

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ УГЛЕРОДА ПРИ ОТПУСКЕ МАРТЕНСИТА Fe–C

П.В. Чирков¹, А.А. Мирзоев², Д.А. Мирзаев²

¹ Российский Федеральный Ядерный Центр – «Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск, Российская Федерация

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: p.chirkow@gmail.com

Дальнейшее улучшение свойств сталей невозможно без понимания процессов, происходящих на различных стадиях термообработки, на атомистическом уровне. В данной работе методом молекулярной динамики с использованием межчастичных потенциалов на основе модели погруженного атома (ЕАМ) проводилось моделирование мартенсита системы железо-углерод. Наблюдаемая диффузия углерода по октаэдрическим междоузлиям при повышенных температурах (несколько сотен °С) приводит к формированию атомами С ближнего упорядочения в виде периодических плоских скоплений, разделенных между собой областями решетки, практически свободными от углерода. Определено, что области кластеризации имеют ориентацию относительно решетки железа (102), что согласуется с результатами экспериментов, где исследовались структуры, получаемые при отпуске мартенсита на стадии двухфазного распада. Результаты атомистического моделирования показывают, что при кластеризации углерода происходит увеличение отношения параметров решетки c/a как в областях кристаллической решетки, в которых происходит формирование скоплений, так и в зонах, не содержащих атомы С. Толщина кластеров оказалась равной 17 Å, а областей, не занятых углеродом – 30 Å. Уменьшение энергии системы с течением наблюдаемого процесса можно рассматривать как движущую силу реакции с величиной 453,61 Дж/моль, что находится в качественном согласии с другими работами.

Ключевые слова: мартенсит; отпуск стали; двухфазный распад; молекулярная динамика.

Введение

Конструкционные стали, основой которых является твердый раствор углерода в железе, остаются основными материалами современной индустрии [1]. В этой связи постоянной является научно-инженерная задача по созданию новых материалов на основе железа, обладающих улучшенными свойствами. Однако разработка новых технологий и существенное улучшение свойств материалов требует понимания природы физических процессов происходящих на атомном уровне в системе железо–углерод при термической обработке. Особый интерес привлекает к себе мартенситный переход, лежащий в основе закалки стали и возникающий при резком охлаждении аустенита.

Экспериментальные исследования, впервые выполненные Г.В. Курдюмовым и др. [2], показали, что мартенситный переход связан с коллективной сдвиговой перестройкой кристаллической решетки. В результате мартенситного превращения образуется тетрагональная структура, представляющая собой немного растянутую вдоль одной оси [001] и сжатую по осям [100] и [010] ОЦК-решетку железа. Для объяснения природы тетрагонального искажения решетки мартенсита К. Зинером [3] была создана теория коллективного деформационного взаимодействия между атомами углерода, развитая затем А.Г. Хачатуряном [4, 5]. В основе данной теории лежит идея о выборочном заполнении атомами углерода одной из трех подрешеток октаэдрических междоузлий кристалла мартенсита.

К сожалению, классическая теория Зинера–Хачатуряна не позволяет анализировать установление ближнего порядка атомов углерода внутри x -, y -, z -подрешеток. Однако в эксперименталь-

ных исследованиях при выдержке мартенсита высокоуглеродистых сталей при температурах 20–200 °С, т.е. на стадии двухфазного распада при отпуске мартенсита, было обнаружено явление кластеризации атомов углерода в виде пластинчатых скоплений атомов углерода в z -подрешетке. Указанные скопления перемежаются аналогичными по форме участками, где атомы углерода практически отсутствуют. Согласно данным работ [6, 7] плоскости скоплений имеют индексы (103), в то же время в работах [8, 9] указывается, что плоскости имеют направление (102) и толщину около 1 нм [10].

Изучение процесса кластеризации при отпуске мартенсита при помощи экспериментальных методов весьма затруднительно и способно предоставить чрезвычайно ограниченный набор данных. В связи с этим особенно актуальным представляется изучение этого процесса на атомистическом уровне методом молекулярной динамики.

