергия однородного сплава на один атом Me. Градиентный член  $G$  для простоты считаем изотропным:

$$G = g_{cc} \nabla c^2 + g_{\eta\eta} \nabla \eta^2 + g_{\zeta\zeta} \nabla \zeta^2 + 2g_{c\eta} \nabla c \nabla \eta + 2g_{c\zeta} \nabla c \nabla \zeta + 2g_{\eta\zeta} \nabla \eta \nabla \zeta, \quad (3)$$

а коэффициенты  $g_{ik}$  в квадратичной форме (3) — постоянными.

Для того чтобы соотношения (1) для параметров  $\eta$  и  $\zeta$  в равновесных однородных фазах выполнялись при всех температурах и концентрациях, функцию  $f(c, \eta, \zeta)$  в (2) будем брать в следующем виде (аналогичном предложенному в работе [16] для моделирования процессов направленной кристаллизации):

$$f(c, \eta, \zeta) = \varphi(c) + \Phi_1(c, \eta) + \Phi_2(c', \zeta), \quad (4)$$

где  $c' = (1 - c)$ , а  $\varphi(c)$  — свободная энергия на одну пору неупорядоченного сплава внедрения, вычисленная в приближении среднего поля:

$$\varphi(c) = T(c \ln c + c' \ln c') - \frac{V_0 c c'}{2}. \quad (5)$$

При этом положительные значения  $V_0 > 0$  соответствуют тому, что во взаимодействиях атомов внедрения X преобладает отталкивание, и это качественно соответствует типу взаимодействий атомов углерода в реальном аустените [14]. Функции  $\Phi_1(c, \eta)$  и  $\Phi_2(c', \zeta)$  берутся в такой форме:

$$\begin{aligned} \Phi_1(c, \eta) = & \lambda_1 c \left( \frac{\eta^2}{2} - \frac{\eta^3}{3} \right) + \\ & + A_1 \left[ \frac{\tau_1 \eta^2}{2} - (\tau_1 + 1) \frac{\eta^3}{3} + \frac{\eta^4}{4} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(c', \zeta) = & \lambda_2 c' \left( \frac{\zeta^2}{2} - \frac{\zeta^3}{3} \right) + \\ & + A_2 \left[ \frac{\tau_2 \zeta^2}{2} - (\tau_2 + 1) \frac{\zeta^3}{3} + \frac{\zeta^4}{4} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

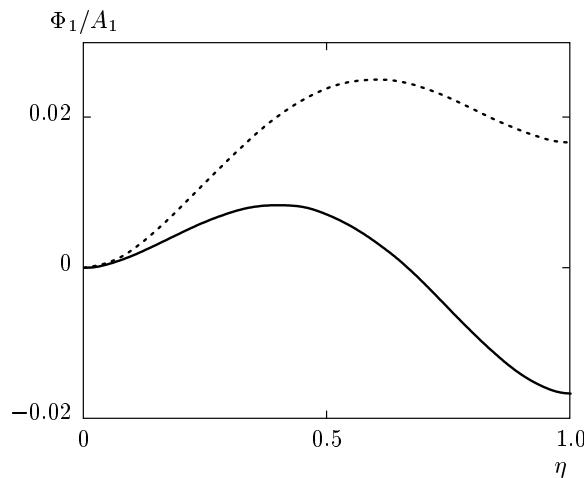
Здесь  $\tau_1 = T/2T_A$ , где  $T_A$  — температура фазового перехода между фазами  $A$  и  $D$  при  $c = 0$ ;  $\tau_2 = T/2T_B$ , где  $T_B$  — температура фазового перехода между фазами  $B$  и  $D$  при  $c' = 0$  (т. е. при  $c = 1$ ), а  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $A_1$  и  $A_2$  — положительные энергетические параметры.

Значения параметров порядка в равновесных однородных фазах находятся минимизацией функционала (2) по  $\eta$  и  $\zeta$  при данной концентрации  $c$ . Минимизация по  $\eta$  дает уравнение  $\partial f / \partial \eta = \partial \Phi_1 / \partial \eta = 0$  с функцией  $\Phi_1$  из (6), а минимизация по  $\zeta$  — аналогичное уравнение с производной по  $\zeta$  от функции  $\Phi_2$ :

$$\eta(1 - \eta) \left( \tau_1 - \eta + \frac{\lambda_1 c}{A_1} \right) = 0, \quad (8)$$

$$\zeta(1 - \zeta) \left( \tau_2 - \zeta + \frac{\lambda_2 c'}{A_2} \right) = 0. \quad (9)$$

Выбор физически адекватных решений этих уравнений при заданных значениях  $T$  и  $c$  мы поясним на примере уравнения (8). На рис. 6 приводится вид



**Рис. 6.** Вид зависимости  $\Phi_1(\eta)$  в уравнении (6) при значениях  $T$  и  $c$  в области, определяемой неравенством (10) (сплошная линия), и в области, определяемой неравенством (11) (пунктир)

функции  $\Phi_1(\eta)$  в уравнении (6) для двух физически разных ситуаций:

$$0 < \left( \tau_1 + \frac{\lambda_1 c}{A_1} \right) < 0.5, \quad (10)$$

$$0.5 < \left( \tau_1 + \frac{\lambda_1 c}{A_1} \right) < 1. \quad (11)$$

В обоих случаях  $\Phi_1(\eta)$  имеет минимумы при  $\eta = 0$  и  $\eta = 1$  и максимум при некотором промежуточном значении  $\eta = \tau_1 + \lambda_1 c / A_1$ . Однако в случае (10) левый минимум лежит выше правого, так что термодинамически выгодна фаза  $A$  с  $\eta = 1$ , а в случае (11) левый минимум лежит ниже правого, и выгодна фаза  $D$  с  $\eta = 0$ . Линия  $(\tau_1 + \lambda_1 c / A_1) = 0.5$ , разделяющая две эти области в плоскости  $(c, T)$  (и показанная на рис. 5 пунктирной линией слева) соответствует линии фазовых переходов между фазами  $D$  и  $A$  в отсутствие расслоения, т. е. при неизменной, замороженной концентрации  $c$ . Аналогичный вид имеют области относительной термодинамической выгодности фаз  $D$  и  $B$  в правой части фазовых диаграмм, и правая пунктирная линия на рис. 5 справа показывает линию фазовых переходов между фазами  $D$  и  $B$  при замороженной концентрации  $c$ .

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

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_1 &= \left( \frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_2 = 0, \\ \left( \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_1 &= \left( \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_2 = 0, \\ \left( \frac{\partial f}{\partial c} \right)_1 &= \left( \frac{\partial f}{\partial c} \right)_2 = \mu, \\ f_1 - \mu c_1 &= f_2 - \mu c_2, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\mu$  — химический потенциал атомов углерода относительно железа [21].

Описываемое ниже моделирование кинетики превращений выполнялось в основном для трех термодинамических моделей: симметричной модели 1 из работы [12] со следующими значениями параметров в уравнениях (3)–(7).

Модель 1:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= A_{1,2} = 5T_A, \quad T_A = T_B, \quad V_0 = 0, \\ g_{\eta\eta,\zeta\zeta} &= a^2 T_A, \quad g_{cc,c\eta,c\zeta,\eta\zeta} = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

и для двух несимметричных моделей, обозначаемых как модель 2 и модель 3, со следующими значениями параметров.

Модель 2:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 7.5T_A, \quad A_1 = 5T_A, \quad \lambda_2 = 14T_A, \\ A_2 &= 9.49T_A, \quad T_B = 2T_A, \quad V_0 = 0, \\ g_{cc} &= 3a^2 T_A, \quad g_{\eta\eta} = 0.05a^2 T_A, \\ g_{\zeta\zeta} &= 0.5a^2 T_A, \quad g_{c\eta,c\zeta,\eta\zeta} = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Модель 3:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 24T_A, \quad A_1 = 8T_A, \quad \lambda_2 = 23T_A, \\ A_2 &= 30T_A, \quad T_B = 3.8T_A, \quad V_0 = T_A, \\ g_{cc,\eta\eta,\zeta\zeta} &= 2T_A a^2, \quad g_{c\eta,c\zeta,\eta\zeta} = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $a$  — постоянная ГЦК-решетки. Равновесные фазовые диаграммы для этих моделей показаны на рис. 5. При этом концентрация и температура в точке эвтектики,  $c_e$  и  $T_e$ , имеют такие значения: для модели 1  $c_e = 1/2$ ,  $T_e = 0.43 T_A$ , для модели 2  $c_e = 1/3$ ,  $T_e = 0.54 T_A$  и для модели 3  $c_e = 1/8$ ,  $T_e = 0.83 T_A$ . Заметим, что на фазовой диаграмме для модели 3, показанной на рис. 5б, левая бинодаль для состояния фазового равновесия  $A$ – $B$  с графической точностью совпадает с осью  $c = 0$ : пределы растворимости  $c_s(T)$  имеют порядок  $10^{-3}$ .

