

МЕЖЧАСТИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО–УГЛЕРОД И ПРОБЛЕМА МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕХОДА

П.В. Чирков¹, А.А. Мирзоев²

Проведено атомистическое компьютерное моделирование тетрагонального искажения решетки в системе железо–углерод при мартенситном переходе с использованием современных потенциалов погруженного атома. Показано, что существующие ЕАМ-потенциалы позволяют неплохо описать концентрационную зависимость величины тетрагональности, но не могут правильно описать аналогичную зависимость для температуры перехода.

Ключевые слова: мартенситный переход, молекулярно-динамическое моделирование, потенциал погруженного атома.

Введение

В настоящее время железо и его сплавы с углеродом (стали) являются важнейшими материалами современной техники. При быстром охлаждении (закалке) сталей происходит образование мартенситной (тетрагональной структуры), сопровождающееся существенным ростом твердости и прочности. Изучение кристаллической решетки мартенсита, впервые приведенное Курдюмовым Г.В. [1], показало, что мартенситу присуща тетрагональная решетка, которую следует рассматривать как несколько растянутую решетку ОЦК-железа. Возникновение тетрагональности и бездиффузионный характер мартенситного ГЦК-ОЦК превращения был объяснен Бейном [2], который обратил внимание, что ГЦК решетку можно превратить в объемно-центрированный куб при небольшом сжатии вдоль оси OZ и растяжении в направлениях осей OX и OY (бейновская деформация). Октапоры ГЦК решетки вместе с располагающимися в них атомами углерода переходят только в октапоры типа «Z» решетки ОЦК-железа. При этом все атомы углерода растягивают решетку в одном Z-направлении, и она из кубической превращается в тетрагональную.

Хотя схема Бейна весьма наглядна, она не может объяснить факт длительного сохранения тетрагональности и необратимости мартенситного перехода. С. Зинер [3], а позднее А.Г. Хачатурян и Г.А. Шаталов [4] предложили термодинамическую теорию упорядочения атомов углерода в октаэдрических порах z-типа, по которой преимущественное расположение атомов углерода в «Z»-порах соответствует равновесному состоянию, то есть минимуму свободной энергии. Указанные авторы рассчитали упругую энергию ОЦК кристалла с внедренными атомами. Теория Хачатуряна показывает, что для комнатной температуры при концентрации углерода 2,55 ат. % должно наблюдаться скачкообразное возрастание степени тетрагональности: от 1 (кубическая решетка) до 1,012. При меньших содержаниях углерода для комнатной температуры теория предсказывает образование кубического мартенсита. Однако сравнение экспериментальных данных [5, 6] по степени тетрагональности мартенсита и теоретических результатов показало, что при содержании углерода менее, чем 1 ат. % теория дает сильно завышенные значения. Особенно сильным это различие становится ниже 0,55 ат. % углерода. Можно заключить, что в представленном виде теория Хачатуряна является неточной по отношению к сталям, содержащим менее 1 ат. % углерода. Перспективным методом решения данных затруднений можно считать атомистическое компьютерное моделирование.

В работе [7] Удянским был предложен комбинированный подход, заключающийся в использовании термодинамической теории Хачатуряна для расчета температуры образования мартенсита, в котором атомы углерода находятся в октопорах одного направления. Для вычисления энергии упругих деформаций вместо статистической теории среднего поля было использовано атомистическое моделирование методом минимизации энергии с потенциалами погруженного атома (ЕАМ). Такой подход позволил улучшить результаты теории Хачатуряна при низких концентра-

¹ Чирков Павел Владимирович – магистр, кафедра общей и теоретической Физики, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: p.chirkow@yandex.ru

² Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

циях углерода, в частности получено минимальное значение концентрации углерода, при котором образуется тетрагональная структура. Однако применение метода минимизации энергии позволяет исследовать только статические характеристики перехода. В связи с этим, нам кажется интересным применение EAM-потенциалов, использованных в [6] для моделирования методом молекулярной динамики термодинамических характеристик процесса.

Методы

В работе использован пакет молекулярной динамики LAMMPS с потенциалом погруженного атома. В данной работе были использованы современные потенциалы EAM-типа [8–10].