Методика молекулярно-динамического моделирования

В настоящей работе для изучения перераспределения углерода между подрешетками мартенсита был использован метод классической молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS [11]. Для описания взаимодействий между атомами в системе Fe–C воспользовались набором межчастичных потенциалов погруженного атома для Fe–Fe, Fe–C и C–C, предложенным в работе [12], который, как мы показали ранее [13], позволяет достаточно точно описать поведение примесных атомов внедрения C в ОЦК железа.

Расчеты проводились в NPT -ансамбле Нозье–Гувера [14, 15]. При этом осуществлялся независимый контроль прикладываемого напряжения вдоль каждой из осей. Это позволило изучить изменение длины ячейки и диффузию атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям различного типа. Форма ячейки была жестко задана в ортогональном виде, запрещая таким образом возникновение сдвиговых деформаций. При моделировании на суперячейку накладывались периодические граничные условия, поскольку углерод относится к числу легких элементов, использовался небольшой временной шаг моделирования в 1 фс.

Было проведено два типа расчетов: первый проводился при постоянной температуре со временем моделирования 150 нс, а второй представлял собой последовательный нагрев от 300 до 1300 К, а затем охлаждение до первоначальной температуры. Рассмотрено две скорости нагрева и охлаждения – 10 и 100 К/нс. На всех временах проводился анализ структуры, а также анализ геометрии моделируемой суперячейки.

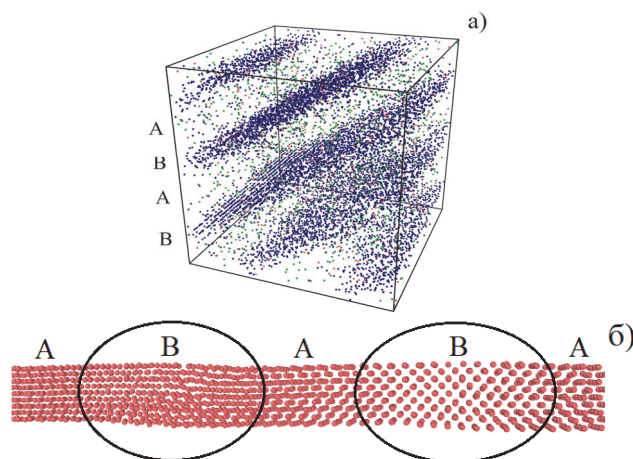


Рис. 1. Результаты атомистического моделирования кластеризации углерода в решетке Fe–C, возникающей при выдержке при повышенных температурах.

а) общий вид. Результаты атомистического моделирования кластеризации углерода в решетке Fe–C, возникающей при выдержке при повышенных температурах. Показаны положения только атомов углерода, решетка Fe для наглядности не показана; б) Конфигурация атомов железа в кристаллической решетке:

А – регионы с пониженным содержанием углерода, В – области кластеризации углерода

Анализ и обсуждение результатов

При моделировании суперячейки достаточно большого размера, $> 100 \text{ \AA}$, ≈ 250 тыс. атомов, $45 \times 45 \times 45$ трансляций элементарной ячейки, при постоянной температуре было обнаружено, что после выдержки при значительных температурах (750–1000 К) атомы углерода образуют упорядоченные скопления в виде плоских областей с направлением (102) относительно решетки железа. Наблюдаемая картина представлена на рис. 1, а, где для наглядности показаны только расположение атомов углерода, а решетка железа не показана. Для более низких температур моделирование кластеризации становится затруднительным, поскольку резко уменьшается скорость диффузии. Как следует из рис. 1, а, в процессе кластерообразования возникают области, в которых углерода мало (области А), разделенные между собой пластинообразными участками, где его содержание значительно повышено (В).

