

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ОЦК-Fe

П.В. Чирков, А.А. Мирзоев

Критически рассмотрена теория упорядочения атомов углерода в решетке кристалла мартенсита, заключенного в упругую матрицу, развитая А. Хачатуряном в 1971 г. и широко используемая в литературе. Показано, что никаких «хвостов» параметра упорядочения при концентрации углерода ниже критической (0,55 масс.%) не появляется. При комнатной температуре при достижении критической концентрации происходит скачкообразное образование 75 % тетрагонального мартенсита. За последнее десятилетие методами компьютерного моделирования проведены новые расчеты энергии деформационного взаимодействия λ_0 , согласно которым это значение находится в интервале 6–11 эВ/атом, вместо значения 2,73 эВ/атом, предложенного Хачатуряном. Это коренным образом меняет оценку критической концентрации углерода при комнатной температуре. Она оказывается близкой к значению 0,2 масс.%, которую указал еще Г.В. Курдюмов. Рассмотрены причины аномалии тетрагональности в интервале 0,2–0,6 масс. С.

Ключевые слова: мартенсит, упорядочение углерода, метод молекулярной динамики, потенциал погруженного атома.

Введение

Результаты компьютерного моделирования [1–3] эффектов возникновения тетрагональности мартенсита в закаленных углеродистых сталях однозначно подтвердили правильность теории Зинера-Хачатуряна [4–6], которая в частности, позволяет рассчитать для произвольной концентрации углерода $c = n_c/N$ (n_c и N – количество атомов углерода и железа в решетке) критическую температуру T_c , а для произвольной температуры – критическую концентрацию c_c упорядочения атомов углерода в подрешетке, критической температуры:

$$T_{crit} = 0.36 \frac{c\lambda_0}{k}, \quad c_{crit} = \frac{kT}{0.36\lambda_0}, \quad (1)$$

где λ_0 – параметр деформационного взаимодействия атомов углерода, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана.

Рассчитанное Хачатуряном значение λ_0 определяет для комнатной температуры критическую концентрацию $c_c = 0,0257 = 0,55$ масс. %. Это означает, что тетрагональный мартенсит должен наблюдаться при концентрации углерода, превышающей 0,55 масс. %. В действительности при концентрации от 0,25 масс.% и выше на дифрактограммах наблюдаются размытые максимумы, которые, согласно статистическому анализу Штремеля [7], можно интерпретировать как дифракцию на смеси кубического и тетрагонального мартенсита. Чтобы дать теоретическую основу причин появления тетрагональности при более низком содержании углерода, А. Хачатурян предложил [5, 6] модернизированный вариант теории упорядочения атомов углерода, основанный на следующих допущениях: 1) перестройка атомных решеток ГЦК→ОЦТ происходит по схеме Бейна, а тогда все атомы углерода из октаэдрических пор аустенита попадают в одну z-подрешетку мартенсита, которая таким образом приобретает максимально возможную при данной концентрации углерода степень тетрагональности c/a , а параметр порядка:

$$\eta = (3n_c^z - n_c) / (2n_c), \quad (2)$$

где n_c^z – количество атомов углерода в z-подрешетке, равен единице;

2) если равновесный параметр не равен единице, то начинаются процессы перехода атомов углерода из z-подрешетки в подрешетки x и y .

Этот процесс будет сопровождаться уменьшением размеров уже возникших кристаллов в направлении оси z , и возрастанием в направлениях x и y . Но поскольку такое изменение размеров происходит в уже сформированной структуре, то оно вызовет упругое сопротивление со стороны окружающих кристаллов, описываемое полем упругих напряжений, энергию которого Хачатурян оценил выражением $0.5N\lambda_1c^2(1-\eta)^2$, где λ_1 - параметр упругой энергии, равный, 0,33 эВ/атом. С учетом данного вклада выражение для свободной энергии системы растворенных атомов углерода в рамках теории Зинера-Хачатуряна было записано [6] в виде:

$$F(c, \eta) = F(c, 0) - \frac{1}{3}Nc^2\lambda_0\eta^2 + \frac{1}{2}Nc^2\lambda_1(1-\eta)^2 + \frac{kTNc}{3} [2(1-\eta)\ln(1-\eta) + (1-2\eta)\ln(1-2\eta)] \quad (3)$$

где $F(c, 0)$ - свободная энергия разупорядоченного состояния. Требование минимума свободной энергии $\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_T = 0$ приводит к уравнению:

$$\frac{m + (1 - m)\eta}{\ln \left[\frac{1 + 2\eta}{1 - \eta} \right]} = \frac{kT}{\lambda_0 c}, \quad (4)$$

определяющему температурную зависимость равновесной степени порядка η . Здесь:

$$m = \frac{3\lambda_1}{2\lambda_0}. \quad (5)$$

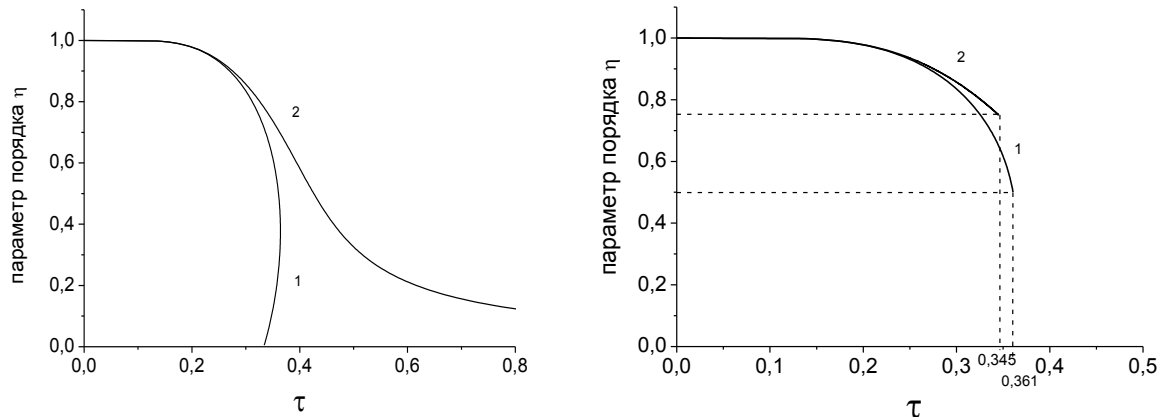


Рис. 1а,б. Зависимость параметра порядка η от безразмерной температуры и концентрации $\tau = kT/\lambda_0 c$ без учета устойчивости тетрагональной фазы (а) и с ее учетом (б): 1 – для свободного кристалла мартенсита ($m=0$); 2 – для кристалла, заключенного в матрицу ($m=0,1813$)

Формула (4) является слегка преобразованным выражением (10) из работы [6]. При $m=0$ она определяет зависимость $\eta(T)$ в исходной теории Зинера-Хачатуряна.

На рис. 1 представлена результаты численных расчетов зависимости $\eta(T)$ для свободного кристалла ($m=0$) мартенсита стали 40 ($c=0,0257$), и заключенного в матрицу ($m \neq 0$), без учета устойчивости тетрагональной фазы (а) и с ее учетом (б). Для расчетов принято $\lambda_1 = 0,33$ эВ/атом, $\lambda_0 = 2,73$ эВ/атом, $m=0,1813$. Эффектов многозначности функции (4), о которых сообщал Хачатурян [6], обнаружено не было.

Как видно из рисунка 1а, возникновение напряжений, на первый взгляд, действительно приводит к появлению «хвоста» у степени порядка η для температур, превышающих T_c для свободного кристалла, и к исчезновению самой критической температуры. Однако очевидным недостатком рассматриваемой теории является отсутствие анализа устойчивости упорядоченной фазы. Настоящая статья посвящена именно этой проблеме.

Устойчивость упорядоченной структуры

Использование условия производит отбор из широкого класса зависимостей $\eta(T)$ той, при которой функция $F(c, \eta(T))$ принимает минимальные значения по сравнению с остальными, неравновесными зависимостями $\eta(T)$.

Однако это автоматически не гарантирует, что для упорядоченного состояния функция $F(c, \eta(T))$ имеет во всем интервале температур значения меньшие, чем для неупорядоченного состояния. Поэтому постараемся определить область значений η , для которых:

$$F(c, \eta) - F(c, 0) \leq 0, \quad (6)$$

т.е. область значений, где распределение углерода и появление тетрагональности в теории Хачатуряна, учитывающей эффект напряжений, становится устойчивым. Используя выражение (3), преобразуем неравенство (6) к виду:

$$\frac{F(c, \eta) - F(c, 0)}{\frac{1}{3} Nc^2 \lambda_0} = -\eta^2 + m(1 - \eta)^2 + \frac{kT}{\lambda_0 c} \left[2 \ln(1 - \eta) + \ln(1 + 2\eta) + 2\eta \ln \frac{1 + 2\eta}{1 - \eta} \right] \leq 0, \quad (7)$$

и учтем, что для равновесного значения параметра порядка, согласно(4), отношение $kT/\lambda_0 c$ может быть выражено через η . Рассматривая в (7) случай равенства, приходим к уравнению:

$$\frac{F(c, \eta) - F(c, 0)}{\frac{1}{3} Nc^2 \lambda_0} = \eta^2 + m(1 - \eta^2) + \frac{m + (1 - m)\eta}{\ln \frac{1 + 2\eta}{1 - \eta}} \ln \left[(1 - \eta)^2 (1 + 2\eta) \right] = 0, \quad (8)$$

которое позволяет найти граничное значение параметра порядка, определяющее температуру упорядочения. Это трансцендентное уравнение, корень которого зависит только от величины m . Численное решение данного уравнения позволило построить зависимость величины корня уравнения(8) от значения параметра m , которая приведена на рис. 2.

Подставляя найденное для данного m значение η_0 в формулу (4), получаем зависимость критического значения τ от m , которая представлена на рис. 3. Примем, согласно данным Хачатуряна, что $m=0,1813$. Тогда численный расчет корня уравнения (8) дает значение $\eta_0=0,75$, а для критической температуры, согласно(4), имеем:

$$\frac{kT}{\lambda_0 c} = 0.345, \quad (9)$$

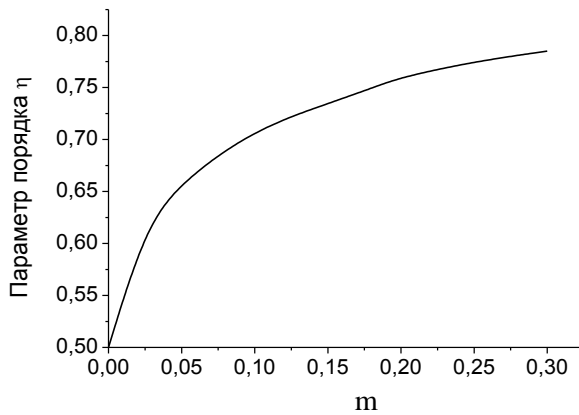


Рис. 2. Зависимость граничного значения параметра порядка η_0 , при котором свободная энергия упорядоченного состояния атомов углерода оказывается ниже, чем для неупорядоченного состояния, от величины параметра $m=(3\lambda_1)/(2\lambda_0)$

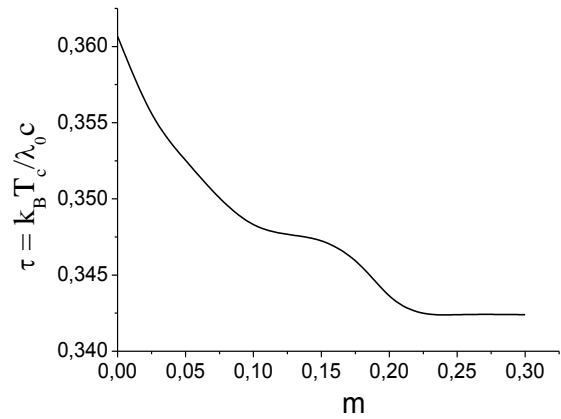


Рис. 3. Зависимость критического значения обобщенной температуры и концентрации от параметра m

Следовательно, в условиях, когда нагретый образец закаленной стали, состоящий из множества кристаллов мартенсита, охлаждается из области неупорядоченного состояния, при температуре:

$$T_{crit} = 0.345 \frac{\lambda_0 C}{k}, \quad (10)$$

произойдет скачкообразное возникновение упорядоченного расположения атомов углерода в решетке мартенсита со степенью порядка $\eta_0=0,75$. При дальнейшем охлаждении будет наблюдаться плавное возрастание η до единицы. При последующем нагреве плавное снижение η сменится скачкообразным падением до нуля при $T=T_c$ (рис. 1б). Таким образом, мы видим, что никакие «хвосты» параметра порядка выше точки T_c существовать не должны. Для свободного кристалла мартенсита, когда $m=0$, значение корня уравнения (8) $\eta_0=0,5$, а численный коэффициент в формуле (10) равен 0,361, что установил еще сам Хачатурян [5]. Следовательно, учет эффекта упругой энергии приводит к уменьшению величины данного коэффициента, т.е. к понижению начальной температуры упорядочения. Однако, как видно из рис. 3, это понижение довольно слабое, так что можно принять, что упорядочение атомов углерода в свободном кристалле мартенсита и кристалле, находящемся внутри упругой матрицы, происходит практически одинаково. Таким образом, требуется новое объяснение характера концентрационной зависимости тетрагональности мартенсита, в особенности для интервала концентрации от 0,2 до 0,6 масс. % С. Прежде всего отметим, что за прошедшее десятилетие энергия деформационного взаимодействия λ_0 была рассчитана методами компьютерного моделирования, в том числе первопринципного, в ряде работ [1, 8–11]. Полученные результаты 5,57 [1], 10,7 [8],

6,38 [9], 8,66 [10], 9,5 эВ/атом [11], существенно отличаются от данных расчета Хачатуряна (2,73 эВ/атом). Опираясь на новые, уточненные значения λ_0 , можно определить на основе выражения (1), что критическая концентрация углерода, разделяющая области кубического и тетрагонального мартенсита, находится в пределах 0,15–0,27 масс. %. Г.В.Курдюмов [12] считал, что эта величина чуть больше 0,2 масс. %. Следовательно, в рассматриваемом интервале концентраций также должен образовываться однородный мартенсит со степенью тетрагональности, подчиняющейся той же самой зависимости от концентрации, что и высокоуглеродистый мартенсит:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0.45 p_C, \quad (11)$$

где p_C – концентрация углерода в массовых %.

Эксперименты по сверхбыстрой закалке стали [13, 14] полностью подтверждают это заключение. Однако в условиях обычных скоростей охлаждения порядка 10–100 К/с ситуация несколько иная. Мартенсит образуется при температурах 200–400 С, поэтому в процессе замедленного охлаждения до комнатной температуры в нем происходят процессы отпуска (двухфазный распад), приводящие к появлению как бы двух структур – кубической и тетрагональной. Другие возможные причины аномалий тетрагональности рассмотрены в [13].

Выводы

1. Учет упругой энергии, возникающей при перераспределении атомов углерода между подрешетками в кристалле мартенсита, заключенном в упругую матрицу, оказывает слабое влияние на критическую температуру или концентрацию упорядочения. «Хвосты» параметра упорядочения, вопреки мнению А. Хачатуряна, при $T > T_c$ не возникают.

2. Следует признать, что важнейшая для анализа энергетики мартенситного превращения величина энергии деформационного взаимодействия атомов углерода λ_0 оценена А.Хачатуряном неточно. Ее значение, по данным последних работ, составляет 6–10 эВ/атом, соответственно, критическая концентрация углерода при комнатной температуре лежит в районе 0,2 масс. %, что полностью изменяет объяснение причин аномального поведения тетрагональности в интервале концентраций 0,2–0,6 масс. % С.

Библиографический список

1. Chirkov, P.V. Investigation of the process of martensite tetrahedral distortion formation by molecular dynamics / P.V. Chirkov, A.A. Mirzoev, D.A. Mirzaev // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2014. – Т. 14. - № 2. – С. 54–58.
2. Ридный, Я.М. *Ab Initio* моделирование влияния ближнего окружения примесей углерода на энргию их растворения в ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 108–116.

3. 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.
4. Zener, C. Kinetics of the decomposition of austenite / C. Zener // Trans. AIME. 1946. V. 167. Pp. 550–595.
5. Хачатурян, А.Г. Углерод в мартенсите стали. Несовершенство кристаллического строения и мартенситные превращения / А.Г. Хачатурян. – М.: Изд-во Наука, 1972. – 238 с.
6. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – М.: Изд-во Наука, 1974. – 334 с.
7. Штремель, М.А. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов углеродистого мартенсита / М.А. Штремель, Л.М. Капуткина // ФММ. – 1971. – Т. 32. – № 5. – С. 991–997.
8. Udyansky, A. Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in Fe-C martensite formation / A. Udyansky, J. von Pezold, V.N. Bugaev, M. Friak and J. Neugebauer // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. Iss. 12. P. 224112.
9. 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. P. 184112.
10. Fan, Zh. Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. II. Long-wavelength theory of the cubic-to-tetragonal transition / Zh. Fan, L. Xiao, Zh. Jinxiu, Zh. Mingxing, K. Mokuang, K. Zhenqi // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 14. Pp. 9979–9987.
11. Ruban, A.V. Self-trapping of carbon atoms in α' -Fe during the martensitic transformation a qualitative picture from ab-initio calculations / A.V. Ruban // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 144106.
12. Курдюмов, Г.В. Явления закалки и отпуска стали / Г.В. Курдюмов. – М.: Изд-во Metallurgizdat, 1960. – 64 с.
13. Счастливец, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. – М.: Изд-во Metallurgiya, 1994. – 288 с.
14. Cadeville, M.C. Structural, electronic and magnetic properties of spalt-quenched FeC_x alloys ($x < 0.05$) / M.C. Cadeville, J.M. Freidt, C. Lerner // J. Phys. F: Metal Phys. 1977. V. 7. № 1. Pp. 123–137.

[К содержанию](#)