Потенциал Лау [8] создан для моделирования кластеров вакансии-углерод, при оптимизации его параметров были использованы данные первопринципных расчетов о энергии связи атома углерода с вакансией. Потенциал Бекар [9] предназначен для малых концентраций С, т.к. в нем отсутствует парное взаимодействие углерод-углерод. При его создании использовались результаты *ab initio* моделирования энергии связи атомов углерода в различных конфигурациях в ОЦК-Fe. В потенциале Хепберна [10], так же как и в [9] потенциал для чистого железа взят из работы Менделева [11]. При создании потенциала были использованы результаты моделирования из первых принципов взаимодействия углерода с вакансией и междуузельным атомом.

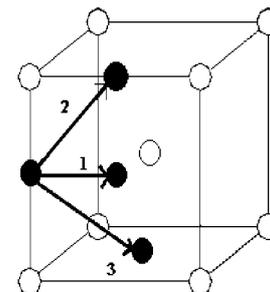


Рис. 1. Три первые координационные сферы октаэдрических междуузлий

Следуя работе [7], энергию упругих деформаций V_{ρ}^{si} можно оценить как

$$V_{\rho}^{si} = E_{\rho}^{rel}(\text{Fe} + 2\text{C}) - E_{\rho}^0(\text{Fe} + 2\text{C}) - 2(\Phi^{rel} - \Phi^0),$$

где $\Phi^0 = E^0(\text{Fe} + 1\text{C}) - E(\text{Fe})$ энергия внедрения атома углерода в кристаллическую решетку, $E(\text{Fe})$ – энергия кристаллической решетки железа, $E_{\rho}^{rel}(\text{Fe} + 2\text{C})$ энергия системы, содержащей атомы Fe и 2 атома С на расстоянии ρ . Величины $E_{\rho}^{rel}(\text{Fe} + 2\text{C})$ и Φ^{rel} вычисляются подобно $E_{\rho}^0(\text{Fe} + 2\text{C})$ и Φ^0 , но после оптимизации геометрии решетки методом минимизации сил и потенциальной энергии системы, которая осуществляется таким образом, чтобы атомы углерода оставались в центрах октаэдрических междуузлий на расстоянии ρ . Первые три возможные конфигурации атомов углерода показаны на рис. 1. Атомы 1, 3 расположены в центрах граней, а 2 – на середине ребра. Расстояния между атомами С в этих случаях соответственно равны: $0,5a_0$, $a_0\sqrt{2}/2$, $a_0\sqrt{3}/2$, где a_0 – параметр решетки ОЦК-железа, не содержащего углерода.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты энергии упругих деформаций рассчитанных в рамках

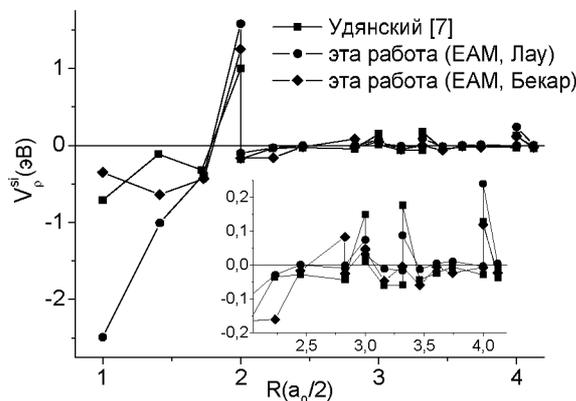


Рис. 2. Энергия упругого взаимодействия. По оси абсцисс – расстояние между атомами углерода в половинах параметра решетки.