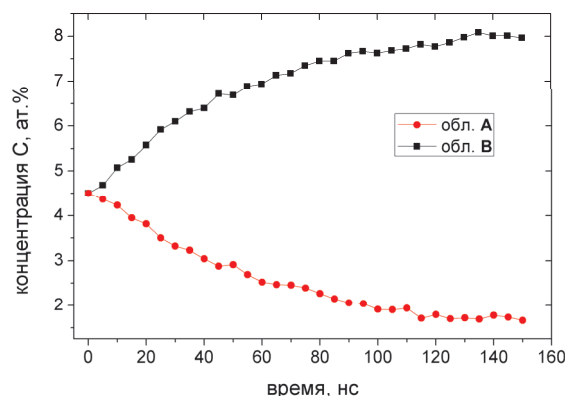


Рис. 2. Изменение концентрации углерода с течением времени в различных областях

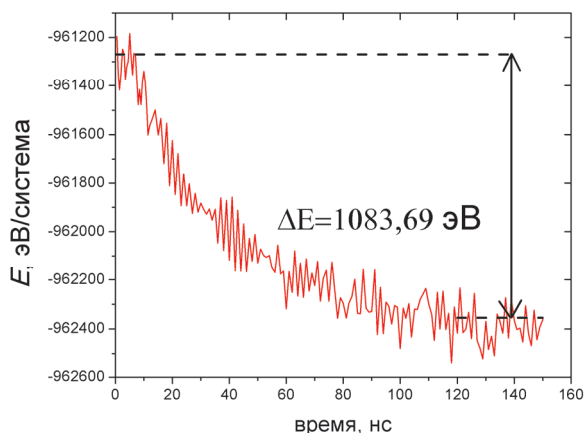


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии системы при моделировании при $T = 1000 \text{ К}$

Результаты нашего моделирования близки к данным эксперимента, полученными в работах [6–9], где наблюдалась аналогичная картина расслоения углерода. В работах [8, 9] наблюдали спиновальный распад системы Fe–C с выделением углерода вдоль плоскостей с ориентацией (102), в то время как данные работ [6, 7] указывают, что плоскости имеют индекс (103). При проведении моделирования температура всегда поддерживалась постоянной, а содержание углерода составляло 4,5 ат. %. Были проведены расчеты при различных размерах суперячейки вплоть до 500 тыс. атомов железа и размером ребра куба до 2 нм. Результаты моделирования показали, что толщина плоских областей, содержащих углерод, примерно одинакова ($\approx 17 \text{ \AA}$) и не зависит от размера ячейки. В то же время толщина зоны с пониженным содержанием углерода составляет около 30 \AA . Отметим, что при среднем содержании 4,5 ат. % в слоях выделения концентрация углерода увеличивалась до ≈ 9 ат. % (рис. 2). Подобная геометрия выделений углерода наблюдалась как в ряде экспериментальных работ [16], так и в работах по компьютерному моделированию [17, 18].

В процессе кластеризации мы наблюдали постепенное уменьшение полной энергии системы со временем (рис. 3). Разницу энергий до и после образования скоплений можно рассматривать как движущую силу процесса, и ее величина оценивается в 453,61 Дж/моль. В работе [19] при калориметрическом изучении отпуска мартенсита на его ранних стадиях наблюдалось выделение теплоты 760 Дж/моль. Результаты нашего моделирования качественно согласуются с этими данными. Отличия в результатах могут быть объяснены возможным влиянием на процессы кластеризации структурных дефектов (дислокаций и межзеренных границ), которые не учитывались в расчетах.

Таблица

**Локальное изменение параметров кристаллической решетки сплава Fe–C
в различных областях расчётной суперячейки при расслоении углерода**

		$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a
свежезакаленный, неупорядоч.		2,875	2,971	1,033
после отпуска	область A	2,864	2,924	1,021
	область B	2,847	3,153	1,107
	в среднем на суперячейку	2,862	3,018	1,056

При кластеризации углерода происходит существенное увеличение степени тетрагональности, как это видно из таблицы. Чтобы объяснить данный эффект обратимся к рис. 1 б), на котором приведена полученная при моделировании картина распределения атомов железа на плоскости Oxz суперячейки (овалами выделены области, в которых данный срез пересекается с плоскими областями кластеризации углерода **B**). Видно, что в областях, где срез пересекает область кластеризации атомов С, решетка оказывается вытянутой вдоль оси z . Этот эффект, несомненно, связан с тем, что в указанных областях с повышенным содержанием углерода возрастает и величина тетрагональности, в соответствии с данными Курдюмова [2]. Казалось бы, что тогда для областей **A**, обедненных углеродом, должно наблюдаться отсутствие тетрагональности. Однако оказалось, что это не так. Как видно из рис. 1, б, области, обедненные и обогащенные углеродом, вынуждены кристаллографически сопрягаться друг с другом (когерентное сопряжение) вдоль плоскости Ozy . Поскольку области, где происходит выделение углерода, вытягиваются вдоль оси z вследствие тетрагональной деформации зоны обедненные углеродом, вынуждены подстраиваться к ним. Благодаря этому обстоятельству в них также возникает тетрагональное искажение, хотя и в меньшей степени.

Результаты для параметров решетки во время нагрева от 300 до 1200 К и последующего охлаждения показаны на рис. 4. Видно, что по достижении некоторой температуры происходит разупорядочивание атомов углерода по октапорам различного типа и наблюдается потеря тетрагональности. Причем скорость охлаждения/нагрева оказывает слабое влияние на значение температуры порядок–беспорядок, так уменьшение скорости со 100 К/нс до 10 К/нс приводит к изменению T_{crit} на ≈ 10 К.

Наблюдаемый гистерезис температуры перехода порядок–беспорядок при нагреве и в случае охлаждения, по-видимому, вызван тем, что для разупорядочения углероду необходимо просто переместиться в соседние октапоры типов x и y , в то время как для формирования упорядоченного состояния атомам С необходимо преодолеть больший путь диффузии, и за это время происходит дополнительное переохлаждение системы. Итак, полученные значения T_{crit} оказались равными 1072 и 1035 К для нагрева и охлаждения соответственно. Отметим, что гистерезис температуры T_{crit} был обнаружен авторами в недавней работе [20], однако различные скорости нагрева и охлаждения (100 и 80 К/нс) вызывали сомнения в результатах, кроме того, не обсуждалось влияние самой величины скорости изменения температуры, т. к. значения в сотни К/нс достаточно далеки от наблюдаемых скоростей охлаждения на практике.

При охлаждении со скоростью 10 К/нс на рис. 4, б, г наблюдается формирование плоскостей, аналогичных показанным на рис. 1, что выражается в больших значениях степени тетрагональности (отношении параметров c/a) и объеме, приходящемся на один атом Fe.

