

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ТЕТРАГОНАЛЬНОСТЬ МАРТЕНСИТА УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

П.В. Чирков, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Рассмотрена теория упорядочения атомов углерода в кристаллической решетке железа, основанная на идее о неравномерном заполнении октаэдрических междоузлий. Определено, что внешнее напряжение скачкообразно уменьшает параметр порядка и, соответственно, степень тетрагональности решетки. Показано, что вместе с условием экстремума свободной энергии необходимо рассмотрение условия равновесия, совместное численное решение этих уравнений позволяет определить зависимости критического напряжения, при котором параметр порядка уменьшается до нуля, от температуры и концентрации углерода. Нулевая величина параметра порядка означает равномерное распределение атомов углерода по подрешеткам и, следовательно, кубическую решетку.

Методом молекулярной динамики с межчастичным потенциалом погруженного атома (ЕАМ) проведено компьютерное моделирование перераспределения атомов углерода по подрешеткам под действием внешнего напряжения. Обнаружено, что при сжатии вдоль оси Oz происходит миграция атомов углерода, в результате чего происходит смена оси тетрагональности и формируется упорядоченное состояние вдоль оси Ox или Oy , причем выбор направления осуществляется случайным образом. С помощью моделирования получены концентрационные и температурные зависимости критического напряжения. Наблюдается удовлетворительное согласие между теоретическими данными и результатами моделирования.

Ключевые слова: мартенситное превращение; железо – углерод; тетрагональность; упорядочение; метод молекулярной динамики.

1. Теория упорядочения углерода

Теорию влияния внешних напряжений на тетрагональность мартенсита стали начал рассматривать К. Зинер [1]. Но он ограничился записью общего уравнения связи параметра упорядочения углерода в z -подрешетке и внешнего напряжения, не решая его. Ряд важных работ по этой проблеме выполнил М.А. Штремель с сотрудниками [2–4]. Однако их подход не позволяет выполнить анализ термодинамической устойчивости перераспределения углерода между подрешетками. Для достижения этого более удобен вариант теории Зинера – Хачатуряна [1, 5], дополненный учетом эффекта внешнего напряжения, что и является предметом обсуждения данной работы.

В рамках теории Зинера – Хачатуряна возникновение тетрагонального мартенсита рассматривается [1, 5, 6] как неодинаковое заполнение атомами углерода октаэдрических пор x -, y - и z -типа, образованных в ОЦК решетке атомами железа. Октаэдры атомов Fe не являются правильными, одна из пространственных диагоналей имеет меньший размер, чем две остальные, так что возникают три подрешетки пор x , y и z , у которых короткая диагональ октаэдра направлена, соответственно, вдоль кристаллографических осей Ox , Oy и Oz . Количество пор в каждой подрешетке равно числу атомов железа N . Когда атом углерода, например, заполняет пору z , он раздвигает расположенные

вдоль короткой диагонали атомы железа, создавая локальное увеличение параметра решетки вдоль Oz .

Допустим, что в решетке мартенсита растворено n_C атомов углерода. Их количество составляет долю

$$c_C = n_C / N$$

от числа атомов железа. Причем углерод распределяется между порами x , y и z неоднородно. Количество атомов углерода в соответствующих подрешетках равно n_C^x , n_C^y и n_C^z , а доли занятых атомами углерода пор в каждой подрешетке: $c_C^x = n_C^x / N$; $c_C^y = n_C^y / N$ и $c_C^z = n_C^z / N$, при этом

$$c_C = c_C^x + c_C^y + c_C^z.$$

Будем считать, что $n_C^z > n_C^x = n_C^y$, тогда бывшая кубической кристаллической решетка мартенсита станет тетрагональной, а ее параметры

$$a = a_0 + \frac{\partial u_1}{\partial c_C^x} c_C^x + \frac{\partial u_1}{\partial c_C^y} c_C^y + \frac{\partial u_1}{\partial c_C^z} c_C^z, \quad (1a)$$

$$c = a_0 + \frac{\partial u_3}{\partial c_C^x} c_C^x + \frac{\partial u_3}{\partial c_C^y} c_C^y + \frac{\partial u_3}{\partial c_C^z} c_C^z, \quad (1б)$$

где a_0 – параметр решетки чистого α -железа. Элементы $\frac{1}{a_0} \frac{\partial u_i}{\partial c_C^j}$ образуют тензор концентрационного расширения решетки [7]:

$$[u_{ij}] = \left[\frac{1}{a_0} \frac{\partial u_i}{\partial c_C^j} \right] = \begin{pmatrix} \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_1}{\partial c_C^x} & \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_1}{\partial c_C^y} & \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_1}{\partial c_C^z} \\ \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_2}{\partial c_C^x} & \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_2}{\partial c_C^y} & \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_2}{\partial c_C^z} \\ \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_3}{\partial c_C^x} & \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_3}{\partial c_C^y} & \frac{1}{a_0} \frac{\partial u_3}{\partial c_C^z} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Его особенность заключается в том, что все диагональные элементы равны между собой, но равны и все недиагональные элементы. Если принять, что усредненная деформация решетки $\bar{\epsilon}$ при возникновении тетрагональности есть $c/a - 1$, то используя выражения (1а), (1б), получим

$$\bar{\epsilon} \approx (U_{31} - U_{11})c_C^x + (U_{32} - U_{12})c_C^y + (U_{33} - U_{31})c_C^z. \quad (3)$$

Поскольку $c_C^x = c_C^y = \frac{1}{2}(c_C - c_C^z)$, то с учетом особенностей элементов тензора (2) выражение для $\bar{\epsilon}$ можно записать в форме

$$\bar{\epsilon} = c_C \eta (U_{33} - U_{13}), \quad (4)$$

где

$$\eta = \frac{3c_C^z - c_C}{2c_C} \quad (5)$$

представляет введенный Зинером параметр упорядочения. Когда $c_C^z = c_C$, т. е. весь углерод находится в z -порах, то $\eta = 1$, а при равномерном распределении углерода между подрешетками ($c_C^z = \frac{1}{3}c_C$) параметр $\eta = 0$.

