

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет (национальный  
исследовательский университет)»

На правах рукописи



ЧИРКОВ Павел Владимирович

Компьютерное моделирование перераспределения  
углерода в решетке мартенсита Fe-C при выдержке и  
нагрузении

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., проф.

Мирзоев Александр Аминулаевич

Челябинск – 2017

# Содержание

Введение . . . . .	4
Глава 1. Современное состояние проблемы мартенситного превращения в сплавах железа . . . . .	10
1.1. Теоретические основы мартенситного превращения в сталях . .	10
1.2. Взаимодействие атомов углерода в мартенсите . . . . .	17
1.3. Компьютерное моделирование взаимодействия атомов углерода да в ОЦК Fe и образования тетрагональности мартенсита . . .	21
1.4. Влияние внешних напряжений и легирующих элементов на об- разование мартенсита . . . . .	23
1.5. Выводы. Постановка задачи исследования . . . . .	26
Глава 2. Методика МД моделирования . . . . .	28
2.1. Метод молекулярной динамики . . . . .	28
2.2. Потенциальная энергия межчастичного взаимодействия . . . .	34
2.3. Выбор потенциалов для моделирования мартенсита системы Fe-C . . . . .	40
2.4. Выводы . . . . .	47
Глава 3. Молекулярно-динамическое моделирование упорядочения угле- рода в мартенсите Fe-C . . . . .	48
3.1. Расчет параметра деформационного взаимодействия методом минимизации энергии . . . . .	48
3.2. Молекулярно-динамическое моделирование перераспределения углерода в мартенсите . . . . .	50
3.3. Кластеризация углерода во время выдержки при повышенных температурах . . . . .	56

3.4. Выводы . . . . .	60
Глава 4. Влияние внешних напряжений на упорядочение углерода в ста- лях . . . . .	61
4.1. Упорядочение углерода в мартенсите, заключенном в упругую матрицу. . . . .	61
4.2. Теоретический анализ влияния одноосных напряжений . . . . .	68
4.3. Моделирование напряжений методом молекулярной динамики .	77
4.4. Выводы . . . . .	83
Глава 5. Моделирование влияния содержания кремния на свойства мар- тенсита Fe-C . . . . .	86
5.1. Определение межатомного потенциала взаимодействия в мар- тенсите Fe-Si-C . . . . .	86
5.2. МД моделирование . . . . .	91
5.3. Выводы . . . . .	95
Заключение . . . . .	96
Литература . . . . .	99

# Введение

Актуальность работы. Железо и его сплавы с углеродом (стали) являются важнейшими материалами современной техники [1]. Поэтому понятна заинтересованность инженеров в создании новых материалов на основе железа, обладающих улучшенными свойствами. Однако разработка новых перспективных материалов и технологий невозможна без понимания природы физико-химических свойств металлов и их сплавов на атомном уровне и процессов, происходящих в его объеме. Особое внимание исследователей привлекает к себе мартенситный переход, лежащий в основе закалки стали, протекающий при резком охлаждении ГЦК-фазы сплава железа с углеродом.

Экспериментальные исследования, впервые проведенные Г.В. Курдюмовым и др. [2], показали, что при мартенситном переходе происходит сдвиговая перестройка кристаллической решетки, в результате которой образуется особая тетрагональная структура, представляющая собой немного растянутую вдоль одной оси [001] и сжатую по осям [100] и [010] ОЦК-решетку железа. Для объяснения механизма образования тетрагональности мартенсита К. Зинером [3] была создана теория коллективного деформационного взаимодействия атомов углерода, развитая затем А.Г. Хачатуряном [4, 5], в основе которой лежит идея о выборочном заполнении атомами углерода одной из трех подсистем октаэдрических междоузлий кристаллической решетки. Ключевым параметром данной теории стала величина деформационного взаимодействия между внедренными в решетку атомами углерода  $\lambda_2(0)$ . В связи с широким практическим использованием легированных сталей особый интерес представляет изучение влияния содержания некоторых элементов на перераспределение углерода и значение параметра деформационного взаимодействия углерода.

Так как образование тетрагональности вызвано перераспределением ато-

мов углерода, тогда должно быть справедливо и обратное — при сжатии образца, например, при действии внешних напряжений, должно происходить перераспределение углерода в кристаллической решетке. Исследованию данной проблемы посвящены работы М.А. Штремеля и соавторов [6, 7].

Общей проблемой упомянутых выше теоретических подходов является отсутствие описания процессов, происходящих в мартенсите на атомистическом уровне. Экспериментальные исследования мартенситного превращения является очень затратными и ограниченными в своих возможностях, поэтому оптимальным методом исследования упорядочения углерода является компьютерное моделирование. Метод молекулярной динамики (МД) как раз позволяет наблюдать на атомном уровне процессы, протекающие во времени и при конечной температуре. Однако ключевой проблемой МД-моделирования является определение сил межатомного взаимодействия. Обычно используется приближение парного потенциала, которое является недостаточным для описания металлических систем [8]. Расчет же энергий на основе теории функционала плотности (DFT) значительно ограничивает число рассматриваемых атомов ( $<1000$ ) и время моделирования. Компромиссными с точки зрения точности и вычислительной сложности представляются хорошо зарекомендовавшие себя потенциалы на основе метода погруженного атома (EAM).

Основной целью данной работы являлось изучение методами компьютерного моделирования упорядочения углерода в мартенсите Fe-C в стадии двухфазного распада до начала карбидообразования. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать методику МД моделирования тетрагонального искажения решетки мартенсита Fe-C, при различных содержаниях углерода.
2. Провести детальное молекулярно-динамическое моделирование процес-

сов перераспределения углерода для различных температур под влиянием внешних напряжений.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Разработана методика МД моделирования мартенсита Fe-C с использованием EAM потенциалов.
2. С помощью метода молекулярной динамики уточнено значение параметра деформационного взаимодействия атомов углерода в решетке железа  $\lambda_2(0)$ .
3. Впервые проведено атомистическое моделирование процесса отпуска мартенсита на стадии двухфазного распада, определена ориентация и геометрические размеры областей с повышенным содержанием углерода.
4. Предложен уточненный вариант теории К. Зинера для описания влияния внешних напряжений на упорядочение углерода в системе Fe-C. Выводы теории подтверждены молекулярно-динамическим моделированием. Впервые показано, что величина критического напряжения  $\sigma_{cr}$ , приводящего к переориентации оси тетрагональности, лежит в области практически достижимых значений. Показано также, что  $\sigma_{cr}$  линейно возрастает как функция содержания углерода в сплаве и линейно убывает с ростом температуры.
5. Впервые найдено, что легирование кремнием приводит к снижению величины параметра деформационного взаимодействия  $\lambda_2(0)$  на  $\approx 20\%$ , а также к уменьшению степени тетрагональности.

Научная и практическая ценность диссертационной работы состоит в следующем. Развитый на основе метода молекулярной динамики подход существенно детализирует понимание механизмов образования тетрагональности

в мартенсите системы Fe-C, а также влияния на него внешних напряжений и примесей замещения. Предложенная методика может служить основой для компьютерного моделирования процессов упорядочения углерода на стадии двухфазного распада сталей, а результаты исследования могут быть использованы для уточнения теории такого упорядочения. В частности показано, что при описании влияния внешних напряжений на степень тетрагональности мартенсита в теории Зинера поиск экстремума свободной энергии необходимо дополнить анализом термодинамической устойчивости системы. Обнаруженный эффект переброса оси тетрагональности в кристалле мартенсита при действии внешних напряжений может быть важен для теории пластической деформации стали. Полученные данные о влиянии кремния на свойства мартенсита системы Fe-C важны для разработки научных основ нового поколения бескарбидных бейнитных сталей.

Апробация работы Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XIII Международная конференция "Забабахинские научные чтения"(г. Снежинск, 2017), Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» (г. Пермь, 2016); Международная конференция XVIII Харитоновские тематические научные чтения «Проблемы физики высоких плотностей энергии» (г. Саров, 2016); XIV Российская конференция «Строение и свойства металлов и шлаковых расплавов» (г. Екатеринбург, 2015); International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (г. Нижний Новгород, 2015); XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2014); International Conference on Martensitic Transformations-2014 (г. Бильбао, Испания, 2014); Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых «ВНКСФ-19» (г. Архангельск, 2013); 10-ый Российский симпозиум «Проблемы физики ультракоротких про-

цессов в сильнонеравновесных средах» (г. Новый Афон, 2012).

Часть разделов данной работы были выполнены в рамках реализации грантов РФФИ № 14-03-00618-а и № 10-03-00295-а, гранта РНФ № 16-19-10252.

Публикации Материалы диссертации опубликованы в 21 печатной работе, в том числе 10 статей в журналах из списка ВАК, из них 5 публикаций в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science.

Достоверность научных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием достаточно надежных и апробированных в мировой литературе теоретических методов и пакетов программ компьютерного моделирования. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными экспериментов и компьютерного моделирования, полученными другими авторами.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2011-2017 гг. Работа выполнена на кафедре Компьютерного моделирования и нанотехнологий Физического факультета ЮжноУральского государственного университета. В получении всех представленных в диссертации результатов автор принимал непосредственное участие. Подготовка к публикации полученных данных проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии. Полный объем диссертации 115 страниц, работа содержит 67 формул, 31 рисунков, 6 таблиц и список литературы, включающий 134 наименования.

Работа состоит из пяти глав с введением и заключением. В первой главе приведен обзор литературы и обоснована актуальность проводимого исследования. Во второй главе представлено описание используемых в работе ме-



тодик моделирования, а также сравнение существующих потенциалов межчастичного взаимодействия для системы Fe-C. В третьей главе приведены результаты молекулярно-динамического моделирования упорядочения углерода в решетке мартенсита. Глава 4 посвящена исследованию влиянию внешних напряжений на порядок углерода в сплаве. Последняя глава посвящена изучению зависимости свойств мартенсита от примесей кремния.

# Глава 1

## Современное состояние проблемы мартенситного превращения в сплавах железа

При резком охлаждении аустенита с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой системы Fe-C наблюдается специфическое низкотемпературное превращение, получившее название мартенситного превращения, которое лежит в основе закалки стали, так как именно с образованием мартенсита связано то резкое повышение твердости и прочности, которое часто составляет практическую цель закалки. Образование мартенсита происходит бездиффузионно, с большой скоростью и сопровождается также выделением тепла, появлением ферромагнетизма, удлинением образцов, увеличением электрического сопротивления и др.

### 1.1. Теоретические основы мартенситного превращения в сталях

Согласно рентгенографическим исследованиям Г.В. Курдюмова [2, 9] кристаллической структуры мартенсита, ему присуща тетрагональная решетка, которую следует рассматривать как несколько растянутую вдоль одного направления объемно-центрированную (ОЦК) решетку  $\alpha$ -железа. Параметры решетки мартенсита  $a$  и  $c$  являются линейно зависящими от концентрации углерода:

$$a = a_0 (1 - 0.0975c), \quad (1.1)$$

$$c = a_0 (1 + 0.87c), \quad (1.2)$$

где  $a_0 = 2,866$  — параметр решетки чистого  $\alpha$ -железа,  $c$  — концентрация углерода (в атомных долях).

При концентрациях углерода больше 2,5 ат. % зависимости (1.1, 1.2) хорошо согласуются с множеством экспериментов, обзор которых представлен в работе [10]. На рис. 1.1 изображены концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки мартенсита. При концентрациях < 2,5 ат. % (0,55 масс. %) экспериментальное исследование мартенсита методами рентгеноструктурного анализа является значительно более сложным, т.к. в этом случае пики в спектрах трудноразличимы из-за выделения карбидов при самоотпуске. Например, в единственной работе [11] сообщалось об обнаружении кубического мартенсита Fe-C при комнатной температуре с содержанием углерода 1 ат. %, однако представленные результаты не являются однозначными и вызывают определенное сомнение.

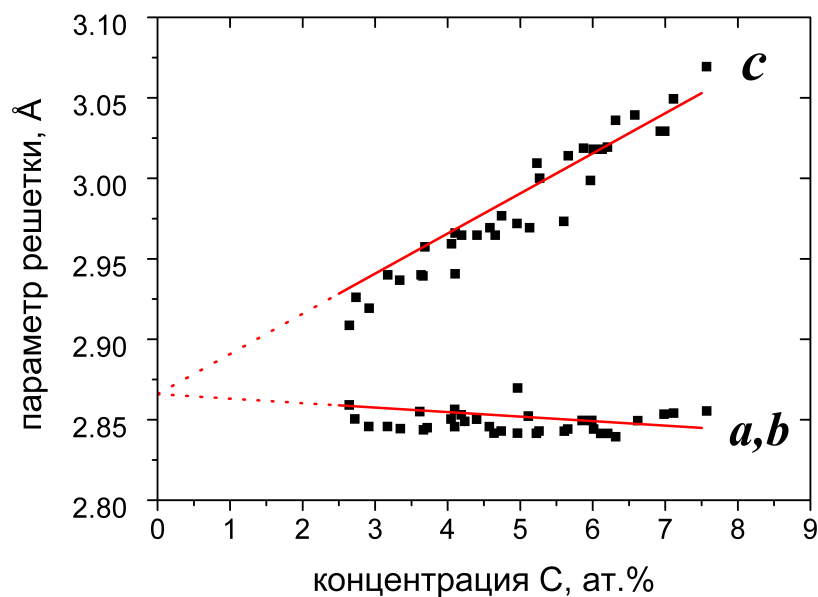


Рис. 1.1. Концентрационная зависимость постоянных кристаллической решетки мартенсита

Таким образом, появление тетрагональности мартенсита обусловлено повышенным содержанием в нем углерода, который принудительно передается мартенситу аустенитом в ходе бездиффузионного превращения. В ГЦК решетке (рис. 2.1 а) атомы железа образуют правильный октаэдр вокруг меж-

доузлия, находящегося в середине куба с координатами  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ , Следовательно, внедрение атома углерода в октапору  $\gamma$ -железа должно приводить к смещению атомов растворителя, причем вследствие правильной формы октаэдра смещения атомов в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$  окажутся одинаковыми.

В ОЦК решетке атомы, окружающие пору, образуют неправильный сплюснутый вдоль одной оси октаэдр (рис. 2.1 б). Атомы 5 и 6 находятся ближе к центру октапоры чем атомы 1–4. Следовательно, при попадании атома углерода в октапору железа, растяжение решетки происходит только в направлении оси  $z$ . Однако в ОЦК структурах имеются октапоры, у которых направление короткой диагонали ориентировано вдоль любой из трех осей, поэтому следует различать октапоры типа  $X$ ,  $Y$  или  $Z$ . Соответственно тетрагональность мартенсита есть следствие преимущественного заполнения атомами углерода подрешетки только одного типа. Нахождение углерода в октапорах подтверждается экспериментами [12, 13].

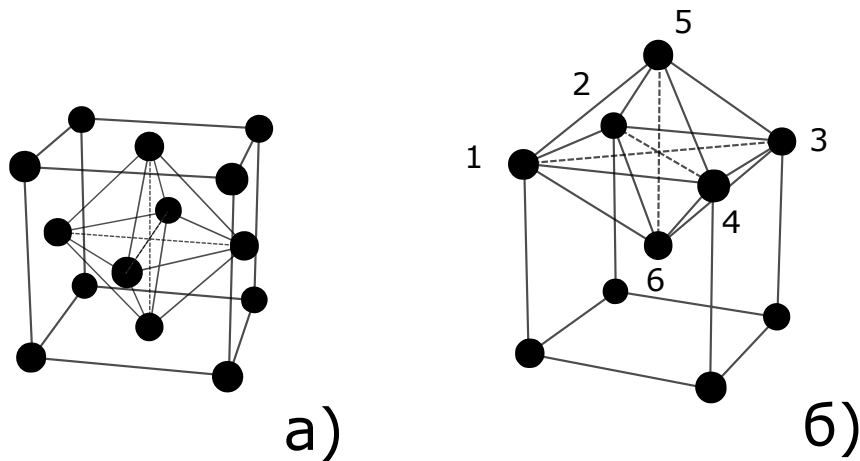


Рис. 1.2. Схематическое изображение октапор в ГЦК (а) и ОЦК (б) решетках

Для объяснения подобного избирательного заполнения пор была выдвинута гипотеза, получившая название бейновской деформацией [14]. Э. Бейн обратил внимание, что в ГЦК решетке можно выделить ячейки, содержа-

щие атом в центре. Для того чтобы превратить такую ячейку (мысленно) в объемно-центрированный куб, её необходимо сжать вдоль оси  $z$  и немного растянуть в направлениях  $x$  и  $y$ . Октапоры ГЦК решетки вместе с расположенными в них атомами углерода переходят только в октапоры  $Z$ -типа решетки ОЦК-железа. В этом случае все атомы углерода растягивают решетку в одном направлении  $z$ , и она из кубической превращается в тетрагональную (рис. 1.3). Атомы углерода полностью упорядочены в решетке, однако это состояние не является термодинамически равновесным при температурах отличных от  $T = 0$  К. Следовательно, за бездиффузионным превращением должно происходить диффузионное перераспределение атомов углерода до состояния, отвечающего равновесию при заданной температуре и составе. Кроме того, деформация Бейна дает столь значительные различия в кристаллических решетках мартенсита (ОЦТ решетка) и аустенита (ГЦК), что сопряжение двух фаз приводит к очень большим внутренним напряжениям.

Несмотря на свою наглядность, мартенситное превращение протекающее согласно деформации Бейна не было обнаружено в эксперименте, в отличие от соотношений между решетками аустенита и мартенсита Курдюмова-Закса [15] и соотношений Нишиямы-Вассермана [16, 17].

К. Зинер [3, 18, 19], а позднее А.Г. Хачатурян и др. [4, 5, 20] предложили термодинамическую теорию упорядочения атомов углерода в октаэдрических порах  $z$ -типа, по которой преимущественное расположение атомов углерода соответствует равновесному состоянию, то есть минимуму свободной энергии. Данная теория основывается на понятии параметра порядка, который имеет вид:

$$\eta = \frac{n_C^z - \frac{1}{3}n_C}{\frac{2}{3}n_C}, \quad (1.3)$$

где  $n_C$  — общее число атомов углерода, а  $n_C^z$  — число атомов, находящихся в  $z$ -октапорах. Когда атомы углерода равномерно распределены между

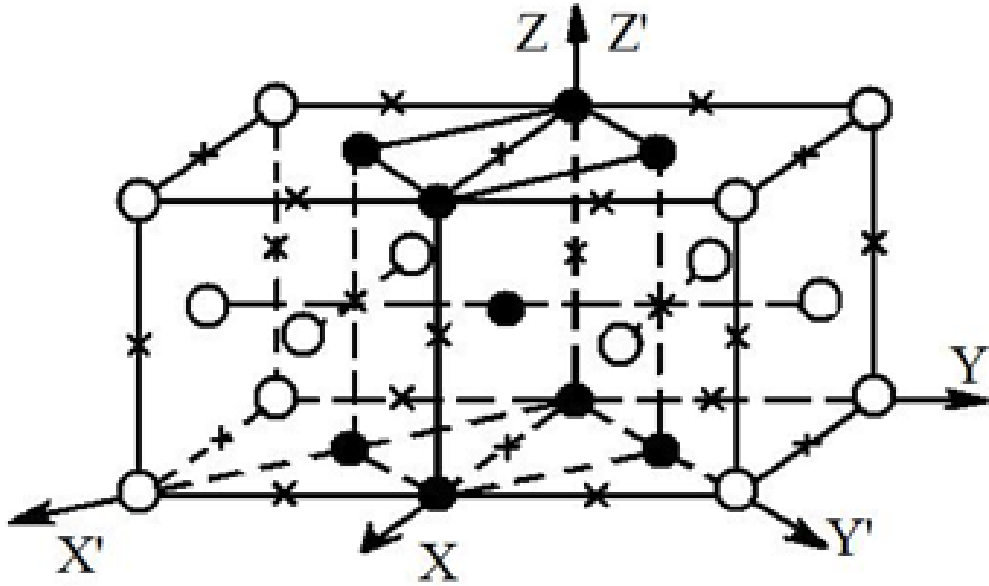


Рис. 1.3. Схема перестройки решетки железа при мартенситном превращении по Бейну

подрешетками внедрения  $n_C^x = n_C^y = n_C^z = \frac{1}{3}n_C$ , то  $\eta = 0$ , что соответствует разупорядоченному состоянию. При заполнении же атомами углерода только октапор  $Z$  типа, т.е.  $n_C^z = n_C$ , выражение (1.3) показывает наличие порядка с  $\eta = 1$ .

В рамках данной теории выражение для свободной энергии раствора внедрения в зависимости от параметра порядка имеет вид:

$$F(\eta, c, T) = -\frac{1}{6}Nc^2\lambda_1(0) + \frac{1}{3}Nc^2\lambda_2(0)\eta^2 + \frac{2}{3}kTNC \left[ (1-\eta)\ln(1-\eta) + (1+2\eta)\ln(1+2\eta) \right], \quad (1.4)$$

где  $N$  — число атомов железа в решетке,  $c$  — концентрация углерода,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\lambda_1(0)$ ,  $\lambda_2(0)$  — параметры деформационного взаимодействия атомов углерода в мартенсите, которые определяют энергии неупорядоченного и упорядоченного состояний соответственно. В данной формуле последнее представляет собой конфигурационную энтропию в приближении среднего поля.

Наиболее вероятное состояние системы соответствует минимуму свобод-

ной энергии. Тогда из условия  $\left. \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_0} = 0$  можно получить трансцендентное уравнение для параметра порядка  $\eta$ :

$$\tau = -\frac{kT}{\lambda_2(0)} = \frac{\eta}{\ln \frac{1+2\eta}{1-\eta}}, \quad (1.5)$$

где  $\tau$  представляет собой обобщенную безразмерную температуру, которая выражает влияние начальных условий и внешней среды на перераспределение углерода по подрешеткам.

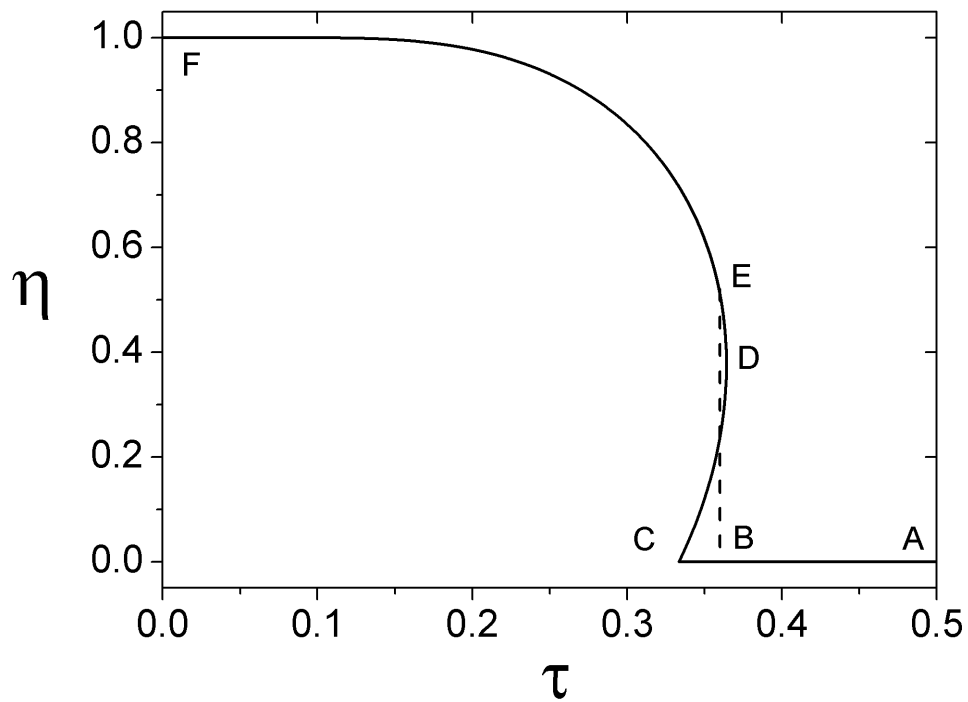


Рис. 1.4. Зависимость параметра порядка  $\eta$  от параметра безразмерной температуры  $\tau$  в соответствии с выражением (1.5)

График зависимости параметра порядка от обобщенной температуры представлен на рис. 1.4. При значении безразмерной температуры  $\tau = 0,36$  параметр дальнего порядка испытывает скачок. Последнее свидетельствует о том, что в системе происходит фазовый переход типа порядок-беспорядок. Участок АВ кривой  $\eta(\tau)$  отвечает области абсолютной устойчивости неупоряд-

доченной фазы, участок BC — области метастабильной устойчивости неупорядоченной фазы, участок CD — области абсолютной неустойчивости, участок DE — метастабильной устойчивости упорядоченной фазы, а EF — области абсолютной устойчивости полностью упорядоченной тетрагональной фазы.

С учетом того, что  $F(0, c) = F(\eta_0, c)$  легко найти температуру фазового перехода порядок-беспорядок:

$$T_{\text{crit}} = 0,36 \frac{c\lambda_2(0)}{k_B}. \quad (1.6)$$

При температурах выше  $T_{\text{crit}}$  стабильным является разупорядоченное состояние с кубической решеткой и  $\eta = 0$ , при более низких температурах стабильной становится фаза с тетрагональным состоянием.

Однако, как отмечалось Хачатуряном [21], представленная выше теория, является справедливой в рамках приближения самосогласованного поля, если отсутствуют корреляции в расположении атомов внедрения, которые обычно возникают существенно медленнее, чем в системе устанавливается дальний порядок. Действительно, дальнейшее упорядочение может быть достигнуто за счет диффузионных перескоков атомов углерода в ближайшие междоузлия, которые принадлежат октаэдрическим подрешеткам различных типов, что справедливо только в свежезакаленном мартенсите, в котором отсутствует ближний порядок. Напротив, для установления ближнего порядка необходима диффузия атомов углерода на расстояния, имеющие порядок корреляционной длины, т.е. на несколько межатомных расстояний. Отметим, что все результаты в указанной теории рассчитываются при условии минимума свободной энергии, т.е. в состоянии равновесия, и данные о кинетике перераспределения углерода по подрешеткам остаются недоступными.

Таким образом, представленная теория Зинера-Хачатуряна обосновывает появление тетрагональности мартенсита при конечных температурах, а также предсказывает возникновение разупорядочения углерода и появление



мартенсита с кубической решеткой. Основным параметром данной теории является величина  $\lambda_2(0)$ , обзору методов вычисления которой посвящен следующий раздел.

## 1.2. Взаимодействие атомов углерода в мартенсите

Как уже было сказано выше важнейшим параметром теории упорядочения в растворах внедрения является энергия деформационного взаимодействия. Согласно работам Зинера [3] этот параметр имеет следующее выражение:

$$\lambda_2(0) = \frac{3}{2} E_{100} \cdot \omega_0 (L_{zz} - L_{xx})^2, \quad (1.7)$$

где  $E_{100} = 130 \cdot 10^9$  Па — модуль упругости в направлении ребра куба ОЦК-решетки Fe, величина  $\omega_0$  есть объем, в котором сосредоточена деформация от одного внедренного атома. В работах [6, 21]  $\omega_0$  было принято равному объему, приходящемуся на один атом железа  $a_0^3/2$ , однако, в [3] было отмечено, что при переходе от хаотического распределения атомов углерода к упорядоченному требуется перемещение в октапоры z-подрешетки только 2/3 от общего количества атомов C. Поэтому средний объем, приходящийся на атом углерода оказывается равным  $a_0^3/3$ . Эта величина представляет также объем октаэдрической поры, в которую помещается атом углерода. Параметры

$$L_{xx} = \frac{1}{a_x} \frac{\partial a_x}{\partial X_C} = -0,096; \quad L_{zz} = \frac{1}{a_z} \frac{\partial a_z}{\partial X_C} = 0,853 \quad (1.8)$$

характеризуют [22] расширение кристаллической решетки при внедрении в нее углерода в направлениях [100] и [001] соответственно и могут быть определены из эксперимента согласно выражениям (1.1, 1.2). Отсюда получим оценку  $\lambda_2(0) = 6,7$  эВ/атом.