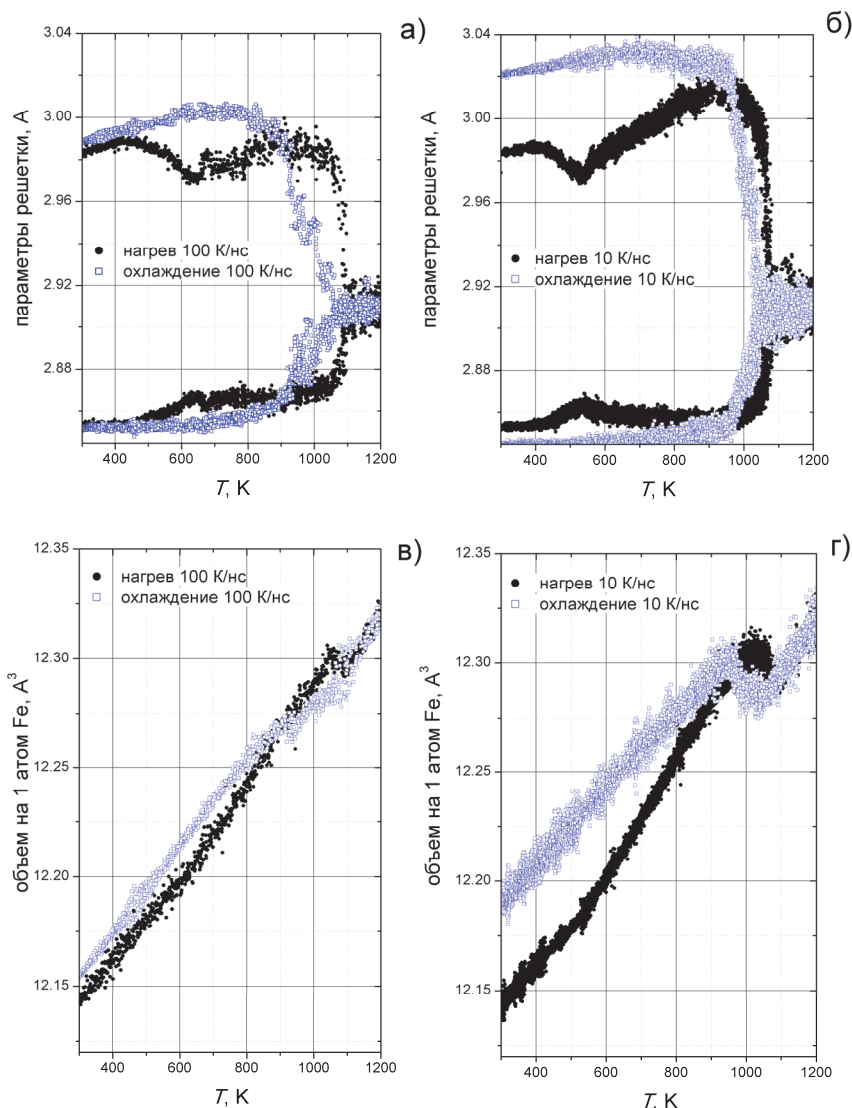


Рис. 4. Изменение решетки при отпуске мартенсита системы Fe-C на стадии двухфазного распада.
а), б) температурные зависимости усредненных параметров решетки для скоростей нагрева 100 и 10 К/нс соответственно; в), г) объем приходящийся на один атом железа

Выводы

В работе проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса отпуска мартенсита на стадии двухфазного распада до образования карбидов. При повышенных температурах наблюдается кластеризация углерода в виде плоских областей внутри кристаллической решетки, что находится в согласии с доступными экспериментальными данными. Представленный процесс описан на атомистическом уровне, получено, что атомы С в этих кластерах занимают октапоры z -типа, что вызывает значительное тетрагональное искажение решетки в этих областях, а также растяжение, хоть и значительно меньшее, областей, не содержащих углерод. Во время рассматриваемого процесса кластеризации наблюдается уменьшение полной энергии системы на 453,61 Дж/моль, что качественно находится в согласии с величиной в 760 Дж/моль, полученной в эксперименте [19].

Проведенное МД-моделирование нагрева мартенсита от комнатной температуры до 1200 К и охлаждения до первоначального состояния показало, что выше определенной температуры T_{crit} наблюдается разупорядочение углерода и образование кубической решетки. Наблюдаемый гис-

терезис температуры перехода в 37 К при нагревании и охлаждении подтверждает результаты работы [20], однако в данной работе моделирование проводилось со скоростью изменения температуры меньшей на порядок (10 К/нс).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10252).