### 3.2. Кинетическая модель

Диффузию атомов внедрения (ниже называемых просто атомами углерода) в ходе перлитного превращения будем рассматривать на основе метода квазиравновесного кинетического уравнения, описанного

в работе [22]. В рассматриваемом случае слабонеоднородного сплава, это уравнение для локальной концентрации  $c(\mathbf{r}, t)$  имеет континуальный вид [23]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}, \quad j_\alpha = -cc' \sum_\beta D_{\alpha\beta} \nabla_\beta \left( \frac{\delta F}{\delta c} \right). \quad (16)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы индексы,  $D_{\alpha\beta}$  — тензор коэффициентов диффузии, а функция  $\delta F/\delta c = \delta F/\delta c(\mathbf{r})$  (имеющая смысл локального химического потенциала атомов углерода) есть вариационная производная от функционала (2) по локальной концентрации  $c(\mathbf{r})$ :

$$\frac{\delta F}{\delta c(\mathbf{r})} = \frac{\partial f(c, \eta, \zeta)}{\partial c} - 2(g_{cc}\Delta c + g_{c\eta}\Delta\eta + g_{c\zeta}\Delta\zeta), \quad (17)$$

где  $\Delta = \nabla^2$  — оператор Лапласа. При описании коэффициентов диффузии  $D_{\alpha\beta}$  будем учитывать наличие диффузии углерода по некогерентным межфазным границам (которая может быть более важной, чем объемная диффузия [2, 7, 17]). Поэтому коэффициенты диффузии будут включать как объемные, так и поверхностные вклады:

$$D_{\alpha\beta} = D_v^{\alpha\beta} + a^2 \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\beta\delta} (D_s^\eta \nabla_\gamma \eta \nabla_\delta \eta + D_s^\zeta \nabla_\gamma \zeta \nabla_\delta \zeta). \quad (18)$$

Здесь первое слагаемое описывает объемную диффузию, которая в разных фазах, вообще говоря, различна, что в нашей модели может описываться зависимостью величин  $D_v^{\alpha\beta}$  от  $\eta$  и  $\zeta$ . Слагаемые с  $D_s^\eta$  и  $D_s^\zeta$  описывают диффузию углерода по межфазным границам соответственно аустенит–феррит и аустенит–цементит, а  $\varepsilon_{\alpha\beta} = -\varepsilon_{\beta\alpha}$  — единичный антисимметричный тензор, описывающий наличие ускоренной диффузии углерода только в плоскости межфазной границы, но не нормально к этой границе. Для обсуждаемых ниже проблем роста и зарождения плоских перлитных колоний, параллельных плоскости  $yz$ , индексы  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  во второй сумме в (18) принимают значения  $x$  или  $y$ , а у тензора  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  отличны от нуля только компоненты  $\varepsilon_{xy} = 1$  и  $\varepsilon_{yx} = (-1)$ .

Временную эволюцию структурных параметров  $\eta$  и  $\zeta$  описываем зависящими от времени уравнениями Гинзбурга–Ландау [23] с феноменологическими параметрами релаксации  $\gamma_\eta$  и  $\gamma_\zeta$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= -\gamma_\eta \frac{\delta F}{\delta \eta} = \\ &= -\gamma_\eta \left[ \frac{\partial \Phi_1(c, \eta)}{\partial \eta} - 2(g_{c\eta}\Delta c + g_{\eta\eta}\Delta\eta + g_{\eta\zeta}\Delta\zeta) \right], \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= -\gamma_\zeta \frac{\delta F}{\delta \zeta} = \\ &= -\gamma_\zeta \left[ \frac{\partial \Phi_2(c', \zeta)}{\partial \zeta} - 2(g_{c\zeta}\Delta c + g_{\eta\zeta}\Delta\eta + g_{\zeta\zeta}\Delta\zeta) \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Как подробно обсуждалось в работе [12], «фононные» времена релаксации  $\tau_{ph} \sim (\gamma_\eta^{-1}, \gamma_\zeta^{-1})$  в уравнениях (19) описывают релаксацию структуры кристаллической решетки вследствие ангармонических взаимодействий фононов, и они на много порядков величины меньше, чем «диффузионные» времена релаксации  $\tau_d \sim a^2/D$ , которые по уравнениям (16) описывают релаксацию концентрации вследствие диффузионных перескоков атомов углерода между порами. Поэтому можно ожидать, что в ходе изучаемых перлитных превращений структурные параметры  $\eta$  и  $\zeta$  адиабатически быстро следуют за медленненесящимся распределением концентрации углерода, минимизируя свободную энергию (2) при каждом данном распределении концентраций  $c(\mathbf{r}, t)$ . В частности, если локальная концентрация  $c = c(\mathbf{r}, t)$  удовлетворяет неравенству (10), то значение  $\eta(\mathbf{r}, t)$  должно быть близким к единице (т. е. структура должна быть близкой к ОЦК-ферриту), а если удовлетворяется неравенство (11), то имеем  $\eta(\mathbf{r}, t) \approx 0$  (т. е. структура должна быть близкой к ГЦК-аустениту), и аналогично для цементитного параметра  $\zeta(\mathbf{r}, t)$ . Отклонения от этих однородных значений  $\eta$  и  $\zeta$  (т. е. от их значений в нулевом приближении по неоднородности) возникают только вследствие наличия последних, градиентных слагаемых в уравнениях (19), которые в используемом подходе Гинзбурга–Ландау предполагаются малыми.

В нашем моделировании эта физическая картина описывалась таким образом. В качестве основного уравнения эволюции использовалось обобщенное уравнение диффузии (16) для концентрации  $c = c(\mathbf{r}, t)$ . В численных расчетах это дифференциальное уравнение заменялось на его конечно-разностный аналог и решалось обычными итерационными методами. Однако после каждого шага этих итераций полученные значения  $c(\mathbf{r}, t)$  делились на две группы, так что для одной группы выполнялось неравенство (10), а для другой — неравенство (11). Для точек  $\mathbf{r}$ , соответствующих первой группе, мы полагали  $\eta(\mathbf{r}, t) = 1$ , а для  $\mathbf{r}$ , соответствующих второй группе, мы полагали  $\eta(\mathbf{r}, t) = 0$ . Аналогичная процедура выполнялась и для значений  $\zeta(\mathbf{r}, t)$ .

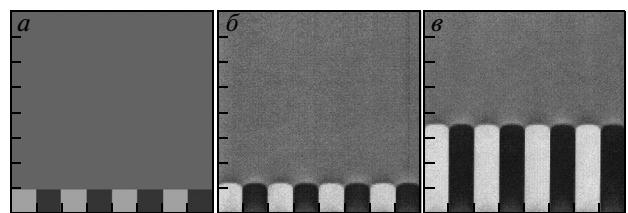
После этого оба параметра,  $\eta$  и  $\zeta$ , в течение интервала времени  $(t, t + \Delta t)$  изменялись со временем по фононным уравнениям (19) (снова замененным их конечно-разностными аналогами) при фиксированных значениях  $c(\mathbf{r}, t)$ . Для определенности, в этих фононных вычислениях мы полагали  $\gamma_\zeta = \gamma_\eta$  и интервал  $\Delta t \lesssim 0.5\gamma_\eta^{-1}$  оказывался достаточным для полной релаксации  $\eta$  и  $\zeta$  к их «квазиравновесным» значениям  $\eta[c(\mathbf{r}, t)]$  и  $\zeta[c(\mathbf{r}, t)]$ . Затем эти релаксированные значения  $\eta$  и  $\zeta$  вставлялись в уравнения (16) как начальные значения для следующей итерации по  $c(\mathbf{r}, t)$ , и так далее.

