

05

Молекулярно-динамическое моделирование влияния кремния на упорядочение углерода в решетке мартенсита

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

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: p.chirkow@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 июля 2017 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования влияния примесей кремния на степень тетрагональности и взаимодействия атомов углерода в ОЦК-решетке железа методом молекулярной динамики. Установлено влияние кремния на параметры решетки мартенсита, а также на основе теории упорядочения Зинера–Хачатуряна рассчитана зависимость от концентрации кремния параметра деформационного взаимодействия λ_0 , определяющего критическую температуру ОЦК–ОЦТ-перехода. Обнаружено, что при увеличении содержания кремния до 10 at.% происходит уменьшение параметра λ_0 на 18% от 5.2 до 4.2 eV/atom.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45573.16980

В последнее время благодаря новому поколению наноструктурированных бейнитных сталей было достигнуто уникальное сочетание прочности ($\sigma_T \approx 2.1$ GPa), вязкости ($K_{IC} \approx 34$ MPa · m^{1/2}) и пластичности ($\delta \approx 7\%$). Для получения подобного уровня свойств необходимо подавить выделение карбидов при образовании бейнита. Для достижения этой цели Бхадешия предложил [1] вводить в сталь кремний (до 2 wt.%), а в работе [2] был показан практический эффект такого введения. В результате снова возник интерес к легированию сталей кремнием.

В работе [3] представлен обзор экспериментальных данных, согласно которому с ростом концентрации кремния до 6 at.% происходит слабое уменьшение параметра ОЦК-решетки на 0.22%. Обычно стали содержат менее 5 at.% (или 2 wt.%) Si. В работе [4] было рассчитано взаимодействие атомов углерода и кремния, находящихся на различных расстояниях в кристаллической решетке железа. Логично было бы,

опираясь на эти данные, рассмотреть влияние примесей кремния на энергетику упорядочения атомов углерода в нетермоупругом [5] мартенсите. Поэтому было решено провести компьютерное моделирование данной системы методом молекулярной динамики (MD) с использованием межчастичных потенциалов EAM-типа (EAM — embedded atom method), обеспечивающих достаточно точное воспроизведение свойств рассматриваемой системы.

Потенциальная энергия системы описывалась в рамках модели потенциала погруженного атома (EAM) [6], которая при подгонке к данным *ab initio* моделирования обеспечивает достаточную реалистичность расчета. В рамках модели EAM потенциальная энергия i -го атома сорта α имеет вид

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

где первое слагаемое представляет собой парное взаимодействие ионов, а второе — взаимодействие иона с остальной системой посредством энергии погружения. Полная плотность, создаваемая на расстоянии r от i -го иона, равна сумме

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \psi_{\beta\alpha}(r_{ij}),$$

где $\psi(r)$ — электронная плотность, создаваемая атомом j типа β в точке, где находится атом i сорта α .

Для построения потенциалов межчастичного взаимодействия в тройных сплавах системы Fe–Si–C с ОЦК-решеткой нами предлагается следующая модель. В качестве основы принимается потенциал EAM-типа для бинарной системы Fe–C [7], который, как было показано ранее [8], позволяет адекватно описать взаимодействие внедренных атомов углерода в ОЦК-железе, приводящее к возникновению тетрагональной решетки мартенсита. Согласно *ab initio* расчетам, проведенным в [9], внедренные атомы Si практически не искажают кристаллическую решетку α -железа и не вызывают изменений в ближнем порядке. Кроме того, наблюдается сильное отталкивание между атомами кремния и углерода в первых двух координационных сферах. Эти результаты позволяют нам считать, что потенциалы взаимодействия пар Si–Fe и Si–Si не слишком отличаются от потенциала взаимодействия атомов железа Fe–Fe. Поэтому мы предположили выполнение для этих потенциалов,

Энергия связи Si–C (в eV) в решетке α -железа в различных координационных сферах (приведены результаты для построенного потенциала и доступные данные *ab initio* расчетов, которые использовались при оптимизации)

Метод	Номер координационной сферы			
	1	2	3	4
DFT [4]	0.478	0.75	–0.021	–0.057
EAM, MD	0.54	0.8	0.02	0

Примечание. DFT — теория функционала плотности.