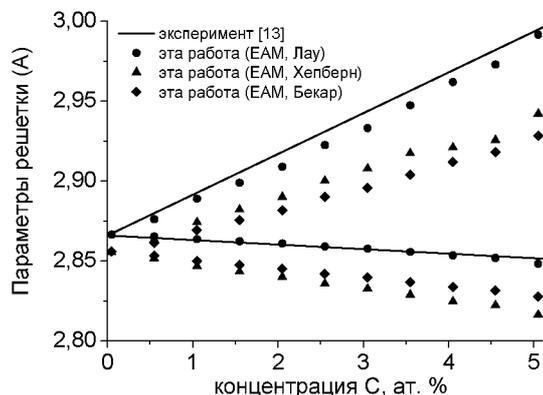


Рис. 3. Зависимость от содержания С постоянных решеток мартенсита, рассчитанные методом минимизации полной энергии системы

Краткие сообщения

уточненной теории среднего поля [7] потенциала Лау и Бекар, результаты для потенциала Хелберна лежат в пределах 3–20 эВ и не указаны на рис. 2. Следует обратить внимание на далекодействующий осциллирующий характер взаимодействия, объясняющийся слабым убыванием поля деформаций кристаллической решетки. Результаты потенциала Лау наиболее близки к работе Удянского.

Наличие на графике двух точек с $R = a_0$, где a_0 - параметр ОЦК решетки в отсутствие атомов углерода, объясняется тем, что возможны две конфигурации атомов углерода на данном расстоянии. В первом случае между атомами С имеется атом Fe, при этом упругое взаимодействие положительно, т.е. соответствует отталкиванию углерода. В другом случае между атомами углерода нет атома железа, тогда энергия слабо отрицательна. Эти два значения энергии показывают избирательность заполнения октоэдрических междоузлий углеродом.

Помимо микроскопической величины энергии упругих деформаций была рассчитана концентрационная зависимость постоянных кристаллической решетки мартенсита (рис. 3), который хорошо иллюстрирует, что при возрастании концентрации углерода один параметр решетки возрастает (зависит от того, в октоэдры какого направления попали атомы С), а два других немного уменьшаются.

Стабильность тетрагональной упорядоченной структуры (все атомы С находятся в одной Z-подрешетке) исследовалась путем ее нагрева от $T = 100$ К до высоких температур ($T = 900$ К). Были использованы термо- и баростат Нозье–Гувера [12], число атомов железа составило 6 750, количество углерода изменялось в зависимости от концентрации. На рис. 4 представлены данные о доле атомов С, находящихся в X-, Y- и Z-подрешетках при нагреве расчетной ячейки с потенциалом Лау концентрацией углерода 1,4 ат. %, со скоростями нагрева 10 К/нс и 100 К/нс. Из рис. 4 видно, что при нагреве происходит равномерное распределение углерода по всем подрешеткам, при этом можно определить температуру T_c ,

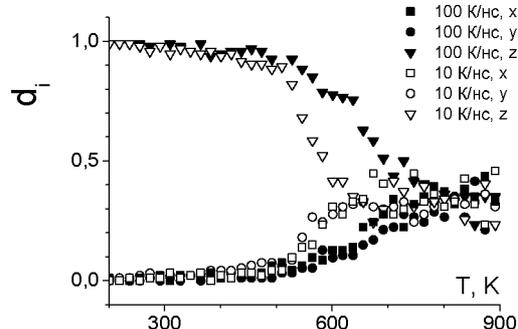


Рис. 4. Температурные зависимости долей атомов d_i углерода в подрешетках X-, Y- и Z-типов при скоростях нагрева 10 и 100 К/нс

при которой происходит полное разупорядочение атомов С, для скорости 10 К/нс $T_c = 580$ К. Чтобы убедиться, что перераспределение углерода не связано с большой скоростью нагрева, были проведены расчеты с постоянными температурами, которые показали, что точность определения T_c составляет 50 К.

Продлав аналогичные расчёты для различных концентраций углерода и каждого потенциала со скоростью нагрева 10 К/нс, были получены концентрационные зависимости температуры распада тетрагональной фазы, представленные на рис. 5, сплошная линия с квадратными маркерами