#### 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА ЭВТЕКТОИДНЫХ ПЕРЛИТНЫХ КОЛОНІЙ

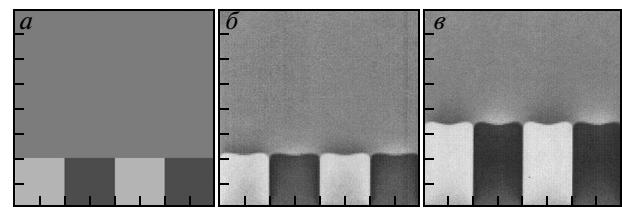
##### 4.1. Методы моделирования

Методы моделирования стационарного роста колоний были в основном теми же, что в работе [12]. Использовался объем моделирования  $V_s = (L_x \times L_y \times L_z)$  в кубической решетке с постоянной решетки  $a$  и с периодическими граничными условиями вдоль осей  $y$  и  $z$ . Ось  $y$  выбиралась вдоль направления роста колоний, а  $L_z$  полагалось равным  $a$ , т.е. моделировался рост плоских колоний, параллельных плоскости  $yz$ . Значение  $L_x$  выбиралось равным половине периода колоний  $S$ :  $L_x = S/2$ , и вдоль оси  $x$  использовались зеркальные граничные условия, как относительно плоскости  $x=0$ , так и относительно плоскости  $x = S/2$ . Дифференциальные уравнения (16) и (19) заменялись их конечно-разностными аналогами с пространственным шагом  $l_s$  и временным шагом  $t_s$ , а эти конечно-разностные уравнения решались стандартным методом Рунге–Кутта. Обычно использовались значения  $l_s = a$  и  $t_s = 10^{-3}\tau_d$ , где  $\tau_d$  имеет порядок величины среднего времени диффузационного пересека на длину  $a$ , а связь этого  $\tau_d$  с коэффициентами диффузии  $D_v$  или  $D_s$  в уравнении (18) указывается ниже. Начальное распределение параметров  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$  (иллюстрируемое рис. 7a, 8a, 11a) выбиралось близким к тому, которое ожидалось для процесса стационарного роста, как описано в работе [12].

Значения температур моделирования выбирались невысокими:  $T \lesssim 0.5T_e$ , в то время как фактически перлитные превращения в сталях происходят при высоких  $T \gtrsim 0.9T_e$ . Однако при таких реалистических температурах периоды колоний весьма велики,  $S \gtrsim 500a$ , и моделирование их эволюции тре-



**Рис. 7.** Временная эволюция эвтектоидных колоний по механизму объемной диффузии углерода для симметричной модели 1 с фазовой диаграммой, показанной на рис. 5a, при начальной концентрации углерода в аустените, равной эвтектоидной,  $c_a = c_e$ , температуре  $T = 0.25T_A$ , периоде  $S = 32a$  и следующих значениях приведенного времени  $t' = t/\tau_d$ : 0 — a, 50 — b, 400 — в. Интенсивность цвета линейно меняется от белого к черному при изменении локальной концентрации  $c(\mathbf{r})$  от нуля до единицы



**Рис. 8.** То же, что на рис. 7, но при периоде  $S = 64a$

бует больших затрат времени ЭВМ. В то же время основной целью настоящей работы является выяснение основных механизмов, а не количественных деталей кинетики превращения, причем относительная важность и качественные проявления этих механизмов кажутся малочувствительными к значениям температур. Кроме того, при исследовании некоторых проблем, в частности, неустойчивости роста колоний по механизму объемной диффузии в разд. 4.2, мы выполняли контрольные моделирования также и при более высоких температурах,  $T \sim 0.8T_e$ , и результаты при этом существенно не менялись. Поэтому приводимые ниже результаты моделирования и выводы, сделанные на основе этих результатов, по-видимому, можно считать достаточно реалистичными, несмотря на упрощенность используемых моделей.

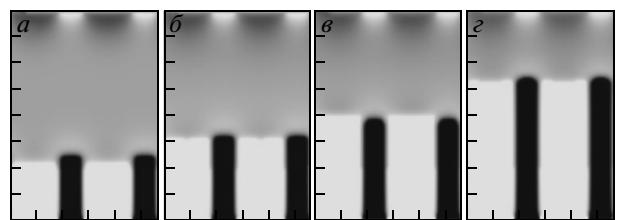
#### 4.2. Рост колоний в предположении объемной диффузии углерода

На рис. 7–10 приведены некоторые результаты моделирования роста эвтектоидных колоний, полученные в предположении объемного механизма диффузии углерода. При таком моделировании мы считаем, что в выражении (18) для коэффициента диффузии поверхностные вклады отсутствуют:  $D_s^\eta = D_s^\zeta = 0$ , а коэффициент объемной диффузии изотропен,  $D_v^{\alpha\beta} = D_v \delta_{\alpha\beta}$ , и имеет одно и то же значение  $D_v = a^2/\tau_d$  во всех трех рассматриваемых фазах — аустените, феррите и цементите. Используя термодинамические модели различаются главным образом значением эвтектоидной концентрации  $c_e$ . Рисунки 7 и 8 соответствуют модели 1 из работы [12] с симметричной фазовой диаграммой, показанной на рис. 5a, и  $c_e = 1/2$ , а рис. 9 — модели 2 с фазовой диаграммой, показанной на рис. 5b, и  $c_e = 1/3$ . Наконец, на рис. 10 приведены результаты для более реалистической, сильно асимметричной модели 3, для которой  $c_e = 1/8$ .

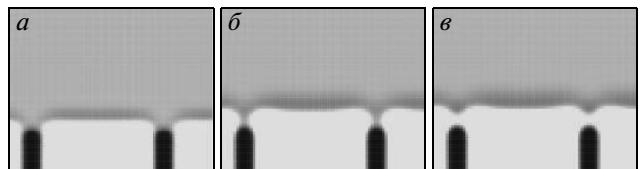
Результаты моделирования для модели 1, представленные на рис. 7 и 8 (так же как и все другие результаты для роста колоний в симметричных моделях, подробно рассмотренных в работе [12]), в основном согласуются с выводами феноменологических моделей стационарного роста колоний [3–5]. В то же время рис. 9 показывает, что для асимметричных моделей этот рост становится не вполне стационарным: он сопровождается осцилляциями структуры фронта, в котором цементитные и ферритные ламеллы поочередно обгоняют друг друга. Однако для роста колоний в слабо асимметричной модели 2 эта нестационарность оказывается не слишком существенной.

В то же время для сильно асимметричных моделей, таких как наша реалистическая модель 3 с  $c_e = 1/8$ , аналогичная неустойчивость стационарного роста для механизма объемной диффузии приводит к невозможности образования регулярной структуры плоских колоний. Это иллюстрируется рис. 10. Видно, что в этом случае уже за весьма короткие времена эволюции,  $t \lesssim 10\tau_d$ , ферритные ламеллы начинают обгонять цементитные ламеллы и сливатся друг с другом. Это приводит к изоляции ламелл цементита от аустенита, т. е. к «блокированию» их дальнейшего роста.

Аналогичное блокирование, которое в литературе иногда называют разведением или разводом перлита («divorcing of pearlite» [2]) мы наблюдали для всех моделей с реалистически малым  $c_e \approx 1/8$ . Это



**Рис. 9.** То же, что на рис. 7, но для слабо асимметричной модели 2 с фазовой диаграммой, показанной на рис. 5b, при температуре  $T = 0.2T_A$ , периоде  $S = 60a$  и следующих  $t'$ : 100 — a, 300 — b, 500 — c, 1000 — d



**Рис. 10.** То же, что на рис. 7, но для модели 3 с фазовой диаграммой, показанной на рис. 5b, при температуре  $T = 0.4T_A$ , периоде  $S = 48a$  и следующих  $t'$ : 3 — a, 10 — b, 12 — c

явление оказывается нечувствительным ни к варьированию термодинамических и градиентных параметров  $\lambda_i$ ,  $A_i$ ,  $T_{A,B}$ ,  $V_0$  и  $g_{ik}$  в уравнениях (15), ни к температуре, ни к выбору значений объемных коэффициентов диффузии  $D_v$  в феррите и цементите.