определяемых общей формулой (1), 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, для потенциала их взаимодействия (1) сохраняли лишь парную часть, обращая в нуль соответствующие функции электронных плотностей: $\psi_{\text{CSi}} = \psi_{\text{SiC}} = 0$.

Взаимодействие Si–C подгонялось под данные *ab initio* моделирования [4], причем рассматривалось приближение парного потенциала, поэтому соответствующие функции электронных плотностей были обращены в нуль: $\psi_{\text{CSe}} = \psi_{\text{SiC}} = 0$. А парное взаимодействие $\phi_{\text{SiC}}(r)$, представляющее собой серию сплайнов с непрерывными первой и второй производными, было оптимизировано под значения энергии связи $E_{\text{SiC}}^b(\rho)$ кремния с углеродом, которая рассчитывается как

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

где $E(N\text{Fe})$ — энергия чистой кристаллической решетки, содержащей N атомов железа; $E((N-1)\text{Fe} + \text{Si})$ и $E(N\text{Fe} + \text{C})$ 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 суперъчейки с атомами кремния и углерода, находящимися на расстоянии ρ . При таком способе расчета положительные значения $E_{\text{SiC}}^b(\rho)$ соответствуют отталкиванию, а отрицательные — притяжению между примесями кремния и углерода. Из таблицы видно, что потенциал удалось достаточно точно оптимизировать под доступные нам результаты *ab initio* моделирования. На рис. 1

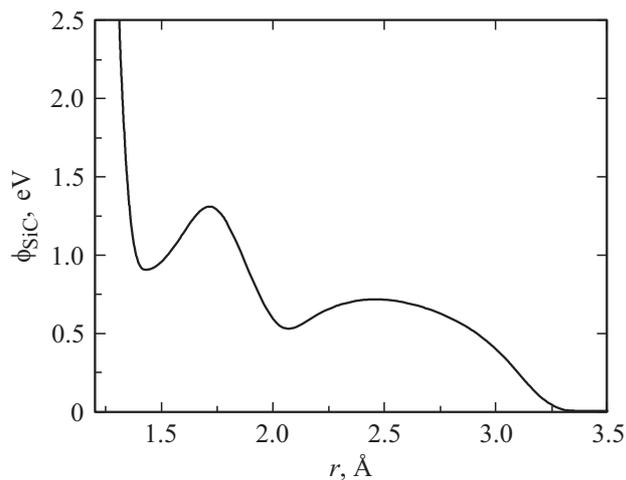


Рис. 1. Вид функции парного взаимодействия Si–C.

представлен вид оптимизированной функции парного взаимодействия $\phi_{\text{SiC}}(r)$, положение локальных минимумов соответствует двум первым конфигурациям.

Свойства мартенсита Fe–Si–C, например параметры решетки и ее тетрагональное искажение, согласно теории Зинера–Хачатуряна [10], зависят от распределения атомов углерода по октапорам различных подрешеток, и эта зависимость определяется величиной параметра деформационного взаимодействия λ_0 . Однако влияние примесей кремния на величину этого параметра до сих пор остается неизученным.

Нами ранее было показано [8], что величину параметра λ_0 в рамках атомистического моделирования можно определить с помощью вытекающего из теории Зинера и Хачатуряна [10] выражения для свободной энергии мартенсита

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

где N — количество атомов в кристаллической решетке, а c_C — доля атомов углерода из этого числа. Параметр порядка η показывает