Литература

1. Krauss, G. Steels: processing, structure, and performance / G. Krauss. – Ohio, ASM Int. – 2015. – 651 p.
2. Kurdumoff, G.V. X-ray studies of the structure of quenched carbon steel / G.V. Kurdumoff, E.G. Kaminsky // *Nature*. – 1928. – Vol. 122. – P. 475–476.
3. Zener, C. Theory of strain interaction of solute atoms / C. Zener // *Physical Review*. – 1948. – Vol. 74, Issue 6. – P. 639.
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. Хачатурян, А.Г. Углерод в мартенсите стали / А.Г. Хачатурян // *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения*. – М.: Наука, 1972. – С. 34–45.
6. Усиков, М.П. Электронно-дифракционное исследование начальных стадий распада углеродистого мартенсита / М.П. Усиков, В.И. Иконников, Л.М. Утевский // *Физика металлов и металловедение*. – 1975. – Т. 40, № 5. – С. 1026–1031.
7. Усиков, М.П. Структурные превращения при низком отпуске углеродистого мартенсита / М.П. Усиков, А.Г. Хачатурян // *Физика металлов и металловедение*. – 1977. – Т. 43, № 3. – С. 554–561.
8. Sandvik, B.P.J. Direct observations of carbon clusters in a high-carbon martensitic steel / B.P.J. Sandvik, C.M. Wayman // *Metallography*. – 1983. – Vol. 16, no. 4. – P. 429–447.
9. Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction / S. Nagakura, Y. Hirotsu, M. Kusunoki *et al.* // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1983. – Vol. 14, Issue 6. – P. 1025–1031.
10. Initial stages of Fe-C martensite decomposition / K. Han, M.J. Van Genderen, A. Bottger *et al.* // *Philosophical Magazine A*. – 2001. – Vol. 81, Issue 3. – P. 741–757.
11. Plimton, S. Fast parallel algorithm for short range molecular dynamics / S. Plimton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – Vol. 117, Issue 1. – P. 1–19.
12. 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, Issue 21. – P. 215501.
13. Чирков П.В., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А. Тетрагональность и распределение атомов углерода в мартенсите Fe-C на основе молекулярно-динамического моделирования, *Физика металлов и металловедение*. – 2016. – Т. 117, № 1. – С. 38–45.
14. Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – Vol. 31, Issue 3. – P. 1695–1697.
15. Nose, S. Constant-temperature molecular dynamics. / S. Nose // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – Vol. 2, Supplement. – P. 115–119.
16. Olson, G.B. Martensite, a tribute to Morris Cohen / G.B. Olson, W.S. Owen. – ASM International: Tech. Rep. – 1992. – 400 p.
17. Molecular dynamics study of the ordering of carbon in highly supersaturated α -Fe / C.W. Sinclair, M. Perez, R.G.A. Veiga, A. Weck // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81, Issue 22. – P. 224204.
18. The tempering of iron-carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis / L. Cheng, C.M. Brakman, B.M. Korevaar, E.J. Mittemeijer // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – Vol. 19, no. 10. – P. 2415–2426.
19. Temperature hysteresis of the order-disorder transition in carbon-supersaturated α -Fe / P. Maugis, F. Danoix, H. Zapolsky *et al.* // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 96. – Issue 21. – P. 214104.

Поступила в редакцию 26 августа 2018 г.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF CARBON CLUSTERIZATION UNDER MARTENSITE TEMPERING

P.V. Chirkov¹, A.A. Mirzoev², D.A. Mirzaev²

¹ Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russian Scientific Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: p.chirkow@gmail.com

Further improvement of the properties of steel is impossible without understanding of the atomic-level processes that take place at the different stages of heat treatment. In this work a simulation of iron-carbon martensite was performed using the method of molecular dynamics with interatomic potential based on the embedded atom model (EAM). The observed diffusion of carbon on octahedral interstices at high temperatures (at several hundreds of °C) causes the formation of short-range ordering of C atoms by way of periodical plain clusters divided by lattice regions, which almost do not contain carbon. We found that the cluster regions are orientated relative to iron lattice with (102) indices, what is consistent with the results of the experimental studies of the structures produced during martensite tempering at the stage of two-phase decomposition. The atomistic simulations results show that carbon clusterization causes the increasing of the lattice parameters relation c/a , both in the lattice regions where clusters are formed, and in the zones which do not contain any carbon atoms. The last fact is explained due to necessity of crystallographic coupling of these two zones. The thickness of the clusters turned out to equal 17 Å, and that of the regions not filled with carbon – 30 Å. During the simulation the total energy of modeling system decreases, and that can be considered as the reaction driving force with the value of 453,6 J/mole, which shows a qualitative agreement with other works.

Keywords: martensite; steel tempering; two-phase decomposition; molecular dynamics.