Основываясь на известных [8, 9] зависимостях параметра решетки мартенсита при 20 °С для интервала концентрации $0,6 < P_C < 2$ (% по массе)

$$c = 2,866 + 0,116P_C; a = 2,866 - 0,013P_C \text{ \AA} \quad (6)$$

и перейдя от P_C к доле атомов углерода по отношению к числу атомов железа, найдем с учетом (4) и (6): $U_{33} = 0,853$; $U_{13} = -0,096$; $U_{33} - U_{13} = 0,95$.

К. Зинер предположил [1], что деформация $\bar{\epsilon}$, вызванная перераспределением атомов углерода, создается эффективным напряжением σ_ϵ , аналогичным молекулярному полю Вейса в теории ферромагнетизма:

$$\sigma_\epsilon = E_{100} (U_{33} - U_{13}) \eta c_C. \quad (7)$$

Это напряжение растягивает решетку вдоль оси z , делая промежуток между атомами железа у октапор типа z немного большим, чем для пор x или y . Поэтому возникает энергия взаимодействия деформации, создаваемой n_C атомами углерода, и эффективного напряжения

$$E = -\frac{1}{2} N \omega_0 E_{100} (U_{33} - U_{13})^2 \cdot c_C^2 \cdot \eta^2 = -\frac{1}{3} N \lambda_0 c_C^2 \eta^2, \quad (8)$$

где ω_0 – объем, в котором сосредоточена деформация, создаваемая одним внедренным атомом углерода. М.А. Штремель принимает за ω_0 объем, приходящийся на один атом железа ($a^3/2$). К. Зинер обратил внимание, что при переходе от хаотического распределения атомов углерода к упорядоченному (в z -подрешетке) требуется перемещение только $2/3$ от общего количества атомов углерода. Поэтому усредненный объем на атом С оказывается $a^3/3 \cdot 2/3 = a^3/3$. Эта величина иначе представляет объем октапоры. Нужно отметить, что физически ω_0 четко не определен, поэтому в окончательных расчетах было использовано значение $\omega_0 = a^3/2$. E_{100} представляет модуль упругости в направлении ребра куба, а через λ_0 обозначен введенный А. Хачатуряном [5] параметр деформационного взаимодействия

$$\lambda_0 = \frac{3}{2} E_{100} \cdot \omega_0 (U_{33} - U_{13})^2. \quad (9)$$

Формула (9) записана в рамках теории Зинера.

Оценка: $\lambda_0 = 1,374 \cdot 10^{-18}$ Дж/атом = 8,6 эВ/атом.

Хачатурян [5] использовал для расчета λ_0 более совершенную теорию. Однако его результат $\lambda_0 = 2,73$ эВ/атом отличается не только от оценки Зинера, но и от современных данных, полученных методами первопринципного моделирования [10, 11], которые близки к зинеровским. Однако мы будем использовать для значения $\lambda_0 = 5,5$ эВ/атом полученное нами моделированием методом молекулярной динамики [12].

В том случае, когда вдоль оси Oz к монокристаллу мартенсита приложено внешнее, например, сжимающее напряжение σ , то при прохождении деформации $\bar{\epsilon}$ будет совершена работа над системой, приводящая к увеличению энергии на $-\bar{\epsilon} \sigma N c \omega_0$, так как сжимающее напряжение считается отрицательным.

При записи свободной энергии системы атомов углерода необходимо учесть также энтропию перераспределения атомов углерода, расчет которой давал в обеих теориях одинаковый результат. Окончательно можно записать:

$$\frac{F(c_C, \eta) - F(c_C, 0)}{\frac{N}{3} c_C kT} = -\frac{\lambda_0 c_C \eta^2}{kT} + \frac{\beta_0 \sigma \eta}{kT} + 2(1 - \eta) \ln(1 - \eta) + (1 + 2\eta) \ln(1 + 2\eta), \quad (10)$$

где

$$\beta_0 = 3\omega_0 (U_{33} - U_{13}). \quad (11)$$

Для определения равновесного значения η следует использовать условие минимума свободной энергии $\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_T = 0$, что приводит к уравнению

$$\frac{\lambda_0 c_C}{kT} \eta + \frac{\beta_0 \sigma}{2kT} - \ln \frac{1+2\eta}{1-\eta} = 0, \quad (12)$$

которое, в сущности, было записано, но не решалось Зинером. Рассмотрим далее характер получаемых решений, обратив особое внимание на проблему устойчивости тетрагональной структуры.

2. Анализ результатов. Исследование устойчивости решения

Рассчитанные согласно уравнению (12) зависимости параметра порядка от температуры для различных по величине и направлению напряжений приведены на рис. 1. При возрастании величины растягивающего напряжения кривые смещаются вверх и вправо по отношению к графику для $\sigma = 0$, поскольку растяжение вдоль оси Oz раздвигает межатомные промежутки подобно эффективному напряжению, увеличивает η и повышает температуру разрушения порядка. Напротив, при возрастании сжимающих вдоль Oz напряжений смещение кривых происходит вниз и влево. Кривая для $\sigma = 0$ аналогична приведенным в работах К. Зинера [1] и А.Г. Хачатуряна [5]. Интересно, что при $\sigma > 0$ в области повышенных температур появляется своеобразный «хвост» степени порядка. На его существование обратил внимание А.Г. Хачатурян [5], рассматривая перераспределение атомов углерода между подрешетками, которое, в итоге, приводит к появлению растягивающих напряжений. При $\sigma < 0$ появляется «хвост» обратного направления, так что кривые приобретают серпообразную форму.

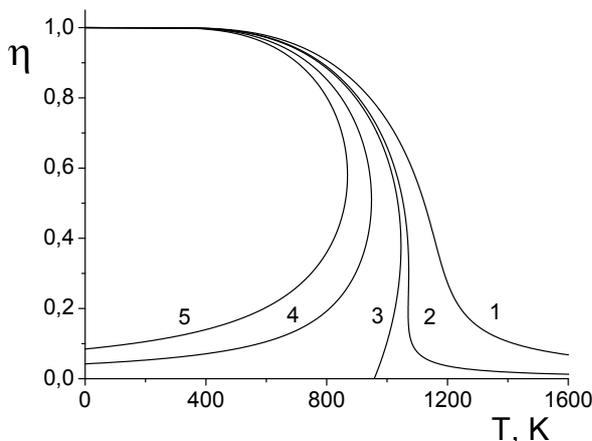


Рис. 1. Влияние одноосного растяжения (сжатия) на характер зависимости равновесного параметра порядка η от температуры. Плюс соответствует растягивающим напряжениям: $\sigma = +100$ МПа (1); $+20$ МПа (2); 0 МПа (3); -100 МПа (4); -200 МПа (5)