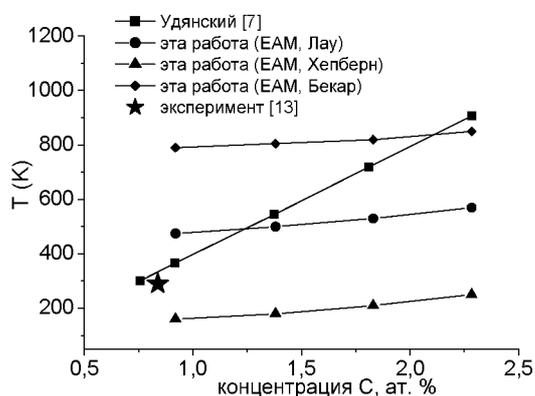


Рис. 5. Зависимость температуры распада тетрагональной фазы от содержания углерода

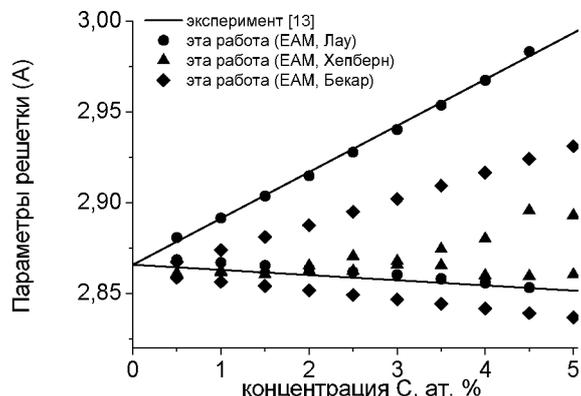


Рис. 6. Зависимость постоянных решеток мартенсита от содержания С, при 300 К

– результаты работы [7], при этом параметры теории среднего поля Хачатуряна были подобраны таким образом, чтобы воспроизвести экспериментальные данные [13]. В ходе данных расчетов была получена концентрационная зависимость постоянных решетки при 300 К, (рис. 6). Потенциал Лау [8] лучше других воспроизводит имеющиеся данные об упругом взаимодействии углерода и концентрационные зависимости постоянных решетки, тогда как потенциал Хепберна приводит к значительному отличию от эксперимента. Однако все рассмотренные потенциалы приводят к слабой концентрационной зависимости температуры мартенситного превращения и не в состоянии описать существующие экспериментальные результаты [1, 13].

Выводы

В данной работе с использованием ЕАМ потенциалов Лау [8], Бекар [9], Хепберна [10] были рассчитаны энергии упругого взаимодействия углерода в ОЦК решетке железа, зависимость температуры распада тетрагональной фазы от содержания. Так же был проведен расчет постоянных решетки методом минимизации энергии системы и молекулярной динамики при 300 К. Потенциал Лау [8] лучше других воспроизводит имеющиеся данные об упругом взаимодействии углерода и концентрационные зависимости постоянных решетки. Однако, ни один из потенциалов не дает согласие с концентрационной зависимостью температуры разупорядочения тетрагональной фазы [7]. Таким образом, для моделирования температурной стабильности мартенсита методом молекулярной динамики необходимо уточнение потенциала взаимодействия.

Литература

1. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энгин. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
2. Bain, E.C. The Nature of Martensite / E.C. Bain // Trans. AIME, Steel Div. – 1924. – V. 70. – P. 25–46.
3. Zener, C. Theory of Strain Interaction of Solute Atoms / C. Zener // Phys. Rev. – 1948. – V. 74. – Issue 6. – P. 639–647.
4. Хачатурян, А.Г. К теории упорядочения атомов углерода в кристалле мартенсита / А.Г. Хачатурян, Г.А. Шаталов // Физика металлов и металловедение – 1971. – Т. 32, № 1 – С. 5–13.
5. Гаврилюк, В.Г. Мессбауэровское исследование мартенситного превращения в сплавах Fe-Ni-C и Fe-Mn-C / В.Г. Гаврилюк, В.М. Надутов, О.Н. Разумов // УФЖ. – 1977. – Т. 22. – № 10 – С. 1728–1730.
6. Исследование строения железоуглеродистого мартенсита с помощью эффекта Мессбауэра / В.Н. Гриднев, В.Г. Гаврилюк, В.В. Немошкаленко и др. // Физика металлов и металловедение – 1977. – Т. 43, № 3. – С. 582–590.
7. Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in Fe-C martensite formation / A. Udyansky, J. von Pezold, V.N. Bugaev *et al.* // Phys. Rev. – 2009. – V. 79. – Issue 12. – P. 224112.
8. Lau, T. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe-C Alloys / T. Lau, C.J.F. Forst // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 98. – Issue 21. – P. 215501.
9. Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C / C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Bencteux *et al.* // Comp. Mat. Sc. – 2007. – V. 40. – Issue 1. – P. 119–129.
10. Hepburn, D.J. Metallic-covalent potential for carbon in iron / D.J. Hepburn, G.J. Ackland // Phys. Rev. B – 2008. – V. 78. – Issue 16. – P. 165115
11. Ackland, G.J. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron // J. Phys: Condens. Matter – 2004. – V. 16. – P. 2629–2642.
12. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G Hoover // Phys. Rev. A – 1985. – V. 31. – Issue 3. – P. 1695–1697.
13. Liu, X. Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. I. X-ray-diffraction experimental study / X. Liu, F. Zhong // Phys. Rev. B – 1995. – V. 52. – Issue 14. – P. 9970.