Позднее в работах А.Г. Хачатуряна с соавторами [4, 5, 21, 23–25] был предложен более сложный подход, основанный на понятии деформационного

взаимодействия примесей внедрения в микроскопической теории упругости, согласно которой деформация, вызванная наличием атома внедрения в системе, описывается как упругий отклик решетки в силовом поле, которое в дальнейшем получило название сил Канзаки  $\mathbf{F}_p(\mathbf{R})$  [26, 27].

В обратном пространстве потенциальная энергия деформационного взаимодействия двух атомов внедрения в позициях  $p$  и  $q$ , находящихся на расстоянии  $\mathbf{R}$ , имеет вид:

$$V_{pq}^{\text{SI}}(\mathbf{k}) = -\mathbf{F}_p(\mathbf{k}) \mathbf{G}(\mathbf{k}) \mathbf{F}_q^*(\mathbf{k}) + Q_{pp} \delta_{pq}, \quad (1.9)$$

где  $\mathbf{G}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{k})$  ( $\mathbf{k} \neq 0$ ) — Фурье-компоненты функции Грина кристаллической решетки [28],  $D(\mathbf{k})$  — динамическая матрица, а  $Q_{pp}$  некоторая величина, характеризующая «самодействие» атомов внедрения:

$$Q_{pp} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_p(\mathbf{k}) \mathbf{G}(\mathbf{k}) \mathbf{F}_p^*(\mathbf{k}). \quad (1.10)$$

Суммирование производится по  $N$  векторам  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна.

Если пренебречь силами Канзаки для третьей и более высоких координационных оболочек, окружающих атом внедрения в решетке, можно получить аналитические выражения для  $\mathbf{F}_p(\mathbf{R})$  через характеристики макроскопических свойств материала: упругие константы  $C_{ij}$ , постоянную решетки  $a_0$ , а также коэффициенты  $L_{xx}$  и  $L_{zz}$ . Аналитическая форма для  $\mathbf{G}(\mathbf{k})$  может быть получена только при помощи  $C_{ij}$  и  $a_0$ .

В прямом пространстве деформационное взаимодействие определяется с помощью обратного преобразования Фурье:

$$V_{pq}^{\text{SI}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} V_{pq}^{\text{деф}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (1.11)$$

Точка  $\mathbf{k} = 0$  единственная точка Лифшица, соответствующая стабильной упорядоченной (тетрагональной) фазе. В этом случае матрица  $V_{pq}^{\text{деф}}(\mathbf{k})$

приобретает симметричный вид:

$$V^{\text{SI}}(0) = \begin{pmatrix} V_{11}(0) & V_{12}(0) & V_{12}(0) \\ V_{12}(0) & V_{11}(0) & V_{12}(0) \\ V_{12}(0) & V_{12}(0) & V_{11}(0) \end{pmatrix}$$

и имеет два собственных значения, равные:

$$\lambda_1(0) = V_{11}(0) + 2V_{12}(0), \quad (1.12)$$

$$\lambda_2(0) = V_{11}(0) - V_{12}(0). \quad (1.13)$$

Первое значение  $\lambda_1(0)$  соответствует разупорядоченному состоянию с равномерным заполнением всех трех подрешеток, а  $\lambda_2(0)$  определяет энергию в упорядоченном тетрагональном состоянии.

В первом прямом расчете  $\lambda_2(0)$  на основе теории деформационного взаимодействия А.Г. Хачатурян [23] получил  $\lambda_2(0) = -6,37$  эВ/атом; позднее [24] он привел значение  $-8,54$ , но затем сообщил о неточностях в расчете и определил новое значение  $\lambda_2(0) = -2.73$  эВ/атом [21]. Ученые из Китая использовали несколько отличающиеся параметры для расчета и получили значение  $-9,5$  эВ/атом [29].

Позднее Хачатуряном было предложено [25] дополнительно рассмотреть вклад от т.н. "химического" взаимодействия  $V_{pq}^{\text{Ch}}(\mathbf{k})$ , вызванного перекрытием электронных оболочек атомов углерода на малых расстояниях:

$$\|V_{pq}^{\text{Tot}}(\mathbf{k})\| = \|V_{pq}^{\text{SI}}(\mathbf{k})\| + \|V_{pq}^{\text{Ch}}(\mathbf{k})\|. \quad (1.14)$$

При использовании для оценки химического взаимодействия отталкивательного потенциала Ван-дер-Ваальса Хачатуряном было получено значение  $\lambda_2(0) = -50,11$  эВ/атом.

Следующий цикл расчетов был сделан Удянским с соавторами [30, 31]. В первой работе учет деформационного взаимодействия был дополнен рас-

четом химического взаимодействия, полученного с использованием межатомных потенциалов погруженного атома (ЕАМ), в результате чего получено  $\lambda_2(0) = -10,7$  эВ/атом. Второй расчет с применением первопринципных методов привел к значению  $-6,38$  эВ/атом.

В работе А. Рубана [32] было предложено вычислять  $\|V_{pq}^{\text{Tot}}(\mathbf{k})\|$ , основываясь только на результатах *ab initio* расчета взаимодействия С-С в решетке мартенсита с помощью выражения (1.11), результаты дают значение  $\lambda_2(0) = -9,5$  эВ/атом. Однако данное значение вызывает сомнения из-за точности определения дальнедействующего упругого напряжения при использованном небольшом размере суперячейки с 250 атомами Fe.

Исходная теория Зинера-Хачатуряна не учитывает возможность установления ближнего порядка атомов углерода внутри  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -подрешеток. Так в экспериментальных исследованиях с выдержкой мартенсита высокоуглеродистых сталей в районе  $20-200^\circ\text{C}$ , было обнаружено явление кластеризации атомов углерода в виде пластинчатых скоплений атомов углерода в  $z$ -подрешетке и аналогичных по форме участков, где атомы углерода практически отсутствуют. Причем согласно [33, 34] плоскости скоплений имеют индексы (103), а по данным [35, 36] плоскости имеют направление (102) и имеют период около 1 нм [37].

Как видно из вышеприведенного обзора, в последнее десятилетие наблюдается интерес к изучению свойств методами компьютерного моделирования. Но для понимания природы мартенситного превращения необходимо наблюдать в динамике перераспределение углерода по октаэдрическим порам решетки. Для этого целесообразным представляется использование метода молекулярной динамики, наиболее подходящим для наблюдения достаточно больших систем во времени. Обзору применения данного метода для моделирования системы Fe-C и посвящен следующий параграф.

### 1.3. Компьютерное моделирование взаимодействия атомов углерода в ОЦК Fe и образования тетрагональности мартенсита

Слабая растворимость С решетке железа делает затруднительным экспериментальное изучение взаимодействия внедренных атомов углерода. Поэтому развитие методов атомистического компьютерного моделирования в последние десятилетия позволило исследователям решать эту проблему на теоретическом уровне.

Проблеме  $\alpha - \gamma$  превращения в сплавах на основе железа в мировой литературе посвящен ряд работ. В работах Картер и др. [38, 39] изучалась диффузия углерода в ОЦК-Fe с помощью первопринципного моделирования, было получено хорошее согласие с данными экспериментов. Домэйн с соавторами [40] впервые предложил расчет взаимодействия пары атомов углерода в различных конфигурациях (до 7-й координационной оболочки) в ОЦК решетке железа на основе теории функционала плотности и базиса плоских волн.

На дальнейший прогресс в теории мартенситного перехода значительное влияние оказало развитие методов компьютерного моделирования методом молекулярной динамики и создание точных потенциалов межчастичного взаимодействия для системы Fe-C. За последние два десятилетия был разработан ряд более сложных потенциалов, чем модель парного взаимодействия. Например, потенциалы на основе метода погруженного атома (EAM) [41–44] в большинстве своем, согласно авторам, предназначены для описания ОЦК железа с малыми (до 10 ат. %) концентрациями углерода. Более сложные модели, такие как MEAM [45, 46] и потенциал с кратной связью AVOP [47], предполагают более широкое использование для моделирования различных фаз, в том числе аустенита и цементита.

Так, например, в работе [48] исследовалось ГЦК-ОЦК превращение в железо-никелевых сплавах. С помощью метода молекулярной динамики изучались свойства Fe-Ni наночастиц при охлаждении.

Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики упорядочения углерода в  $\eta$ -карбиде ( $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ ) [49–51] было проведено с использованием EAM-потенциалов межчастичного взаимодействия, при увеличении температуры наблюдалось перераспределение углерода и формирование разупорядоченного состояния, но большие скорости нагрева (100 К/нс) не позволило точно определить температуру перехода для расчета параметра деформационного взаимодействия в соответствии с выражением 1.6, кроме того концентрация углерода слишком велика по сравнению со значениями в применяющихся на практике мартенситных сталях.

Моделирование  $\alpha - \gamma$  превращения в системе Fe-C представлено в работах [52–55]. Однако упорядочение углерода не изучалось и была рассмотрена только область низких концентраций углерода (<2 ат. %).

Также было проведено моделирование взаимодействия углерода в ОЦК железе с вакансиями [56] и междоузельными атомами [57]. Моделированию поведения материала при пластической деформации посвящен ряд работ, где исследовалось взаимодействие [58] линейных дислокаций с дислокационной петлей, декорированной углеродом, и исследованию [59] образования атмосфер Коттрелла [60]. Кроме того с помощью методов Монте-Карло и молекулярной динамики получен [61] пик Снука [62] на температурной зависимости коэффициента внутреннего трения, что позволило рассмотреть влияние некоторых внешних параметров на данное явление.

Важными работами с методической точки зрения являются обзоры потенциалов межчастичного взаимодействия, в работе [63] результаты для нескольких наборов EAM потенциалов для системы Fe-C сравнивались с данными *ab initio* расчетов зависимости приращения энтальпии растворения углерода

на границе зерна от внешнего давления. Сравнение с экспериментом зависимостей упругих констант от содержания углерода приведено в [64]. Таким образом, из обзора литературы видно, что не смотря на наличие работ, посвященных моделированию системы Fe-C, проблема перераспределения углерода в мартенсите осталась неизученной должным образом.

#### 1.4. Влияние внешних напряжений и легирующих элементов на образование мартенсита

Очевидно, что поскольку упорядочение углерода вызывает растяжение кристаллической решетки и образование тетрагональности, то возможна и обратная ситуация когда деформация решетки приведет к перераспределению углерода по октапорам. Это, например, может быть вызвано действием внешних напряжений на образец при его механической обработке или когда кристалл мартенсита заключен в упругую матрицу аустенита.

К. Зинер в своих работах [3] получил выражение для свободной энергии сплава Fe-C аналогичное (1.4) с учетом внешнего напряжения. Однако полученные уравнения решены не были. Ряд важных результатов по этой проблеме был получен в работах М.А. Штремеля [6, 7, 65], но использованный аналитический метод позволяет получить приближенное решение при выполнении некоторых условий. К тому же такой подход делает затруднительным анализ термодинамической устойчивости перераспределения углерода между подрешетками.

Рассчитанное Хачатуряном значение  $\lambda_2(0) = 2,73$  эВ/атом определяет для комнатной температуры критическую концентрацию  $c_{\text{crit}} = 2,5$  ат. % (0,55 масс. %). Это означает, что тетрагональный мартенсит должен наблюдаться при концентрации углерода, превышающей 2,5 ат. %. В действительности при концентрации от 1,15 ат. % и выше на дифрактограммах наблю-

даются размытые максимумы, которые, согласно статистическому анализу М.А. Штремеля [66], можно интерпретировать как дифракцию на смеси кубического и тетрагонального мартенсита.

Чтобы дать теоретическую основу причин появления тетрагональности при более низком содержании углерода, А.Г. Хачатурян предложил [5, 21] модернизированный вариант теории упорядочения атомов углерода, основанный на следующих допущениях: 1) перестройка кристаллической решетки из ГЦК в 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  $c/a$ ; 2) если равновесный параметр не равен единице, то начинаются процессы перехода атомов углерода из  $z$ -подрешетки в  $x$  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. С учетом вышеизложенных предположений Хачатурян пришел к выводу, что наличие упругой среды вокруг кристалла аустенита должно приводить к исчезновению фазового перехода порядок-беспорядок, повышению параметра дальнего порядка, а также к сохранению тетрагональности при любых температурах.

Легирование сталей элементами, которые образуют растворы внедрения всегда являлось одним из основных способов улучшения свойств сплавов. Однако в последнее время благодаря новому поколению наноструктурированных бейнитных сталей, удалось достичь уникального сочетания прочности (до  $\sigma_T \approx 2,1$  ГПа), ударной вязкости (до  $30$  МПа  $\cdot$  м<sup>2</sup>) и пластичности (до 30 %). Для получения подобных сталей необходимо подавить выделение



карбидов железа. Для достижения этой цели Г. Бхадешия предложил [67–69] вводить в сталь кремний ( $\sim 1,5$  масс. %), а в работах [70–73] было продемонстрировано экспериментальное подтверждение данного эффекта. Однако природа воздействия кремния на карбидообразование до сих пор остается неясной.

Система Fe-Si, свойства которой значительно определяют характеристики легированных кремнием сталей, детально изучалась экспериментально. Фазовая диаграмма состояний была представлена в работах [74], причем до  $\approx 10$  ат. % стабильной является  $\alpha$ -фаза, представляющая собой неупорядоченное состояние с ОЦК решеткой. При росте концентрации кремния происходит [75, 76] слабое уменьшение параметра ОЦК-решетки на 0,22 % при 10 ат. % Si. С последующим увеличением содержания кремния система будет представлять собой смесь  $\alpha$ -фазы Fe<sub>3</sub>Si с D0<sub>3</sub> решеткой и  $\alpha_2$ -фазы (FeSi) с B2 структурой.

Влияние примесей кремния на свойства ОЦК-железа с помощью *ab initio* расчетов исследовалось неоднократно. Было показано [77], что внедренный атом Si практически не искажает кристаллическую решетку и не вызывает изменения в ближнем порядке. Также было установлено [78], что пара атомов кремния испытывает отталкивание в первых двух координационных оболочках, кроме того были рассчитаны [79] энергии связи кремния с вакансией и определен [80] в эти взаимодействия вклад формирования химической связи и релаксации решетки.

В работе [81] было проведено Монте-Карло моделирование диффузии углерода в присутствии кремния, для этого с помощью методов первопринципного моделирования в рамках теории функционала плотности (DFT) было рассчитано взаимодействие атома углерода с атомом кремния, находящимся в узле кристаллической решетки. Получено что в первых двух координационных сферах на примесь внедрения действует отталкивание в 0,48 и 0,75 эВ

соответственно, на больших расстояниях взаимодействие Si-C спадает до нуля.

В соответствии с вышеизложенным представляется необходимым изучить влияние внешних напряжений на упорядочение углерода в мартенсите, а также исследование воздействия примесей кремния на формирование тетрагональности мартенсита.

## 1.5. Выводы. Постановка задачи исследования

Подведя итог представленному анализу многочисленных экспериментальных, теоретических и расчетных результатов можно сделать следующие заключения:

1. Возможности экспериментального исследования мартенсита достаточно ограничены, так как измерение степени тетрагональности решетки возможно только при содержании углерода  $> 2$  ат. %, а растворимость углерода в  $\alpha$ -Fe мала.
2. Вопрос об упорядочении углерода в ОЦК-железе играет ключевую роль при рассмотрении свойств мартенсита. Однако существующие данные дают значительное расхождение в оценках параметра деформационного взаимодействия  $\lambda_2(0)$  от  $-2,73$  до  $-10,5$  эВ/атом.
3. Кинетика перераспределения углерода после мартенситного превращения рассматривалась в очень небольшом числе работ. Многие важные черты этого процесса остаются неизученными.
4. Внешние напряжения могут оказывать значительное влияние на упорядочение C, но какого-либо детального анализа по данной проблеме проведено не было.
5. Отсутствует понимание природы воздействия атомов Si на процессы

перераспределения углерода в ОЦК-Fe, несмотря на широкое использование легирования сталей кремнием.

В связи с вышеизложенным. Основной целью данной работы являлось изучение методами компьютерного моделирования упорядочения углерода в мартенсите Fe-C в стадии двухфазного распада до начала карбидообразования. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать методику МД моделирования тетрагонального искажения решетки мартенсита Fe-C, при различных содержаниях углерода.
2. Провести детальное молекулярно-динамическое моделирование процессов перераспределения углерода для различных температур под влиянием внешних напряжений.

## Глава 2

### Методика МД моделирования

#### 2.1. Метод молекулярной динамики

Метод классической молекулярной динамики (ММД) [82–84] заключается в рассмотрении системы  $N$  частиц, взаимодействие между которыми полностью описывается классическими уравнениями движения. Силы меж-атомного взаимодействия можно рассматривать в виде классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии системы).

В наиболее общем виде они могут быть записаны на основе формализма Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0, \quad (2.1)$$

где функция Лагранжа  $L(q; \dot{q})$  равна разности кинетической  $K$  и потенциальной энергий  $U$  и рассматривается как функция обобщенных координат  $q$  и их производных по времени  $\dot{q}$ . Если перейти к декартовым координатам и принять во внимание явный вид кинетической и потенциальной энергий:

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_j \frac{p_{ij}^2}{2m_i}, \quad (2.2)$$

$$U = \sum_i U_1(r_i) + \sum_{i=1} \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1} \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (2.3)$$

то придём к следующему выражению:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i, \quad (2.4)$$

где  $m_i$  масса атома, а  $\mathbf{F}_i = -\nabla U_i$ .

Таким образом, для определения положения частиц необходимо решение системы либо  $3N$  дифференциальных уравнений второго порядка (2.4), что

эквивалентно  $6N$  уравнений первого порядка вида:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.5)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i. \quad (2.6)$$

Стоит отметить, что метод молекулярной динамики актуален, если длина волны Де Бройля атома намного меньше, чем расстояние между атомами. Поэтому МД-моделирование не применимо для рассмотрения систем состоящих из легких атомов, таких как водород или гелий. Кроме того, в случае близких к нулю температур квантовые эффекты начинают играть главную роль и при рассмотрении таких систем необходимо использование квантово-химических методов. Также требуется [85], чтобы рассматриваемые времена были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин.

При решении уравнений движения на компьютере, соответствующие дифференциальные уравнения заменяются конечно-разностными выражениями. Одним из первых предложенных методов решения являлся алгоритм Верле [86], согласно которому положение частицы с номером  $i$  в момент времени  $t + \delta t$  имеет вид:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = -\mathbf{r}_i(t - \delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + (\delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}. \quad (2.7)$$

Представленный алгоритм эффективен и прост в реализации, но имеет ряд недостатков. Последнее слагаемое в выражении (2.7) обычно намного меньше двух других, что может вызвать накопление численных ошибок при выполнении некоторого количества шагов по времени. Кроме того данный алгоритм не включает в себя скорости, поэтому при необходимости их придется вычислять отдельно. Указанные недостатки были устранены в т.н. методе с "перешагиванием" [87], использующем половинчатый шаг по времени:

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \delta t \cdot \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right). \quad (2.9)$$

Скорости в данном методе вычисляются имплицитно и он более устойчив к численным ошибкам. Однако, необходимо заметить, что координаты и скорости не вычисляются одновременно, поэтому кинетическая и потенциальная энергии относятся к разным моментам времени.

Обычно начальные условия для скорости выбирают в соответствии с распределением Максвелла. Кроме того при моделировании нужно знать граничные условия, самым простым вариантом является модель упругого соударения частиц о неподвижные жесткие стенки, но тогда моделирование не будет включать в себя все характерные особенности рассматриваемой макроскопической системы с числом частиц порядка  $N_a$ . Поэтому целесообразнее использование периодических краевых условий. В одномерном случае, при рассмотрении частиц, заключенных в отрезке, использование периодических краевых условий эквивалентно сворачиванию этого отрезка в кольцо.

### 2.1.1. Методы контроля температуры и давления

Уравнения движения частиц в виде (2.5, 2.6) реализуют микроканонический ансамбль ( $NVE$ ), при постоянных значениях числа моделируемых частиц, объема системы, а также ее полной энергии. Впрочем, многие свойства металлических систем требуют моделирования в других ансамблях, например, изотермических ( $NVT$ ) или изотермическо-изобарических  $NPT$  расчетов. Поддержание молекулярно-динамической системы при постоянной температуре или давлении требует некоторых модификаций уравнений движения, путем введения так называемых термостата и баростата.

Так как кинетическая энергия зависит от температуры:

$$E_k = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad (2.10)$$

то наиболее простым способом [88] получить заданную температуру  $T_{ref}$  при текущей температуре  $T(t)$  является умножение скоростей частиц на некоторый коэффициент  $k$ :

$$k = \sqrt{\frac{T_{ref}}{T(t)}}. \quad (2.11)$$

Однако данный способ не воспроизводит температурные флуктуации необходимые в  $NVT$  ансамбле. Метод масштабирования скоростей часто применяется для быстрого приведения системы к целевой температуре.

Методы контроля температуры можно разделить на стохастические и детерминистические [84]. В основе первых лежит случайное соударение частиц с так называемым термостатом. Во вторых же используется постоянное взаимодействие каждой частицы рассматриваемой системы с термостатом, которое обычно реализуется посредством введения в уравнение движения 2.6 дополнительных слагаемых.

Так одним из основных методов, используемых на данный момент, является метод Нозье–Гувера [89–91], который относится к детерминистическим способам контроля температуры, энтальпии и давления. Он базируется на дополнении системы таким образом, чтобы она состояла из моделируемой системы и её т.н. «окружения». Динамика такой расширенной системы описывается с помощью лагранжиана, который состоит из функции Лагранжа для микроканонического ансамбля и слагаемого с дополнительной переменной. Получаемая система дает канонические функции распределения.

В  $NVT$  ансамбле постоянными является объём, температура и число частиц. Внешней системой в данном случае служит тепловой резервуар, который может обмениваться энергией с моделируемой системой. Уравнения движения, которые были разработаны Гувером, основываясь на методе Нозье, являются дополнением уравнений (2.5, 2.6) при помощи внедрения некоторо-

го коэффициента трения  $\xi$ :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.12)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \xi \mathbf{p}_i. \quad (2.13)$$

Где  $\xi$  задается дифференциальным уравнением:

$$\dot{\xi} = \frac{3Nk_B}{Q}(T(t) - T_{\text{ref}}), \quad (2.14)$$

где величина параметра  $Q$  влияет на скорость обмена энергией между термостатом и моделируемой системой. Алгоритм интегрирования данных уравнений движения был представлен в работе Тукермана [92] и основан формализме оператора Лиувилля.

Инерционный параметр  $Q$  определяется с помощью характерного времени релаксации  $\tau$ , за которое система достигает требуемой температуры  $T_{\text{ref}}$ :

$$Q = 3Nk_B T \tau^2. \quad (2.15)$$

Метод расширенной системы может быть применён для разработки уравнений движения для молекулярной динамики с постоянным давлением. В качестве дополнительной переменной обычно используется объём ячейки моделирования. Влияние такого баростата аналогично воздействию поршня некоторой массы  $W$ , который имеет возможность свободно двигаться, разделяет изучаемую систему и так называемое окружение "окружение" с заданным давлением. Уравнения движения, приводящие к верному распределению  $NPT$  ансамбля при заданном внешнем давлении  $P_{\text{ext}}$ , разработаны в работе [93] на основе работ Андерсена [94] и Гувера [91].

### 2.1.2. Программное обеспечение для МД моделирования

В настоящее время существует большое множество пакетов, реализующих метод молекулярной динамики, предназначенных для решения большого



спектра задач, обычно такие программные пакеты предназначены для работы на высокопроизводительных мультипроцессорных кластерных системах. Для данной работы был использован пакет LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [95, 96], предназначенный для моделирования классической молекулярной динамикой, который также позволяет рассматривать различные ансамбли частиц, находящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях. Данный пакет позволяет моделировать атомные, полимерные, биологические, гранулярные и зернистые системы с различными типами взаимодействия и граничных условий. С помощью LAMMPS возможно моделировать систем с количеством частиц до нескольких миллионов.

Имеется возможность рассматривать как двумерные, так и трехмерные структуры, причем первый случай получается из второго фиксированием одной компоненты силы и скорости частицы при каждом шаге в нулевых значениях. Граничные условия могут быть периодическими и непериодическими, их особенности обсуждались выше.

Пакет позволяет с легкостью проводить моделирование свойств объектов при постоянном давлении и температуре, что достигается добавлением термостата и баростата к исследуемой системе. Кроме того термостат и баростат могут не только поддерживать постоянные значения давления и температуры, но можно задать различные начальные и конечные значения, моделируя таким образом фазовые переходы, например плавление или парообразование. Также с легкостью найти термодинамические параметры системы или ее частей – температуру, давление, суммарную кинетическую и потенциальную энергию кроме того можно получить различные микроскопические величины, например вектора скорости частиц, силы, момента импульса, угловой скорости и др.

Все расчеты были проведены на современном вычислительном комплексе с параллельной архитектурой "Торнадо-ЮУрГУ"[97]. Визуализация осу-

ществлялась в пакете Ovito [98, 99], с помощью которого можно быстро и просто построить траектории атомов, проводить качественный анализ.

## 2.2. Потенциальная энергия межчастичного взаимодействия

При использовании пакета молекулярной динамики первоосновной задачей является определение потенциальной энергии взаимодействия между атомами. Потенциал характеризует взаимодействие частиц системы, тем самым позволяет выполнить её дальнейшее исследование. Для истинности полученных данных при исследовании системы, потенциал в первую очередь должен максимально точно описывать физическую природу и в тоже время быть максимально простым для снижения вычислительных затрат, при работе с ним.

Самым простым способом определить потенциальную энергию системы многих частиц является парный потенциал, определенный аналитически на заданном расстоянии  $r_{ij}$ , например, потенциал Леннарда-Джонса [100] с параметрами  $\epsilon$ ,  $\sigma$ :

$$U = \sum_{i=1} \sum_{j>i} U_{LJ}(r_i, r_j) = \sum_{i=1} \sum_{j>i} \left[ 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) \right] \quad (2.16)$$

Однако несмотря на свою простоту и вычислительную эффективность, парные потенциалы не учитывают влияние направленных химических связей, поэтому металлы с d-связями описываются значительно хуже, чем s- и p- орбитали. При использовании парных потенциалов энергия образования вакансии существенно переоценивается (более чем в 2 раза), а отношение энергии когезии к температуре плавления в 2-3 раза занижается [101]. Это означает, что в действительности металлы имеют дополнительную энергию связи, не учитываемую парным взаимодействием.

### 2.2.1. Потенциал погруженного атома

Чтобы получить реалистичное межатомное взаимодействие, необходимо учитывать электронную структуру вещества, а также ее изменение, вызванное изменением температуры и плотности. На этом принципе действует метод *ab initio* молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности. Однако данный метод требует огромных вычислительных ресурсов и его возможности весьма ограничены (не более 200 ионов на интервале времени около 100 пс). Несомненное преимущество методов расчетов энергии из первых принципов заключается в том, что можно наблюдать перераспределение электронной плотности и процесс образования химических связей. Более того, основываясь на данных о взаимодействии ионов, можно понять как упростить вычисление энергии системы, заменив взаимодействие некоторым модельным приближением. Данная идея получила свое развитие в так называемых потенциалах погруженного атома (Embedded Atom Method) разработанных впервые D. Daw и M. Baskes [102–104].

Их идеи во многом повторяют метод функционала плотности, но вместо решения самосогласованных уравнений авторы предложили разделение электронной плотности атомов окружения и центрального атома. В рамках такой модели потенциал, который действует на атом, представлен двумя слагаемыми:

$$U_{\alpha,i} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\beta\alpha}(r_{ij}) + F_{\alpha}(\rho_i), \quad (2.17)$$

где первая часть представляет собой парное взаимодействие ионов, а второе слагаемое — взаимодействие иона с остальной системой посредством энергии погружения  $F_{\alpha}(\rho_i)$ , представляющая разность энергии атома, который погружен в газ электронов, и в изолированном случае. Зависимость энергии от суммарной электронной плотности, характеризует взаимодействие иона с электронной системой. Причем полная плотность, создаваемая на расстоянии

$r$  от  $i$ -го иона равна сумме:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \psi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.18)$$

где  $\psi_{ij}(r)$  — электронная плотность, создаваемая атомом  $j$  в точке, где находится атом  $i$ . Соответственно, для описания потенциала одного элемента необходимо задать три функции —  $\rho(r)$ ,  $F(\rho)$  и  $\phi(r)$ . В случае же бинарной системы необходимо уже 7 элементов — две энергии погружения, две электронных плотности и три функции парного взаимодействия.

M.W. Finnis и J.E. Sinclair предложили простейшее обоснование модели погруженного атома [105], согласно которому потенциальная энергия  $i$ -го атома типа  $\alpha$  имеет вид:

$$U_{\alpha,i} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\beta\alpha}(r_{ij}) + A_{\alpha} \sqrt{\sum_{j \neq i} \psi_{\beta\alpha}(r_{ij})}, \quad (2.19)$$

В данном случае, в отличие от 2.17, энергия погружения не является подгоночной функцией, кроме того атомы создают разную плотность для разных сортов атомов. Для полного описания системы из двух типов атомов необходимо задать 9 функций, вместо двух функций электронной плотности необходимо задать 4 функции  $\psi_{\alpha\alpha}$ ,  $\psi_{\alpha\beta}$ ,  $\psi_{\beta\alpha}$  и  $\psi_{\beta\beta}$ .

В работах [106–108] метод погруженного атома получил дальнейшее развитие. Суммарная плотность на  $i$ -том атоме  $\rho_i$  представляет собой функцию от элементарных вкладов в электронную плотность  $\rho_i^k$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ) с учетом угла между атомами, что позволяет учесть сферически несимметричный многочастичный характер взаимодействия. Это сделало возможным описание кристаллических структур с различными типами решеток, а также элементы с ковалентной связью, такие как кремний. При расчете потенциальной энергии учитываются атомы из первой-второй координатных сфер, учет оболочек большего порядка осуществляется с помощью процедуры экранирования. Данный потенциал получил название Modified Embedded-Atom Method

(MEAM). MEAM требует больших вычислительных ресурсов и примерно в 10 раз медленнее обычных EAM-потенциалов, подробный обзор метода MEAM можно найти в работе [109].

В недавно предложенном потенциале с угловой зависимостью (angular dependent potential или ADP) [110–112] взаимодействие представляет собой упрощение MEAM путем учета только дипольного и квадрупольных моментов, что реализуется добавлением двух дополнительных функций к обычному EAM потенциалу. Данный потенциал обладает вычислительной эффективностью сравнимой с EAM, но позволяет учесть вклад от нецентросимметричных сил. В данных были разработаны потенциалы для систем Fe-Ni и Cu-Ta, корректно воспроизводящие различные участки фазовых диаграмм.

Для объединения разных формализмов потенциалов, предназначенных для металлов (EAM) и потенциалов Стиллинджера-Вебера [113] для неметаллов (Si и C), было предложено переформулировать некоторые величины. И тогда для описания системы Me-HeMe, необходимым становится определить только перекрестные функции, а для чистых компонент использовать старые потенциалы. Были созданы потенциалы для бинарных систем Au-Si и Au-Ge [114], Al-Si [115]. К вышеприведенному обзору стоит добавить работы [116, 117], также посвященные дальнейшему расширению метода EAM для более сложных систем.

Итак, в настоящее время EAM и FS потенциалы являются основной атомистического моделирования металлов и их сплавов. Они могут применяться для исследования границ раздела, разрушения, диффузии, структурных превращений, плавления и отвердевания и многих других процессов. За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в создании потенциалов, которые обеспечивают разумные результаты модулей упругости, соотношений дисперсии фононов, распространения тепла, энергий дефектов упаковки, энергий образования вакансий и их миграции и многих других

свойств.

### 2.2.2. Генерация потенциалов межчастичного взаимодействия

Рассмотрим подробнее существующие методики генерации потенциалов. Основой достоверности и точности потенциала является выбор базы данных физических величин используемой при параметризации потенциала. Первые потенциалы подгонялись только под небольшое число экспериментальных величин, в настоящее время для подгонки потенциалов используются как экспериментальные данные, так и результаты моделирования из первых принципов. Включение *ab initio* данных позволяет значительно улучшить качество потенциала благодаря большому количеству рассматриваемых областей в конфигурационном пространстве, которые невозможно наблюдать в эксперименте. В базу данных, используемую при параметризации потенциала, обычно включают энергию когезии, параметры кристаллической решетки, упругие константы, энергию образования вакансии и дефектов упаковки.

Однако, как отмечается в [118], при увеличении подгоночных параметров может создаться иллюзия о значительном увеличении точности потенциала, тогда как на самом деле некоторые свойства, которые не включены в базу, также остаются плохо воспроизводимыми.

Первопринципные данные, как правило, состоят из зависимости энергии от объема (соотношения связи) для структуры основного состояния, а также несколько гипотетических альтернативных структур того же самого металла. Для бинарных систем металлов обычно включаются [119] соотношения связи для всего набора упорядоченных соединений с различной кристаллической структурой и с различными концентрациями. Причем некоторые из получаемых рассматриваемых соединений могут даже не наблюдаться в эксперименте, при этом они представляют собой структуры с различным локальным

окружением и атомным объемом, а также являются сильнонеравновесными структурами, которые могут возникнуть в ходе моделирования. Иногда вдобавок к различным кристаллическим структурам включаются энергии при равномерной деформации, полученные из первопринципных расчетов. Другой подход параметризации потенциалов заключается в подгонке к силам, действующим в системе и полученным методами *ab initio* молекулярной динамики, при различных структурах и конфигурациях атомов, в англоязычной литературе данный метод получил название *force-matching* [120].

Параметры потенциала выбираются минимизацией невязки между полученными величинами и искомыми значениями. Действенным способом контроля приоритета получаемых свойств является умножение на коэффициент при вычислении невязки. В последнее время были предложены алгоритмы, помогающие избежать переопределения и недоопределения параметров потенциала [121, 122]. Разработаны точные статистические алгоритмы [123], также существуют методы минимизации невязки, основанные на нейронных сетях [124, 125] и генетических алгоритмах [126, 127]. Для автоматизации процесса создания потенциала существует эффективное программное обеспечение [128, 129]. Тем не менее, создание потенциала по-прежнему остается достаточно трудоемким процессом. Некоторые свойства (температура фазовых переходов) могут быть определены только при реальных расчетах, занимающих длительное время, и не могут быть определены напрямую при создании потенциала. Поэтому часто приходится учитывать корреляции между различными физическими свойствами, а также зависимости между функциями потенциала и определенными свойствами.

### 2.3. Выбор потенциалов для моделирования мартенсита системы Fe-C

Основным параметром, определяющим точность МД расчетов, является выбор потенциала межчастичного взаимодействия. Данный раздел посвящен их тестированию и выбору наиболее оптимального для моделирования мартенсита Fe-C.

Согласно теории Зинера-Хачатуряна образование тетрагональности мартенсита определяется величиной параметра деформационного упорядочения  $\lambda_2(0)$ , который в свою очередь зависит от взаимодействия пары атомов углерода, располагающихся в возможных конфигурациях двух октаэдрических междоузлий в ОЦК решетке (рис. 2.1) [130]. Стоит также отметить, что существуют конфигурации с одинаковыми расстояниями между центрами октаэдров, но разным вектором трансляции и, соответственно, локальным окружением. Например, в случае 4a и 4b атомы C находятся на расстоянии равному параметру решетки  $a_0$ , но в конфигурации 4b между углеродами находится атом железа.

Следовательно, для адекватного описания взаимодействия атомов углерода парного потенциала недостаточно, т.к. энергия должна зависеть не только от их расстояния, но и окружения. Эту проблему представляется возможным решить с помощью потенциалов ЕАМ-типа, в которых, как говорилось выше, к парному потенциалу добавляется энергия взаимодействия с электронной подсистемой посредством введения функций энергии погружения и электронной плотности.

Предложено несколько разновидностей потенциалов межчастичного взаимодействия на основе метода погруженного атома [41–47]. Однако далеко не все пригодны для описания мартенситного превращения. Так, например, в работах по моделированию системы Fe-C отмечалось, что потенциалы ЕАМ [44]



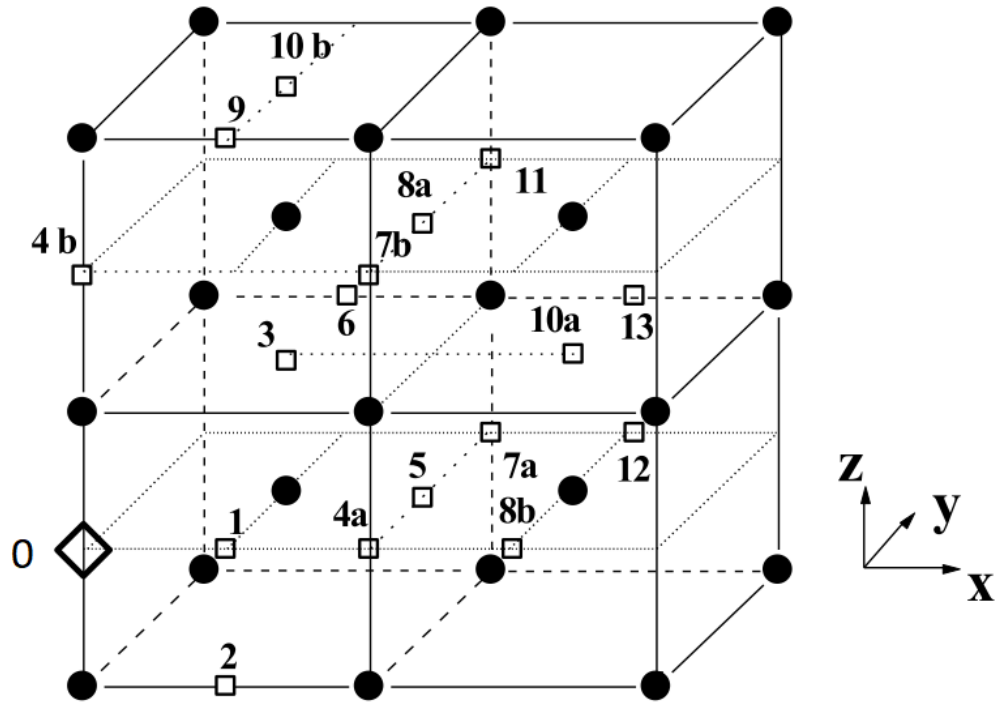


Рис. 2.1. Координационные оболочки октаэдрических междуузлий в ОЦК решетки. Атомы Fe обозначены черными кругами, 0 – позиция первого атома углерода, а различные положения второго представлены белыми квадратами.

и МЕАМ-типа [45] не подходят для моделирования мартенсита, т.к. их использование приводит к тому, что положение атома углерода в тетрапоре ОЦК решетки энергетически более выгодно, что противоречит данным первопринципных расчетов [40]. Потенциал [46] создавался для моделирования цементита  $Fe_3C$ , и, как показывают наши расчеты, мало пригоден для моделирования мартенсита при концентрациях, больших чем 2 ат. %, потому что в данном случае соотношение параметров решетки  $c/a$  становится слишком большим ( $> 1,4$ ).

С учетом вышеизложенного остановимся на рассмотрении потенциалов межчастичного взаимодействия [41, 42, 47], лишенных подобных явных недостатков. Одним из основных свойств, определяющих взаимодействие одного атома углерода с кристаллической решеткой является энергия миграция меж-

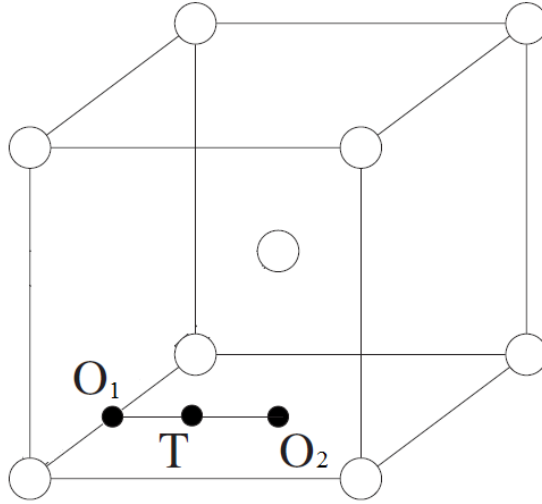


Рис. 2.2. Минимальный диффузионный путь между двумя соседними октапорами  $O_1$  и  $O_2$  через тетрапору  $T$  в ОЦК решетке.

ду двумя соседними октапорами через промежуточную тетрапору (рис. 2.2), которая представляет собой разность энергий в этих точках:

$$E_m = E_O - E_T. \quad (2.20)$$

В табл. 2.1 представлены результаты расчетов величины  $E_m$  и относительного изменения расстояний до первого и второго окружения при внедрении углерода в окта- и тетрапору. Отметим, что поскольку положение атома углерода в тетраэдрическом междоузлии не является стабильным, а представляет собой седловую точку, то при данном расчете в ходе минимизации энергии системы он принудительно удерживался в этом положении. Энергия миграции влияет на коэффициент диффузии углерода, а релаксации решетки определяет не только локальную геометрию вокруг внедренного атома, но и величину тетрагонального искажения решетки.

Полную энергию взаимодействия  $V_\rho^{\text{Tot}}$ , которая иногда называется энергией связи, двух внедренных атомов углерода находящихся на расстоянии  $\rho$

Таблица 2.1

Релаксация (в процентах)  $\Delta d_i/d_i^0$  ОЦК решетки вокруг атома углерода и энергия миграции. Сравнение полученных результатов для различных методов расчета.

	ЕАМ, Besquart [42]	ЕАМ, Lau [41]	АВОР, Henriksson [47]	DFT, Domain [40]
Октаэдрическое междуузлие				
Релаксация 1-й коорд. оболочки	+24,6	+22,6	+23,3	+24,3
Релаксация 2-й коорд. оболочки	-2,2	-1,64	-3,58	-1,8
Тетраэдрическое междуузлие				
Релаксация 1-й коорд. оболочки	+12,2	+10,8	+15,1	+13,9
Релаксация 2-й коорд. оболочки	+0,06	-0,8	-2,2	-2,9
Энергия миграции, эВ	+0,82	+0,78	+0,41	+0,90

в ОЦК решетке железа можно оценить как:

$$V_{\rho}^{\text{Tot}} = E_{\rho} - E_{r=\infty} \quad (2.21)$$

где  $E_{\rho}$  энергия системы, состоящей из ОЦК решетки железа и взаимодействующих атомов С, а  $E_{r=\infty}$  энергия системы в которой атомы углерода не взаимодействуют, т.е. расположены на большом расстоянии. В работах Хачатуряна было предложено, что  $V_{\rho}^{\text{Tot}}$  состоит из двух частей: химического взаимодействия  $V_{\rho}^{\text{Ch}}$ , которое отвечает за образование связи и упругого (деформационного) взаимодействия  $V_{\rho}^{\text{SI}}$ , соответствующее упругой релаксации кристаллической решетки. При этом указанные энергии могут быть рассчитаны следующим образом:

$$V_{\rho}^{\text{Tot}} = E_{\rho}^{\text{rel}}(Fe + 2C) + E(Fe) - 2E^{\text{rel}}(Fe + 1C), \quad (2.22)$$

$$V_{\rho}^{\text{Ch}} = E_{\rho}^0(Fe + 2C) + E(Fe) - 2E^0(Fe + 1C), \quad (2.23)$$

$$V_{\rho}^{\text{SI}} = V_{\rho}^{\text{Tot}} - V_{\rho}^{\text{Ch}}, \quad (2.24)$$

где  $E(Fe)$  — энергия кристаллической решетки железа, а энергии  $E^0(Fe + 1C)$  и  $E^{rel}(Fe + 1C)$  соответствуют системам с одним атомом С до и после релаксации,  $E_\rho^0(Fe + 2C)$  и  $E_\rho^{rel}(Fe + 2C)$  — представляют собой энергии систем с двумя атомами углерода, находящимися на расстоянии  $\rho$ .

На рис. 2.3 (а)-(в) представлены результаты для химического, упругого и полного взаимодействия двух атомов углерода в октаэдрических междоузлиях для потенциалов Лау и Бекар. Релаксация проводилась минимизацией полной энергии системы методом присоединённых градиентов. Размер кристаллической решетки равнялся  $20 \times 20 \times 20$  или 16 000 атомов Fe. Эти результаты сравниваются с имеющимися в литературе данными первопринципного моделирования, выполненное Удянским и Домейном. Расчеты Удянского приведены в работе [31], причем химическое взаимодействие рассчитано из первых принципов (теория функционала плотности), а упругое взаимодействие с помощью метода самосогласованного поля. Доступные данные [40] первопринципного моделирования в некоторых конфигурациях представлены на рис. 2.3 в).

Потенциал Лау наиболее точно воспроизводит данные *ab initio* расчетов, полученные Удянским. Следует обратить внимание на дальнедействующий осциллирующий характер упругого взаимодействия, объясняющийся слабым убыванием поля деформаций кристаллической решетки.

Точке  $\rho = a_0$  соответствуют конфигурации 4а, 4б рис. 2.1. В случае, когда между атомами С находится атом Fe (4б), при этом энергия взаимодействия положительна, что соответствует отталкиванию углерода. В случае, когда между атомами углерода нет атома железа (4а), тогда энергия слабо отрицательна. Эти два значения энергии показывают избирательность заполнения октаэдрических междоузлий углеродом. Также стоит отметить, что потенциал Бекар достаточно точно воспроизводит  $V_\rho^{Tot}$ , однако,  $V_\rho^{SI}$  и  $V_\rho^{Ch}$  определены не совсем корректно.

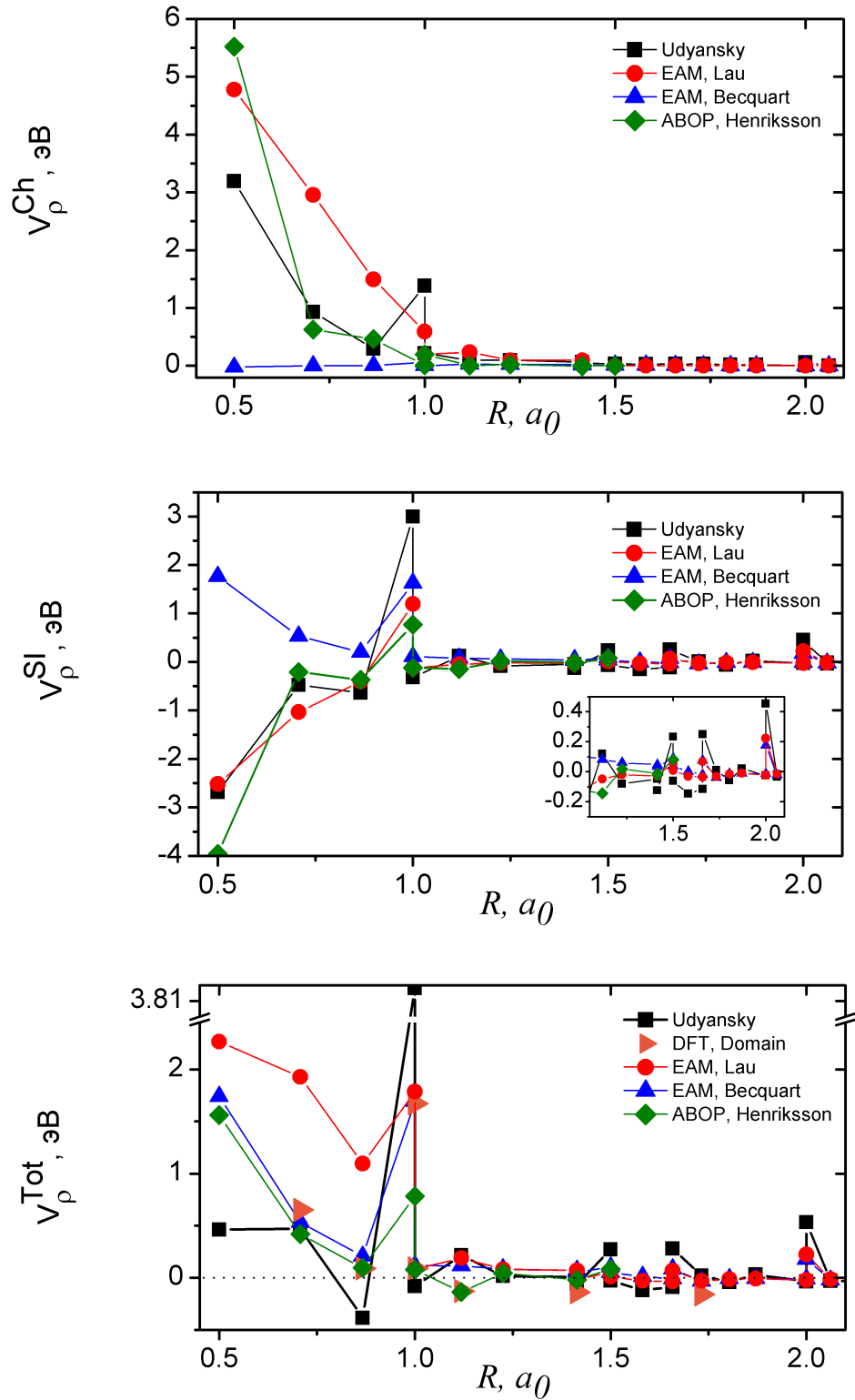


Рис. 2.3. Химическое (а), деформационное (б) и полное (в) углерод-углерод взаимодействия в решетке мартенсита

На рис. 2.4 представлены зависимости параметров решетки от концентрации углерода для ЕАМ потенциалов Лау, Бекар и Хенрикоссона. Начальные конфигурации системы были получены случайным распределением атомов С по октаэдрическим междоузлиям одного типа ОЦК решетки, все данные усреднены для 50 случайных конфигураций. Параметры решетки получались делением полученной длины расчетной системы на количество элементарных ячеек вдоль данного направления. Размеры системы во всех расчетах равнялись  $15 \times 15 \times 15$  или 6750 атомов Fe. Равновесный объем достигался с помощью метода минимизации энергии, при этом размеры системы изменялись независимо для получения тетрагонального состояния. При этом в ходе релаксации весь углерод оставался в первоначальных октапорах. Согласно представленным результатам ЕАМ потенциал Лау достаточно хорошо воспроизводит как свойства, зависящие от Fe-C взаимодействия, так и определяемые C-C взаимодействием.

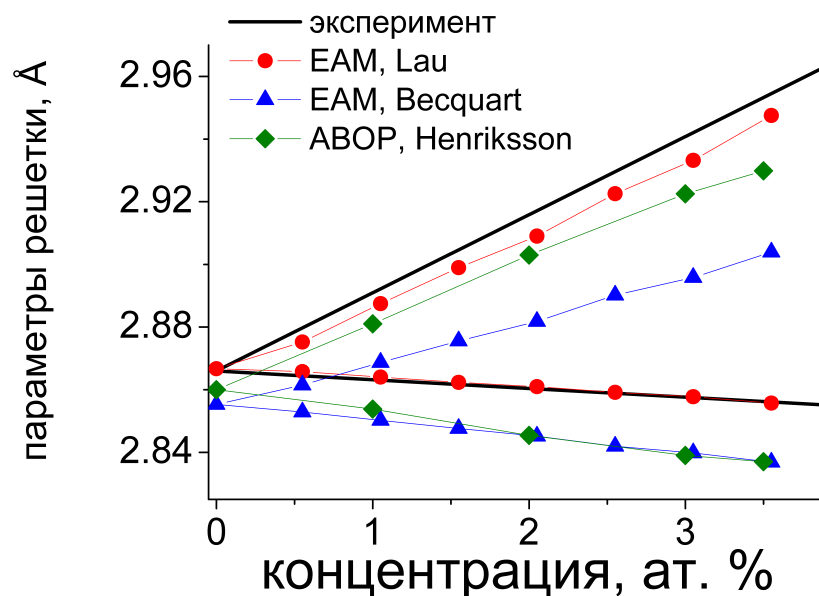


Рис. 2.4. Зависимость параметров решетки мартенсита от концентрации углерода

## 2.4. ВЫВОДЫ

Метод молекулярной динамики позволяет изучать кинетику различных фазовых превращений, способен предоставить атомистическую картину процессов, протекающих в металлах, и может применяться для исследования границ раздела, разрушения, диффузии, структурных превращений, плавления и отвердевания и многих других процессов. За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в создании потенциалов EAM и FS типа, которые обеспечивают разумные результаты модулей упругости, соотношений дисперсии фононов, распространения тепла, энергий дефектов упаковки, энергий образования вакансий и их миграции и многих других свойств. Согласно проведенным тестовым расчетам EAM потенциал Лау позволяет с хорошей точностью описывать свойства мартенсита Fe-C.

## Глава 3

# Молекулярно-динамическое моделирование упорядочения углерода в мартенсите Fe-C

Как уже отмечалось, значение параметра деформационного взаимодействия  $\lambda_2(0)$  является важным для определения свойств сплавов на основе железа при проведении термообработки. Однако, имеющиеся в литературе данные лежат в широком диапазоне от традиционного значения  $-2,73$ , полученного А.Г. Хачатуряном [21], до недавних результатов  $-10,7$  [30],  $-6,38$  [31],  $-9,5$  [32] эВ/атом. Кроме того в литературе отсутствуют данные о протекании процессов упорядочения углерода в решетке мартенсита на атомистическом уровне. Поэтому основными задачами данного раздела являлось молекулярно-динамическое моделирование перераспределения углерода, а также расчет параметра деформационного взаимодействия. Подчеркнем, что нами рассматривается только стадия двухфазного распада мартенсита до начала процессов карбидообразования.

### 3.1. Расчет параметра деформационного взаимодействия методом минимизации энергии

Параметр деформационного взаимодействия  $\lambda_2(0)$  возможно определить с помощью соотношения, вытекающего из выражения (1.4) для свободной энергии, приняв  $T = 0$  К, тогда энтропийные слагаемые обращаются в ноль, а свободная энергия  $F = E - TS$  становится равной потенциальной энергии системы. Если рассматривать случай упорядоченного состояния с  $\eta = 1$ :

$$F(\eta = 1, c, T = 0) = E_z = -\frac{1}{6}Nc^2\lambda_1(0) + \frac{1}{3}Nc^2\lambda_2(0) \quad (3.1)$$



и случай полного разупорядочения с  $\eta = 0$ :

$$F(\eta = 0, c, T = 0) = E_{xyz} = -\frac{1}{6}Nc^2\lambda_1(0), \quad (3.2)$$

то из вышеприведенных соотношений можно получить выражение для параметра деформационного взаимодействия в виде:

$$\lambda_2(0) = 3 \cdot \frac{E_z - E_{xyz}}{Nc^2} \quad (3.3)$$

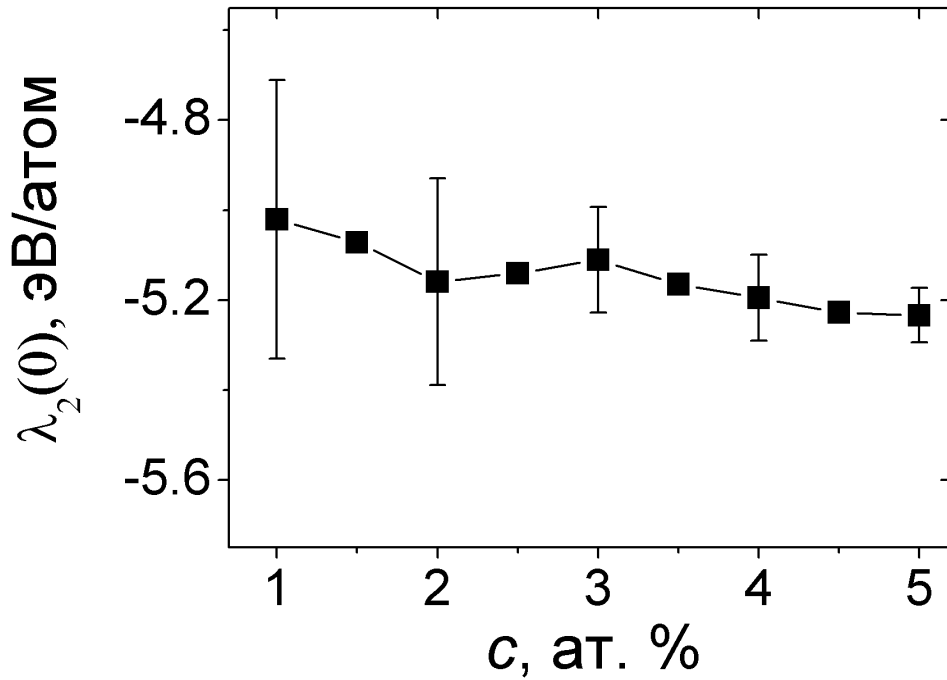


Рис. 3.1. Значения параметра  $\lambda_2(0)$  при различном содержании углерода.

Расчет энергий  $E_{xyz}$  и  $E_z$  производился методом минимизации энергии суперячейки, представляющей собой ОЦК-решетку железа, которая содержала  $30 \times 30 \times 30$  трансляций элементарной ячейки. Нами тестировались системы и большего размера, но указанного числа частиц достаточно для достижения необходимой точности. Наряду со структурной оптимизацией проводилась релаксация объема путем изменения размеров суперячейки вдоль каждого направления независимым образом, таким образом допуская появление тетрагональности. При вычислении  $E_z$  атомы углерода случайно распределялись

по октапорам Z-типа, а для расчета  $E_{xyz}$  по всем трем подрешеткам  $x$ ,  $y$  и  $z$  так, чтобы  $n_C^x = n_C^y = n_C^z = n_C/3$ . При этом минимально возможное расстояние между ближайшими атомами углерода было выбрано равным параметру решетки  $a_0 = 2,866 \text{ \AA}$ , т.к. согласно данным *ab initio* расчетов [40] атомы углерода в ОЦК решетке железа на малых расстояниях испытывают значительное отталкивание.

Указанные энергии усреднялись по 100 случайным конфигурациям, значения параметра  $\lambda_2(0)$  при различных концентрациях углерода представлены на рис. 3.1. Из рисунка видно, что значения параметра деформационного взаимодействия слабо зависят от концентрации, что согласуется с теорией Зинера-Хачатуряна, где данный параметр является постоянной величиной. Полученное значение  $\lambda_2(0) = -5,2 \text{ эВ/атом}$  вполне согласуется со значением  $-6,38 \text{ А. Удьянского}$  [31], полученным на основе данных первопринципного моделирования.

## 3.2. Молекулярно-динамическое моделирование

### перераспределения углерода в мартенсите

Для изучения кинетики упорядочения углерода в мартенсите была использована следующая последовательность операций:

1. Начальная конфигурация представляла собой ОЦК решетку из 16000 атомов железа, атомы С случайно распределялись по октапорам типа Z, с учетом минимально допустимого расстояния, как было описано в разделе 3.1.
2. Далее проводилась структурная релаксация методом минимизации энергии с релаксацией объема, в результате которой появлялась тетрагональность решетки,

3. Выполнение МД шагов в *NPT* ансамбле с уравнениями движения Нозье-Гувера при нулевом внешнем давлении, так что расчетный интервал составлял 0,5 пс с шагом по времени 1 фс.

Здесь важно отметить, что потенциалы взаимодействия Fe-C и C-C в мартенсите Fe-C и карбидах железа существенно различаются, поэтому образование карбидов при моделировании не происходило, и, несмотря даже на повышенные температуры 500 – 1000 К, расчетная ячейка все равно имела ОЦК решетку.

Во время последнего этапа моделирования происходит перераспределение углерода по подрешеткам, что проиллюстрировано на рис. 3.2. При содержании углерода 1,5 ат. % происходит миграция углерода из z-подрешетки в x- и y-, таким образом что октапоры всех трех типов заполняются примерно одинаково, соответственно, через некоторое время параметры решетки становятся равными друг другу и тетрагональность мартенсита исчезает. Однако, строгого выполнения равенства  $n_C^x = n_C^y = n_C^z = n_C/3$  не наблюдается вследствие термодинамических флуктуаций.

В случае, когда концентрация углерода составляет 3,5 ат. %, с течением времени при моделировании происходит уменьшение заселенности z-подрешетки до значения  $n_C^i/n_C \approx 0,77$ , таким образом параметр порядка становится равным:

$$\eta = \frac{3n_C^z - n_C}{2n_C} = \frac{3n_C^z}{2n_C} - \frac{1}{2} \approx 0,65. \quad (3.4)$$

Что качественно соответствует вытекающей из теории Зинера-Хачатуряна зависимости (1.5), изображенной на рис. 1.4, согласно которой с ростом температуры или уменьшением концентрации происходит плавное снижение параметра порядка  $\eta$  до 0,5, а затем должен наблюдаться ерзкий скачек  $\eta$  до 0.

Зная значение параметра деформационного взаимодействия, с помощью

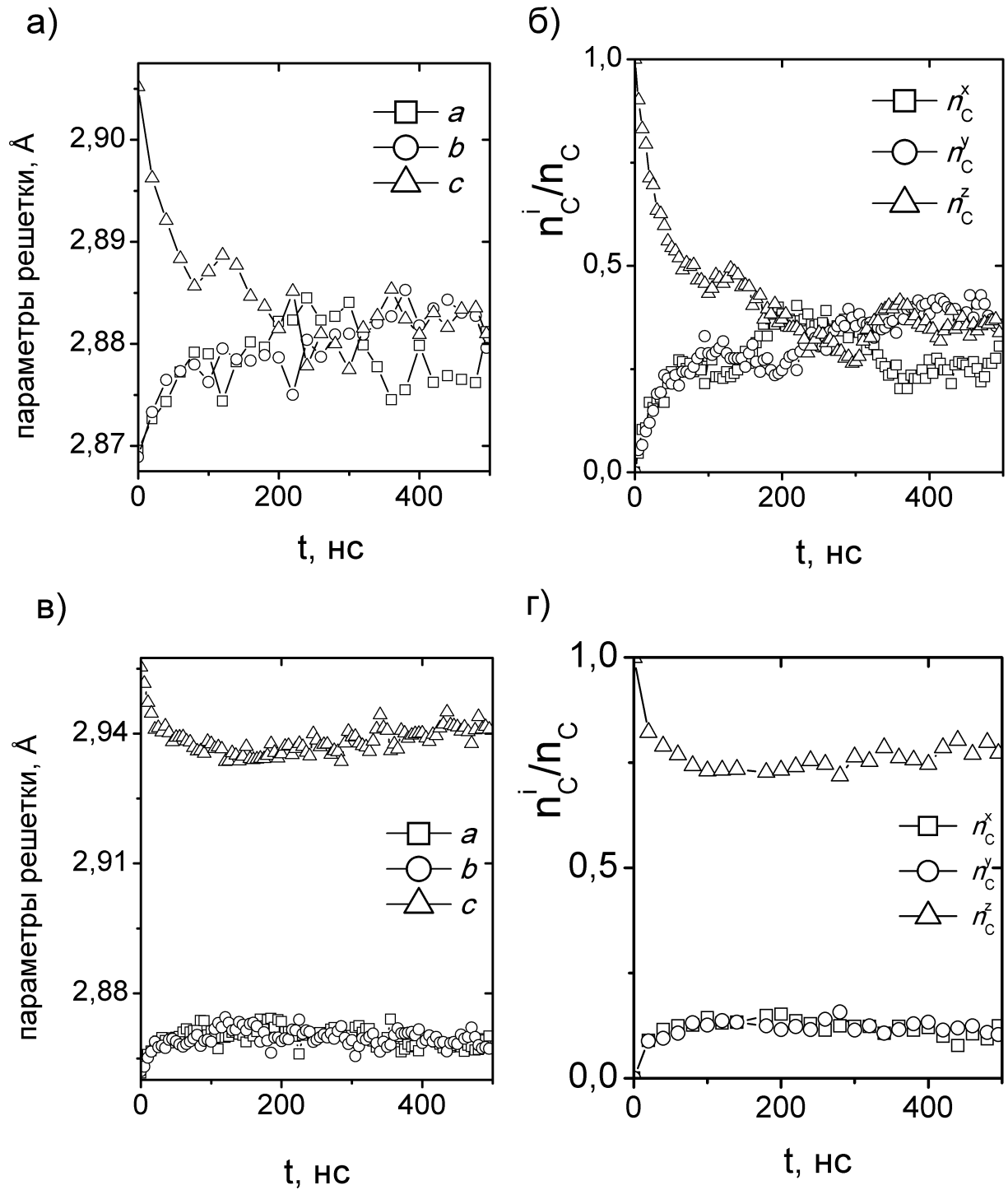


Рис. 3.2. Динамика перераспределения углерода по октаэдрическим междуузлиям согласно результатам компьютерного моделирования. Представлены зависимости параметров решетки от времени и относительного заполнения подрешеток различного типа ( $n_C^i/n_C$ ,  $i = x, y, z$ ). (а), (б) представляют результаты для 1,5 ат. %, а рисунки (в), (г) для 3,5 ат. % соответственно.

выражения, полученного Хачатурияном [25], можно получить зависимости параметров решетки  $a = b$  и  $c$  от содержания углерода при некоторой температуре:

$$a = b = a_0 \left[ 1 + (2L_{xx} + L_{zz}) \cdot c - \frac{1}{3}c\eta(L_{zz} - L_{xx}) \right], \quad (3.5)$$

$$c = a_0 \left[ 1 + (2L_{xx} + L_{zz}) \cdot c + \frac{2}{3}c\eta(L_{zz} - L_{xx}) \right], \quad (3.6)$$

где параметры  $L_{xx}$  и  $L_{zz}$  определяются согласно выражению (1.8),  $a_0$  — параметр недеформированной ОЦК-решетки железа, а параметр порядка  $\eta$  должен быть равным значению, при котором свободная энергия системы  $F(c, \eta, T)$  достигает своего минимального значения, выражаемого с помощью формулы (1.5).

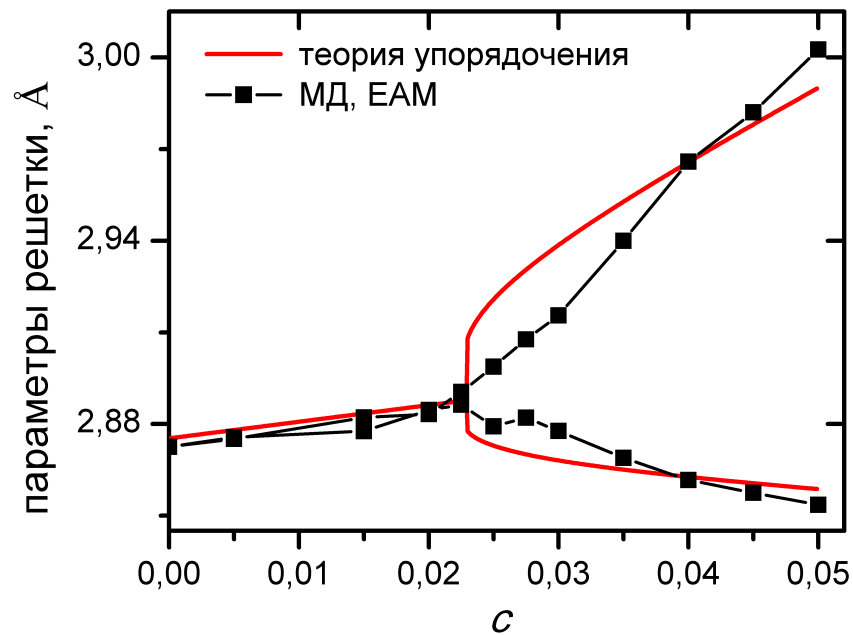


Рис. 3.3. Параметры решетки мартенсита после выдержки с постоянной температурой 500 К.

Характер изменения рассчитанных параметров решетки после выдержки при  $T = 500$  К в диапазоне концентраций углерода 1–5 ат. % изображен на рис. 3.3, где представлены результаты МД моделирования и расчетов согласно выражениям (3.5, 3.6). При содержании углерода до 2,75 ат. % получен

кубический мартенсит в котором  $a = b = c$ , а доли атомов C, находящихся в октапорах типов X, Y, Z, также равны. При концентрации 3,2 ат. % начинается резкий подъем параметра  $c/a$  и снижение  $a$ , т.е. октапоры типа Z становятся предпочтительными для заполнения, что указывает на наличие перехода беспорядок-порядок.

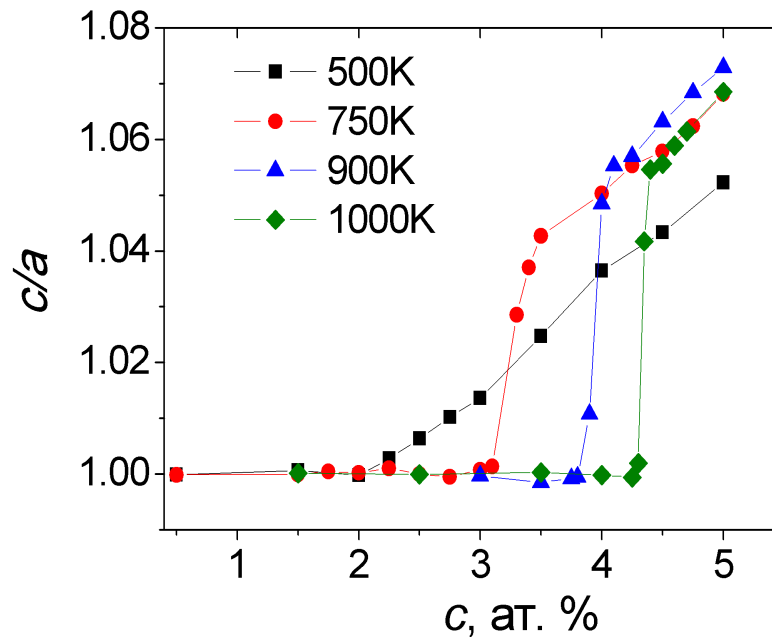


Рис. 3.4. Степень тетрагональности мартенсита в зависимости от концентрации углерода для различных температур.

Результаты для аналогичных расчетов с разными значениями параметров  $T$  и  $c$  представлены на рис. 3.4, где изображены концентрационные зависимости степени тетрагональности (отношение параметров решетки  $c/a$ ). В области небольших концентраций наблюдается мартенсит с кубической решеткой, затем по мере увеличения содержания углерода для всех температур наблюдается скачок  $c/a$  от 1 до некоторого значения. Причем видно, что характер кривой для 500 K несколько отличается от других отсутствием области резкого подъема степени тетрагональности. Данный факт, по-видимому, связан с ограниченным временем моделирования и система не успевает прий-

ти в разупорядоченное состояние из начального упорядоченного. Данные результаты качественно (заменить на другое наречие) подтверждают теорию Зинера-Хачатуряна, согласно которой должно наблюдаться перераспределение углерода и образование неупорядоченного состояния с кубической решеткой, что и было получено при моделировании.

По зависимостям, представленными на рис. 3.4, можно определить критические концентрации углерода  $c_{cr}$ , при которых происходит переход порядок-беспорядок в мартенсите для заданной температуры, а затем при использовании выражения (1.6) рассчитать параметр деформационного взаимодействия. Для всех четырех температур значения этого параметра оказались  $\lambda_2(0) = 5,6 \pm 0,1$  эВ/атом, что немного отличается от значения, полученного в предыдущем разделе методом минимизации энергии, это обусловлено, по нашему мнению, влиянием ближнего порядка в расположении атомов углерода на энергию  $E_z$ .

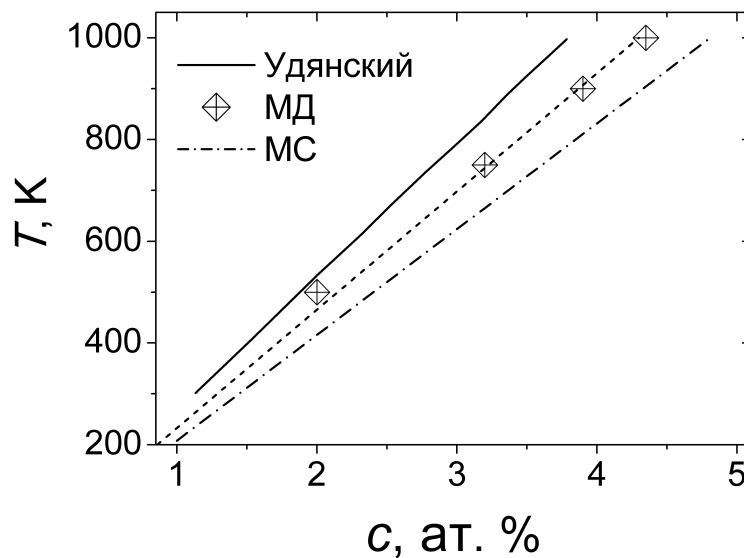


Рис. 3.5. Температура переход порядок-беспорядок

На рис. 3.5 показаны зависимости температур упорядочения углерода от концентрации для приведенных выше МД расчетов, а также данные для

значения 5,2 эВ/атом, полученные минимизацией энергии, и для  $\lambda_2(0) = 6,38$  эВ/атом, которое было получено в работе [31]. При комнатной температуре  $T = 293$  К с помощью экстраполяции результатов молекулярно-динамического моделирования получим значение критической концентрации  $c_{\text{crit}} = 1,3$  ат. %.

### 3.3. Кластеризация углерода во время выдержки при повышенных температурах

При моделировании суперячейки достаточно большого размера ( $> 100$  Å, до 500 тыс. атомов) было обнаружено, что атомы углерода после выдержки при значительных температурах (750–1000 К) образуют упорядоченные состояния в виде плоских областей с направлением (102) относительно решетки железа. Данная картина представлена на рис. 3.6 а), где изображены атомы углерода, а кристаллическая решетка железа не показана для наглядности. При более низких температурах из-за снижения скорости диффузии изучение процессов кластеризации становится затруднительным. Как видно из рис. 3.6 а) в процессе кластреобразования возникают узкие плоские области, в которых углерод почти отсутствует (области А), а также части решетки с повышенным содержанием углерода (В).

Результаты проведенного моделирования согласуются с данными экспериментов [33–36], где наблюдалась аналогичная картина кластеризации углерода. В работах [35, 36] наблюдалось образование кластеров углерода вдоль плоскостей с ориентацией (102), в то время как в работах [33, 34] плоскости имеют индекс (103).

Содержание углерода при всех моделированиях было равным 4,5 ат. %, температура в системе поддерживалась постоянной. Были проведены расчеты для различных размеров суперячейки, содержащих вплоть до 500 тыс.



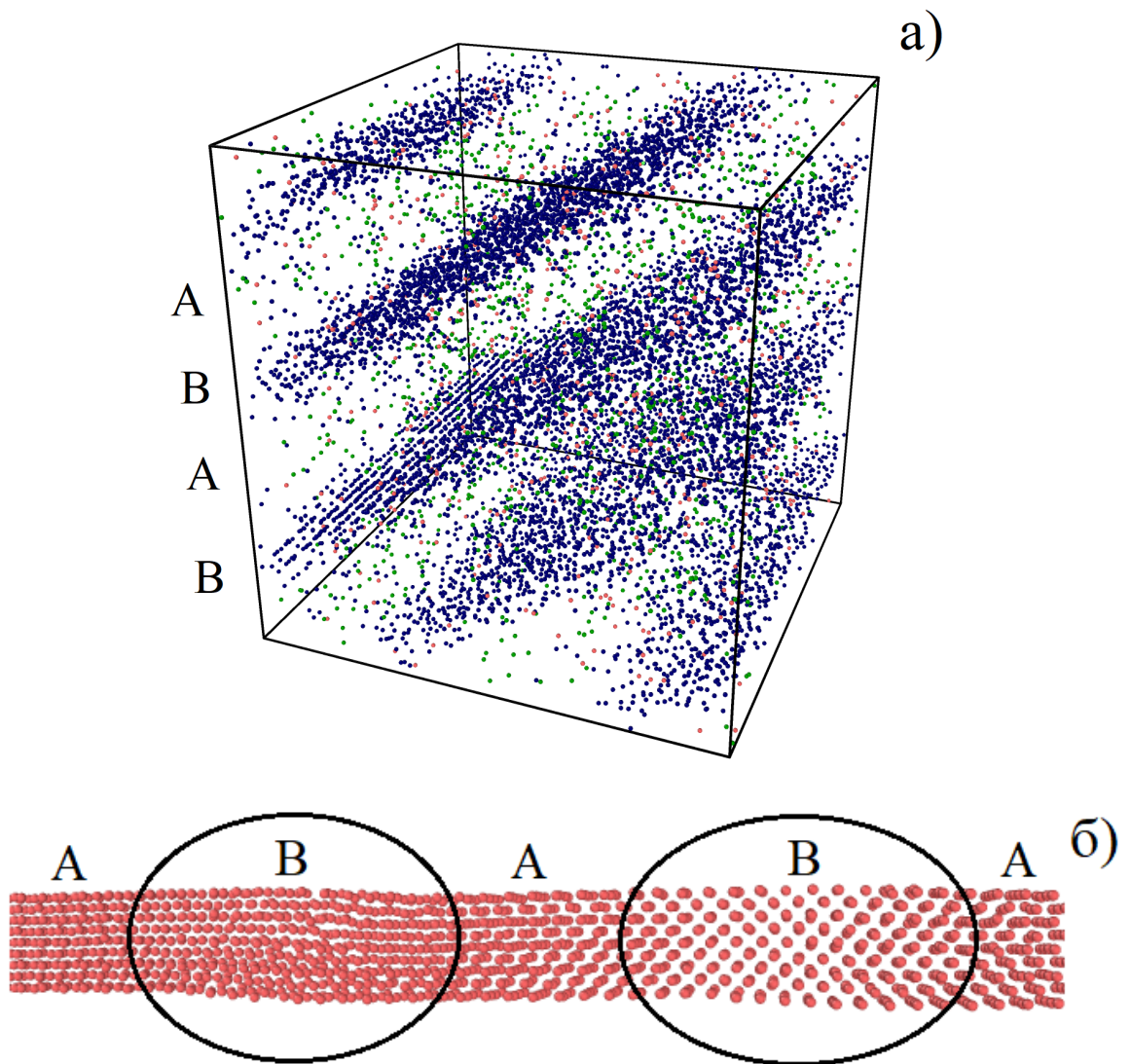


Рис. 3.6. (а) Внешний вид кластеров, образующихся во время выдержки при повышенных температурах. Изображены только атомы углерода, кристаллическая решетка не показана. (б) Изображение атомов железа в кристаллической решетке, выделены области обогащенные углеродом с увеличенным отношением  $c/a$ . А — регионы с пониженным содержанием углерода, В — области кластеризации углерода.

атомов железа с размером ребра куба  $\approx 2$  нм. Согласно результатам, толщина плоских областей, содержащих углерод, оказалось постоянной ( $\approx 20$  Å) и независимой от размера ячейки, а толщина зоны с пониженным содержанием углерода составляла 30 Å. При среднем содержании 4,5 ат. %, концентрация углерода внутри слоев со скоплениями углерода увеличивалась до

$\approx 10$  ат. %. Отметим, что подобная фаза наблюдалась в ряде экспериментов, как натуральных работах [131] и модельных [49]. В процессе кластеризации происходит уменьшение полной энергии системы. Разницу энергий до и после образования скоплений можно рассматривать как движущую силу величиной  $\Delta E = 375$  эВ, приходящейся на систему из 54000 атомов железа и 2544 углерода (4,5 ат.%), или 639 Дж/моль. В работе [132] по калориметрическому изучению отпуска мартенсита на ранних его стадиях наблюдается выделение тепла 760 Дж/моль. Видно, что полученные данные при моделировании качественно согласуются с представленными экспериментами, отличия в результатах можно объяснить влиянием дефектов (дислокаций и межзеренных границ) на процесс кластеризации, которые отсутствовали в нашей модели.

Таблица 3.1

Влияние формирования кластеров углерода на параметры кристаллической решетки в различных областях (рис.3.6) расчетной суперячейки.

	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$c/a$
Области А, обедненные углеродом	2,847	2,924	1,027
Области В, содержащие кластеры	2,853	3,153	1,105
В среднем на суперячейку	2,849	2.986	1,048

При кластеризации углерода происходит увеличение степени тетрагональности, как показано на рис. 3.7, где представлены зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации углерода по данным моделирования в сравнении с теорией Зинера-Хачатуряна при температуре 750 К. Видно что после кластеризации при  $c > c_{crit}$  получаются более высокие значения параметра  $c$  и более низкие значения параметра  $a$ , чем это предсказывается теорией Зинера-Хачатуряна. Для того чтобы объяснить значительное повышение степени тетрагональности обратимся к рис. 3.6 б), на котором приведена микроскопическая картина распределения атомов железа на плос-

кости  $Oxz$  суперячейки, кружками выделены области, в которых данный срез пересекается с плоскостями кластеризации углерода В. Видно, что в этих областях решетка растянута вдоль оси  $z$ . Это, конечно, связано с тем, что в этих областях содержание углерода высоко, что приводит к большему значению тетрагональности в соответствии с данными [2, 9] представленные выражениями (1.1,1.2). Казалось бы этот эффект должен компенсироваться тем, что степень тетрагональности областей А, обедненных углеродом, должна быть равной 1. Однако эти области, как видно из рис. 3.6 б), должны кристаллографически сопрягаться друг с другом (когерентное сопряжение) вдоль плоскости  $Ozy$ . Поскольку эти области кластеризации вытянуты вдоль оси  $z$ , области, обедненные углеродом, вынуждены подстраиваться к ним, благодаря чему тоже тетрагонально деформируются, хотя и в меньшей степени чем богатые углеродом. Полученные при моделировании значения параметров решетки приведены в табл. 3.1.

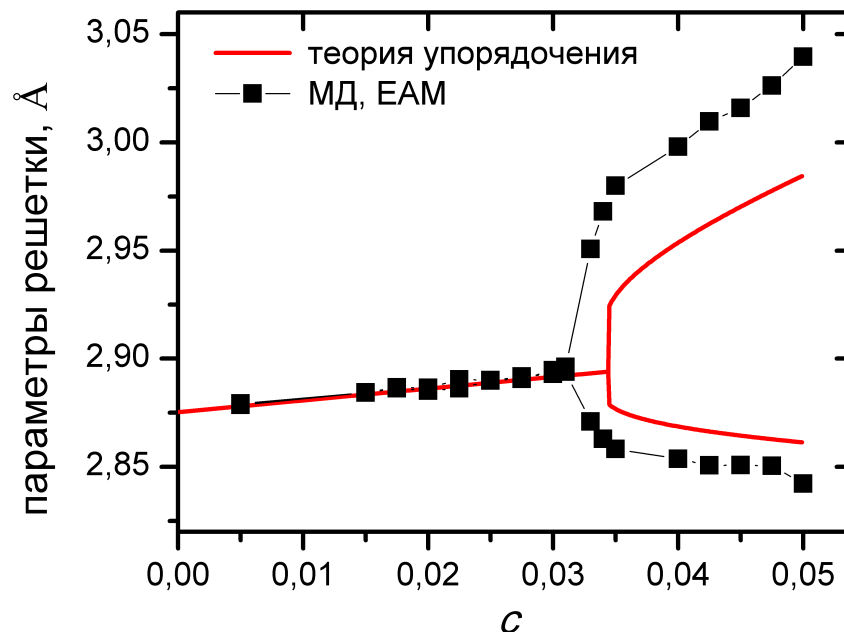


Рис. 3.7. Параметры решетки мартенсита после выдержки с постоянной температурой 750 К. Сравнение результатов моделирования с теорией Зинера-Хачатуряна.

### 3.4. ВЫВОДЫ

При компьютерном моделировании перераспределения атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям  $\alpha$ -железа на основе метода молекулярной динамики с межчастичным потенциалом погруженного атома установлены закономерности образования тетрагональной структуры, находящиеся в согласии со статистической теорией Зинера-Хачатуряна.

Значения параметра деформационного взаимодействия были получены двумя способами: методом минимизации энергии  $\lambda_2(0) = 5,2$  эВ/атом и с помощью молекулярно-динамических расчетов путем определения критической температуры перехода порядок-беспорядок  $\lambda_2(0) = 5,6$  эВ/атом. Они согласуются как между собой, так и с данными работ [3, 30], но отличаются от значения  $2,73$  эВ/атом [4, 24], которое А.Г. Хачатурян считал наиболее точным.

При повышенных температурах наблюдается кластеризация углерода в виде плоских областей внутри кристаллической решетки. 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 более меньшее, областей, не содержащих углерод.

## Глава 4

# Влияние внешних напряжений на упорядочение углерода в сталях

Поскольку в современной промышленности важную роль играют процессы механической обработки (ковка, прокатка) сталей, которая заключается в деформации материала, то изучение влияния внешних напряжений на упорядочение углерода в мартенсите Fe-C является важной и актуальной задачей. М.А. Штремель предложил [6, 7], что действие сжимающего одноосного напряжения вдоль оси тетрагональности может вызвать перераспределение углерода из z-подрешетки, а далее произойдет формирование упорядоченного состояния перпендикулярно первоначальному направлению. Однако полученные теоретические оценки для напряжения, которое необходимо для данного процесса, оказались малодостижимыми на практике, поэтому экспериментальные исследования данной проблемы не проводились. Поэтому изучение влияния внешних напряжений является актуальной задачей.

### 4.1. Упорядочение углерода в мартенсите, заключенном в упругую матрицу.

При рассмотрении не изолированного кристалла мартенсита, а случая, когда его кристалл окружен упругой матрицей, которая в реальности, например, может являться остаточным аустенитом, должно происходить изменение картины упорядочения углерода в мартенсите. Или же случае, когда в стали не содержится остаточного аустенита, но он имеет структуру различным образом ориентированных зерен мартенсита. Тогда возрастание упругой энергии, возникающей при разупорядочении углерода в кристалле мартенси-

та, будет вызвано нарушением условий оптимального сопряжения на границах различно ориентированных кристаллов мартенсита. Такое упругое сопротивление со стороны внешней среды при перераспределении углерода между подрешетками согласно А.Г. Хачатуряну [5, 21] описывается как энергия:

$$\Delta E = \frac{1}{2} N \lambda_0 \cdot c^2 (1 - \eta)^2, \quad (4.1)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность энергии. Конкретный расчет, произведенный в предположении, что неупругая аккомодационная деформация мартенситного кристалла к аустенитной матрице осуществляется за счет двойникования по плоскости (112), дает значение [4]  $\lambda_0 \approx 0,33$  эв. С учетом данного вклада выражение для свободной энергии системы растворенных атомов углерода в рамках теории Зинера-Хачатуряна было записано [21] в виде:

$$F(c, \eta) = F(c, 0) - \frac{1}{3} N c^2 \lambda_2(0) \eta^2 + \frac{1}{2} N \lambda_0 \cdot c^2 (1 - \eta)^2 + \frac{2}{3} k T N c \left[ (1 - \eta) \ln(1 - \eta) + (1 + 2\eta) \ln(1 + 2\eta) \right], \quad (4.2)$$

где  $F(c, 0)$  — свободная энергия разупорядоченного состояния.

В данном выражении считается, что параметр  $\lambda_2(0)$  не зависит от прикладываемого напряжения. Хотя, конечно, на самом деле при нагружении решетки происходит перемещение атомов углерода и железа, а, следовательно, должно наблюдаться изменение энергии связи внедренных атомов и параметра деформационного взаимодействия. Однако, данный эффект согласно работе Удянского [31] весьма незначителен. При действии сжимающего гидростатического давления 1 ГПа происходит увеличение  $\lambda_2(0)$  на  $\approx 2,2$  %.

Требование минимума свободной энергии  $\left. \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_0} = 0$  приводит к уравнению

$$\frac{m + (1 - m) \eta}{\ln[(1 + 2\eta) / (1 - \eta)]} = \frac{kT}{\lambda_2(0) c'} \quad (4.3)$$

определяющему температурную зависимость равновесной степени порядка  $\eta$ , где

$$m = \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_2(0)}. \quad (4.4)$$

Формула 4.3 является слегка преобразованным выражением из работы [21]. При  $m = 0$  она определяет зависимость  $\eta(c, T)$  1.5 в исходной теории Зинера-Хачатуряна. На рис. 4.1 а) представлены результаты численных расчетов зависимости параметра порядка от температуры для свободного кристалла мартенсита со значением параметра  $m = 0$  при содержании углерода  $c = 0,0257$ , и заключенного в матрицу ( $m \neq 0$ ). Для расчетов принято  $\lambda_2(0) = 2,73$  эВ/атом,  $\lambda_0 = 0,33$  эВ/атом,  $m = 0,1813$ .

Как видно из рис. 4.1 а), возникновение напряжений, на первый взгляд, действительно приводит к появлению "хвоста" у степени порядка  $\eta$  для температур, превышающих  $T_{\text{crit}}$  для свободного кристалла, и к исчезновению самой критической температуры.

Однако использование условия  $\partial F / \partial \eta = 0$  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  $\eta(T)$ . Но 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 можно определить область значений  $\eta$ , для которых

$$F(c, \eta) - F(c, 0) \leq 0, \quad (4.5)$$

т.е. область значений, где распределение углерода и появление тетрагональности в теории Хачатуряна, учитывающей эффект напряжений, становится устойчивым. Используя выражение 4.2, неравенство 4.5 можно преобразовать

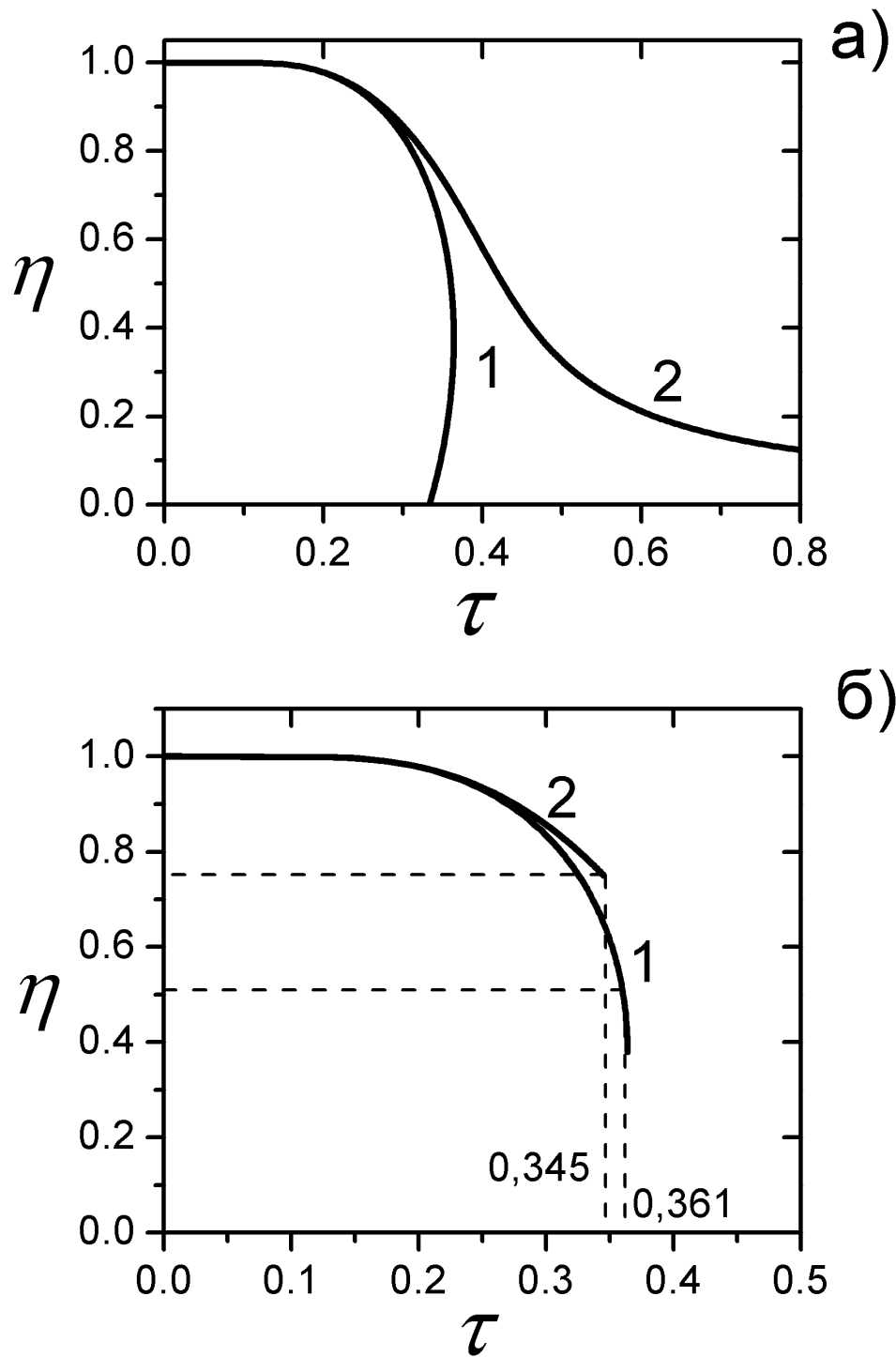


Рис. 4.1. Зависимость параметра порядка  $\eta$  от безразмерной температуры и концентрации  $\tau = \frac{kT}{\lambda_2(0)c}$  без учета устойчивости тетрагональной фазы (а) и с ее учетом (б): 1 — для свободного кристалла мартенсита ( $m = 0$ ) ; 2 — для кристалла, заключенного в матрицу ( $m = 0,1813$ ).



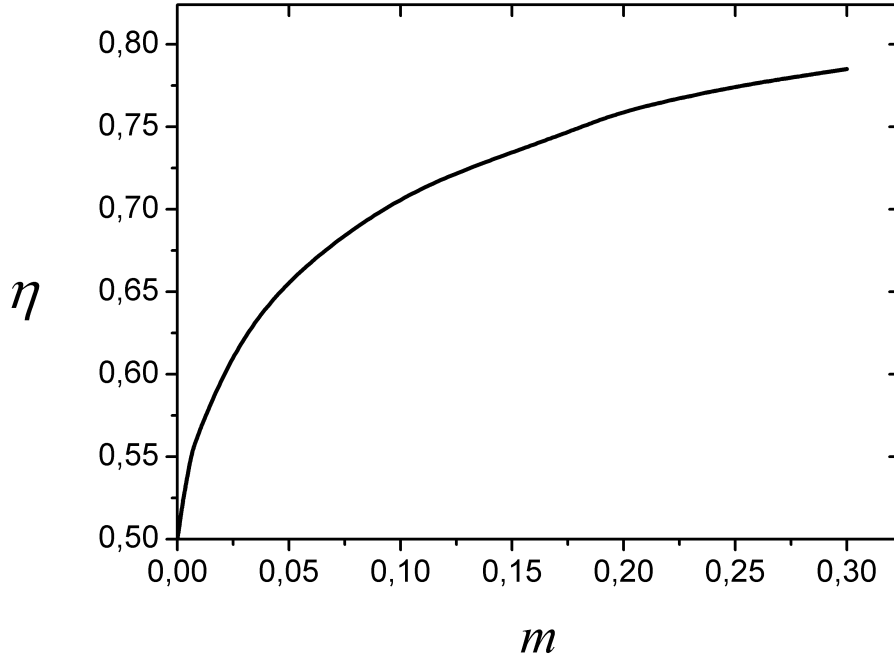


Рис. 4.2. Зависимость граничного значения параметра порядка  $\eta_0$ , при котором свободная энергия упорядоченного состояния атомов углерода оказывается ниже, чем для неупорядоченного состояния, от величины параметра  $m = 3\lambda_0/\lambda_2(0)$ .

к виду:

$$\frac{F(c, \eta) - F(c, 0)}{\frac{1}{3}Nc^2\lambda_2(0)} = -\eta^2 + m(1 - \eta)^2 + \quad (4.6)$$

$$\frac{kT}{\lambda_2(0)c} \left[ 2 \ln(1 - \eta) + \ln(1 + 2\eta) + 2\eta \ln\left(\frac{1 + 2\eta}{1 - \eta}\right) \right] \leq 0,$$

и с учетом, что для равновесного значения параметра порядка, согласно 4.3, отношение  $\frac{kT}{\lambda_2(0)c}$  может быть выражено через  $\eta$ . Рассматривая в 4.6 случай равенства, приходим к уравнению:

$$\frac{F(c, \eta) - F(c, 0)}{\frac{1}{3}Nc^2\lambda_2(0)} = -\eta^2 + m(1 - \eta)^2 + \frac{m + (1 - m)\eta}{\ln \frac{1+2\eta}{1-\eta}} \cdot \ln[(1 - \eta)^2(1 + 2\eta)] = 0, \quad (4.7)$$

которое позволяет найти граничное значение параметра порядка, определяющее температуру упорядочения. Это трансцендентное уравнение, корень которого зависит только от величины  $m$ . Численное решение данного выражения

позволило построить зависимость корня уравнения 4.7 от значения параметра  $m$ , которая приведена на рис. 4.3.

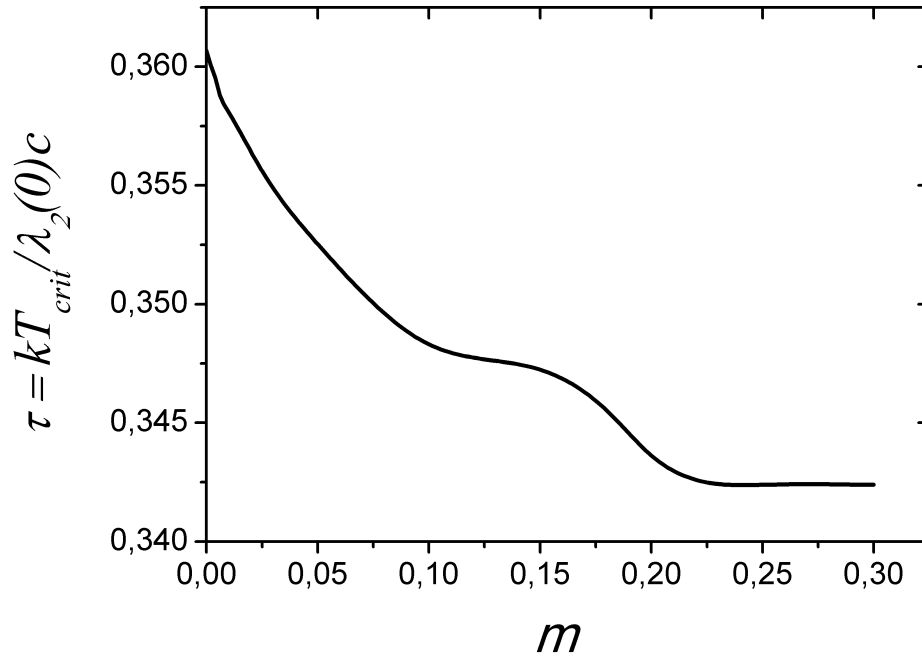


Рис. 4.3. Зависимость критического значения обобщенной температуры и концентрации  $\tau$  от параметра  $m$ .

Примем, согласно данным Хачатуряна, что  $m = 0,1813$ . Тогда численный расчет корня уравнения 4.7 дает значение  $\eta_0 = 0,75$ , а для критической температуры, согласно 4.3, имеем

$$\tau = \frac{kT}{\lambda_2(0)c} = 0,345. \quad (4.8)$$

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

$$T_{crit} = 0,345 \frac{\lambda_2(0)c}{k} \quad (4.9)$$

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  $T = T_{crit}$  (рис. 4.1 б). Таким образом, можно увидеть, что никакие "хвосты" параметра порядка выше точки  $T_{crit}$  существовать не должны. Для свободного кристалла мартенсита, когда  $m = 0$ , значение корня уравнения 4.7  $\eta_0 = 0,5$ , а численный коэффициент в формуле 4.9 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. 4.3, 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  $\lambda_2(0)$  была рассчитана методами компьютерного моделирования, в том числе первопринципного. Имеющиеся результаты параметра деформационного взаимодействия  $-10,7$  [30],  $-6,38$  [31],  $-9,5$  эВ/атом [32], а также значение  $5,6$  эВ/атом, полученное нами прямым молекулярно-динамическим расчетом, существенно отличаются от данных расчета Хачатуряна ( $2,73$  эВ/атом). Опираясь на новые, уточненные значения  $\lambda_2(0)$ , можно определить на основе выражения 1.6, что критическая концентрация углерода, разделяющая области кубического и тетрагонального мартенсита, находится в пределах  $0,69-1,24$  ат.% ( $0,15-0,27$  масс.%).

## 4.2. Теоретический анализ влияния одноосных напряжений

К. Зинер в своих работах [3] также рассмотрел также влияние внешнего одноосного напряжения на параметр упорядочения  $\eta$ . Если внешнее напряжение сжимающее, то деформация, обусловленная перераспределением атомов углерода, будет совершать против него работу, увеличивая энергию системы. В итоге, в выражении 1.4 для свободной энергии упорядоченной системы растворенных в  $\alpha$ -железе атомов углерода возникает дополнительное слагаемое  $-N\beta_0 c \sigma \eta / 3$ :

$$F(c, \eta) = F(c, 0) - \frac{1}{3} N c^2 \lambda_2(0) \eta^2 - \frac{1}{3} N \beta_0 c \sigma \eta + \frac{2}{3} k T N c \left[ (1 - \eta) \ln(1 - \eta) + (1 + 2\eta) \ln(1 + 2\eta) \right], \quad (4.10)$$

где параметр  $\beta_0$  отражает изменение объема элементарной решётки сплава при упорядочении атомов углерода, значения  $\sigma < 0$  соответствуют сжатию, а  $\sigma > 0$  растяжения образца.

Далее Зинер, используя условие экстремума для свободной энергии, получил аналогичное 1.5 уравнение с учетом внешнего напряжения:

$$\frac{\lambda_2(0) c}{kT} \eta + \frac{\beta_0 \sigma}{2kT} - \ln \frac{1 + 2\eta}{1 - \eta} = 0, \quad (4.11)$$

решение которого определяет зависимость  $\eta(\sigma)$  как для случая минимума, так и максимума свободной энергии упорядоченного состояния. Поэтому функцию  $\eta_{ext}(\sigma, c, T)$  будем называть "экстремальной" а соответствующие графики зависимости при будем называть "экстремальными кривыми". Как уже было замечено выше, сам Зинер не решал это уравнение.

Рассчитанные для стали с концентрацией  $c = 4,5$  ат. % согласно уравнению 4.11 зависимости параметра порядка от температуры для различных по величине и направлению напряжений приведены на рис. 4.4. Будем использовать значение  $\lambda_0(0) = 5,6$  эВ/атом, полученное моделированием методом молекулярной динамики в главе 3.

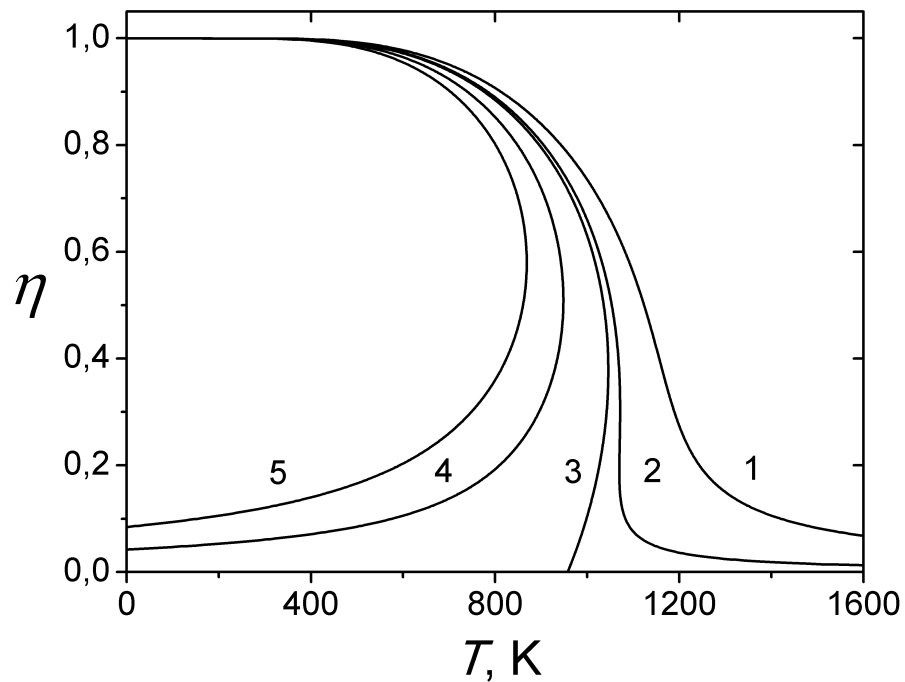


Рис. 4.4. Влияние одноосного растяжения (сжатия) на характер зависимости равновесного параметра порядка от температуры. Знак плюс соответствует растягивающим напряжениям:  $\sigma = +100$  МПа (1);  $+20$  МПа (2);  $0$  МПа (3);  $-100$  МПа (4);  $-200$  МПа (5).

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 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 [3] и А.Г. Хачатуряна [5]. Интересно, что при в области повышенных температур появляется своеобразный «хвост» степени порядка, на его существование обратил внимание 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.

Важно иметь в виду, что полученные из уравнения 4.11 зависимости  $\eta = \eta_{ext}(\sigma, c, T)$  не обязательно обеспечат наименьшее значение свободной энер-

гии упорядоченного состояния по сравнению с неупорядоченным при  $\eta = 0$ . Следовательно, необходим анализ устойчивости тетрагональной структуры, условие которой можно отразить неравенством 4.5

Для границы устойчивости, которая будет соответственно определяться функцией  $\eta = \eta_{crit}(\sigma, c, T)$ , в соотношении 4.5 следует поставить знак равенства. С целью совместного решения уравнений равновесия и устойчивости выразим из 4.11 параметр

$$\frac{\lambda_2(0)c}{kT} = -\frac{\beta_0\sigma}{2kT} + \ln \frac{1+2\eta}{1-\eta} \quad (4.12)$$

и, подставив это соотношение в 4.10, исключим в последнем слагаемое, содержащее  $\lambda_2(0)$ :

$$3 \frac{F(c, \eta) - F(c, 0)}{NckT} = -\frac{\beta_0\sigma\eta}{2kT} + \eta \ln \frac{1+2\eta}{1-\eta} + \ln(1-\eta)^2(1+2\eta). \quad (4.13)$$

Равновесная степень порядка  $\eta_{eq}$ , отвечающая границе устойчивости при заданном  $\beta_0\sigma/2kT$ , описывается уравнением

$$\frac{\beta_0\sigma}{2kT} = \ln \frac{1+2\eta_{eq}}{1-\eta_{eq}} + \frac{\ln(1-\eta_{eq})^2(1+2\eta_{eq})}{\eta_{eq}}. \quad (4.14)$$

Если положить  $\sigma = 0$ , то корни уравнения 4.14 окажутся равными  $\eta = 0,5$  и  $\eta = 0$ . При степенях порядка  $\eta_{crit} \geq 0,5$  решение устойчиво, но ниже точки  $0,5$  происходит скачкообразное снижение  $\eta$  до  $0$ , откуда для критической температуры следует известное выражение 1.6.

Точно также уравнение 4.14 позволит рассчитать критические кривые для параметра порядка в зависимости от температуры при различных  $\sigma = \text{const}$  (рис. 4.5 а, б). Области для  $\sigma < 0$  (сжатие) и  $\sigma > 0$  (растяжение) разделены горизонталью  $\eta_{crit} = 0,5$ . Для сжимающих напряжений наблюдается однозначная зависимость  $\eta(T)$ , поэтому при пересечении равновесной и экстремальной кривых для заданного напряжения  $\sigma$  существует единственный

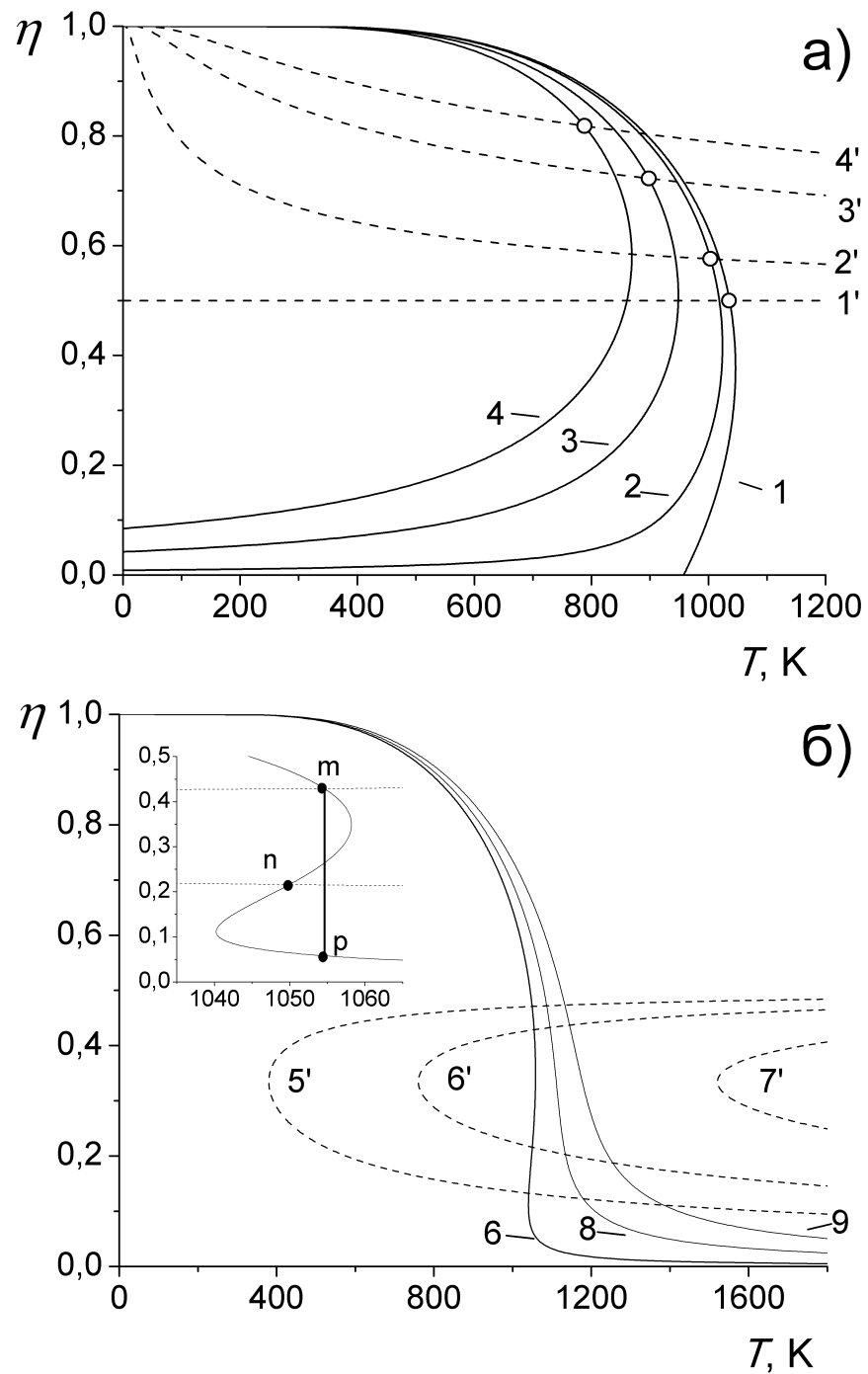


Рис. 4.5. Определение критических температур скачкообразного уменьшения степени упорядочения в  $z$ -подрешетке по точкам пересечения кривых  $\eta_{ext}(T)$  и  $\eta_{crit}(T)$  и влияния на них напряжений а) сжатия: 1 — 0 МПа, 2 — -20 МПа, 3 — -100 МПа, 4 — -200 МПа; б) растяжения: 5 — 5 МПа, 6 — 10 МПа, 7 — 15 МПа, 8 — 50 МПа, 9 — 100 МПа. Кривые  $\eta_{ext}(T)$  изображены пунктиром. Вставка на рисунке б) представляет собой более подробное изображение кривой 6 для 10 МПа.

корень, определяющий критическую температуру  $T_{crit}$ , при которой параметр порядка  $\eta$  скачкообразно снижается до нуля, так как второй корень уравнения 4.14 есть  $\eta = 0$  для всех температур и напряжений. Однако в области растягивающих напряжений имеются интервалы температур, для которых уравнение 4.11 имеет два, а с учетом  $\eta = 0$  три корня.

На рис. 4.5 б) показана картина пересечения кривых  $\eta_{eq}(T)$  и  $\eta_{extr}(T)$  в случае действия растягивающих напряжений. Рассмотрим, например, кривую для 10 МПа. Выше точки  $m$  или ниже точки  $n$  решение 4.11 устойчиво, но для значений  $\eta$ , расположенных в интервале между  $m$  и  $n$ , оно становится неустойчивым. Следовательно, если нагревать сталь от 0 К, то равновесная степень порядка будет изменяться согласно 4.14 до точки  $m$ . При соответствующей температуре 1058 К происходит скачкообразное снижение  $\eta$  до точки  $p$ , расположенной на нижней ветви решения, т.к. ниже точки  $n$  решение 4.11 вновь оказывается устойчивым. Дальнейшее изменение параметра порядка происходит вдоль длинного "хвоста" и постепенно  $\eta$  приближается к нулю. При охлаждении стали отмеченные изменения будут происходить в обратном порядке.

Важно обратить внимание, что при возрастании растягивающих напряжений кривые зависимости интенсивно смещаются вправо (рис. 4.5 б). По этой причине при  $\sigma > 10$  МПа пересечение кривых  $\eta_{eq}(T)$  и  $\eta_{extr}(T)$  не происходит, следовательно, т.н. "экстремальная" зависимость 4.11 становится устойчивой при всех температурах.

Для анализа диаграмм растяжения или сжатия мартенситных структур важно понимать характер изменения степени порядка при нагружении в изотермических условиях. Продифференцировав уравнение 4.11 по  $\sigma$ , найдем



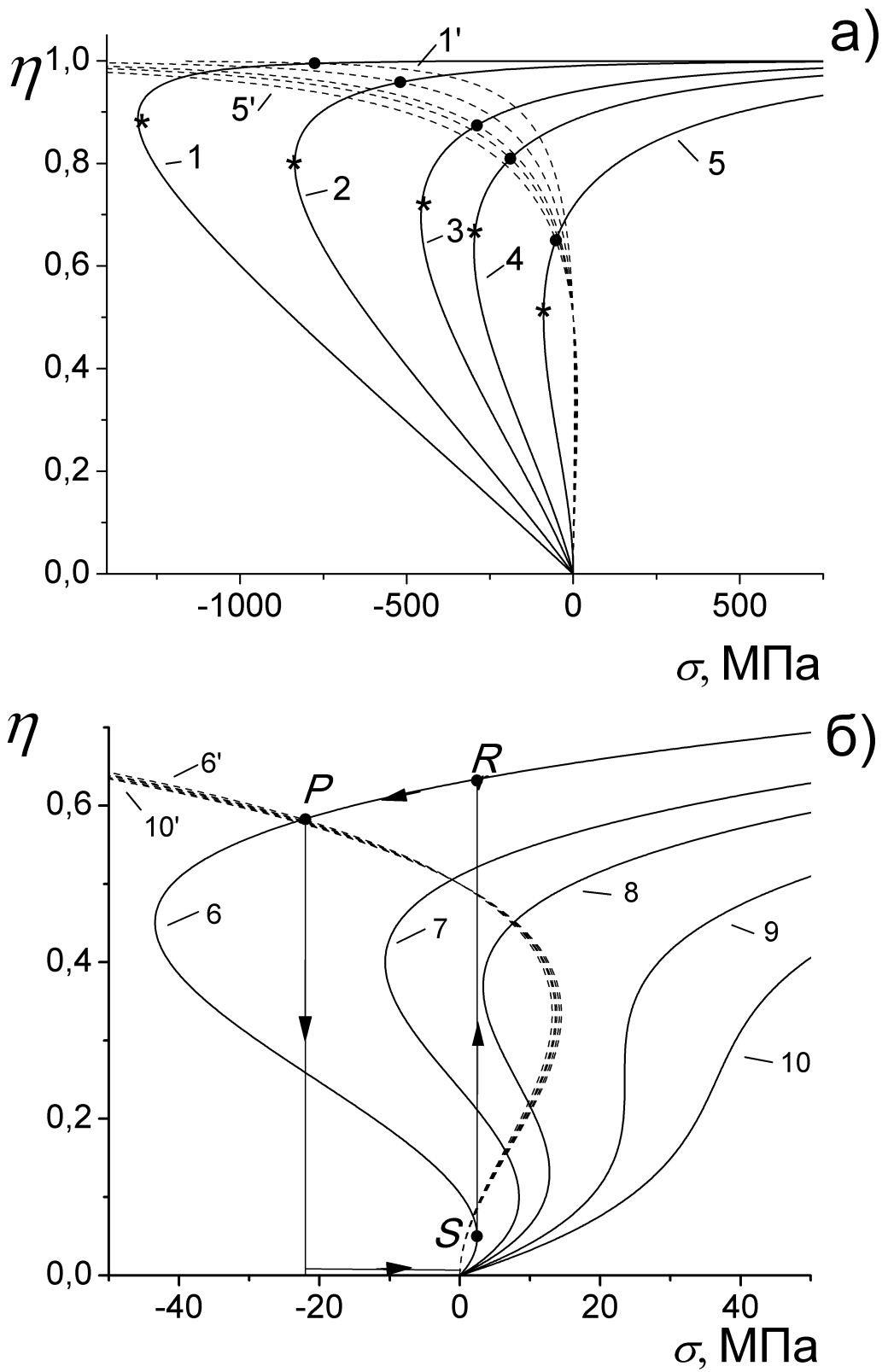


Рис. 4.6. Характер влияния напряжений на экстремальную (1–10) и равновесную (1'–10') степени порядка для температур 1 — 300 К, 2 — 500 К, 3 — 700 К, 4 — 800 К, 5 — 958 К, 6 — 1000 К, 7 — 1037 К, 8 — 1050 К, 9 — 1078 К, 10 — 1100 К. На рисунке а) точки абсолютной устойчивости отмечены звездами, относительной устойчивости — кругами.

темп изменения  $\eta$ :

$$\frac{d\eta}{d\sigma} = \frac{\beta_0}{2kT \left( \frac{3}{(1-\eta)(1+2\eta)} - \frac{\lambda_2(0)c}{kT} \right)}. \quad (4.15)$$

С учетом 1.6 далее получим

$$\frac{d\eta}{d\sigma} = \frac{\beta_0}{\frac{6kT}{(1-\eta)(1+2\eta)} \left( 1 - 0,924 \frac{T_{crit}(0)}{T} (1-\eta)(1+2\eta) \right)}, \quad (4.16)$$

где  $T_{crit}(0)$  — критическая температура потери устойчивости порядка в подрешетке мартенсита типа z для определенной концентрации углерода в стали при  $\sigma = 0$ . Для стали с 4,5 ат. % С при значении  $\lambda_2(0)$  эВ/атом эта температура равна 1037 К. При обращении в ноль знаменателя в выражении 4.16 возникает квадратное уравнение относительно  $\eta$  с корнями:

$$\eta_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{9 - \frac{8T}{0,924T_{crit}(0)}}}{4}. \quad (4.17)$$

Почти аналогичная формула была получена в работе [6], в которой авторы полагали, что величина  $\eta_1$ , которая определяется данной формулой, представляет собой критическую степень порядка, при достижении которой должен наблюдаться скачок параметра порядка до нуля. Приведенный нами и изложенный выше анализ свидетельствует о том, что критическая степень достигается при много меньших напряжениях (рис. 4.6 а), поэтому точка зрения М.А. Штремеля [6] не вполне точна. Состояние в точке  $\eta_1$  можно назвать абсолютно неустойчивым, поскольку при любом изменении напряжения, в том числе и при уменьшении  $\sigma$  в системе будут развиваться необратимый процесс разрушения тетрагональности. Однако при существенно большем значении  $\eta_{crit}$  и соответственно меньшем сжимающем напряжении проявляется относительная неустойчивость, особенность которой состоит в том, что при уменьшении  $\sigma$  система сохранит состояние упорядоченного углерода. Таким образом, согласно рис. 4.6 а) полученные оценки для критического

напряжения, при котором должно происходить разупорядочение углерода, значительно отличаются от предыдущих результатов М.А. Штремеля.

Анализ формулы 4.17 с учетом, того что  $\eta \geq 0$ , приводит к нижеизложенным выводам (рис. 4.6 а). В интервале температур  $0 < T < 0,924T_{crit}(0)$  существует один корень —  $\eta_1$ . При любой температуре этого интервала равновесные значения  $\eta_{eq}$  уменьшаются при снижении величины растягивающих, а далее при возрастании (по модулю) сжимающих напряжений (рис. 4.6 а), пока ордината не достигнет значения  $\eta_1$ , при котором  $\partial\eta/\partial\sigma \rightarrow \infty$ , т.е. график имеет вертикальную асимптоту. В этой же точке меняется знак производной, в итоге график приходит в точку  $\eta = 0$  и  $\sigma = 0$ . Для стали с 4,5 ат. % С, для которой были проведены подробные расчеты,  $T = 0,924T_{crit}(0)$  К представляет верхнюю границу этого интервала.

Графики изменения критического значения параметра порядка имеют вид пучка близко расположенных кривых, которые выходят из нулевой точки вправо, в область положительных  $\sigma$ , 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  $\eta_{ext}(\sigma)$  и  $\eta_{eq}(\sigma)$  для одинаковой температуры определяют критические значения параметра порядка  $\eta_{crit}$  при соответствующих  $T_{crit}$ , в этих точках упорядочение углерода в z-подрешетке мартенсита становится неустойчивым, а величина  $\eta$  скачкообразно опускается до нуля.

В интервале температур  $0,924T_{crit} < T < 1,039T_{crit}$  решение 4.17 имеет два положительных корня. Для рассматриваемой в качестве примера стали этот интервал составляет  $958 < T < 1078$  К. Кривые экстремальных  $\eta_{extr}$  (рис. 4.6 б) имеют две вертикальные асимптоты, причем наибольшее значение  $\eta_1$  расположено в области сжимающих напряжений, а меньшее  $\eta_2$  в области растяжения. На нижней границе интервала  $\eta_1 = 0,5$ , а  $\eta_2 = 0$ , а на верхней границе  $\eta_1 = \eta_2 = 0,25$ . Поскольку кривые для критических значений пара-

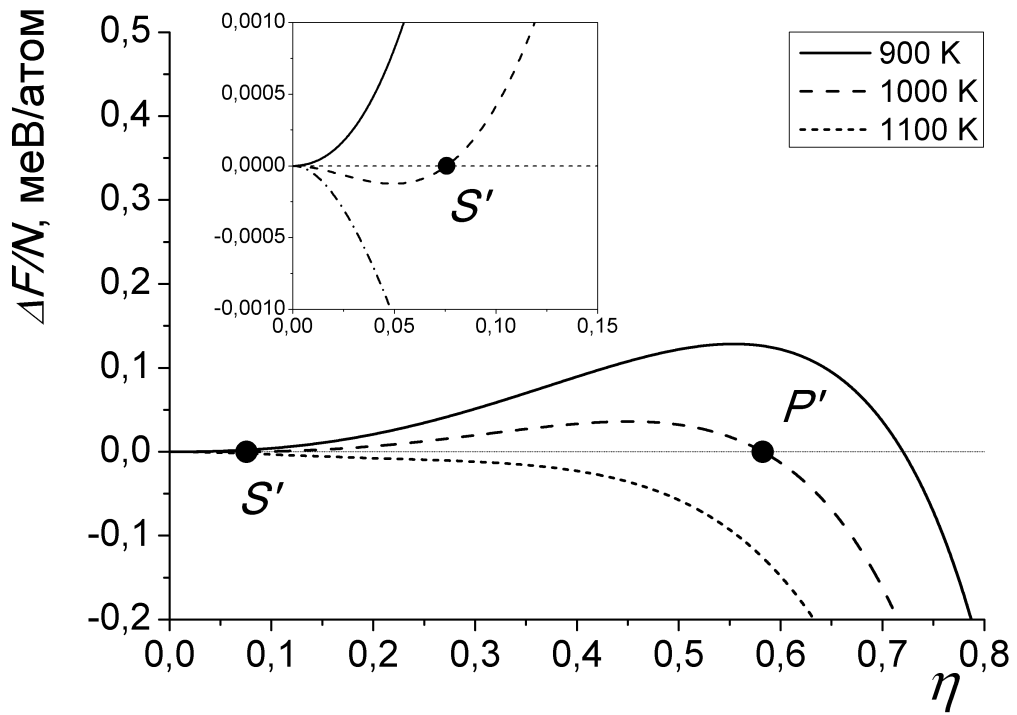


Рис. 4.7. Зависимость изменения свободной энергии системы в упорядоченном и разупорядоченных состояниях от параметра порядка расположения атомов углерода в решетке железа. На вставке более подробно показано поведение  $\Delta F/N$  при малых значениях параметра порядка.

метра порядка сохраняют такой же вид как в интервале  $0 < T < 0,924T_{crit}(0)$ , то кривые  $\eta_{ext}(\sigma)$  и  $\eta_{eq}(\sigma)$  для данного  $T$  пересекаются дважды. При уменьшении  $\sigma$  точка  $P$  соответствует потери устойчивости. Если нагрузить при 1000 К образец высоким растягивающим напряжением, а затем уменьшать  $\sigma$ , дойдя до точки  $P$ , то параметр порядка  $\eta$  должен скачкообразно уменьшиться до нуля. Увеличение напряжения вызывает рост параметра порядка от нуля по кривой 6. Но, когда будет достигнута точка  $S$ , появляется возможность скачкообразного возрастания  $\eta$  до точки  $R$ . Дальнейший рост  $\sigma$  приведет к возрастанию  $\eta$  вдоль продолжения линии  $R$ . Напротив, при уменьшении  $\sigma$  процесс изменения  $\eta$  повторится.

При  $T > 1,039T_{crit}(0) = 1078\text{K}$  корни  $\eta_1$  и  $\eta_2$  не имеют действительных значений (рис. 4.6 б). При растяжении образца экстремальная кривая  $\eta_{ext}(\sigma)$

является только возрастающей, при этом критических значений параметра порядка не наблюдается. Отметим, что характер изменения степени порядка для повышенных температур интересен в теоретическом, но не практическом отношении, поскольку в сталях процессы отпуска кардинально искажают эффекты упорядочения.

Представленную картину дополнительно иллюстрирует рис. 4.7, где представлен численный расчет зависимости величины изменения свободной энергии системы  $\Delta F/N = (F(c, \eta) - F(c, 0)) / N$  от параметра порядка расположения атомов углерода в решетке железа. Приведенная зависимость была получена из формулы 4.10, при значении напряжения  $\sigma$ , выраженном из условия экстремума для параметра порядка 4.11. Так для температуры 900 К существует одна критическая точка помимо тривиального случая  $\eta = 0$ , соответственно, при  $T = 1000$  К имеем 2 критических точки, а для 1100 К ни одной.

### 4.3. Моделирование напряжений методом молекулярной динамики

Для исследования влияния напряжений на тетрагональность мартенсита было проведено молекулярно-динамическое моделирование. Для этого начальная конфигурация представляла собой ОЦК решетку из 54000 атомов железа (30x30x30 трансляций), в которой углерод случайно распределялся по октапорам z-типа. При этом минимально возможное расстояние между ближайшими атомами углерода было выбрано равным параметру решетки  $a_0 = 2,866 \text{ \AA}$ ; далее проводилась структурная релаксация 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 выполнялись МД шаги с постоянным напряжением, рассматривалось два случая. Первый — действие сжатия вдоль оси тетрагональности  $Oz$  и второй — растягивающее напряжение относительно оси, перпендикулярной направлению тетрагональности ( $Ox$ ). Временной интервал моделирования составлял  $0,5 - 1$  мкс.

Влияние сжимающего напряжения на расположение углерода в подрешетках мартенсита показано на рис. 4.8, где изображены временные зависимости относительные количества атомов углерода, находящиеся в октапорах определенного типа. В зависимости от величины приложенного напряжения можно выделить следующие процессы. При относительно небольшом сжатии (рис. 4.8 а) вследствие прикладываемого напряжения происходит сжатие решетки вдоль оси тетрагональности, которое вызывает переход атомов углерода из  $z$ -октапор в междуузлия  $x$ - и  $y$ -типа. При действии большего по модулю напряжения (рис. 4.8 б) на начальном этапе подрешетки  $x$  и  $y$  заполняются одинаково ( $n_C^x = n_C^y$ ). Однако, начиная с некоторого долевого заполнения  $\approx 0,2$ , 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 переброс оси тетрагональности завершается. Причем можно выделить два процесса, протекающих одновременно — быстрое мартенситоподобное разрушение упорядоченного состояния относительно оси  $Oz$  и медленное диффузионное формирование нового порядка относительно другой оси.

Когда приложено достаточно большое напряжение (рис. 4.8 в) заселенность  $z$ -подрешетки снижается практически до нуля, но формирование упорядоченного состояния не наблюдается. Такое равномерное распределение, очевидно

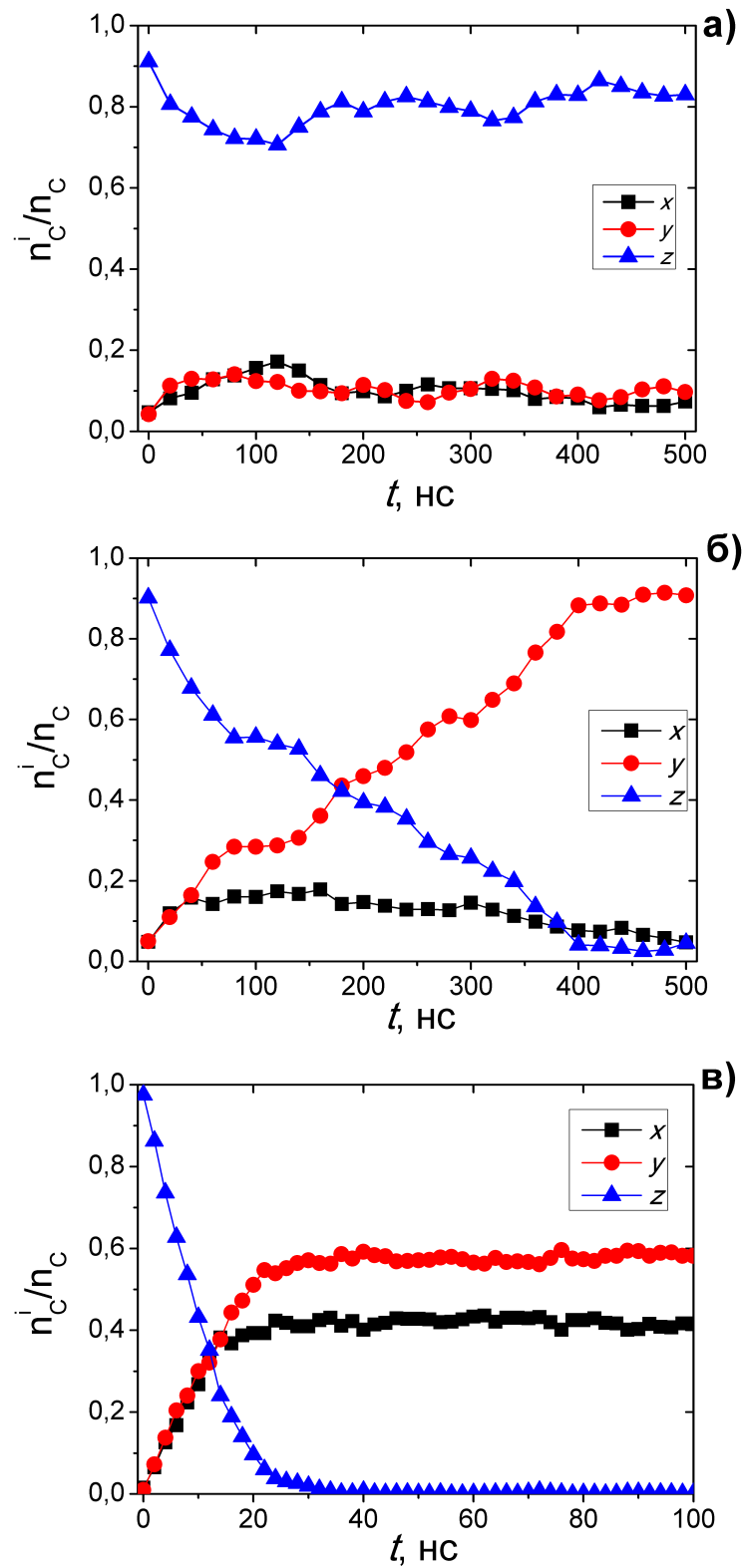


Рис. 4.8. Зависимости относительного числа атомов углерода находящихся в октапорах определенного типа при значениях внешнего сжимающего напряжения  $\sigma_z$  — 200 (а), 400 (б) и 2000 МПа (в).

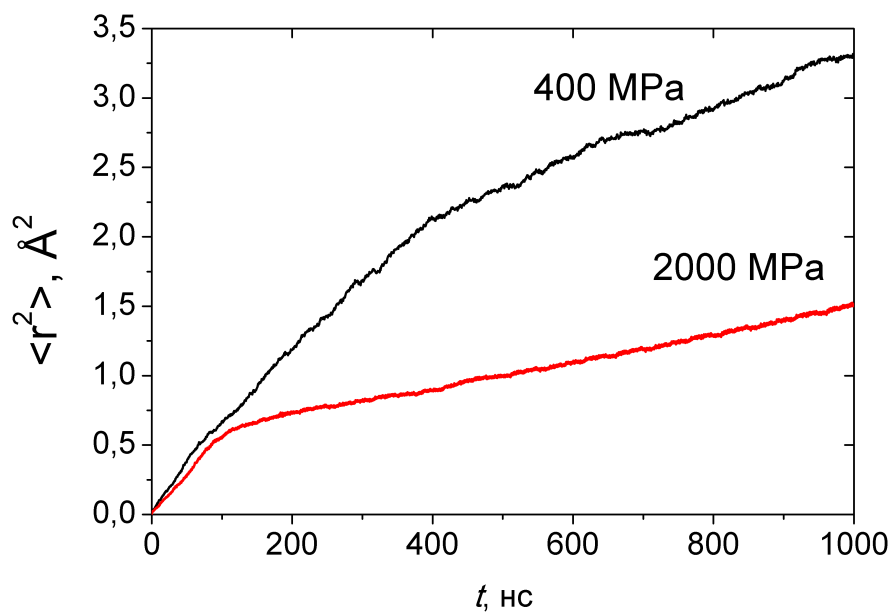


Рис. 4.9. Среднеквадратичное смещение атомов углерода в зависимости от величины приложенного напряжения  $\sigma_z$ .

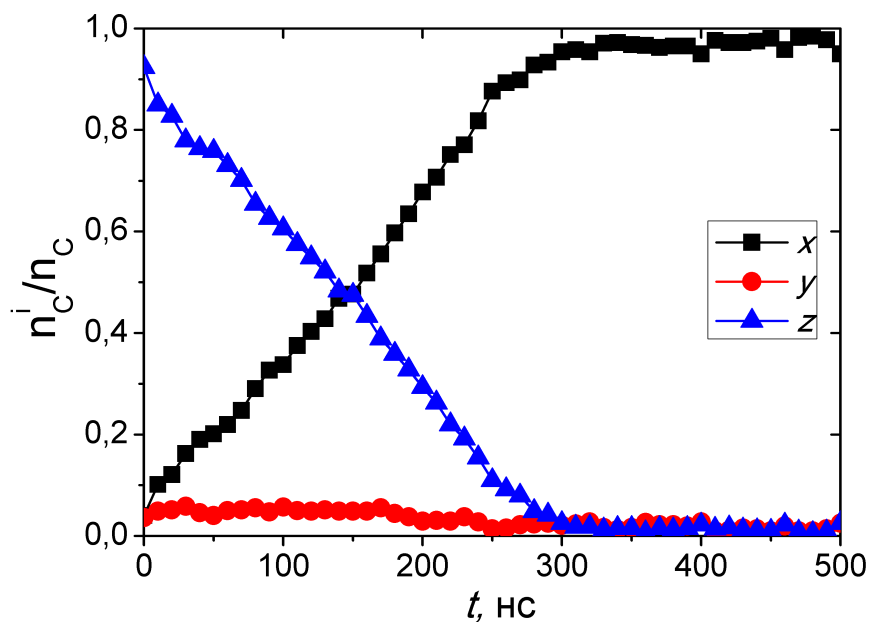


Рис. 4.10. Относительная заселенность подрешеток при действии растягивающего напряжения  $\sigma_x = 400 \text{ МПа}$ .

являющееся метастабильным состоянием, вызвано следующими процессами. Во-первых, происходит снижение коэффициента диффузии и частота миграции атомов углерода снижается, данный факт отлично проиллюстрирован



на рис. 4.9, где представлены временные зависимости среднеквадратичного смещения атомов углерода для напряжений 400 и 2000 МПа. Во-вторых, время моделирования, по-видимому, является недостаточным для установления упорядоченного состояния. Так, например, время, необходимое для перемещения углерода на расстояние, равное длине супер ячейки  $L$ , составляет:

$$t_{diff} = \frac{L^2}{6D} = \frac{(30a_0)^2}{6 \cdot 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}} \approx 4 \text{ мс}, \quad (4.18)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии углерода в феррите при 500 К согласно экспериментальным данным [133].

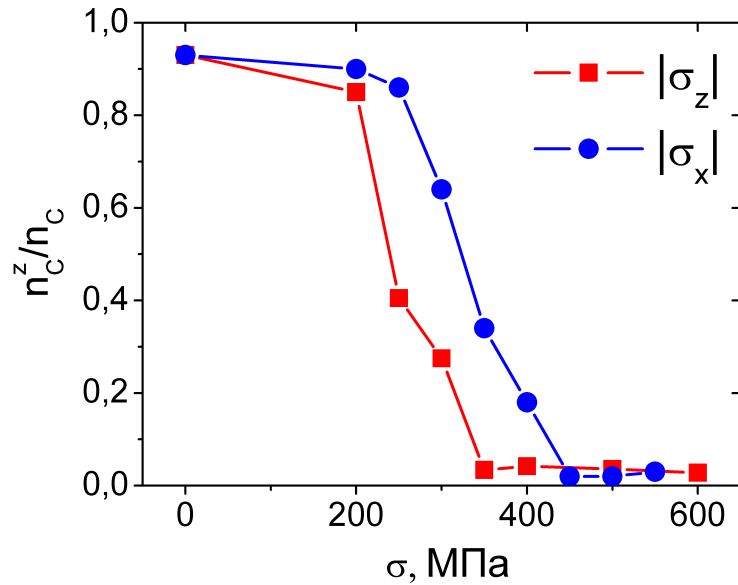


Рис. 4.11. Зависимости относительного числа атомов углерода, находящихся в октапорах определенного типа, которое осталось в конце моделирования после приложения внешних сжимающих и растягивающих напряжений.

В случае действия растягивающего напряжения  $\sigma_x$  наблюдается аналогичный процесс переориентации оси тетрагонального искажения решетки, представленный на рис. 4.10. Однако, в данном случае, в отличие от предыдущего, выбор оси нового упорядоченного неслучаен, а определяется направлением приложенного напряжения.

Обобщает картину данного явления при различной величине внешних

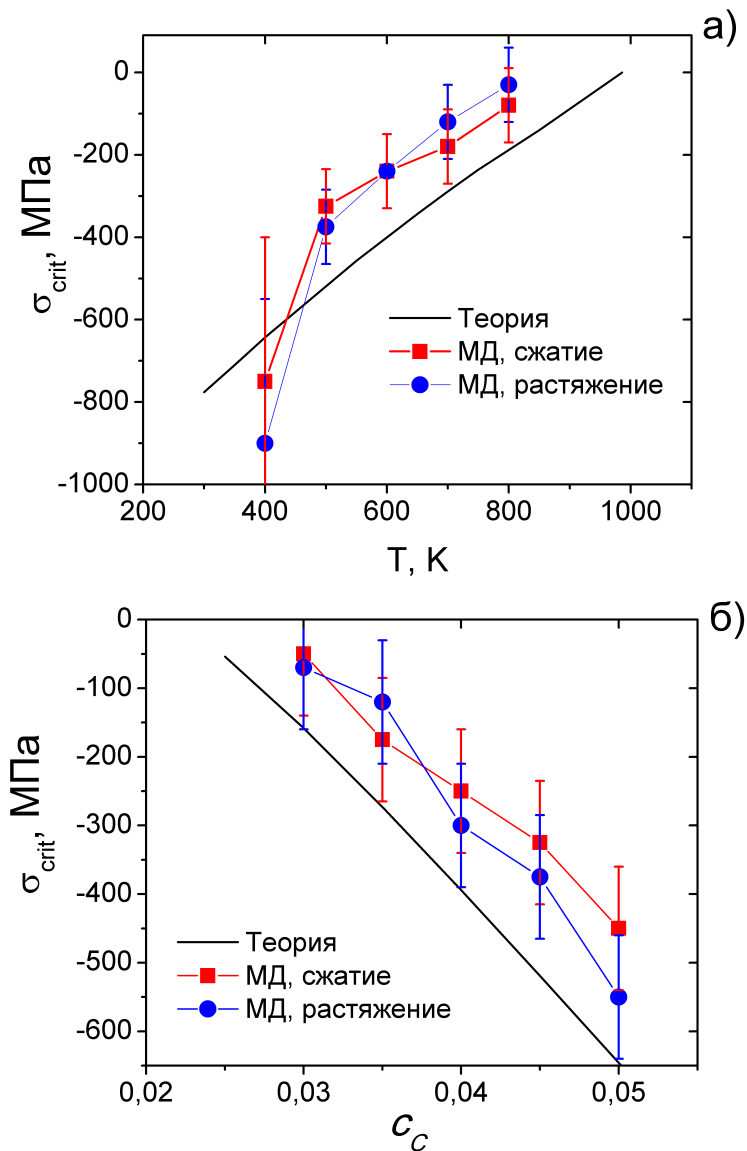


Рис. 4.12. Зависимости критического напряжения от температуры (а) и содержания углерода (б), полученные из теории упорядочения и молекулярно-динамического моделирования.

напряжений рис. 4.11, где представлены зависимости от напряжения относительного числа атомов углерода в  $z$ -порах, оставшихся в конце расчета с постоянным напряжением. Из рисунка видно, что при малых  $\sigma$  перескок порядка не происходит, однако по мере увеличения по модулю прикладываемого сжимающего напряжения происходит уменьшение величины и, по достижению определенного значения  $\sigma_{cr}$ , будет наблюдаться смена оси с максимальной заселенностью углеродом, а  $\eta$  станет близко к нулю. Величина

критического напряжения рассчитывалась как середина интервала, где происходит изменение заселенности  $z$ -подрешетки. Погрешность определялась шириной этого интервала или флуктуацией давления для данного размера суперячейки (90 МПа).

Сравнение результатов теории упорядочения с рассчитанными с помощью моделирования зависимостями от температуры показано на рис. 4.12 а), при этом содержание углерода равнялось  $c = 0,045$ . На рис. 4.12 б) представлены зависимости  $\sigma_{cr}$  от концентрации углерода при температуре 500 К. Теоретические зависимости на указанных выше рисунках получены численным решением условия равновесия 4.14 и уравнения для экстремальной степени порядка 4.11 при заданных значениях  $T$  и  $c$ .

Очевидно, что получено качественное согласие между результатами термодинамического анализа и данными молекулярно-динамического моделирования. Стоит отметить, что результаты моделирования для 400 К имеют меньшую точность из-за низкой скорости перескока атомов углерода при данной температуре, а дальнейшее увеличение времени счета оказывалось затруднительным. Однако из рис. 4.12 видно что обе зависимости отличаются на некоторую постоянную величину. Это может быть вызвано несколько отличающимся смыслом критического напряжения в рамках теории и моделирования. Согласно теоретическому анализу критическое напряжение  $\sigma_{cr}$  определяет значение, при котором происходит разупорядочение и параметр порядка становится равным нулю, а при моделировании под этой величиной понимается момент переориентации оси тетрагональности.

#### 4.4. Выводы

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  $T > T_{crit}$  не возникают.

Условие равенства нулю производной недостаточно для определения равновесных значений  $\eta$ . 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. Совместное удовлетворение при решении уравнения Зинера этих двух условий позволяет определить граничные значения температуры и напряжения, при которых произойдет скачкообразное изменение  $\eta$ , для процессов с постоянным напряжением, либо температурой, соответственно.

В работах М.А. Штремеля [6, 7] скачок параметра порядка был отнесен к точкам абсолютной устойчивости, которые соответствуют максимумам свободной энергии. Согласно проведенному анализу при сжатии скачкообразное уменьшение  $\eta$  до нуля происходит при существенно большем значении параметра порядка и соответствует меньшим (по модулю) напряжениям. Эти точки относительной неустойчивости соответствуют не максимуму  $\Delta F(\eta)$ , а его нулевому значению. Таким образом проведенный анализ позволяет уменьшить оценку критического напряжения в несколько раз по сравнению с результатами Штремеля.

Проведенное компьютерное моделирование показало, что при определенном значении сжимающего напряжения также, как и при теоретическом анализе, происходит нарушение порядка углерода. Кроме того наблюдалось формирование упорядоченного состояния вдоль оси, перпендикулярной первоначальному направлению тетрагональности, чего в теоретическом анализе не могло быть получено, и параметр порядка становился равным нулю.

При увеличении температуры и фиксированном содержании углерода происходит уменьшение модуля критического сжимающего напряжения до

0, в то время как с ростом концентрации углерода наблюдается уменьшение  $\sigma_{cr}$ . Получено удовлетворительное согласие результатов компьютерного моделирования зависимости критического напряжения потери устойчивости оси тетрагональности с результатами численного аналитического решения этой задачи в рамках теории К. Зинера.

## Глава 5

# Моделирование влияния содержания кремния на свойства мартенсита Fe-C

### 5.1. Определение межатомного потенциала взаимодействия в мартенсите Fe-Si-C

Как уже отмечалось ранее в исследовании, образование мартенсита в сплавах Fe-Si-C является актуальной задачей в свете разработки новых высокопрочных сталей на основе бескарбидного бейнита. Однако данный вопрос остается неизученным на должном уровне.

Для построения потенциалов межчастичного взаимодействия в тройных разбавленных сплавах системы Fe-Si-C с ОЦК решеткой нами предлагается следующая модель. В качестве основы принимается потенциал ЕАМ-типа для бинарной системы Fe-C, разработанный Т. Лау с коллегами [41], который, как было показано нами ранее, позволяет адекватно описать взаимодействие внедренных атомов углерода в ОЦК железе, приводящее к возникновению тетрагональной решетки мартенсита. Согласно *ab initio* расчетам, проведенным в [77], внедренные атомы Si практически не искажают кристаллическую решетку  $\alpha$ -железа и не вызывают изменений в ближнем порядке. Экспериментальные работы показывают, что параметры кристаллической решетки также изменяются [75, 76] совсем незначительно ( $-0,22\%$ ) при концентрации кремния 10 ат. %. Указанные результаты позволяют нам считать, что потенциалы взаимодействия пар Si-Fe и Si-Si не слишком сильно отличаются от потенциала взаимодействия атомов железа Fe-Fe. Поэтому мы предположили выполнение для этих потенциалов, определяемых общей формулой 2.17, равенства

соответствующих функций:  $F_{\text{Si}} = F_{\text{Fe}}$ ,  $\phi_{\text{FeSi}} = \phi_{\text{FeFe}}$ ,  $\psi_{\text{FeSi}} = \psi_{\text{SiFe}} = \psi_{\text{FeFe}}$ . Поскольку пары атомов Si-C не могут сближаться на расстояние перекрытия электронных орбиталей, то для потенциала их взаимодействия  $\phi_{\text{SiSi}}$  сохраняли лишь парную часть, обращая в ноль соответствующие функции электронных плотностей:  $\psi_{\text{SiC}} = \psi_{\text{CSi}} = 0$ .

Таблица 5.1

Оптимизированные коэффициенты сплайнов функции парного взаимодействия  $\phi_{\text{SiC}}(r)$ .

$i$	$r_i$	$f_i$	$i$	$r_i$	$f_i$
0	0.95		6	2.03	0.55
1	1.25	6.0	7	2.17	0.6
2	1.433	0.91	8	2.71	0.65
3	1.518	1.11	9	3.06	0.325
4	1.602	1.31	10	3.5	
5	1.815	0.93			

Поэтому необходимо было определить только функцию парного взаимодействия  $\phi_{\text{SiC}}$ , которая имела вид универсального электростатического потенциала Бирсака и Зиглера [134] на малых расстояниях и набора сплайнов с гладким обрезанием на некотором расстоянии  $r_{\text{cut}}$ . Сплайны определялись заданием набора значений функции потенциала  $\{f_i, i \in [1, n - 1]\}$  в узлах  $\{r_i, i \in [1, n - 1]\}$ . Функция  $\phi_{\text{SiC}}(r)$  является непрерывной вместе с первой и второй производной, что обеспечивается соответствующим выбором коэффициентов интерполяционных функций. Первый и последний сплайны  $V_0$  и  $V_{n-1}$  были четвертого порядка, а в остальных случаях кубическими. Резюмируя

вышесказанное:

$$\phi_{\text{SiC}} = \begin{cases} \frac{Z_{\text{Si}}Z_{\text{C}}e^2}{4\pi\epsilon_0r} \xi(r/r_s), & r \leq r_0 \\ V_i(r) & r_i < r < r_{i+1}, i \in [0, n-1] \\ f_i, & r = r_i, i \in [1, n-1] \\ 0, & r \geq r_n = r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (5.1)$$

где  $Z_{\text{Si}}, Z_{\text{C}}$  — атомные номера кремния и углерода соответственно,  $r_s = 0.88534 \cdot a_b / \sqrt{Z_{\text{Si}}^{2/3} + Z_{\text{C}}^{2/3}}$ ,  $a_b$  — радиус Бора, а

$$\xi(x) = 0,1818e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,02817e^{-0,2016x}. \quad (5.2)$$

Для простоты обозначений радиус, на котором сплайн присоединяется к функции Бирсака-Зиглера, обозначен как  $r_0$  и радиус обрезания  $r_{\text{cut}}$  как  $r_n$ .

Таблица 5.2

Энергия связи Si-C в решетке железа для различных конфигураций, положение атома углерода указано в таблице, а кремний имеет координаты [000]. Приведены результаты для построенного потенциала и доступных данных первопринципных расчетов, которые использовались при оптимизации.

№	Координаты DFT [81], МД, ЕАМ,		
	С	эВ	эВ
1	$[\frac{1}{2}00]$	0,478	0,54
2	$[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$	0,75	0,8
3	$[1\frac{1}{2}0]$	-0,021	0,02
4	$[1\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$	-0,057	0,0

Функция парного потенциала  $\phi_{\text{SiC}}$  оптимизировалась под доступные данные первопринципного моделирования путем минимизации функции невязки  $Z$ :

$$Z = \frac{(A_i^{\text{EAM}} - A_i^{\text{DFT}})^2}{(A_i^{\text{DFT}})^2}, \quad (5.3)$$



где  $A_i^{\text{EAM}}$  — величина некоторой характеристики, рассчитанная с помощью EAM-потенциала, а  $A_i^{\text{DFT}}$  — целевое значение. В табл. 5.2 представлены значения энергии связи  $E_{\text{SiC}^b}(\rho)$  кремния с углеродом, которая рассчитывается как:

$$E_{\text{SiC}^b}^b(\rho) = E_\rho((N-1)\text{Fe} + \text{Si} + \text{C}) - E(\text{NFe} + \text{C}) - E((N-1)\text{Fe} + \text{Si}) + E(\text{NFe}), \quad (5.4)$$

где  $E(\text{NFe})$  энергия чистой кристаллической решетки, содержащей  $N$  атомов железа;  $E((N-1)\text{Fe} + \text{Si})$  и  $E(\text{NFe} + \text{C})$  представляют собой энергии систем, содержащих атом замещения кремния и внедренный в октапору решетки атом углерода соответственно. Через  $E_\rho((N-1)\text{Fe} + \text{Si} + \text{C})$  обозначена энергия суперячейки с атомами кремния и углерода, находящимися на расстоянии  $\rho$ . При таком способе расчета положительные значения  $E_{\text{SiC}^b}(\rho)$  соответствуют отталкиванию, а отрицательные притяжению между примесями кремния и углерода.

Таблица 5.3

Значения энергетических барьеров  $E_m$  при диффузии углерода между соседними октаэдрическими междоузлиями для чистого железа и в присутствии атома кремния, имеющего координаты  $[000]$ . Приведены результаты для построенного потенциала и доступных данных первопринципных расчетов, которые использовались при оптимизации.

начальное положение С	конечное положение		
	С	DFT [81], эВ	МД, EAM, эВ
чистое Fe		0,83	0,77
$[\frac{1}{2}00]$	$[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$	0,78	0,97
$[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$	$[1\frac{1}{2}0]$	0,725	0,66

По данным [81], отталкивание между атомами Si и C достигает своего

максимального значения в 0,75 эВ во второй координационной сфере на расстоянии  $\sqrt{2}a_0/2$ , где  $a_0$  параметр ОЦК-решетки железа, и становится практически равным нулю при расположении в третьей оболочке.

На свойства мартенсита Fe-Si-C при конечных температурах влияние оказывают не только энергии связи углерода с атомами кремния, но и величины диффузионных барьеров при миграции атома углерода по октапорам. Величина энергетического барьера  $E_m$  определяется как разность энергий между конфигурациями в окто- и тетрапорах. Результаты энергии миграции для случая, когда вокруг атома углерода в решетке находятся только атомы железа, получились (табл. 5.3) равными 0,77 эВ для EAM-потенциала, что несколько отличается от данных первопринципного моделирования 0,83 [81]. В случае присутствия кремния происходит изменения значения  $E_m$ , построенный потенциал обеспечивает удовлетворительное согласие с данными первопринципных расчетов.

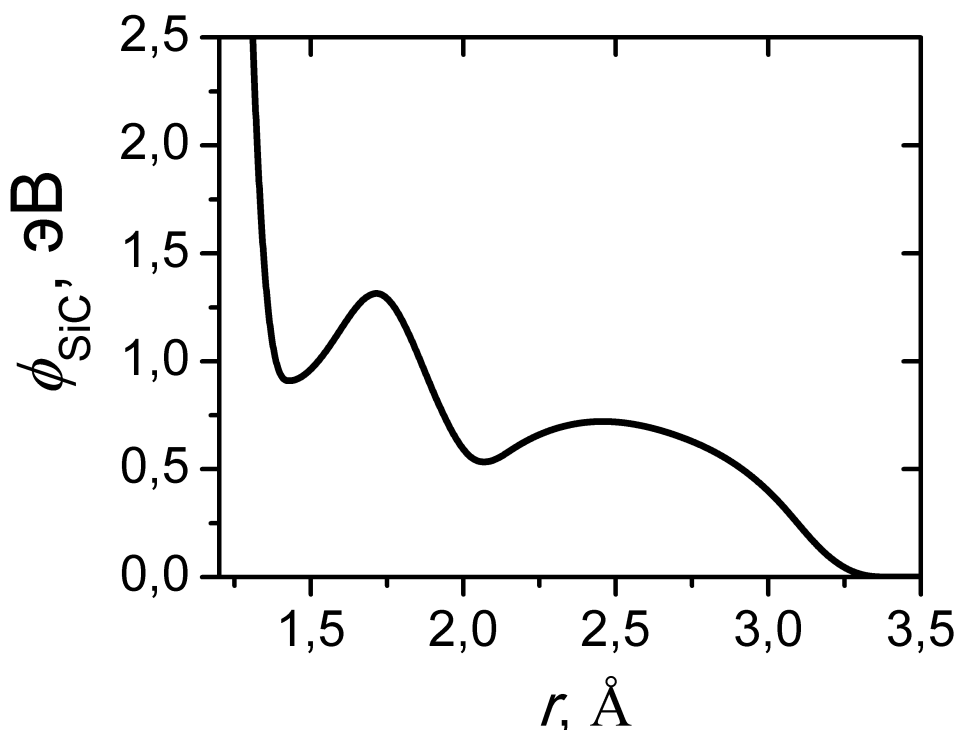


Рис. 5.1. Вид функции парного взаимодействия Si-C.

Видно, что потенциал удалось достаточно точно оптимизировать под доступные нам результаты первопринципного моделирования взаимодействия Si-C в решетке железа. На рис. 5.1 представлен вид оптимизированной функции парного взаимодействия  $\phi_{\text{SiC}}$ , положение локальных минимумов соответствует двум первым координационным оболочкам.

## 5.2. МД моделирование

Одной из основных величин, характеризующих влияние примесей кремния на свойства сталей, является коэффициент диффузии углерода в феррите, который может быть рассчитан с помощью молекулярно-динамического моделирования. Для этого была использована суперячейка с 54000 атомами железа и концентрацией углерода 1 ат. %, далее проводились МД-шаги в *NPT*-ансамбле Нозье-Гувера, после чего производился анализ траекторий. На рис. 5.2 представлена временная зависимость среднего квадрата смещения атомов углерода от начального положения (сплошная линия), а также результат линейной аппроксимации методом наименьших квадратов (пунктир). Из рисунка видно, что, начиная со времени 50 нс, происходит линейный рост среднего квадрата смещения  $\langle r^2 \rangle$ , при этом угловой коэффициент прямой связан с коэффициентом диффузии  $D$  согласно выражению:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2 \rangle}{t}. \quad (5.5)$$

Полученные результаты (табл. 5.4) для величины  $D$  при температуре 1000 К оказались несколько завышенными относительно результатов Монте-Карло моделирования Симоновича [81], однако по сравнению с экспериментальными данными наблюдается значительно меньшее расхождение, которое может быть объяснено особенностью используемого потенциала межчастичного взаимодействия. А именно, по-нашему мнению, отличие заключается в

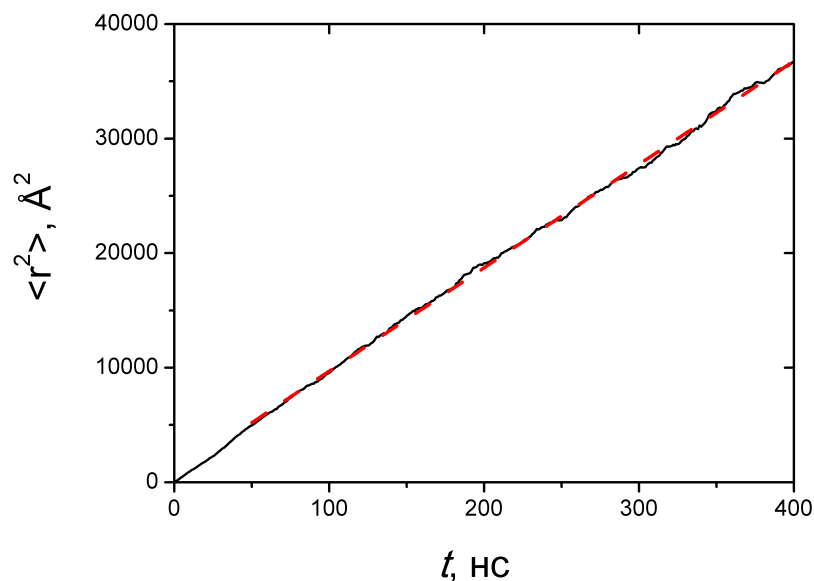


Рис. 5.2. Средний квадрат перемещения атомов углерода от времени (сплошная линия) и линейная аппроксимация (пунктир) полученных результатов.

недооценке значения энергии миграции  $E_m$  (см. пункт 2.3).

Таблица 5.4

Сравнение данных для коэффициента диффузии углерода в феррите при  $T = 1000$  К согласно различным источникам.

№	источник	$D, \text{м}^2/\text{с}$
1	МД расчет	$1,53 \cdot 10^{-10}$
2	эксперимент, [12]	$1,39 \cdot 10^{-11}$
3	эксперимент, [133]	$8,04 \cdot 10^{-11}$
4	Монте-Карло расчет, [81]	$9 \cdot 10^{-12}$

Влияние примесей кремния на диффузию углерода представлено на рис. 5.3. Увеличение содержания Si приводит к уменьшению коэффициента диффузии на  $\approx 40\%$  при 8 ат. % от первоначального значения в чистом железе, что вполне согласуется с характером кривой, полученной в работе Симоновича [81].

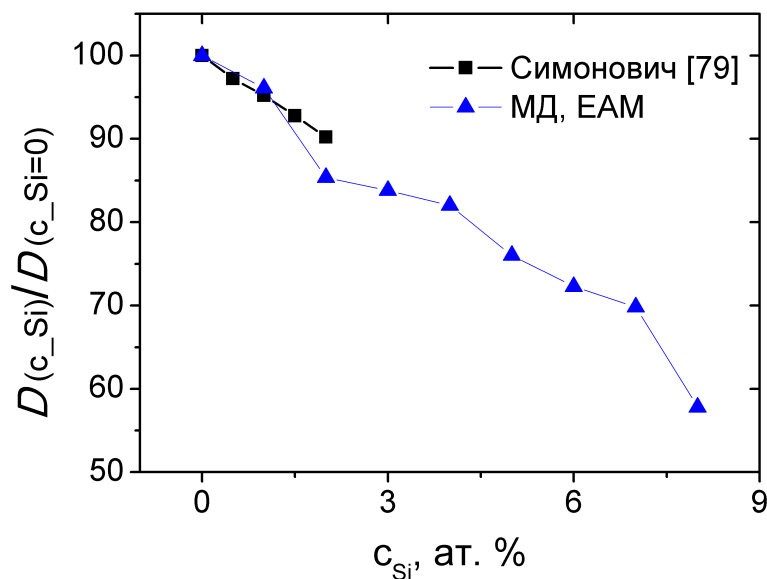


Рис. 5.3. Коэффициент диффузии атомов углерода в присутствии примесей кремния по отношению к коэффициенту диффузии С в чистом железе при температуре 1000 К.

Как уже говорилось ранее, свойства мартенсита Fe-Si-C, например, параметры решетки и ее тетрагональное искажение, согласно теории Зинера-Хачатуряна зависят от распределения атомов углерода по октапорам различных подрешеток, и эта зависимость определяется величиной параметра деформационного взаимодействия  $\lambda_2(0)$ . Однако влияние примесей кремния на значение этого параметра до сих пор остается неизученным.

Значение  $\lambda_2(0)$  рассчитывалось методом минимизации энергии по формуле 3.3, причем суперячейка содержала определенное количество кремния, случайно разбросанного по кристаллической решетке, концентрация углерода была постоянной и равнялась 4,5 ат. %. Зависимость параметра деформационного упорядочения от содержания кремния показана на рис. 5.4, по мере ее роста происходит увеличение  $\lambda_2(0)$  вплоть до  $-4,2$  эВ/атом (+18%) при 8 ат. %. Увеличение флуктуации при росте содержания Si в сплаве связано с возрастанием вероятности получения высокоэнергетических конфигураций с атомами кремния и углерода на небольших расстояниях, когда их взаимо-

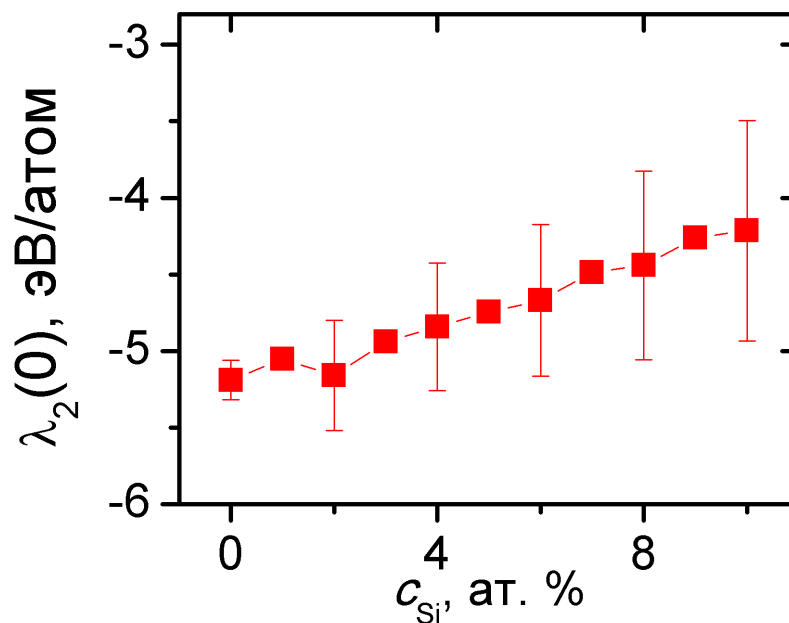


Рис. 5.4. Зависимость параметра деформационного взаимодействия от концентрации кремния.

действие не равно нулю.

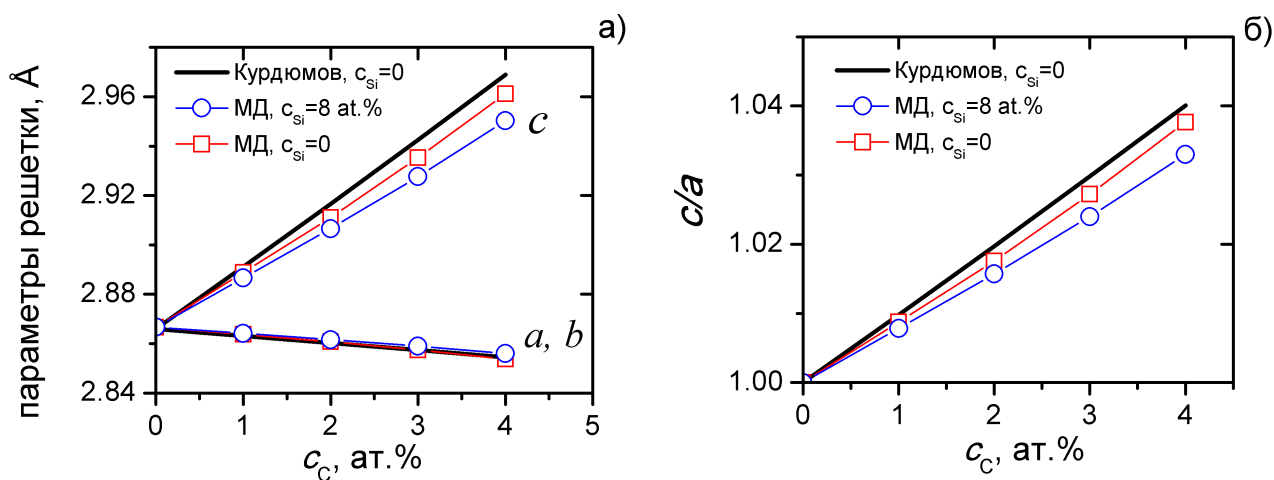


Рис. 5.5. Зависимости параметров решетки (а) и степени тетрагональности (б) от концентрации углерода. Представлены данные экспериментальные данные Г.В. Курдюмова и полученные моделированием с помощью ЕАМ потенциалов для содержания кремния 0 и 8 ат. %.

На рис. 5.5 представлены концентрационная зависимость параметров  $c$  и  $a$  решетки мартенсита для растворов Fe-C и Fe-C-Si с 8 ат. % Si. Заметно, что

введение кремния уменьшает параметры решетки и, соответственно степень тетрагональности мартенсита Fe-Si-C.

### 5.3. Выводы

Предложены межчастичные потенциалы типа погруженного атома для мартенсита системы Fe-Si-C, которые корректно воспроизводят данные первопринципного моделирования энергии взаимодействия между атомами кремния и углерода, находящимися на различных расстояниях в решетке  $\alpha$ -железа.

Рассчитаны коэффициенты диффузии углерода в феррите железа, а также получено, что добавление кремния приводит к замедлению диффузии. Моделирование степени тетрагональности мартенсита кремнистых сталей, проведенное методом молекулярной динамики позволило установить, что добавки кремния заметно уменьшают параметр  $c$  и слабо увеличивают параметр  $a$ . Отношение  $c/a$  понижается относительно классической кривой Курдюмова при всех содержаниях углерода.

С использованием теории Зинера-Хачатуряна проведен расчет зависимости параметра деформационного взаимодействия атомов углерода в тройном растворе Fe-C-Si от содержания кремния. Увеличение содержания Si в пределах до 10 ат. % приводит к монотонному увеличению параметра  $\lambda_2(0)$  от  $-5,2$  до  $-4,2$  эВ/атом. По-нашему мнению, это вызвано тем, что при генерации случайных конфигураций происходит увеличение энергии системы из-за нахождения атомов углерода и кремния в первых двух координационных оболочках.

## Заключение

Выполненная диссертационная работа посвящена систематическому изучению процессов упорядочения углерода в мартенсите системы Fe-C на стадии двухфазного распада (до начала выделения карбидов) на атомном уровне методом молекулярной динамики.

Основные результаты работы:

1. Разработана методика молекулярно-динамического моделирования упорядочения углерода в мартенсите железа с использованием потенциалов межчастичного взаимодействия погруженного атома (EAM) как для случая свободного кристалла, так и в случае действия одноосных растягивающих и сжимающих напряжений. Впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование кинетики перераспределения атомов углерода по трем октаэдрическим подрешеткам внедрения при изотермической выдержке мартенсита системы Fe-C.
2. В ходе моделирования наблюдалось перераспределение углерода по октаэдрическим междоузлиям, принадлежащим различным подрешеткам ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Результаты моделирования показали, что при определенных значениях температуры и концентрации углерода упорядоченное состояние мартенсита с тетрагональной решеткой испытывает фазовый переход второго рода (порядок-беспорядок) в состояние с кубической решеткой. Наблюдаемые процессы полностью согласуются с феноменологической теорией упорядочения Зинера-Хачатуряна.
3. Методом молекулярно-динамического моделирования проведен расчет параметра деформационного взаимодействия углерода в решетке мартенсита  $\lambda_2(0)$ . Полученные результаты 5,2; 5,6 эВ/атом вполне согласуются между собой и отличаются от значения 2,73 эВ/атом, предложенного А.Г. Хачатуряном [4, 24].



4. Проведено уточнение влияния внешнего одноосного сжимающего напряжения вдоль оси тетрагональности на упорядочение углерода в мартенсите Fe-C в рамках термодинамической теории Зинера. Показано, что для определения равновесных значений  $\eta$ , соответствующих минимуму свободной энергии, условие равенства нулю производной недостаточно, необходимо совместное выполнение условия устойчивости. Согласно проведенному анализу оценка для критического напряжения, при котором происходит скачкообразное уменьшение параметра порядка до нуля, получилась в несколько раз меньше по сравнению с результатами М.А. Штремеля [6, 7, 65].
5. Для проверки предложенной теории проведено Мд-моделирование, которое показало, что при действии сжимающего напряжения вдоль оси тетрагональности сначала происходит уменьшение заполняемости z-подрешет. При дальнейшем росте прикладываемого напряжения выше критического значения наблюдается скачкообразное уменьшение атомов углерода, находящихся в октапорах z-типа, до нуля, а затем формируется упорядоченное состояние вдоль оси, перпендикулярной первоначальному направлению тетрагональности. При увеличении температуры и фиксированном содержании углерода происходит уменьшение модуля критического сжимающего напряжения до 0, в то время как с ростом концентрации углерода наблюдается уменьшение  $\sigma_{cr}$ . Получено удовлетворительное согласие компьютерного моделирования зависимости критического напряжения потери устойчивости оси тетрагональности с результатами уточненной теории К. Зинера.
6. Выполнен анализ влияния примесей кремния на свойства мартенсита системы Fe-Si-C. Для этого предложен набор межчастичных потенциалов для системы Fe-Si-C, корректно воспроизводящий энергии взаимодействия атома Si с внедренным в решетку железа атомом C на раз-

личных расстояниях. Показано, что с ростом содержания кремния до 8 ат. % наблюдается уменьшение степени тетрагональности мартенсита, а также происходит снижение параметра  $\lambda_2(0)$  на  $\approx 20\%$  до значения  $-4,2$  эВ/атом.

Таким образом, поставленная в начале исследования цель в основном достигнута, а задачи решены.

## Литература

- [1] Krauss, George. Steels: processing, structure, and performance / George Krauss. — Asm International, 2015.
- [2] Kurdumoff, G.V. X-ray studies of the structure of quenched carbon steel / G.V. Kurdumoff, E.G. Kaminsky // Nature. — 1928. — Vol. 122. — Pp. 475–476.
- [3] Zener, C. Theory of strain interaction of solute atoms / C. Zener // Physical Review. — 1948. — Vol. 74, no. 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. — Vol. 32, no. 1-С. — Pp. 5–13.
- [5] Хачатурян, А.Г. Углерод в мартенсите стали. Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения / А.Г. Хачатурян. — Наука, 1971.
- [6] Штремель, М.А. Кинетика растворов упорядочения / М.А. Штремель, Ф.Ф. Сатдарова // Физика Металлов и Металловедение. — 1971. — Vol. 13, no. 4. — Pp. 1003–1011.
- [7] Штремель, М.А. Влияние напряжений на порядок в твердых растворах / М.А. Штремель, Ф.Ф. Сатдарова // Физика Металлов и Металловедение. — 1972. — Vol. 34, no. 4-6. — Pp. 699–708.
- [8] Yip, Sidney. Handbook of Materials Modeling / Sidney Yip. — Springer Science & Business Media, 2007.
- [9] Kurdjumow, G.V. Eine röntgenographische untersuchung der struktur

des gehärteten kohlenstoffstahls / G.V. Kurdjumow, E.G. Kaminsky // Zeitschrift für Physik. — 1929. — Vol. 53, no. 9-10. — Pp. 696–707.

- [10] Roberts, C.S. Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite / C.S. Roberts // Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. — 1953. — Vol. 197. — Pp. 203–204.
- [11] Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. i. x-ray-diffraction experimental study / L. Xiao, Zh. Fan, Zh. Jinxiu et al. // Physical Review B. — 1995. — Vol. 52, no. 14. — P. 9970.
- [12] McLellan, R.B. The thermodynamics of dilute interstitial solid solutions with dual-site occupancy and its application to the diffusion of carbon in alpha iron / R.B. McLellan, M.L. Rudee, T. Ishibachi // AIME MET SOC TRANS. — 1965. — Vol. 233, no. 11. — Pp. 1938–1943.
- [13] Iijima, Y. Magnetic effect on diffusion of carbon and nitrogen in iron / Y. Iijima // Journal of Alloys and Compounds. — 1996. — Vol. 234, no. 2. — Pp. 290–294.
- [14] Bain, E.C. The nature of martensite / E.C. Bain, N.Y. Dunkirk // Trans. AIME. — 1924. — Vol. 70, no. 1. — Pp. 25–47.
- [15] Kurdjumow, G. Über den mechanismus der stahlhärtung / G. Kurdjumow, G. Sachs // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. — 1930. — Vol. 64, no. 5. — Pp. 325–343.
- [16] Nishiyama, Z. X-ray investigation of the mechanism of the transformation from face centered cubic lattice to body centered cubic / Z. Nishiyama // Sci. Rep. Tohoku Univ. — 1934. — Vol. 23. — Pp. 637–664.

- [17] Wassermann, G. Ueber den Mechanismus der  $[\alpha]$ - $[\gamma]$ -Umwandlung des Eisens / G. Wassermann. — Verlag Stahleisen, 1935.
- [18] Hillert, M. Impact of Clarence Zener upon metallurgy / M. Hillert // Journal of Applied Physics. — 1986. — Vol. 60, no. 6. — Pp. 1868–1876.
- [19] Fisher, J.C. The free energy change accompanying the martensite transformation in steels / J.C. Fisher // Trans. AIME. — 1949. — Vol. 185, no. 10. — Pp. 688–690.
- [20] Могутнов, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. — Metallurgia, 1972.
- [21] Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. — ФМЛ, 1974.
- [22] Blanter, M.S. Stress-induced interaction of pairs of point defects in bcc solutions / M.S. Blanter, A.G. Khachaturyan // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1978. — Vol. 9, no. 6. — Pp. 753–762.
- [23] Хачатурян, А.Г. Некоторые вопросы микроскопической теории тетрагональных растворов внедрения / А.Г. Хачатурян // ДАН СССР. — 1965. — Vol. 165, no. 3. — Pp. 551–554.
- [24] Kurdjumov, G.V. Nature of axial ratio anomalies of the martensite lattice and mechanism of diffusionless  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation / G.V. Kurdjumov, A.G. Khachaturyan // Acta Metallurgica. — 1975. — Vol. 23, no. 9. — Pp. 1077–1088.
- [25] Khachaturyan, A.G. Theory of structural transformations in solids / A.G. Khachaturyan. — Courier Corporation, 2013.

- [26] Kanzaki, H. Point defects in face-centred cubic lattice-II X-ray scattering effects / H. Kanzaki // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1957. — Vol. 2, no. 2. — Pp. 107–114.
- [27] Kanzaki, H. Point defects in face-centred cubic lattice—i distortion around defects / H. Kanzaki // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1957. — Vol. 2, no. 1. — Pp. 24–36.
- [28] Born, M. Dynamical theory of crystal lattices / M. Born, K. Huang. — Clarendon press, 1954.
- [29] Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. ii. long-wavelength theory of the cubic-to-tetragonal transition / Zh. Fan, L. Xiao, Zh. Jinxiu et al. // Physical Review B. — 1995. — Vol. 52, no. 14. — P. 9979.
- [30] 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. // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, no. 22. — P. 224112.
- [31] Orientational ordering of interstitial atoms and martensite formation in dilute fe-based solid solutions / A. Udyansky, J. Von Pezold, A. Dick, J. Neugebauer // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83, no. 18. — P. 184112.
- [32] 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 // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90, no. 14. — P. 144106.
- [33] 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. — Vol. 40, no. 5. — Pp. 1026–1031.

- [34] Усиков, М.П. Структурные превращения при низком отпуске углеродистого мартенсита / М.П. Усиков, А.Г. Хачатурян // Физика Металлов и Металловедение. — 1977. — Vol. 43, no. 3. — Pp. 554–561.
- [35] 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. — Pp. 429–447.
- [36] 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, no. 6. — Pp. 1025–1031.
- [37] Initial stages of Fe-C martensite decomposition / K. Han, M.J. Van Genderen, A. Böttger et al. // Philosophical Magazine A. — 2001. — Vol. 81, no. 3. — Pp. 741–757.
- [38] Jiang, D.E. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Physical Review B. — 2003. — Vol. 67, no. 21. — P. 214103.
- [39] Jiang, D.E. Carbon atom adsorption on and diffusion into Fe (110) and Fe (100) from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Physical Review B. — 2005. — Vol. 71, no. 4. — P. 045402.
- [40] Domain, C. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe / C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct // Physical Review B. — 2004. — Vol. 69, no. 14. — P. 144112.
- [41] Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys / T.T. Lau, C.J. Först, X. Lin et al. // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 98, no. 21. — P. 215501.

- [42] Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C / C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Bencteux et al. // Computational Materials Science. — 2007. — Vol. 40, no. 1. — Pp. 119–129.
- [43] Hepburn, D.J. Metallic-covalent interatomic potential for carbon in iron / D.J. Hepburn, G.J. Ackland // Physical Review B. — 2008. — Vol. 78, no. 16. — P. 165115.
- [44] Ruda, M. Atomistic simulations in the Fe–C system / M. Ruda, D. Farkas, G. Garcia // Computational Materials Science. — 2009. — Vol. 45, no. 2. — Pp. 550–560.
- [45] Lee, B.J. A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe–C system / B.J. Lee // Acta materialia. — 2006. — Vol. 54, no. 3. — Pp. 701–711.
- [46] Structural, elastic, and thermal properties of cementite ( $Fe_3C$ ) calculated using a modified embedded atom method / L.S.I. Liyanage, S.G. Kim, J. Houze et al. // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, no. 9. — P. 094102.
- [47] Henriksson, K.O.E. Simulations of cementite: An analytical potential for the Fe–C system / K.O.E. Henriksson, K. Nordlund // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, no. 14. — P. 144107.
- [48] Kadau, K. Molecular-dynamics study of martensitic transformations in sintered Fe–Ni nanoparticles / K. Kadau, P. Entel, P.S. Lomdahl // Computer physics communications. — 2002. — Vol. 147, no. 1-2. — Pp. 126–129.
- [49] Molecular dynamics study of the ordering of carbon in highly supersaturated  $\alpha$ -Fe / C.W. Sinclair, M. Perez, R.G.A. Veiga, A. Weck // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 22. — P. 224204.



- [50] Sinclair, C.W. Ordering in highly supersaturated  $\alpha$ -Fe-C / C.W. Sinclair, M. Perez // Solid State Phenomena / Trans Tech Publ. — Vol. 172. — 2011. — Pp. 996–1001.
- [51] Lawrence, B. Carbon diffusion in supersaturated ferrite: a comparison of mean-field and atomistic predictions / B. Lawrence, C.W. Sinclair, M. Perez // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2014. — Vol. 22, no. 6. — P. 065003.
- [52] Molecular-dynamics study of the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition in Fe-C / B. Wang, E. Sak-Saracino, N. Gunkelmann, H.M. Urbassek // Computational Materials Science. — 2014. — Vol. 82. — Pp. 399–404.
- [53] Martensitic and austenitic phase transformations in Fe-C nanowires / B. Wang, E. Sak-Saracino, L. Sandoval, H.M. Urbassek // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2014. — Vol. 22, no. 4. — P. 045003.
- [54] Sak-Saracino, E. Free energies of austenite and martensite Fe-C alloys: an atomistic study / E. Sak-Saracino, H.M. Urbassek // Philosophical Magazine. — 2014. — Vol. 94, no. 9. — Pp. 933–945.
- [55] Wang, B. Role of the Surface in Solid-Solid Phase Transitions: Molecular Dynamics Study of the  $\alpha$ - $\gamma$  Transition in Fe / B. Wang, H.M. Urbassek // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2016. — Vol. 47, no. 5. — Pp. 2471–2480.
- [56] On the thermal stability of vacancy-carbon complexes in alpha iron / D. Terentyev, G. Bonny, A. Bakaev, D. Van Neck // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. 24, no. 38. — P. 385401.

- [57] Interaction of carbon with vacancy and self-interstitial atom clusters in  $\alpha$ -iron studied using metallic-covalent interatomic potential / D. Terentyev, N. Anento, A. Serra et al. // Journal of nuclear materials. — 2011. — Vol. 408, no. 3. — Pp. 272–284.
- [58] Terentyev, D. Interaction of dislocations with carbon-decorated dislocation loops in bcc Fe: an atomistic study / D. Terentyev, N. Anento, A. Serra // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. 24, no. 45. — P. 455402.
- [59] Atomistic modeling of carbon Cottrell atmospheres in bcc iron / R.G.A. Veiga, M. Perez, C.S. Becquart, C. Domain // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. 25, no. 2. — P. 025401.
- [60] Cottrell, A.H. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron / A.H. Cottrell, B.A. Bilby // Proceedings of the Physical Society. Section A. — 1949. — Vol. 62, no. 1. — P. 49.
- [61] Garruchet, S. Modelling the carbon Snoek peak in ferrite: Coupling molecular dynamics and kinetic Monte-Carlo simulations / S. Garruchet, M. Perez // Computational Materials Science. — 2008. — Vol. 43, no. 2. — Pp. 286–292.
- [62] Snoek, J.L. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron / J.L. Snoek // Physica. — 1941. — Vol. 8, no. 7. — Pp. 711–733.
- [63] Solubility of carbon in  $\alpha$ -iron under volumetric strain and close to the  $\Sigma 5$  (310)[001] grain boundary: comparison of DFT and empirical potential methods / E. Hristova, R. Janisch, R. Drautz, A. Hartmaier // Computational Materials Science. — 2011. — Vol. 50, no. 3. — Pp. 1088–1096.

- [64] Gunkelmann, N. Experimental and atomistic study of the elastic properties of  $\alpha'$  Fe–C martensite / N. Gunkelmann, H. Ledbetter, H.M. Urbassek // Acta Materialia. — 2012. — Vol. 60, no. 12. — Pp. 4901–4907.
- [65] Деформация решетки  $\alpha$ -железа при внедрении углерода / М.А. Штремель, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошин, Ю.А. Крупин // Физика Металлов и Metallovedenie. — 1983. — Vol. 57, no. 6. — Pp. 1222–1225.
- [66] Штремель, М.А. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов углеродистого мартенсита / М.А. Штремель, Л.М. Капуткина // Физика Металлов и Metallovedenie. — 1971. — Vol. 32, no. 4-6. — P. 991.
- [67] Bhadeshia, H.K.D.H. The bainite transformation in a silicon steel / H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1979. — Vol. 10, no. 7. — Pp. 895–907.
- [68] Bhadeshia, H.K.D.H. Bainite in silicon steels: new composition–property approach part 1 / H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds // Metal Science. — 1983. — Vol. 17, no. 9. — Pp. 411–419.
- [69] Bhadeshia, H.K.D.H. Bainite in steels / H.K.D.H. Bhadeshia, Institute Of Materials. — Institute of Materials London, 1992.
- [70] Garcia-Mateo, C. Low temperature bainite / C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia // Journal de Physique IV (Proceedings) / EDP sciences. — Vol. 112. — 2003. — Pp. 285–288.
- [71] Garcia-Mateo, C. Development of hard bainite / C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia // ISIJ international. — 2003. — Vol. 43, no. 8. — Pp. 1238–1243.

- [72] Garcia-Mateo, C. Superbainite. a novel very strong bainitic microstructure / C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia // Revista de Metalurgia. — 2005. — Vol. 41, no. 3. — P. 186.
- [73] Garcia-Mateo, C. Ultra-high-strength bainitic steels / C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero // ISIJ International. — 2005. — Vol. 45, no. 11. — Pp. 1736–1740.
- [74] Schürmann, E. and Hensgen, U. Untersuchungen über die schmelzgleichgewichte im system eisen-silicium / Schürmann, E. and Hensgen, U. // Steel Research International. — 1980. — Vol. 51, no. 1. — Pp. 1–4.
- [75] Predel, B. Fe-Si (iron-silicon) / B. Predel // Dy-Er-Fr-Mo. — Springer, 1995. — Pp. 1–6.
- [76] Richter, F. Die gitterkonstante geordneter und ungeordneter eisen-silicium-legierungen / F. Richter, W. Pepperhoff // Steel Research International. — 1974. — Vol. 45, no. 2. — Pp. 107–109.
- [77] Vincent, E. Ab initio calculations of vacancy interactions with solute atoms in bcc Fe / E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2005. — Vol. 228, no. 1. — Pp. 137–141.
- [78] Vincent, E. Solute interaction with point defects in  $\alpha$  Fe during thermal ageing: A combined ab initio and atomic kinetic Monte Carlo approach / E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain // Journal of Nuclear Materials. — 2006. — Vol. 351, no. 1. — Pp. 88–99.
- [79] Ohnuma, T. First-principles calculations of vacancy–solute element interactions in body-centered cubic iron / T. Ohnuma, N. Soneda, M. Iwasawa // Acta Materialia. — 2009. — Vol. 57, no. 20. — Pp. 5947–5955.

- [80] Exact ab initio transport coefficients in bcc Fe-X (X= Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys, author=Messina, L. and Nastar, M. and Garnier, T. and Domain, C. and Olsson, P. // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90, no. 10. — P. 104203.
- [81] Diffusion of carbon in bcc Fe in the presence of Si / D. Simonovic, C.K. Ande, A.I. Duff et al. // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 5. — P. 054116.
- [82] Alder, B.J. Studies in molecular dynamics. I. General method / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. — 1959. — Vol. 31, no. 2. — Pp. 459–466.
- [83] Rahman, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon / A. Rahman // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, no. 2A. — P. A405.
- [84] Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. — Oxford university press, 1989.
- [85] Frenkel, D. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications / D. Frenkel, B. Smit. — Academic press, 2001. — Vol. 1.
- [86] Verlet, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical review. — 1967. — Vol. 159, no. 1. — P. 98.
- [87] Leach, A.R. Molecular modelling: principles and applications / A.R. Leach. — Pearson education, 2001.
- [88] Woodcock, L.V. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts / L.V. Woodcock // Chemical Physics Letters. — 1971. — Vol. 10, no. 3. — Pp. 257–261.

- [89] Nosé, Sh. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / Sh. Nosé // The Journal of chemical physics. — 1984. — Vol. 81, no. 1. — Pp. 511–519.
- [90] Hoover, W.G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Physical review A. — 1985. — Vol. 31, no. 3. — P. 1695.
- [91] Hoover, W.G. Constant-pressure equations of motion / W.G. Hoover // Physical Review A. — 1986. — Vol. 34, no. 3. — P. 2499.
- [92] Tuckerman, M.B. Reversible multiple time scale molecular dynamics / M.B. Tuckerman, B.J. Berne, G.J. Martyna // The Journal of chemical physics. — 1992. — Vol. 97, no. 3. — Pp. 1990–2001.
- [93] Martyna, G.J. Constant pressure molecular dynamics algorithms / G.J. Martyna, D.J. Tobias, M.L. Klein // The Journal of Chemical Physics. — 1994. — Vol. 101, no. 5. — Pp. 4177–4189.
- [94] Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H.C. Andersen // The Journal of chemical physics. — 1980. — Vol. 72, no. 4. — Pp. 2384–2393.
- [95] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. — 1995. — Vol. 117, no. 1. — Pp. 1–19.
- [96] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. — <http://lammmps.sandia.gov>. — 2017.
- [97] Суперкомпьютер «Торнадо ЮУрГУ». — <http://supercomputer.susu.ru>. — 2017.

- [98] Stukowski, Alexander. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool / Alexander Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2009. — Vol. 18, no. 1. — P. 015012.
- [99] OVITO Open Visualisation Toolkit. — <https://www.ovito.org/>. — 2017.
- [100] Jones, J.E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas / J.E. Jones // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* / The Royal Society. — Vol. 106. — 1924. — Pp. 463–477.
- [101] Гельчинский, Б.Р. Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров / Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов // М.: ФИЗМАТЛИТ. — 2011.
- [102] Daw, M.S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // *Physical Review B*. — 1984. — Vol. 29, no. 12. — P. 6443.
- [103] Foiles, S.M. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // *Physical Review B*. — 1986. — Vol. 33, no. 12. — P. 7983.
- [104] Daw, M.S. The embedded-atom method: a review of theory and applications / M.S. Daw, S.M. Foiles, M.I. Baskes // *Materials Science Reports*. — 1993. — Vol. 9, no. 7-8. — Pp. 251–310.
- [105] Finnis, M.W. A simple empirical N-body potential for transition metals / M.W. Finnis, J.E. Sinclair // *Philosophical Magazine A*. — 1984. — Vol. 50, no. 1. — Pp. 45–55.

- [106] Baskes, M.I. Application of the embedded-atom method to covalent materials: a semiempirical potential for silicon / M.I. Baskes // *Physical Review Letters*. — 1987. — Vol. 59, no. 23. — P. 2666.
- [107] Baskes, MI. Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium / MI Baskes, JS Nelson, AF Wright // *Physical Review B*. — 1989. — Vol. 40, no. 9. — P. 6085.
- [108] Baskes, M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities / M.I. Baskes // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 46, no. 5. — P. 2727.
- [109] The modified embedded-atom method interatomic potentials and recent progress in atomistic simulations / B.-J. Lee, W.-S. Ko, H.-K. Kim, E.-H. Kim // *Calphad*. — 2010. — Vol. 34, no. 4. — Pp. 510–522.
- [110] Mishin, Y. Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations / Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos // *Acta Materialia*. — 2005. — Vol. 53, no. 15. — Pp. 4029–4041.
- [111] Mishin, Y. Angular-dependent interatomic potential for tantalum / Y. Mishin, A.Y. Lozovoi // *Acta materialia*. — 2006. — Vol. 54, no. 19. — Pp. 5013–5026.
- [112] Interatomic potential for the Cu-Ta system and its application to surface wetting and dewetting / A. Hashibon, A.Y. Lozovoi, Y. Mishin et al. // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, no. 9. — P. 094131.
- [113] Stillinger, Frank H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / Frank H Stillinger, Thomas A Weber // *Physical review B*. — 1985. — Vol. 31, no. 8. — P. 5262.



- [114] Dongare, A.M. Angular-dependent embedded atom method potential for atomistic simulations of metal-covalent systems / A.M. Dongare, M. Neurock, L.V. Zhigilei // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80, no. 18. — P. 184106.
- [115] An angular embedded atom method interatomic potential for the aluminum–silicon system / P. Saidi, T. Frolov, J.J. Hoyt, M. Asta // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2014. — Vol. 22, no. 5. — P. 055010.
- [116] Highly optimized empirical potential model of silicon / T.J. Lenosky, B. Sadigh, E. Alonso et al. // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2000. — Vol. 8, no. 6. — P. 825.
- [117] Lipnitskii, A.G. Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V / A.G. Lipnitskii, V.N. Saveliev // *Computational Materials Science*. — 2016. — Vol. 121. — Pp. 67–78.
- [118] Mishin, Y. Interatomic potentials for metals / Y. Mishin // *Handbook of Materials Modeling*. — 2005. — Pp. 459–478.
- [119] Williams, P.L. An embedded-atom potential for the cu–ag system / P.L. Williams, Y. Mishin, J.C. Hamilton // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2006. — Vol. 14, no. 5. — P. 817.
- [120] Ercolessi, F. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method / F. Ercolessi, J.B. Adams // *Europhysics Letters*. — 1994. — Vol. 26, no. 8. — P. 583.
- [121] Robertson, I.J. Cohesion in aluminum systems: A first-principles assessment of “glue” schemes / I.J. Robertson, V. Heine, M.C. Payne // *Physical review letters*. — 1993. — Vol. 70, no. 13. — P. 1944.

- [122] Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations / Y. Mishin, D. Farkas, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59, no. 5. — P. 3393.
- [123] Frederiksen, S.L. and Jacobsen, K.W. and Brown, K.S. and Sethna, J.P. Bayesian ensemble approach to error estimation of interatomic potentials / Frederiksen, S.L. and Jacobsen, K.W. and Brown, K.S. and Sethna, J.P. // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 93, no. 16. — P. 165501.
- [124] Behler, J. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces / J. Behler, M. Parrinello // Physical review letters. — 2007. — Vol. 98, no. 14. — P. 146401.
- [125] Silicon potentials investigated using density functional theory fitted neural networks / E. Sanville, A. Bholoa, R. Smith, S.D. Kenny // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 28. — P. 285219.
- [126] How to derive force field parameters by genetic algorithms: modelling tripod- $Mo(CO)_3$  compounds as an example / J. Hunger, S. Beyreuther, G. Huttner et al. // European Journal of Inorganic Chemistry. — 1998. — Vol. 1998, no. 6. — Pp. 693–702.
- [127] A new genetic algorithm to be used in the direct fit of potential energy curves to ab initio and spectroscopic data / J.M.C. Marques, F.V. Prudente, F.B. Pereira et al. // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2008. — Vol. 41, no. 8. — P. 085103.
- [128] Brommer, P. Potfit: effective potentials from ab initio data / P. Brommer, F. Gahler // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2007. — Vol. 15, no. 3. — P. 295.

- [129] MEAMfit: A reference-free modified embedded atom method (RF-MEAM) energy and force-fitting code / A.I. Duff, M.W. Finnis, P. Maugis et al. // *Computer Physics Communications*. — 2015. — Vol. 196. — Pp. 439–445.
- [130] Blanter, M.S. Interstitial–interstitial interactions in bcc VB group metals: Ab initio calculations / M.S. Blanter, V.V. Dmitriev, A.V. Ruban // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2013. — Vol. 74, no. 5. — Pp. 716–722.
- [131] Olson, G.B. Martensite, a tribute to morris cohen, asm international: Tech. rep. / G.B. Olson, W.S. Owen: ISBN 0-87170-434-X, 1992.
- [132] 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. — Pp. 2415–2426.
- [133] Gale, W.F. Smithells metals reference book / W.F. Gale, T.C. Totemeier. — Butterworth-Heinemann, 2003.
- [134] Biersack, J.P. Refined universal potentials in atomic collisions / J.P. Biersack, J.F. Ziegler // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. — 1982. — Vol. 194, no. 1-3. — Pp. 93–100.