Такая неустойчивость стационарного роста колоний кажется связанный с наиболее общим соотношением между временем диффузии  $t_d$  и диффузионной длиной  $l_d$ , существующим для объемной диффузии:  $t_d \sim l_d^2/D_v$ . Поскольку длина  $l_d$ , необходимая для диффузии углерода в аустените между центрами ламелл феррита и цементита, намного превышает полуширину ламеллы цементита  $l_c$ ,  $l_d^2 \sim 50l_c^2 \gg l_c^2$ , времена диффузии, нужны чтобы атомы углерода, выбрасываемые из растущего феррита, достигли ламеллы цементита, оказываются намного большими, чем времена поглощения этой ламеллой цементита углерода из пространства перед ее фронтом. И поскольку этого быстро поглощаемого углерода не хватает для заметного роста высококонцентрированной ламеллы цементита, скорость ее роста оказывается намного меньшей, чем скорость роста феррита, осуществляемого выбрасыванием углерода в основном вперед, в непревращенный аустенит, а не вбок, к узким и малоподвижным ламеллам цементита. Поэтому фронт превращения

феррита обгоняет фронт цементита, и стационарный перенос углерода от феррита к цементиту (предполагаемый в феноменологических моделях роста колоний [3–5]) не реализуется.

Заметим, что в работах на основе метода фазовых полей [9, 10], в которых в качестве феноменологических параметров использовались также и подвижности различных межфазных границ  $\mu_{\alpha\beta}$ , устойчивый рост перлитных колоний был получен также и для объемного механизма диффузии углерода, в отличие от результатов настоящей работы. Эта разница в результатах может быть связана с тем, что в нашей микроскопической модели существенно учитывается обсуждавшаяся в разд. 3.2 адиабатичность диффузионной релаксации сравнительно с фононной, т. е. малость фононных времен релаксации  $\tau_{ph} \sim (\gamma_\eta^{-1}, \gamma_\zeta^{-1})$  в уравнениях (19), описывающих релаксацию структуры кристаллической решетки, относительно диффузионных времен релаксации  $\tau_d$ , т. е. времен перескока атомов углерода между порами. Вследствие этого фононные параметры  $\gamma_\eta$  и  $\gamma_\zeta$  эффективно выпадают из уравнений эволюции, и в случае объемной диффузии эти уравнения не содержат никаких кинетических параметров, кроме коэффициента диффузии  $D_v$ . Поэтому использование в работах [9, 10] нескольких кинетических параметров  $\mu_{\alpha\beta}$  (микроскопические выражения для которых не приводятся) может соответствовать неучету упомянутой выше адиабатичности диффузионных движений сравнительно с фононными.

#### 4.3. Рост колоний по механизму поверхности диффузии углерода по межфазным границам

Поскольку межфазная граница между перлитом и аустенитом в основном является некогерентной [2], можно ожидать, что диффузия углерода по этим межфазным границам происходит намного быстрее, чем по объему аустенита (так же как диффузия по границам зерен, скорость которой, по измерениям работы [17], превышает скорость объемной диффузии углерода на несколько порядков). Кроме того, коэффициент объемной диффузии углерода в феррите  $D_v^f$  при  $T \lesssim T_e$ , по данным [24], на 2–3 порядка превышает аналогичный коэффициент  $D_v^a$  в аустените. С учетом этих данных и соображений при моделировании роста колоний по механизму поверхности диффузии мы предполагали, что значения эффективных коэффициентов поверхности диффузии  $D_s^\eta$  и  $D_s^\zeta$  в формуле (18) и объемной диффузии в феррите  $D_v^f$  являются сходными, а объемная

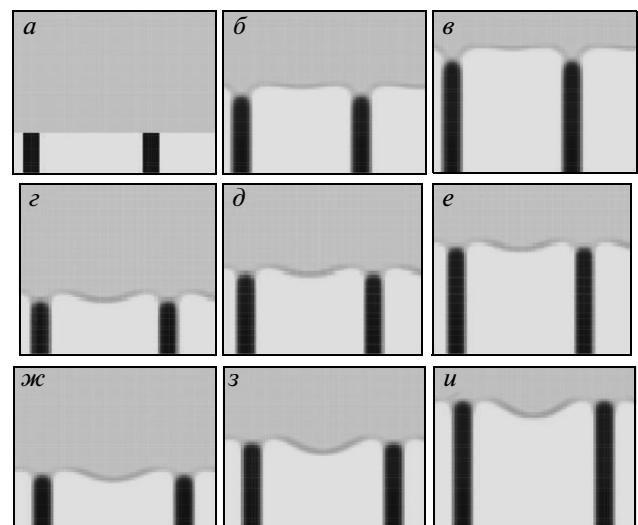


Рис. 11. Эволюция эвтектоидных колоний для модели 3 по механизму диффузии углерода по межфазным границам при температуре  $T = 0.4T_A$  и различных периодах  $S$ . Для рис. *a,b,c*  $S = 44a$ , а  $t' = t/\tau_d$  равны: 0 — *a*, 500 — *b*, 1000 — *c*. Для рис. *g,d,e*  $S = 48a$ , а  $t'$  равны: 100 — *g*, 400 — *d*, 700 — *e*. Для рис. *ж,z,u*  $S = 52a$ , а  $t'$  равны: 100 — *ж*, 500 — *з*, 1000 — *у*

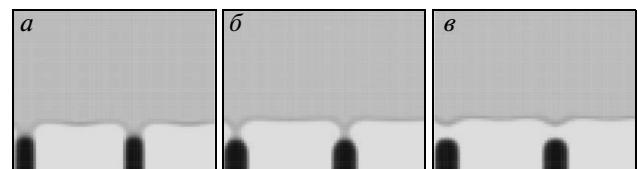


Рис. 12. То же, что на рис. 11, но при  $S = 40a$  и следующих  $t'$ : 50 — *а*, 100 — *б*, 120 — *в*

диффузия в аустените и цементите пренебрежимо мала:

$$D_s^\eta = D_s^\zeta = \frac{20a^2}{\tau_d}, \quad D_v^f = \frac{a^2}{\tau_d}, \quad D_v^a = D_v^c = 0. \quad (20)$$

Здесь мы учли, что межфазные границы в нашей модели имеют ширину  $w \sim (4\text{--}5)a$ , так что градиенты  $\eta$  и  $\zeta$  в выражении (18) для коэффициентов диффузии имеют порядок  $|\nabla\eta| \sim |\nabla\zeta| \sim (0.2\text{--}0.25)/a$ .

Некоторые результаты моделирования роста колоний в модели (20) приводятся на рис. 11–14. Обсудим эти результаты. Прежде всего, рис. 11 показывает, что устойчивый стационарный рост колоний по механизму диффузии углерода по межфазным границам возможен, в отличие от роста по механизму объемной диффузии, рассмотренного в разд. 4.2.



