

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА В МАРТЕНСИТЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД

А.А. Мирзоев, П.В. Чирков

Исследовалось образование тетрагональности мартенсита в сплавах Fe-C. Получены параметры термодинамической теории упорядочения методом минимизации энергии и методом молекулярной динамики с использованием межатомных потенциалов взаимодействия.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, EAM потенциал, тетрагональность мартенсита, порядок-беспорядок.

При резком охлаждении ГЦК фазы системы Fe-C, наблюдается специфическое низкотемпературное превращение, получившее название мартенситного превращения. Это превращение лежит в основе закалки стали, так как именно с образованием мартенсита связано резкое повышение твердости и прочности, которое часто составляет практическую цель закалки. Исследование кристаллической решетки мартенсита, впервые проведенное Г.В. Курдюмовым и др. [1], показало, что мартенситу присуща тетраго-

нальная решетка, которую следует рассматривать как несколько растянутую вдоль одного направления решетку α -железа (ОЦК). Параметры решетки мартенсита a и c при комнатной температуре оказались линейно зависящими от концентрации углерода.

К. Зинер обратил внимание [2], что в ОЦК решетке железа атомы образуют неправильный октаэдр, в котором одна пространственная диагональ короче двух других. Когда атом углерода попадает в октапору α -железа, он сильнее раздвигает ближайшие атомы. Тогда растяжение решетки происходит только вдоль одного направления. В ОЦК решетке имеются октапоры, у которых направление малой диагонали ориентировано вдоль осей X, Y и Z. Соответственно следует различать поры типа X, Y и Z. Когда атом углерода находится в поре Z, то он растягивает решетку в направлении оси Z. Если атом углерода находится в поре X, он будет растягивать решетку в направлении оси X и т.д.

Таким образом, тетрагональность мартенсита обусловлена тем, что атомы углерода в ходе перестройки структур при мартенситном превращении преимущественно попадают в поры одного типа. Если атомы углерода равномерно распределены между порами трех типов, то решетка остается кубической, а состояние называется неупорядоченным. В том же случае, когда атомы заполняют только поры одного типа, например Z, возникает одноосное растяжение и появляется тетрагональность, такое состояние называется упорядоченным.

Сначала К. Зинером [2], а затем А.Г. Хачатуряном [3] была разработана статистическая теория упорядочения атомов углерода в порах одного типа. Идея её заключается в том, что избыток атомов C в октапорах одного, например, Z-типа по сравнению с хаотическим распределением создает анизотропную деформацию кубической решетки или «эффективное» напряжение, которое заставляет упругие диполи ориентироваться вдоль оси Z. Согласно данной теории свободная энергия системы при заданных температуре и концентрации углерода имеет вид:

$$F(c, \eta) = F(c, 0) - \frac{1}{3} Nc^2 \lambda_0 \eta^2 + \frac{kT}{3} [2(1-\eta)\ln(1-\eta) + (1+2\eta)\ln(1+2\eta)], \quad (1)$$

где η - параметр порядка, отражающий избыток атомов углерода в октаэдрических порах Z по сравнению с порами X или Y, N - число атомов в решетке железа, λ_0 - параметр деформационного взаимодействия, c - концентрация углерода в атомных долях, T - температура, k - постоянная Больцмана.

При использовании условия минимума $F(c, \eta)$ как функции параметра порядка η , удается найти зависимость параметра порядка от температуры и концентрации углерода c :

$$\tau = \frac{kT}{\lambda_0 \cdot c} = \frac{\eta}{\ln[(1+2\eta)/(1-\eta)]}, \quad (2)$$

где τ - обобщенный параметр, характеризующий внешние условия процесса упорядочения. На рис.1 показан вид зависимости параметра порядка от параметра τ , где в области 1–2 абсолютно стабильна тетрагональная фаза, 2–3 изображает метастабильность упорядоченной фазы, в области 3–4 упорядоченная фаза абсолютно нестабильна, а в 4–5 стабильна неупорядоченная фаза с кубической решеткой. Из графика следует, что температура T_c перехода порядок-беспорядок равна:

$$T_c = 0,36 \frac{c\lambda_0}{k}, \quad (3)$$

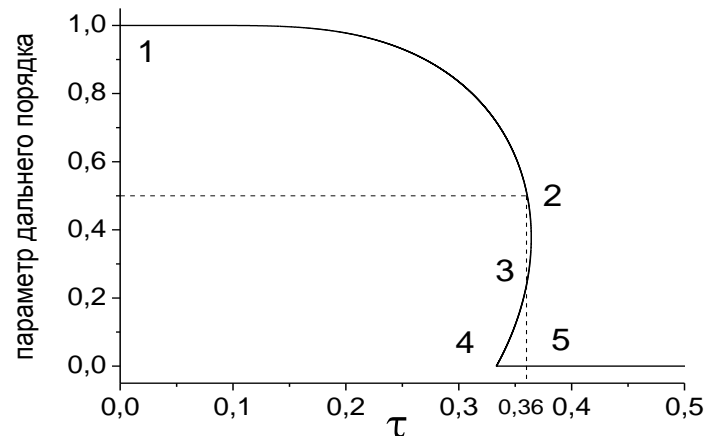


Рис. 1. Зависимость параметра порядка η от параметра τ в соответствии с (2)

Из выражения (2) следует, что график, аналогичный рис. 1, получится и для зависимости η от $(1/c)$. Следовательно, если при фиксированной температуре T_0 моделировать перераспределение атомов С в мартенсите, постепенно увеличивая содержание углерода, то при концентрации:

$$c_c = \frac{kT_0}{0,36\lambda_0} \quad (4)$$

произойдет тетрагональный переход.

Стоит отметить, что основным параметром данной теории является величина λ_0 . Однако в различных работах [3, 4] оценки данного параметра имеют сильное расхождение, от $-2,73$ до $-10,77$ эВ/атом, обусловленное выбором метода и параметров расчета.

В последнее время для исследования свойств железа и его сплавов широкое применение нашли различные методы компьютерного моделирования [5–8]. В работе [9] с использованием потенциалов погруженного атома (ЕАМ) было исследовано взаимодействие двух атомов углерода в ОЦК решетке железа, а также найдены химический и упругий вклады.

Для определения параметра взаимодействия λ_0 мы предлагаем использовать атомистическое моделирование методом молекулярной динамики, реализованным в программном пакете LAMMPS [10]. При этом были выбраны ЕАМ потенциалы Т. Лау и др. [11], Ш. Бекар [12] и потенциал аналитический потенциал кратной связи (АВОР) [13].

Параметр λ_0 определялся вытекающим из (1) соотношением:

$$\lambda_0 = 3 \frac{E_z - E_{xyz}}{Nc^2},$$

где E_{xyz} – внутренняя энергия кристалла кубического мартенсита, где атомы С равномерно распределены между октапорами различного направления, а E_z – энергию упорядоченного состояния, когда весь углерод занимает поры типа Z.

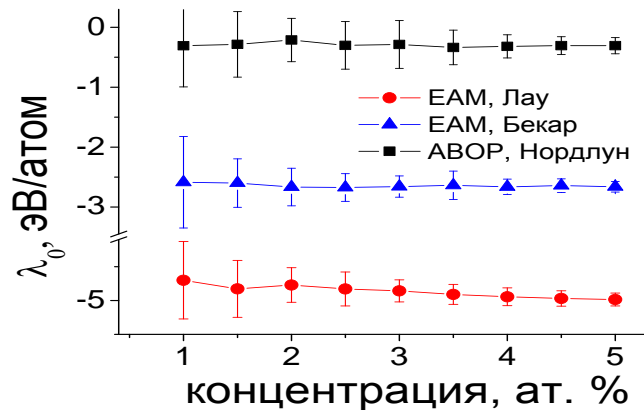


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия $\lambda_2(0)$ атомов С в мартенсите

Расчет энергий E_{xyz} и E_z производился методом минимизации энергии, ОЦК решетка железа представляла собой $30 \times 30 \times 30$ трансляций элементарной ячейки, углерод случайно распределялся по октапорам, при этом минимально возможное расстояние между ближайшими атомами углерода было выбрано равным параметру решетки, т.к. согласно данным *ab initio* расчетов [Бекар] атомы углерода в ОЦК решетке железа на малых расстояниях испытывают отталкивание. Энергии E_{xyz} и E_z усреднялись по 100 случайным конфигурациям, значения параметра λ_0 при различных концентрациях углерода представлены на рис. 2. λ_0 слабо зависят от концентрации, что согласуется с теорией Зинера-Хачатуряна, где данный параметр является постоянной величиной. Полученное значение $\lambda_0 = -5,55$ эВ/атом для потенциала Лау, лучше всего согласуется с работой [4], где было получено значение $-5,65$ эВ/атом.

При расчете величины E_z были получены концентрационные зависимости параметров решетки (рис. 3). Для потенциала Бекар наблюдается слабая зависимость от содержания углерода, а результаты, полученные с потенциалом Лау, лучше всего согласуются с экспериментальными данными [1].