Важно иметь в виду, что полученные из уравнения (12) зависимости $\eta = (T, \sigma)$ не обязательно обеспечат меньшее значение свободной энергии упорядоченного состояния $F(c_C, \eta)$ по сравнению с неупорядоченным $F(c_C, 0)$. Следовательно, необходим анализ устойчивости тетрагональной структуры, условие которой можно отразить неравенством

$$F(c_C, \eta) - F(c_C, 0) \leq 0, \quad (13)$$

а для границы устойчивости η_c в соотношении (13) следует поставить знак равенства. С целью совместного решения уравнений равновесия и устойчивости (12) и (13) выразим из (12) параметр

$$\frac{\lambda_0 c_C}{kT} \eta = -\frac{\beta_0 \sigma}{2kT} + \ln \frac{1+2\eta}{1-\eta}, \quad (14)$$

и подставив это соотношение в (10), исключим в последнем слагаемом, содержащее λ_0 :

$$3 \frac{F(c_C, \eta) - F(c_C, 0)}{N c_C kT} = -\frac{\beta_0 \sigma}{2kT} + \eta \ln \frac{1+2\eta}{1-\eta} + \ln(1-\eta)^2 (1+2\eta) \leq 0. \quad (15)$$

Критическая степень порядка η_c , отвечающая границе устойчивости при данном $\frac{\beta_0 \sigma}{2kT}$, описывается уравнением

$$\frac{\beta_0 \sigma}{2kT} = + \ln \frac{1+2\eta}{1-\eta} + \frac{\ln(1-\eta)^2 (1+2\eta)}{\eta}. \quad (16)$$

Если положить $\sigma = 0$, то уравнение (16) примет вид

$$\eta = -\frac{\ln(1-\eta)^2 (1+2\eta)}{\ln \frac{1+2\eta}{1-\eta}}. \quad (17)$$

Корни этого уравнения $\eta_c = 0,5$ и $\eta_c = 0$ [5]. При степенях порядка $\eta \geq 0,5$ решение (17) для $\sigma = 0$ устойчиво, но ниже $\eta = 0,5$ происходит скачкообразное снижение η до 0. В соответствии с (14) это произойдет при $\frac{\lambda_0 c_C}{kT} = \frac{1}{\eta_c} \ln \frac{1+2\eta_c}{1-\eta_c} = 2,7725$.

Отсюда для критической температуры следует известное выражение [5]:

$$T_c = 0,361 \frac{\lambda_0}{k} c_C. \quad (18)$$

Точно также уравнение (16) позволит рассчитать критические η_c в зависимости от температуры при различных $\sigma = \text{const}$ (рис. 2). Области для $\sigma < 0$ (сжатие) и $\sigma > 0$ (растяжение) разделены горизонталью $\eta_c = 0,5$. Для сжимающих напряжений наблюдается однозначная зависимость $\eta_c(T)$, поэтому при пересечении кривых $\eta(T)$ и $\eta_c(T)$ для данного σ существует единственный корень,

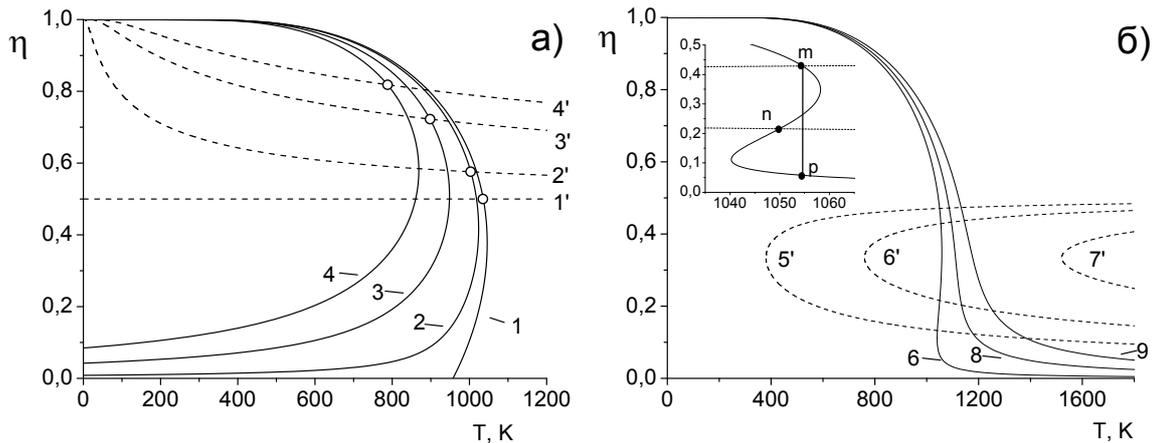


Рис. 2. Определение критических температур скачкообразного уменьшения степени упорядочения в z-подрешетке по точкам пересечения кривых $\eta(T)$ и $\eta_c(T)$ и влияния на них напряжений: а) сжатия: 1 – 0 МПа, 2 – 20 МПа, 3 – 100 МПа, 4 – 200 МПа; б) растяжения: 5 – 5 МПа, 6 – 10 МПа, 7 – 15 МПа, 8 – 50 МПа, 9 – 100 МПа. Кривые $\eta_c(T)$ изображены пунктиром. Вставка на рис. 2, б представляет собой более подробное изображение кривой 6 для 10 МПа

определяющий критическую температуру T_c , при которой параметр η скачкообразно снижается до нуля, так как второй корень уравнения (15) есть $\eta = 0$ для всех температур и напряжений. Однако в области растягивающих напряжений имеются интервалы температур, для которых уравнение (12) имеет два, а с учетом $\eta = 0$ три корня. На рис. 2, б показана картина пересечения кривых $\eta(T)$ и $\eta_c(T)$ в случае действия растягивающих напряжений. Рассмотрим, например, кривую $\eta(T)$ для $\sigma = +10$ МПа. Выше точки m или ниже n решение (12) устойчиво, но для значений η , расположенных в интервале между m и n оно становится неустойчивым. Следовательно, если нагревать сталь от 0 К, то равновесная степень порядка будет изменяться по кривой (15) до точки m . При соответствующей температуре 1058 К происходит скачкообразное снижение η до точки p , расположенной на нижней ветви решения, так как ниже точки n решение (12) вновь оказывается устойчивым. Дальнейшее изменение η происходит вдоль длинного «хвоста» и постепенно η приближается к нулю. При охлаждении стали отмеченные изменения будут происходить в обратном порядке.

Важно обратить внимание, что при возрастании растягивающих напряжений кривые зависимости $\eta_c(T)$ интенсивно смещаются вправо (см. рис. 2, б). По этой причине при $\sigma > 10$ МПа пересечение кривых $\eta(T)$ и $\eta_c(T)$ не происходит, следовательно, равновесная зависимость (12) становится устойчивой при всех температурах.

Для анализа диаграмм растяжения или сжатия мартенситных структур важно понимать характер изменения степени порядка при нагружении в изотермических условиях. Продифферен-

цировав уравнение (12) по σ , найдем темп изменения η :

$$\frac{d\eta}{d\sigma} = \frac{\beta_0}{2kT \left(\frac{3}{(1-\eta)(1+2\eta)} - \frac{\lambda_0}{kT} c_C \right)}. \quad (19)$$

С учетом (18) далее получим

$$\frac{d\eta}{d\sigma} = \frac{\beta_0}{\frac{6kT}{(1-\eta)(1+2\eta)} \left(1 - 0,924 \frac{T_c(0)}{T} (1-\eta)(1+2\eta) \right)}, \quad (20)$$

где $T_c(0)$ – критическая температура потери устойчивости порядка в z-подрешетке мартенсита для определенной концентрации углерода в стали при $\sigma = 0$. Для стали с 4,5 ат. % С при значении $\lambda_0 = 5,5$ эВ/атом эта температура равна 1037 К. При обращении в ноль знаменателя в выражении (20) возникает квадратное уравнение относительно η , корни которого

$$\eta_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{9 - 0,924 T_c(0) \frac{8T}{T}}}{4}. \quad (21)$$

Почти аналогичная формула была получена в работе [3], однако, авторы полагали, что величина η_1 , которая определяется данной формулой, представляет собой критическую степень порядка, при достижении которой должен наблюдаться скачок η до нуля. Приведенный нами и изложенный выше анализ свидетельствует о том, что критическая степень достигается при много меньших напряжениях (рис. 3), поэтому точка зрения авторов [3] не вполне точна. Состояние в точке η_1 можно назвать абсолютно неустойчивым, поскольку при любом изменении напряжения, в том числе и при уменьшении σ в системе будут развиваться необратимый процесс разрушения тетраго-

нальности. Однако при существенно большем значении η_c и соответственно меньшем сжимающем напряжении проявляется относительная неустойчивость, особенность которой состоит в том, что при уменьшении σ система сохранит состояние упорядоченного углерода.

Анализ формулы (21) с учетом, того что $\eta \geq 0$, приводит к следующим выводам, подтвержденным численным моделированием (см. рис. 3).

1. В интервале температур $0 < T < 0,924T_c(0)$ существует один корень – η_1 . При любой температуре этого интервала равновесные значения η уменьшаются при снижении величины растягивающих, а далее при возрастании (по модулю) сжимающих напряжений (см. рис. 3), пока ордината не достигнет значения η_1 , при котором $\frac{\partial \eta}{\partial \sigma} \rightarrow \infty$,

т.е. график имеет вертикальную асимптоту. В этой же точке меняется знак производной. В итоге график приход в точку $\eta = 0$ и $\sigma = 0$. Для стали с 4,5 ат. % С, для которой были проведены подробные расчеты, $T = 0,925T_c(0) = 958$ К представляет верхнюю границу этого интервала. Здесь $\eta_1 = 0,5$, $\eta_2 = 0$.

Графики изменения критического значения параметра порядка имеют вид пучка близко расположенных кривых, которые выходят из нулевой точки вправо, в область положительных σ , но вновь пересекаются при $\eta = 0,5$ и $\sigma = 0$, затем в области сжимающих напряжений несколько расходятся и опять сближаются при $\eta \rightarrow 1$; точки пересечения кривых $\eta(\sigma)$ и $\eta_c(\sigma)$, соответствующих одинаковой температуре определяют критические значения η_c при соответствующих T_c ,

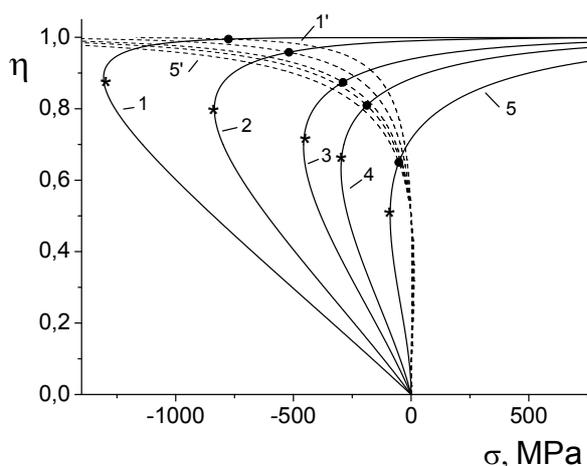


Рис. 3. Характер влияния напряжений на равновесную (1–5) и критическую (1'–5') степень порядка для температур интервала «а»: 1 – 300 К, 2 – 500 К, 3 – 700 К, 4 – 800 К, 5 – 958 К. Точки абсолютной устойчивости отмечены *, относительной устойчивости – точками

при которых упорядочение углерода в z -подрешетке мартенсита становится неустойчивым, а величина η скачкообразно опускается до нуля.

2. В интервале температур $0,924T_c(0) < T < 1,039T_c(0)$ уравнение (21) имеет два положительных корня. Для рассматриваемой в качестве примера стали этот интервал $958 < T < 1078$ К. Кривые равновесных η (рис. 4) имеют две вертикальные асимптоты, причем наибольшее значение η_1 расположено в области сжимающих напряжений, а меньшее η_2 в области растяжения. На нижней границе интервала $\eta_1 = 0,5$, а $\eta_2 = 0$. На верхней границе $\eta_1 = \eta_2 = 0,25$. Поскольку кривые для критических значений параметра порядка сохраняют такой же вид, как в варианте 1, то кривые $\eta(\sigma)$ и $\eta_c(\sigma)$ для данного значения T пересекаются дважды. Точка p соответствует потере устойчивости при уменьшении σ . Если нагрузить при 1000 К образец высоким растягивающим напряжением, а затем уменьшать σ , дойдя до точки p , то параметр порядка η должен скачкообразно уменьшиться до нуля. Увеличение σ вызывает рост η от нуля по кривой 1. Но когда будет достигнута точка s появляется возможность скачкообразного возрастания η до точки r . Дальнейший рост σ приведет к возрастанию η вдоль продолжения линии r . Напротив, при уменьшении σ процесс изменения η повторится.

3. Верхняя температурная граница интервала $0,924T_c(0) < T < 1,039T_c(0)$ равна $1,039T_c(0)$, что для рассматриваемой стали составляет 1078 К. При более высоких температурах корни η_1 и η_2 не имеют действительных значений (см. рис. 4). При растяжении образца равновесная кривая $\eta(\sigma)$ яв-

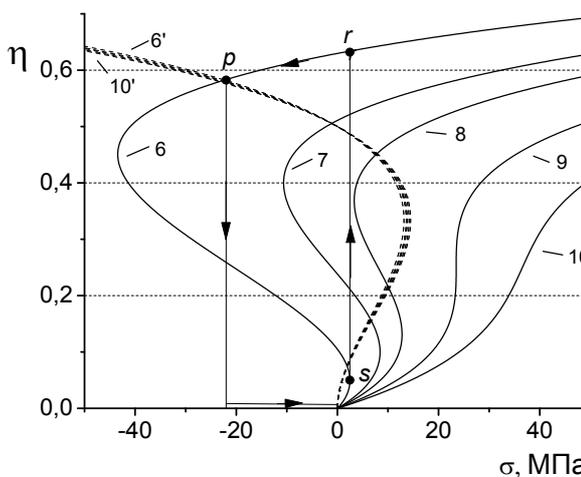


Рис. 4. Характер влияния напряжений на равновесную (6–10) и критическую (6'–10') степень порядка для температур интервалов $0,924T_c(0) < T < 1,039T_c(0)$: 6 – 1000, 7 – 1037, 8 – 1050, 9 – 1078 К и $T > 1,039T_c(0)$: 10 – 1100 К

ляется только восходящей. Критических значений η_c при $T > 1078$ К не наблюдается. Отметим, что характер изменения степени порядка для температурных интервалов $0,924T_c(0) < T < 1,039T_c(0)$ и $T > 1078$ К интересен в теоретическом, но не практическом отношении, поскольку в сталях процессы отпуска кардинально искажают эффекты упорядочения.

Представленную картину дополнительно иллюстрирует рис. 5, где представлен численный расчет зависимости величины изменения свободной энергии системы $\Delta F/N = (F(c_c, \eta) - F(c_c, 0))/N$ от параметра порядка расположения атомов углерода в решетке железа. Приведенная зависимость была получена из (10), при значении параметра порядка σ взятом из (14). Так для температуры 900 К, принадлежащей интервалу $0 < T < 0,924T_c(0)$, существует одна критическая точка помимо тривиального случая $\eta = 0$, соответственно, при $T = 1000$ К имеем 2 критических точки, а для 1100 К – ни одной.

3. Компьютерное моделирование

В данной работе для исследования динамики перераспределения углерода в подрешетках мартенсита был использован метод классической молекулярной динамики, реализованный в программном пакете LAMMPS [13]. Для описания межчастичного взаимодействия в системе Fe–C был использован набор межчастичных потенциалов погруженного атома для Fe–Fe, Fe–C и C–C, предложенный в работе [14], который, как было

показано ранее [15], позволяет адекватно описать взаимодействие внедренных атомов углерода в ОЦК железе.

Все расчеты были проведены с термостатом и баростатом Нозье – Гувера [16, 17], при этом прикладываемое напряжение контролировалось вдоль каждой оси независимо, таким образом, делая возможным изменение размера и формы ячейки и диффузию атомов углерода по октапорам различного типа. Для исключения влияния эффектов, связанных с наличием свободных поверхностей использовались периодические граничные условия, шаг по времени равнялся 1 фс.

Стоит отметить, что потенциалы взаимодействия Fe–C и C–C в мартенсите Fe–C и карбидах железа существенно различаются, поэтому образование карбидов железа при моделировании не происходило, что позволило выявить диффузионное перераспределение углерода по подрешеткам не осложненное образованием карбидов и выходом углерода из решетки.

Для исследования влияния напряжений на тетрагональность мартенсита была использована следующая последовательность операций:

- начальная конфигурация представляла собой ОЦК решетку из 16 000 атомов железа, в которой углерод случайно распределялся по октапорам z -типа. При этом минимально возможное расстояние между ближайшими атомами углерода было выбрано равным параметру решетки $a_0 = 2,866$ Å, так как согласно данным *ab initio* расчетов [18] атомы углерода в ОЦК решетке железа на малых расстояниях испытывают отталкивание;

- далее проводилась структурная релаксация

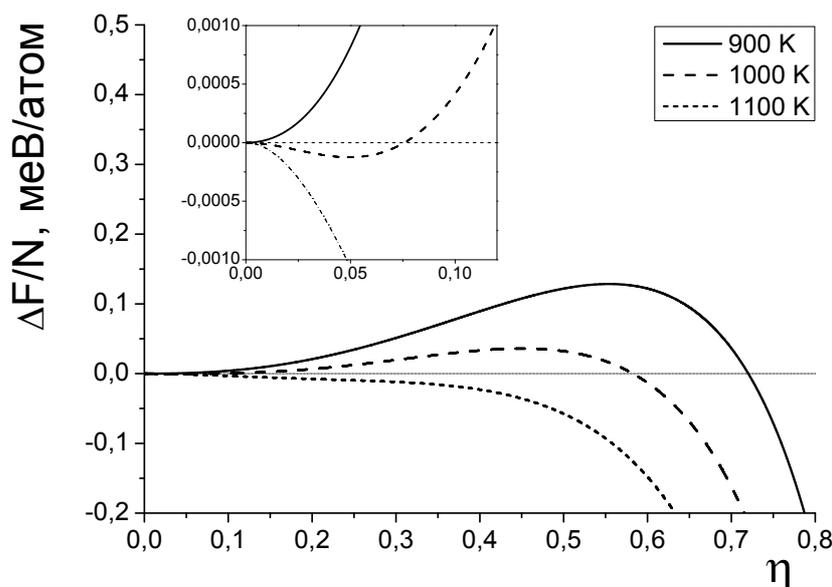


Рис. 5. Зависимость величины изменения свободной энергии системы $\Delta F/N = (F(c_c, \eta) - F(c_c, 0))/N$ от параметра порядка расположения атомов углерода в решетке железа. На вставке более подробно показано поведение ΔF при малых значениях параметра порядка

решетки (соответствующая основному состоянию при 0 К) методом минимизации энергии системы, в результате которой появлялась тетрагональность решетки вдоль оси z ;

- в течение последующих 20 нс производилась релаксация температуры и давления;
- на следующем этапе вдоль оси z прикладывалось постоянное сжимающее напряжение σ_z , тогда как вдоль двух оставшихся осей напряжение оставалось нулевым, при этом временной интервал моделирования составлял не менее 0,5 мкс (500 млн шагов моделирования).

Влияние напряжения на расположение углерода в подрешетках мартенсита показано на рис. 6, где изображены временные зависимости относительные количества атомов углерода (при температуре 500 К и $\sigma_z = -400$ МПа), находящиеся в октапорах определенного типа. Из рис. 6 видно, что вследствие прикладываемого напряжения происходит сжатие решетки вдоль оси тетрагональности, которое вызывает переход атомов углерода из z -октапор в междуузлия x - и y -типа. На начальном этапе подрешетки x и y заполняются одинаково ($n_C^x = n_C^y$). Однако начиная с долевого заполнения примерно $n_C^i / n_C = 0,2$ одна из подрешеток продолжает заполняться, тогда, как заполнение второй начинает медленно снижаться. Подрешетка с растущим заполнением поглощает все атомы углерода, уходящие из z -подрешетки, и вскоре вдоль данного направления в решетке возникает тетрагональность. После этого, доля атомов углерода в двух остальных подрешетках падает менее чем до 0,1, и переборос оси тетрагональности завершается.

На рис. 7 представлены зависимости относительного числа атомов углерода в z -порах, остав-

шихся в конце расчета с постоянным напряжением, от величины прикладываемого напряжения. Из рис. 7 видно, что при малых σ_z перескок порядка не происходит, однако по мере увеличения по модулю прикладываемого сжимающего напряжения происходит уменьшение величины n_C^z / n_C и, по достижению определенного значения σ_{cr} , будет наблюдаться смена оси с максимальной заселенностью углеродом, а n_C^z / n_C станет близко к нулю. Время моделирования составляло от 0,5 мкс для значений напряжений, при которых смена оси тетрагональности происходит аналогично рис. 5, и достигало 1,5 мкс для напряжений близких к σ_{cr} , когда процесс перескока замедляется и даже не был завершен для некоторых расчетов, когда $n_C^z / n_C = 0,3 \div 0,4$. Величина σ_{cr} рассчитывалась как середина интервала, где происходит изменение напряжения. Погрешность определялась шириной этого интервала или флуктуацией давления для данного размера суперячейки (90 МПа).

Сравнение результатов теории упорядочения с рассчитанными с помощью моделирования зависимостями σ_{cr} от температуры показано на рис. 8, а, при этом содержание углерода равнялось $c_C = 0,045$. На рис. 8, б представлены зависимости σ_{cr} от концентрации углерода при $T = 500$ К. Теоретические зависимости на указанных выше рисунках получены численным решением условия равновесия (14) и уравнения для критической степени порядка (16) при заданных значениях T и c_C . Стоит отметить, что результаты моделирования для 400 К имеют меньшую точность из-за низкой скорости перескока атомов углерода при данной температуре, в то время как увеличение времени счета оказывалось затруднительным.

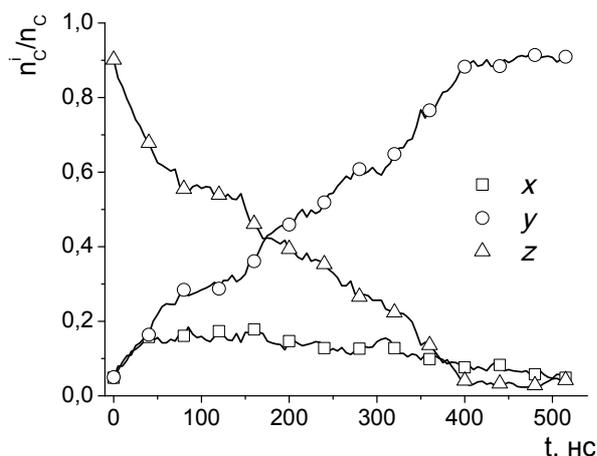


Рис. 6. Зависимости относительного числа атомов углерода находящихся в октапорах определенного типа, которая иллюстрирует процесс смены оси тетрагональности в результате приложения внешнего напряжения σ_z

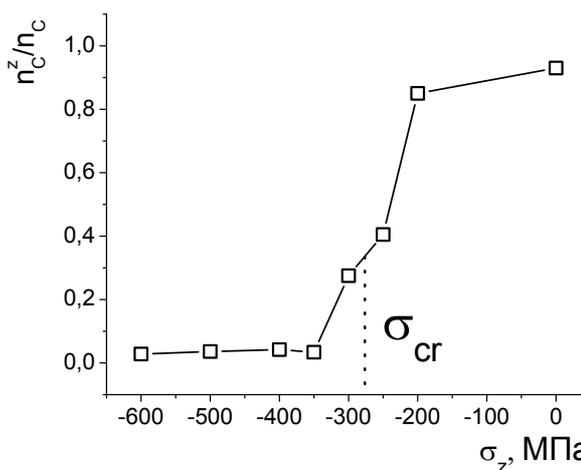


Рис. 7. Зависимости относительного числа атомов углерода находящихся в октапорах определенного типа, которая иллюстрирует процесс смены оси тетрагональности в результате приложения внешнего напряжения σ_z

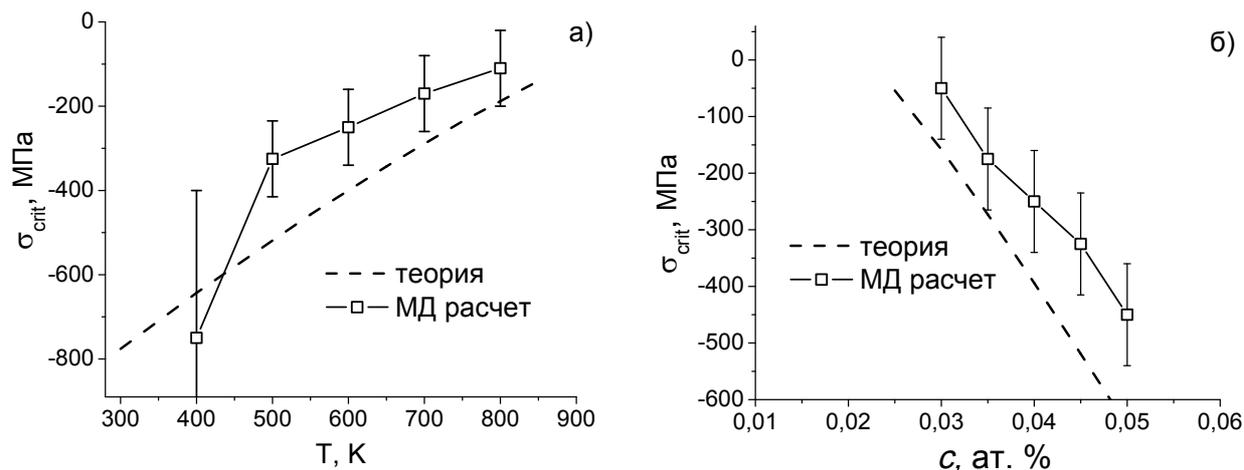


Рис. 8. Зависимости критического напряжения от температуры (а) и содержания углерода (б), полученные из теории упорядочения и моделирования

Заключение

1. Внешнее напряжение оказывает существенное влияние на параметр упорядочения η атомов углерода в z -подрешетке внедрения. Сжимающее вдоль оси Oz напряжение смещает кривую $\eta(T)$ вниз и влево, тогда как растягивающее – вверх и вправо по отношению к графику для $\sigma = 0$.

2. Условие $\frac{\partial F(\eta, \sigma, T)}{\partial \eta} = 0$ недостаточно для

определения равновесных значений η . Необходимо выполнение условия устойчивости решения: $\Delta F = F(\eta, \sigma, T) - F(0, \sigma, T) \leq 0$, причем границы устойчивости определяются в этом соотношении равенством.

3. Пересечение графиков $\eta(\sigma)$ и $\eta_c(\sigma)$ для данной T или аналогичных кривых при $\sigma = \text{const}$ определяют критические значения σ и T достижение которых при $\eta = \eta_c$ приводит к скачкообразному снижению параметра порядка.

4. В работах [3, 4] скачок η был отнесен к точкам абсолютной устойчивости, которые соответствуют максимумам $\Delta F(\eta)$. Согласно нашему анализу при сжатии скачок η происходит при существенно большем значении η и соответствует меньшим (по модулю) напряжениям. Эти точки относительной неустойчивости соответствуют не максимуму $\Delta F(\eta)$, а его нулевому значению.

5. Если рассматривать зависимость η от напряжения, то существуют интервал температур, для которого имеется единственное критическое значение параметра порядка, при котором η падает до нуля. Выше находится интервал температур, в котором имеется два критических значения, и, наконец, при еще более высоких температурах критические значения η полностью отсутствуют, т. е.

кривая экстремумов при растяжении является устойчивой и монотонно возрастающей.

6. Молекулярно-динамическое моделирование с использованием ЕАМ потенциала Лау позволяет с достаточной точностью описать переброс оси тетрагональности в мартенсите сплавов Fe–C в условиях одноосного напряжения. Получено удовлетворительное согласие результатов компьютерного моделирования зависимости критического напряжения потери устойчивости оси тетрагональности с результатами численного аналитического решения этой задачи в рамках теории Зинера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00138.

Литература

1. Zener, C. *Theory of Strain Interaction of Solute Atoms* / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1948. – Vol. 74, no. 6. – P. 639–647. DOI: 10.1103/PhysRev.74.639
2. Штремель, М.А. *Кинетика упорядочения растворов внедрения* / М.А. Штремель, Ф.Ф. Сатдарова // *ФТТ.* – 1971. – Т. 13, № 4. – С. 1003–1011.
3. Штремель, М.А. *Влияние напряжений на порядок в растворах внедрения* / М.А. Штремель, Ф.Ф. Сатдарова // *ФММ.* – 1972. – Т. 34, № 4. – С. 699–708.
4. *Деформация решетки α -железа при внедрении углерода* / М.А. Штремель, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошин, Ю.А. Крупин // *ФММ.* – 1983. – Т. 57, № 6. – С. 1222–1225.
5. Хачатурян, А.Г. *Углерод в мартенсите стали. Несовершенство кристаллического строения и мартенситные превращения* / А.Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1972. – 238 с.
6. Хачатурян, А.Г. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* / А.Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
7. Штремель, М.А. *Прочность сплавов. Ч. II:*

Деформация: учеб. для вузов / М.А. Штремель. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.

8. Курдюмов, Г.В. Кристаллическая решётка мартенсита. Механизм А-М превращения и поведение углерода в мартенсите / Г.В. Курдюмов // ФММ. – 1976. – Т. 42, № 3 – С. 527–545.

9. Курдюмов, Г.В. Явления закалки и отпуска стали / Г.В. Курдюмов. – М.: Металлургиздат, 1960. – 64 с.

10. 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 et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79, no. 12. – 224112. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.224112

11. Lattice-Parameter Variation with Carbon Content of Martensite. II. Long-Wavelength Theory of the Cubic-to-Tetragonal Transition / F. Zhong, X. Liu, J. Zhang et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, no. 14. – P. 9979–9987. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.9979

12. Чирков, П.В. Тетрагональность и распределение атомов углерода в мартенсите Fe–C на основе молекулярно-динамического моделирования / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // ФММ. – 2016. – Т. 117, № 1. – С. 38–45.

13. Plimton, S. Fast Parallel Algorithm for Short

Range Molecular Dynamics / S. Plimton // Journal of Computational Physics. – 1995. – Vol. 117, no. 1. – P. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039

14. Lau, T. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe–C Alloys / T. Lau, C.J.F. Forst // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98, no. 21. – 215501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.215501

15. Чирков, П.В. Межчастичный потенциал в системе железо-углерод и проблема мартенситного перехода / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 114–118.

16. Hoover, W.G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions / W.G Hoover // Phys. Rev. A. – 1985. – Vol. 31, no. 3. – P. 1695–1697. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695

17. Nose, S. Constant-Temperature Molecular Dynamics / S. Nose // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – Vol. 2 – P. 115–119. DOI: 10.1088/0953-8984/2/S/013

18. Domain, C. Ab initio Study of Foreign Interstitial Atom (C, N) Interactions with Intrinsic Point Defects in α -Fe / C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69, no. 14. – 144112. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144112

Чирков Павел Владимирович, аспирант кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; p.chirkov@physics.susu.ac.ru.

Мирзоев Александр Аминулаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzoevaa@susu.ru.

Мирзаев Джалал Аминулович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzaevda@susu.ru.

Поступила в редакцию 8 сентября 2015 г.

DOI: 10.14529/met160102

INFLUENCE OF EXTERNAL STRESS ON MARTENSITE TETRAGONALITY IN CARBON STEELS

P.V.Chirkov, p.chirkov@physics.susu.ac.ru,

A.A. Mirzoev, mirzoevaa@susu.ru,

D.A. Mirzaev, mirzaevda@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The theory of carbon atoms' ordering in iron martensite based on the idea of non-uniform filling of octahedral interstices is considered. The results show that external pressure decreases the long-range order parameter and the degree of tetragonality abruptly. It is shown that an equilibrium condition needs to be considered together with free energy minimum requirement. Joint solution of these equations gives the critical stress value that turns the order parameter to zero, as a function of temperature and carbon content. Zero value of the order parameter means that the distribution of carbon atoms among sublattices is uniform, and, thus, the lattice is cubic.

Molecular dynamics method with EAM interatomic potential was applied to model redistribution of carbon atoms over sublattices under external stress. It was found that migration of carbon atoms from z octahedral interstices occurs under compression along Oz axis, so that the tetragonality direction changes from Oz axis to Ox

or *Oy*, with exact direction being determined randomly. The dependences of critical stress on temperature and carbon content were obtained. The computer simulation results are consistent with theoretical data.

Keywords: martensitic transformation; iron-carbon; tetragonality; ordering molecular dynamics.

References

1. Zener C. Theory of Strain Interaction of Solute Atoms. *Phys. Rev.*, 1948, vol. 74, no. 6, pp. 639–647. DOI: 10.1103/PhysRev.74.639
2. Shtremel' M.A., Satdarova F.F. [Kinetics of Ordering of Interstitial Solutions]. *Fizika tverdogo tela*, 1971, vol. 13, no. 4, pp. 1003–1011. (in Russ.)
3. Shtremel' M.A., Satdarova F.F. [Influence of Stress on the Order in Interstitial Solutions]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1972, vol. 34, no. 4, pp. 699–708. (in Russ.)
4. Shtremel' M.A., Kaputkina L.M., Prokoshkin S.D., Krupin Yu.A. [Deformation of α -Iron Lattice at Carbon Introduction]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1983, vol. 57, no. 6, pp. 1222–1225. (in Russ.)
5. Khachaturyan A.G. [Carbon in Steel Martensite]. *Nesovershenstva kristallicheskogo stroeniya i martensitnye prevrashcheniya* [Imperfections of Crystal Structure and Martensitic Transformations]. Moscow, Nauka Publ., 1972, pp. 34–45.
6. Khachaturyan A.G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York, John Wiley & Sons Inc, 1983. 575 p.
7. Shtremel' M.A. *Prochnost' spлавov. Chast' II. Deformatsiya* [Strength of Alloys. Part II. Deformation]. Moscow, MISiS Publ., 1997. 527 p.
8. Kurdyumov G.V. [Martensite Crystal Lattice, Mechanism of A–M Transformation and Behaviour of Carbon in Martensite]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1976, vol. 42, no. 3, pp. 527–545. (in Russ.)
9. Kurdyumov G.V. *Yavleniya zakalki i otpuska stali* [Phenomena of Hardening and Tempering of Steel]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1964. 63 p.
10. Udyansky A., von Pezold J., Bugaev V. N., Friák M., Neugebauer J. Interplay Between Long-Range Elastic and Short-Range Chemical Interactions in Fe–C Martensite Formation. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, no. 12, 224112. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.224112
11. Zhong F., Liu X., Zhang J., Kang M., Guo Zh. Lattice-Parameter Variation with Carbon Content of Martensite. II. Long-Wavelength Theory of the Cubic-to-Tetragonal Transition. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, no. 14, pp. 9979–9987. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.9979
12. Chirkov P.V., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Tetragonality and the Distribution of Carbon Atoms in the Fe–C Martensite: Molecular-Dynamics Simulation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 1, pp 34–41. DOI: 10.1134/S0031918X1601004X
13. Plimton S. Fast Parallel Algorithm for Short Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, vol. 117 no. 1. pp. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039
14. Lau T., Forst C.J.F. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe–C Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, no. 21. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.215501
15. Chirkov P.V., Mirzoev A.A. [Ineratomic Potential for Iron-Carbon System and Martensitic Phase Transition Problem]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2013, vol. 5, no. 1, pp. 114–118.
16. Hoover W.G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. *Phys. Rev. A*, 1985, vol. 31, no. 3. pp. 1695–1697. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695
17. Nose S. Constant-Temperature Molecular Dynamics. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1990, vol. 2, pp. 115–119. DOI: 10.1088/0953-8984/2/S/013
18. Domain C., Becquart C.S., Foct J. *Ab initio* Study of Foreign Interstitial Atom (C, N) Interactions with Intrinsic Point Defects in α -Fe. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, no. 14, 144112. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144112

Received 8 September 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Чирков, П.В. Влияние внешних напряжений на тетрагональность мартенсита углеродистых сталей / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 13–22. DOI: 10.14529/met160102

FOR CITATION

Chirkov P.V., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Influence of External Stress on Martensite Tetragonality in Carbon Steels. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 13–22. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160102