Рис. 13. То же, что на рис. 11, но при  $S = 56a$  и следующих  $t'$ : 50 — а, 250 — б, 280 — в

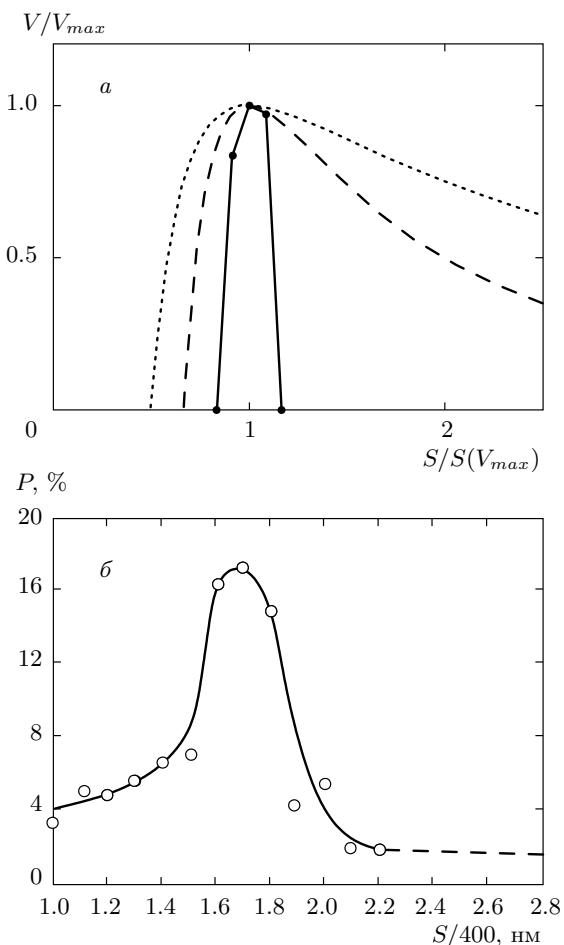


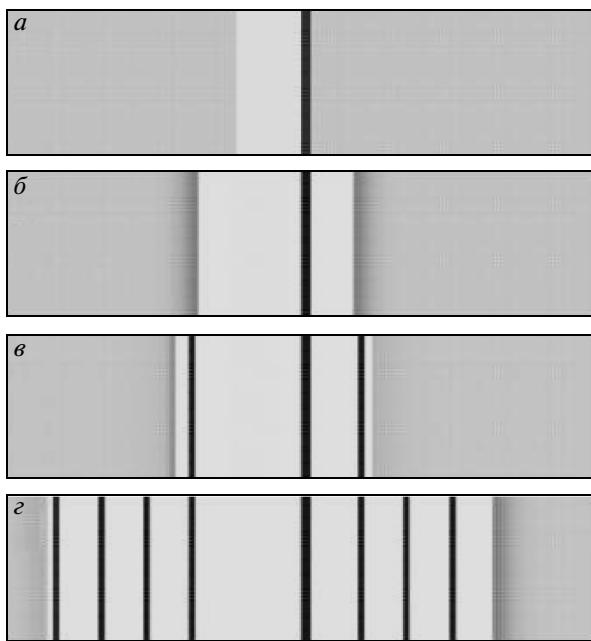
Рис. 14. а) Отношение скорости стационарного роста колоний  $V$  к ее максимальному значению  $V_{max}$  в зависимости от приведенного периода колоний  $S/S(V_{max})$ . Сплошная линия: результаты нашего моделирования, иллюстрируемые рис. 11, в которых получено:  $V_{max} = 0.031a/\tau_d$ . Пунктир и штриховая линия — результаты феноменологических рассмотрений [4, 5] для механизмов соответственно объемной и поверхностной диффузии; б) распределение периодов колоний  $S$ , наблюдавшееся в экспериментах [1]

При этом как скорость роста  $V$ , так и стационарная форма фронта растущих колоний существенно зависят от периода колоний  $S$ , что качественно согласуется с выводами феноменологических обсуждений [3–5]. В то же время в нашей модели наблюдается ряд особенностей кинетики роста колоний, которые отсутствуют в феноменологических рассмотрениях. Так, рис. 11–14 показывают, что скорость стационарного роста  $V$  в нашей модели зависит от периода  $S$  намного резче, чем в феноменологических моделях, и интервал возможных значений  $S$  ограничен не только снизу (минимальным значением  $S_0$ , которое, согласно Зиннеру [3], определяется балансом между объемным выигрышем и поверхностным проигрышем в свободной энергии при росте колоний), но также и сверху некоторым максимальным значением  $S_{max}$ . Оно определяется развитием при  $S > S_{max}$  процессов разведения перлита, иллюстрируемых рис. 13 и аналогичных показанным на рис. 10 для механизма объемной диффузии.

Зависимость  $V(S)$ , полученная в нашем моделировании и показанная на рис. 14а сплошной линией, оказывается существенно более резкой, чем аналогичные феноменологические зависимости для случаев как объемной, так и поверхностной диффузии углерода, полученные в работах [3–5] и показанные на рис. 14б, соответственно пунктиром и штриховой линией. В то же время эта более резкая зависимость  $V(S)$  кажется лучше соглашающейся с распределением периодов  $S$ , наблюдаемым в экспериментах; это иллюстрируется рис. 14б. Отметим также, что наш основной общий вывод о том, что рост перлитных колоний определяется механизмом поверхностной, а не объемной диффузии углерода, согласуется с выводами недавнего анализа экспериментальных данных о скорости роста этих колоний, выполненного Уайтингом [7].

## 5. МОДЕЛЬ ЗАРОЖДЕНИЯ ПЕРЛИТНЫХ КОЛОНИЙ ПУТЕМ ИХ БОКОВОГО РОСТА ВДОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРЕН АУСТЕНИТА

Как отмечено выше, механизмы зарождения перлитных колоний вблизи границ зерен и других дефектов решетки широко обсуждаются в литературе. Однако при этом приводятся обычно только либо эмпирические описания наблюдаемых сложных явлений [2], либо общие соображения о возможных механизмах зарождения [1, 8] без попыток микроскопических рассмотрений или моделирования. Ниже мы описываем простую теоретическую модель за-

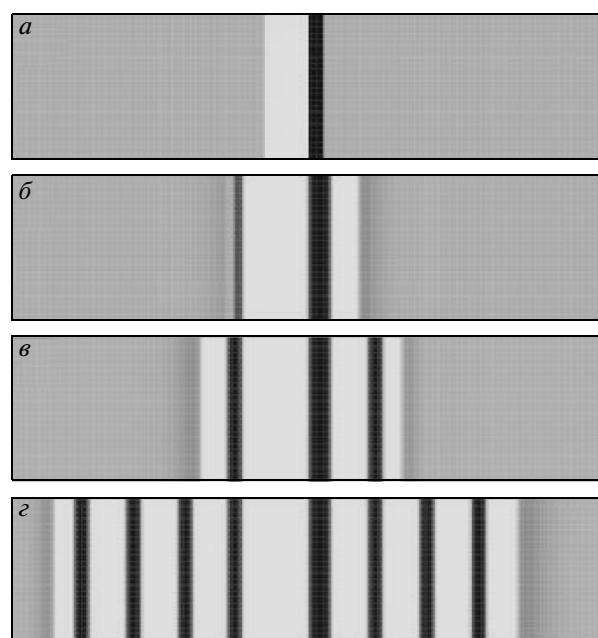


**Рис. 15.** Зарождение колоний для модели, описываемой предположениями А, В, С, в случае  $h, h_0 \gg a$  при  $c_b = c_e = 0.125$ , длине моделирования вдоль оси  $x$ , равной  $L_x = 512a$ , и следующих значениях приведенного времени  $t' = tD_b/a^2$ : 0 —  $a$ , 200 —  $б$ , 300 —  $в$ , 1000 —  $г$

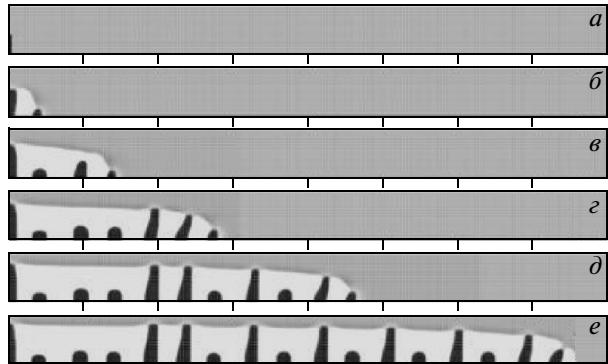
рождения перлитных колоний, основанную на предположении о резком ускорении диффузии углерода вблизи границ зерен аустенита. Как обсуждается ниже, в этом простейшем варианте данная модель может применяться только к сильно деформированным, но не к обычным материалам с релаксированными границами зерен. Однако основные представления предлагаемого подхода могут оказаться полезными также и для понимания механизмов зарождения вблизи релаксированных границ зерен, в частности, тех процессов, которые обсуждались в связи с рис. 2–4.