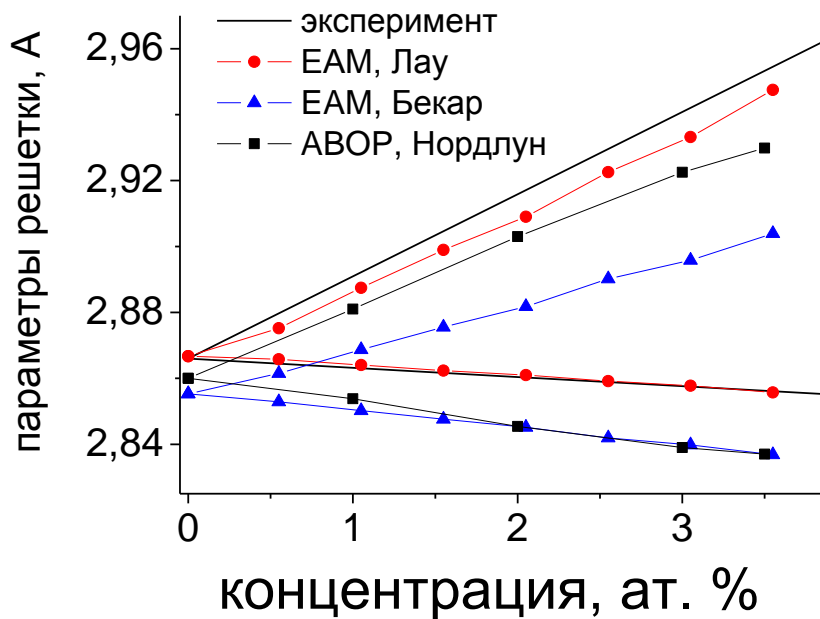


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров решетки при $T=750$ К

Таким образом, классические межатомные потенциалы позволяют адекватно описать образование мартенсита в системе железо-углерод, что подтверждается как согласием результатов расчета с экспериментальными, так и с теоретическими работами. В связи с этим, в дальнейшем считаем целесообразным использование потенциала Лау для исследования кинетики перехода порядок-беспорядок.

Библиографический список

1. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. - М.: Наука, 1977. - 236 с.
2. Zener, C. Theory of Strain Interaction of Solute Atoms / C. Zener // Phys. Rev. - 1948. - V. 74. - Iss. 6. - Pp. 639–647.
3. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. - М.: Наука, 1974. - 384 с.
4. Udyansky, A. Orientational Ordering of Interstitial Atoms and Martensite Formation in Dilute Fe-based Solid Solutions / A. Udyansky, J. Pezold, A. Dick, J. Neugebauer // Phys. Rev. B. - 2011. - V. 83. - Iss. 18. - 184112.
5. Ридный, Я.М. *Ab Initio* моделирование влияния ближнего окружения примесей углерода на энергию их растворения в ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Математика. Механика. Физика». - 2013. - Т. 5. - № 2. - С. 108–116.
6. Верховых, А.В. *Ab Initio* моделирование энергии формирования границы Зерна в ОЦК-железе / А.В. Верховых, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Математика. Механика. Физика». - 2013. - Т. 5. - № 1. - С. 76–81.

7. Старухин, В.А. Влияние гибридизации эффективного парного потенциала на расчетные характеристики жидкого железа / В.А. Старухин, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 34. – С. 120–129.

8. Урсаева, А.В. *Ab Initio* моделирование комплексов водород-вакансия (VH_N) в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Математика. Механика. Физика». – 2011. – № 36 (253). – С. 51–55.

9. Чирков, П.В. Межчастичный потенциал в мистеме железо-углерод и проблема мартенситного перехода / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5. – Вып. 1. – С. 114–118.

10. Plimton, S. Fast Parallel Algorithm for Short Range Molecular Dynamics / S. Plimton // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 117. – Iss. 1. – P. 1–19.

11. Lau, T. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe-C Alloys / T. Lau, C.J. F. Eörst // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 98. – Iss. 21. – 215501.

12. Becquart C. Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C / C. Becquart, J. Raulot, G. Bencteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, H. Nguyen // Comp. Mat. Sc. – 2007. – V. 40. – Iss. 1. - P. 119–129.

13. Henriksson, K.O.E. Simulations of Cementite: an Analytical Potential for the Fe-C System / K.O.E. Henriksson, K. Nordlun // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – Iss. 14. – 144107.