References

1. Krauss G. *Steels: processing, structure, and performance*. Ohio: ASM Int., 2015, 651 p.
2. Kurdumoff G.V., Kaminsky E.G. X-ray studies of the structure of quenched carbon steel. *Nature*. 1928, Vol. 122, pp. 475–476. DOI: 10.1038/122475a0
3. Zener C. Theory of strain interaction of solute atoms. *Physical Review*, 1948, Vol. 74, Issue 6, p. 639. DOI: 10.1103/PhysRev.74.639
4. Khachaturyan A.G., Shatalov G.A. К теории упорядочения атомов углерода в кристалле мартенсита (On the theory of carbon ordering in the martensite crystal). *Fizika metallov i metallovedenie*, 1971, Vol. 32, no. 1, pp. 5–13. (in Russ.).
5. Khachaturyan A.G. Углерод в мартенсите стали (Carbon in steel martensite). *Nesovershenstva kristallicheskogo stroeniya i martensitnye prevrashcheniya* (Imperfections of crystal structure and martensitic transitions). Moscow, Nauka Publ., 1971, pp. 34–45. (in Russ.).
6. Usikov M.P., Ikonnikov V.I., Utevskiy L.M. Elektronno-difraktsionnoe issledovanie nachal'nykh stadiy raspada uglerodistogo martsenita (Electron diffraction investigations of initial stages of martensite decomposition). *Fizika metallov i metallovedenie*, 1975, Vol. 40, no. 5, pp. 1026–1031. (in Russ.).
7. Usikov M.P., Khachaturyan A.G. Strukturnye prevrashcheniya pri nizkom otpuske uglerodistogo martsenita (Structural transformations at the low-temperature tempering of carbon martensite). *Fizika metallov i metallovedenie*, 1977, Vol. 43, no. 3, pp. 554–561. (in Russ.).
8. Sandvik B.P.J., Wayman C.M. Direct observations of carbon clusters in a high-carbon martensitic steel. *Metallography*, 1983, Vol. 16, Issue 4, pp. 429–447. DOI:10.1016/0026-0800(83)90031-9
9. Nagakura S., Hirotsu Y., Kusunoki M., Suzuki T., Nakamura Y. Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1983, Vol. 14, Issue 6, pp. 1025–1031. DOI:10.1007/BF02670441

10. Han K., van Genderen M.J., Böttger A., Zandbergen H.W., Mittemeijer E.J. Initial stages of Fe-C martensite decomposition. *Philosophical Magazine A*, 2001, Vol. 81, Issue 3, pp. 741–757. DOI:10.1080/01418610108212169
11. Plimton S. Fast parallel algorithm for short range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, Vol. 117, Issue 1, pp. 1–19. DOI:10.1006/jcph.1995.1039
12. Lau T., Forst C.J.F. Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys. *Physical Review Letters*, 2007, Vol. 98, Issue 21, 215501. DOI:10.1103/PhysRevLett.98.215501
13. 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, Issue 1, pp. 34–41. DOI: 10.1134/S0031918X1601004X
14. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 1985, Vol. 31, Issue 3, pp. 1695–1697. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695
15. Nose S. Constant-temperature molecular dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990, Vol. 2, Supplement, pp. 115–119. DOI:10.1088/0953-8984/2/S/013
16. Olson G.B., Owen W.S. Martensite, a tribute to Morris Cohen. *ASM International: Tech. Rep*, 1992, 331 p.
17. Sinclair C.W., Perez M., Veiga R.G.A., Weck A. Molecular dynamics study of the ordering of carbon in highly supersaturated α -Fe. *Physical Review B*, 2010, Vol. 81, Issue 22, 224204. DOI:10.1103/PhysRevB.81.224204
18. Cheng L., Brakman C.M., Korevaar B.M., Mittemeijer E.J. The tempering of iron-carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis. *Metallurgical Transactions A*, 1988, Vol. 19, no. 10, pp. 2415–2426. DOI:10.1007/BF02645469
19. Maugis P., Danoix F., Zapolsky H., Cazottes S., Goune M. Temperature hysteresis of the order-disorder transition in carbon-supersaturated α -Fe. *Physical Review B*, 2017, Vol. 96, Issue 21, 214104. DOI:10.1103/PhysRevB.96.214104

Received August 26, 2018