### 5.1. Кинетическая модель

Термодинамику превращения будем, как и выше, описывать, используя модель 3 с фазовой диаграммой, показанной на рис. 5 $в$ , и параметрами, даваемыми формулами (15). Процессы же зарождения перлитной колонии вблизи границы зерна аустенита и ее последующего роста внутрь зерна было удобнее моделировать по отдельности. Для краткости, эти две стадии эволюции мы будем называть, соответственно, стадией «зарождения» и стадией «роста



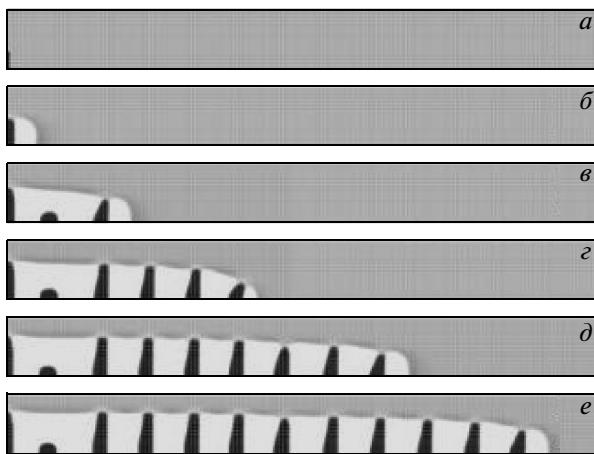
**Рис. 16.** То же, что на рис. 15, но при  $c_b = 0.25$ ,  $L_x = 240a$  и  $t'$  равных: 0 —  $а$ , 50 —  $б$ , 100 —  $в$ , 300 —  $г$



**Рис. 17.** То же, что на рис. 15, но при  $c_b = 0.25$ ,  $l = 4a$ ,  $w_0 = 6a$ ,  $h = h_0 = 20a$ ,  $L_x = 600a$  и следующих  $t'$ : 0 —  $а$ , 100 —  $б$ , 500 —  $в$ , 1000 —  $г$ , 1700 —  $д$ , 2800 —  $е$

внутрь зерна». При моделировании стадии зарождения мы делали такие предположения.

А. Внутри слоя шириной  $h$ , прилегающего к плоской границе зерна, коэффициент объемной диффузии углерода намного превышает аналогичные коэффициенты внутри зерна как для объемной диффузии, так и для диффузии по межфазным границам. Это описывалось следующим выражением для ко-



**Рис. 18.** То же, что на рис. 17, но при  $h = h_0 = 15a$ ,  $L_x = 480a$  и следующих  $t'$ : 0 —  $a$ , 100 —  $b$ , 500 —  $c$ , 1000 —  $d$ , 1700 —  $e$ , 2300 —  $e$

эффективента диффузии, обобщающим соотношение (18) на неоднородный случай:

$$0 < y < h : D_{\alpha\beta} = D_b \delta_{\alpha\beta}, \\ h < y : D_{\alpha\beta} = D_b \delta_{\alpha\beta} \left\{ 1 - \exp \left( \frac{y-h}{l} \right) \right\}, \quad (21)$$

где параметр  $l$  характеризует ширину перехода к внутренней части зерна.

В. Этот пограничный слой обогащен углеродом и имеет начальную концентрацию углерода  $c_b > c_e$ , а внутри зерна эта концентрация равна эвтектоидной,  $c = c_e$ .

С. В начальный момент времени  $t = 0$  имеется плоская ламелла цементита (или цементита с прилегающим ферритом) длины  $h_0$  и ширины  $w_0$ , перпендикулярная границе зерна; это иллюстрируется рис. (15–19)а.

Эти предположения качественно согласуются с имеющимися наблюдениями и теоретическими соображениями. Так, Бокштейн и др. [17] нашли, что диффузия углерода вблизи границ зерен в феррите при  $T = 550^\circ\text{C}$  ускорена сравнительно с объемом зерна на 3–4 порядка, и аналогичное (хотя, по-видимому, несколько меньшее) ускорение они наблюдали и в аустените. Кесарев и др. [18] теоретически обсуждали ускорение диффузии вблизи границ зерен в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, и пришли к выводу, что в таких материалах сильное ускорение диффузии должно распространяться на значительные расстояния от границ зерен. Эффекты обогащения окрестностей границ зерен углеродом и карбидами наблю-

дались многими авторами [1, 17]. Заметим также, что если зарождение колоний вблизи границы зерна аустенита происходит по механизму типа обсуждавшегося в связи с рис. 2–4 настоящей работы, то, как отмечено в разд. 2.2, концентрация углерода на цементитной стороне этой границы должна заметно возрасти вследствие выталкивания туда углерода с ферритной стороны границы.

Методы моделирования зарождения колоний в модели, описываемой в пп. А, В, С, были в основном теми же, что и в разд. 4 при моделировании стационарного роста. Различаются только граничные условия. Для одномерных моделей, показанных на рис. 15 и 16, никакие граничные условия вдоль оси  $x$  не ставились, а для моделей, показанных на рис. 17–20, предполагалась зеркальная симметрия относительно обеих базовых плоскостей,  $x = 0$  и  $y = 0$ .

После относительно быстрого зарождения колонии вблизи границы зерна, описываемого моделью в пп. А, В, С, дальнейший рост колонии внутрь зерна предполагался происходящим по механизму диффузии углерода по межфазным границам, рассмотренному в разд. 4.3. Чтобы моделировать этот процесс, использовались такие предположения.

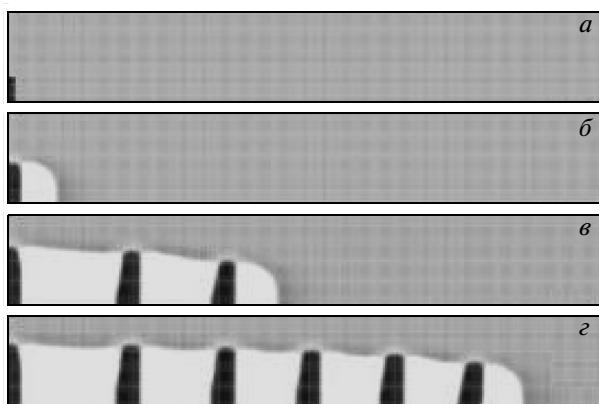
Д. Считалось, что начальная концентрация углерода  $c(\mathbf{r}, t = 0) = c_0(y)$  начинает постепенно убывать к своему объемному значению  $c_e$ , когда расстояние  $y$  от границы зерна превысит некоторое значение  $y_0$  — толщину слоя, обогащенного углеродом:

$$y < y_0 : c_0 = c_b, \\ y > y_0 : c_0 = c_e + (c_b - c_e) \exp \left( \frac{y - y_0}{l_c} \right). \quad (22)$$

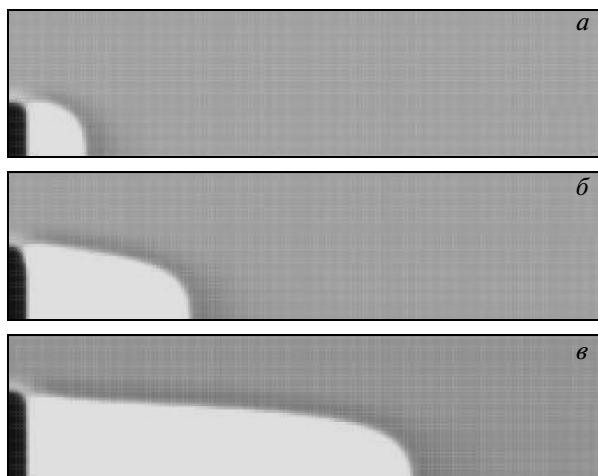
В нашем моделировании использовались такие значения:  $c_b = 0.25$ ,  $c_e = 0.125$ ,  $y_0 = 40a$ ,  $l_c = 10a$ .

Е. Коэффициенты диффузии в этом процессе описываются соотношениями (18) и (20).

Ф. В качестве начального состояния для моделирования роста вновь-образованной колонии внутрь зерна использовалось распределение параметров  $c(\mathbf{r})$ ,  $\eta(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ , полученное при моделировании зарождения колонии для  $h = h_0 = 13a$ , показанном на рис. 19. Это распределение представлено на рис. 19 $g$  в интервале  $x$  между центром второй ламеллы цементита (ближайшей к начальной) и центром третьей ламеллы феррита с зеркальными граничными условиями вдоль оси  $x$  относительно обеих границ этого интервала.



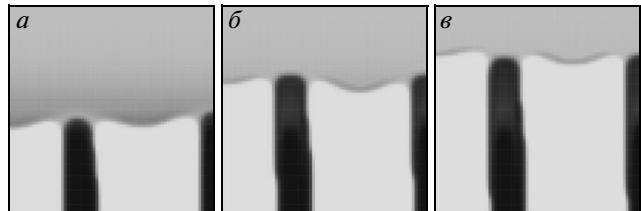
**Рис. 19.** То же, что на рис. 17, но при  $h = h_0 = 13a$ ,  $L_x = 300a$  и следующих  $t'$ : 0 —  $a$ , 100 —  $b$ , 1000 —  $c$ , 1600 —  $d$



**Рис. 20.** То же, что на рис. 17, но при  $h = h_0 = 10a$ ,  $L_x = 192a$  и следующих  $t'$ : 100 —  $a$ , 500 —  $b$ , 1000 —  $c$

## 5.2. Результаты моделирования процессов зарождения перлитных колоний

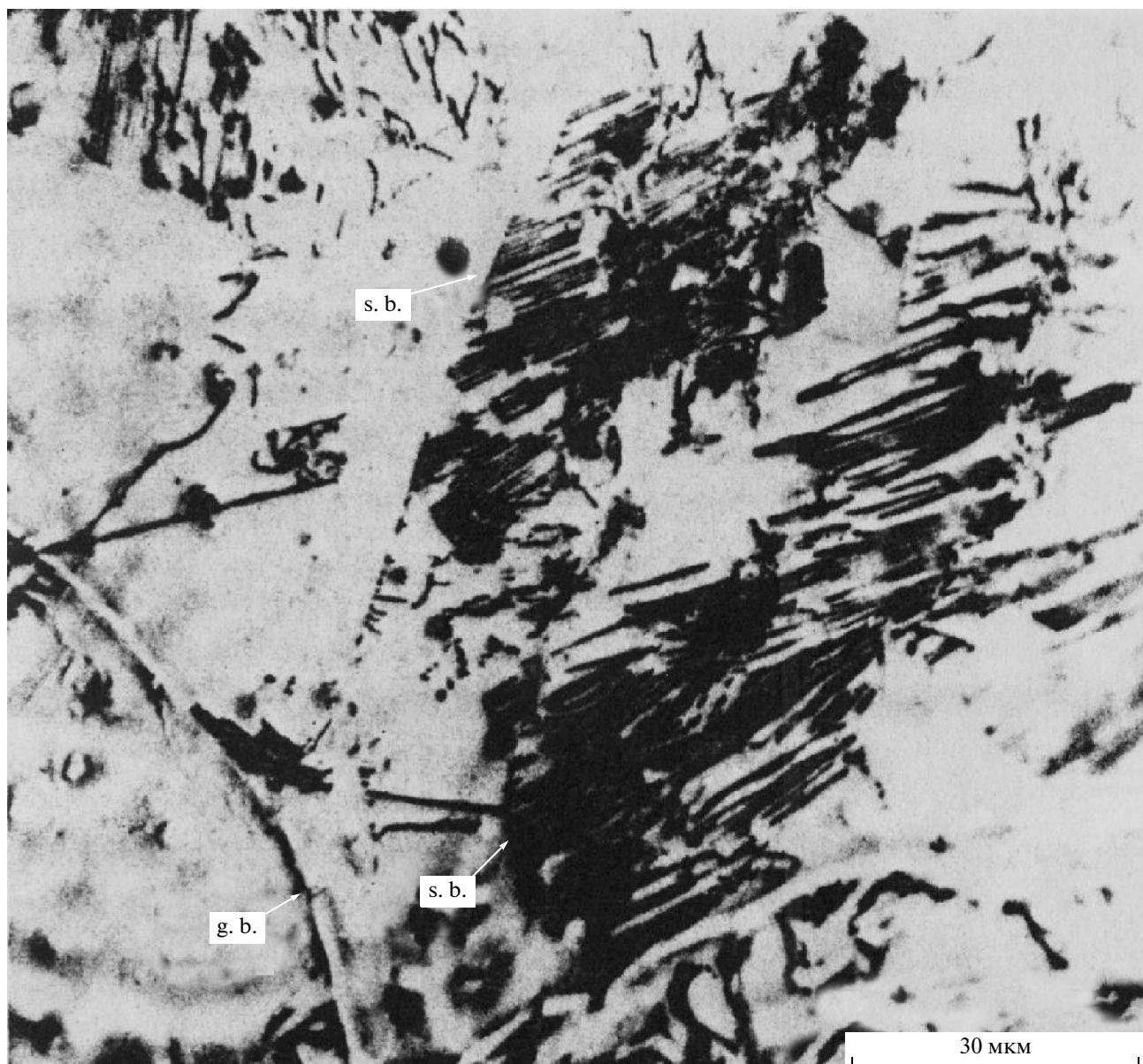
Некоторые результаты моделирования зарождения колоний на основе моделей, описанных выше, представлены на рис. 15–21. Обсудим сначала результаты, представленные на рис. 15 и 16, которые соответствуют предельному случаю «очень толстого» слоя ускоренной диффузии:  $h, h_0 \gg a$ , когда эволюция становится эффективно одномерной. Наше моделирование показало, что в этом случае идеально периодические перлитные структуры образуются практически при любых значениях ширины начальных ламелл  $w_0$  и любых концентрациях уг-



**Рис. 21.** Рост зародившихся колоний внутрь зерна для модели, описываемой в пп. D, E, F, при  $L_x = 73a$ ,  $L_y = 73a$  и следующих  $t'$ : 100 —  $a$ , 700 —  $b$ , 1000 —  $c$

лерода в слое  $c_b$ , поскольку потеря углерода из зоны фазовых превращений нет. При этом избыточные атомы углерода в аустените, выталкиваемые из растущей ламеллы феррита вследствие превращения аустенит–феррит, накапливаются перед фронтом этой ламеллы до тех пор, пока их концентрация не превысит критическое значение, соответствующее пунктирной линии справа на рис. 5 $c$  (для данной температуры  $T$ ). Тогда, по адиабатическому механизму, описанному в конце разд. 3.2, возникает ламелла цементита, которая затем начинает расти, поглощая углерод из слоя аустенита перед своим фронтом, и т. д. Отметим, что в случае, когда концентрация углерода в слое равна эвтектоидной,  $c_b = c_e$ , период самоорганизующихся колоний  $S_b \approx 39a$ , полученный при моделировании, показанном на рис. 15, оказывается очень близким к минимальному периоду стационарного роста  $S_0$ , приведенному на рис. 14 $a$ :  $S_0 \approx 40a$ .

Рисунки 17–20 иллюстрируют результаты моделирования для более реалистических случаев конечной ширины слоя ускоренной диффузии. Наши исследования показали, что при этом варьирование параметров  $l$ ,  $w_0$  и  $h_0$ , указанных в пп. A, B, C, слабо влияет на эволюцию микроструктуры. В то же время все характеристики этой эволюции очень резко зависят от толщины слоя ускоренной диффузии  $h$ . Так, при  $h = 20a$  (рис. 17) в регулярной колонии, возникшей по обсуждаемому механизму, выживают только ламеллы цементита, рожденные через одну, см. рис. 17 $e$ . Значения  $h \sim (13–15)a$  (рис. 18, 19) кажутся оптимальными для образования регулярных колоний, но период колоний  $S$  при этом резко меняется с толщиной слоя  $h$ , от  $S \approx 35a$  при  $h = 15a$  до  $S \approx 47a$  при  $h = 13a$ . Наконец, в слишком узких слоях,  $h \lesssim 10a$ , регулярные колонии не образуются (рис. 20). Таким образом, зарождение регулярных колоний по механизму А, В, С возможно только в