INTERATOMIC POTENTIAL FOR IRON-CARBON SYSTEM AND MARTENSITIC PHASE TRANSITION PROBLEM

P.V. Chirkov¹, A.A. Mirzoev²

Computer simulation of tetrahedral lattice distortion of iron-carbon system was performed. Modern embedded atom potentials for Fe-C system were used. It was shown that existing potentials can reproduce tetrahedral lattice distortion and don't allow to describe concentration dependence of martensite thermal stability.

Keywords: martensitic phase transition, molecular dynamic, embedded atom potential

References

1. Kurdyumov G.V., Utevskij L.M., Entin R.I. *Prevrashheniya v zheleze i stali* [Transformation in iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977. 236 p. (in Russ.).
2. Bain E.C. The Nature of Martensite. *Trans. AIME, Steel Div.* 1924. Vol. 70. pp. 25–46.
3. Zener C. Theory of Strain Interaction of Solute Atoms. *Phys. Rev.* 1948. Vol. 74. Issue 6. pp. 639–647.
4. Khachaturyan A.G., Shatalov G.A. K teorii uporyadocheniya atomov ugleroda v kristalle martensita. *Fizika metallov i metallovedenie.* 1971. Vol. 32, no. 1. pp. 5–13. (in Russ.).
5. Gavrilyuk V.G., Nadutov V.M., Razumov O.N. Messbauerovskoe issledovanie martensitnogo prevrashheniya v splavakh Fe-Ni-C i Fe-Mn-C. *Ukrainian Journal of Physics.* 1977. Vol. 22, no. 10. pp. 1728–1730. (in Russ.).
6. Gridnev V.N., Gavrilyuk V.G., Nemoshkalenko V.V., Polushkin Yu.A., Razumov O.N. *Fizika metallov i metallovedenie.* 1977. Vol. 43, no. 3. pp. 582–590. (in Russ.).
7. Udyansky A., von Pezold J., Bugaev V.N., Friak M., Neugebauer J. Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in Fe-C martensite formation. *Phys. Rev.* 2009. Vol. 79. Issue 12. p. 224112.
8. Lau T., Forst C.J.F. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe-C Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98. Issue 21. p. 215501.
9. Becquart C.S., Raulot J.M., Bencteux G., Domain C., Perez M., Garruchet S., Nguyen H. Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C. *Comp. Mat. Sc.* 2007. Vol. 40. Issue 1. pp. 119–129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.11.005>
10. Hepburn D.J., Ackland G.J. Metallic-covalent potential for carbon in iron. *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. Issue 16. p. 165115.
11. Ackland G.J. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron. *J. Phys: Condens. Matter.* 2004. Vol. 16. p. 2629–2642.
12. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A.* 1985. Vol. 31. Issue 3. p. 1695–1697.
13. Liu X., Zhong F. Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. I. X-ray-diffraction experimental study. *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 52. Issue 14. p. 9970.

Поступила в редакцию 19 октября 2012 г.

¹ Chirkov Pavel Vladimirovich is Master Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.
E-mail: p.chirkow@yandex.ru

² Mirzoev Aleksandr Aminulaevich is Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.
E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru