

## 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  $\lambda_0$ , 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  $\lambda_0$  – параметр деформационного взаимодействия атомов углерода,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана.

Рассчитанное Хачатуряном значение  $\lambda_0$  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  $\lambda_1$  - 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  $\eta$ . Здесь:

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

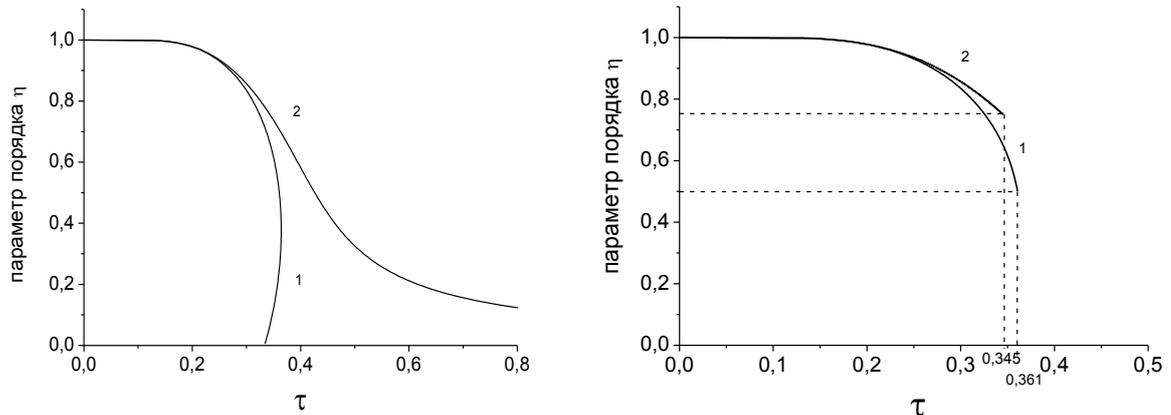


Рис. 1а,б. Зависимость параметра порядка  $\eta$  от безразмерной температуры и концентрации  $\tau = kT/\lambda_0 c$  без учета устойчивости тетрагональной фазы (а) и с ее учетом (б): 1 – для свободного кристалла мартенсита ( $m=0$ ); 2 – для кристалла, заключенного в матрицу ( $m=0,1813$ )

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  $\eta$  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  $\eta$ , 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  $\eta$ . 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  $\eta_0$  в формулу (4), получаем зависимость критического значения  $\tau$  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:

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

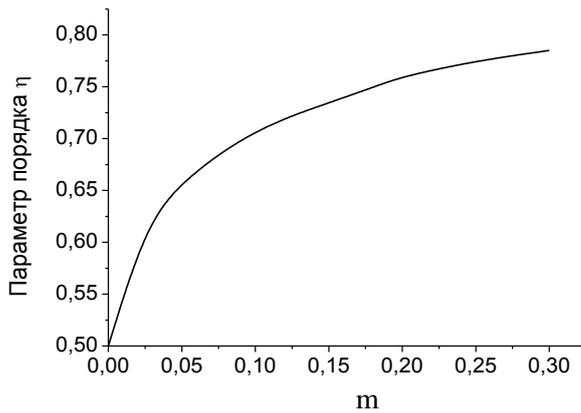


Рис. 2. Зависимость граничного значения параметра порядка  $\eta_0$ , при котором свободная энергия упорядоченного состояния атомов углерода оказывается ниже, чем для неупорядоченного состояния, от величины параметра  $m=(3\lambda_1)/(2\lambda_0)$

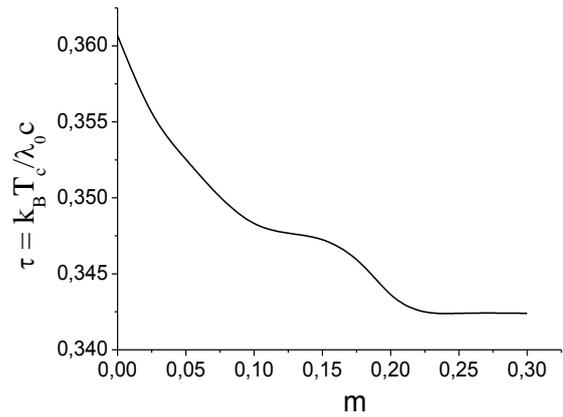


Рис. 3. Зависимость критического значения обобщенной температуры и концентрации от параметра  $m$

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  $\eta$  до единицы. При последующем нагреве плавное снижение  $\eta$  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  $\lambda_0$  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  $\lambda_0$ , 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  $\lambda_0$  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  $\alpha'$ -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<sub>x</sub> 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](#)