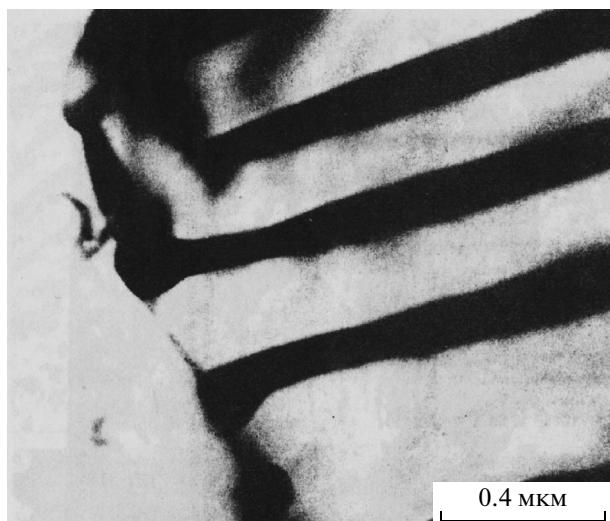
**Рис. 22.** Роль субграниц аустенита в зарождении субколоний перлита (прерванное перлитное превращение) в пластиически деформированной стали (рис. 34 в работе [6]). g.б. — это граница зерна аустенита, с.б. — субграница зерна аустенита, а темные полосы соответствуют в основном цементиту

системах, в которых толщина слоя ускоренной диффузии существенно превышает межатомные расстояния:  $h \gtrsim 10a \gg a$ .

Если это условие выполнено и перлитная колония может зародиться вблизи границы зерна по механизму А, В, С, то ее дальнейший рост внутри зерна может описываться моделью D, E, F предыдущего раздела. Для моделирования этого процесса мы выбрали описанную выше модель зарождения с  $h = 13a$ , для которой, как видно на рис. 19, период

вновь образующихся колоний,  $S \approx 47a$ , оказывается близким к значению периода  $S(V_{max}) = 48a$ , который, согласно рис. 14а, соответствует максимальной скорости стационарного роста эвтектоидных колоний. Рисунок 21 показывает некоторые результаты этого моделирования. Видно, что зародившиеся колонии устойчиво растут со скоростью  $V \sim V_{max}$ , что для используемой модели с  $S \approx S(V_{max})$  кажется естественным.

Сделаем теперь замечания о возможной свя-



**Рис. 23.** Зарождение цементитных пластин из первоначальных глобулей на субгранице аустенита (рис. 35 в работе [6])

зи рассмотренного простого механизма зарождения перлитных колоний с реальностью. Как подчеркнуто выше, этот механизм может быть эффективным только если толщина слоя ускоренной диффузии углерода вблизи границ зерен достаточно велика:  $h \gtrsim 10a \gg a$ . Для обычных, релаксированных границ зерен такие толщины кажутся слишком большими. Однако в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, толщина области ускоренной диффузии, согласно теоретическим оценкам [18], должна резко возрастать и указанное условие может реализоваться. В этой связи может быть интересным сравнить наши модельные рис. 18 и 19 с экспериментальными данными о зарождении перлитных колоний в сильно деформированных сталях, которые получены Тушинским и др. [6] и представлены на рис. 22 и 23. Тушинский и др. полагают, что эти наблюдения указывают на зарождение перлитных колоний на субграницах аустенита, возникших вследствие использованного ими регулируемого термопластического упрочнения стали. Структура некоторых из колоний, наблюдавшихся на этих рисунках, например, тех, которые расположены слева от центра рис. 22, кажется весьма сходной со структурами, показанными на рис. 18 и 19.

В обычных, недеформированных сталях перлитные колонии, как обсуждалось Хиллертом [2] и отмечалось в разд. 2, образуются, видимо, в результате более сложных многоступенчатых процессов. Можно, однако, думать, что отмеченные особенности ки-

нетики превращений с сильно неоднородной и анизотропной диффузией являются важными и для этих многоступенчатых механизмов зарождения перлитных колоний.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты настоящей работы.

- На основании электронно-микроскопических наблюдений микроструктуры перлитных колоний в эвтектоидных сталях сделано предположение, что в таких сталях могут реализоваться процессы бокового роста перлитных колоний вдоль границ зерен, которые в неэвтектоидных сталях не наблюдались.

- Для теоретических исследований перлитных превращений предложена простая микроскопическая модель, отражающая основные черты термодинамики и кинетики фазовых превращений между аустенитом, ферритом и цементитом.

- Компьютерное моделирование процессов роста перлитных колоний, выполненное на основе предложенной модели, показало, что объемный механизм диффузии углерода, предполагаемый в большинстве существующих теорий, ведет к неустойчивости стационарного роста колоний при любых температурах и любых значениях параметров модели. Предложена теория роста колоний, основанная на предположении об определяющей роли диффузии углерода по межфазным границам. Кинетические характеристики роста колоний в этой теории заметно отличаются от получаемых в феноменологических моделях, но лучше согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

- Предложена модель зарождения перлитных колоний, основанная на предположении о резком ускорении диффузии углерода вблизи границ зерен аустенита. Результаты моделирования процессов зарождения колоний для этой модели качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными для сильно деформированных сталей.

Авторы глубоко благодарны В. В. Попову за ценные советы, М. К. Залялюдинову за участие в проведении экспериментов, а также Ю. Н. Горностыреву, В. Н. Дегтяреву и П. А. Коржавому за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00563), фонда поддержки ведущих научных школ РФ (гранты №№ НШ-3004.2008.2, НШ-7235.2010.2) и в рам-

ках программы развития научного потенциала высшей школы РФ (грант № 2.1.1/4540).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ф. Мейль, У. К. Хагель, УФМ, Вып. 3, Металлургиздат, Москва (1960), с. 88.
2. M. Hillert, in: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, ed. by V. F. Zackay and H. I. Aaronson, Wiley (1962), p. 197.
3. C. Zener, Trans. AIME **167**, 757 (1945).
4. M. Hillert, Jernkont. Ann. **141**, 757 (1957).
5. M. Hillert, Metall. Trans. **3**, 2729 (1972).
6. Л. И. Тушинский, А. А. Батаев, Л. Б. Тихомирова, *Структура перлита и конструктивная прочность стали*, Наука, Новосибирск (1993).
7. M. J. Whiting, Scripta Mater. **43**, 969 (2000).
8. В. М. Счастливцев, Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковleva и др., *Перлит в углеродистых сталях*, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2006).
9. K. Nakajima, M. Apel, and I. Steinbach, Acta Mater. **54**, 3665 (2006).
10. I. Steinbach and M. Apel, Acta Mater. **55**, 4817 (2007).
11. L. Amirouchi and M. Plapp, Acta Mater. **57**, 237 (2009).
12. В. Г. Вакс, А. Ю. Строев, ЖЭТФ **134**, 113 (2008).
13. Б. С. Бокштейн, Ю. Г. Векслер, Б. А. Дроздовский и др., в: *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна. Т. 1. Методы испытаний и исследования*, под ред. А. Г. Рахштадта, Л. М. Капуткиной, С. Д. Прокошкина, А. В. Супова, Интермет Инжиниринг, Москва (2004), с. 396.
14. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 313 (2008).
15. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **136**, 722 (2009).
16. M. Plapp and A. Karma, Phys. Rev. E **66**, 061608 (2002).
17. S. Z. Bokshstein, M. A. Gubareva, I. E. Kontorovich, and L. M. Moroz, Metal Sci. Heat Treat. **3**, 6 (1961).
18. А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев, Материаловедение, Вып. 4, 60 (2010).
19. М. В. Темлянцев, Ю. Е. Михайленко, *Окисление и обезуглероживание стали в процессах нагрева под обработку давлением*, Теплотехник, Москва (2006).
20. *Окисление металлов*, Т. 1, Теоретические основы, под ред. Ж. Бенара, Металлургия, Москва (1968).
21. В. Г. Вакс, И. А. Журавлев, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **138**, 902 (2010).
22. V. G. Vaks, Phys. Rep. **391**, 157 (2004).
23. I. R. Pankratov and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **68**, 134208 (2003).
24. М. Е. Блантер, *Фазовые превращения при термической обработке стали*, ГНТИ Чер. Цвет. Мет., Москва (1962), гл. I.