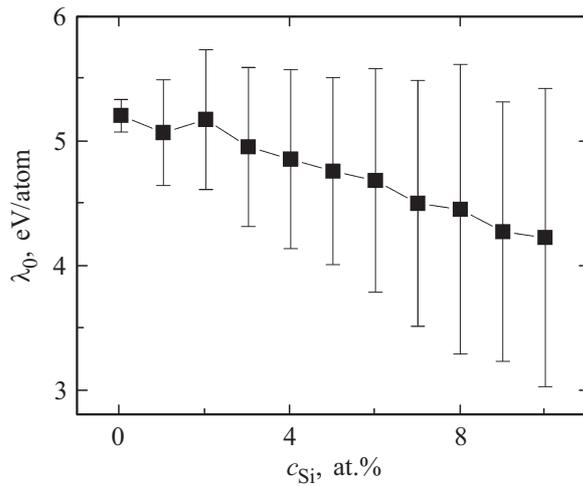


Рис. 2. Зависимость параметра деформационного упорядочения от концентрации кремния.

избыток атомов углерода в z -октаэдрических порах по сравнению с тем количеством, которое должно быть при равномерном заполнении атомами углерода пор типа x , y и z . Параметр порядка может изменяться от нуля (неупорядоченное состояние) до единицы (полное упорядочение).

Если мартенсит полностью упорядочен, то

$$F(c_C, 1) = F(c_C, 0) + E_z + k_B T N c_C \ln 3,$$

где $E_z = -\frac{N}{3} \lambda_0 c_C^2$ представляет собой энергию деформационного взаимодействия атомов углерода при полном упорядочении, т. е. все атомы углерода находятся в z -подрешетке, $\eta = 1$. В свою очередь

$$F(c, 0) = E_{xyz} - k_B T N c_C \ln 3,$$

где E_{xyz} — энергия взаимодействия атомов углерода в неупорядоченном феррите. На основе указанных выражений получим формулу

$$\lambda_0 = 3 \frac{E_{xyz} - E_z}{N c_C^2}.$$

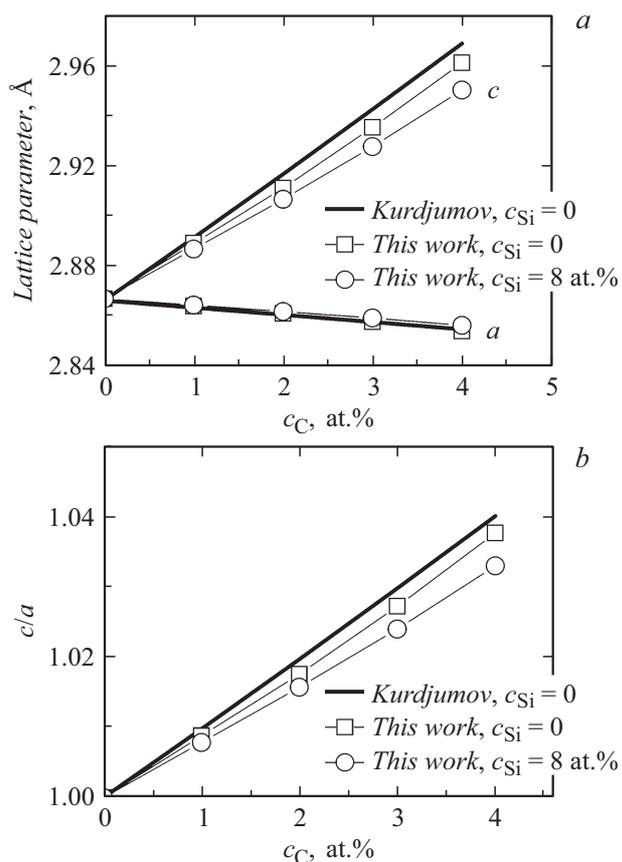


Рис. 3. Зависимости параметров решетки (a) и степени тетрагональности (b) от концентрации углерода. Представлены экспериментальные данные Курдюмова [11] и данные, полученные при MD-моделировании с помощью EAM-потенциалов для содержания кремния 0 и 8 at.%.

Расчет энергий E_{xyz} и E_z производился методом минимизации энергии суперъячейки, представляющей собой ОЦК-решетку железа размером $30 \times 30 \times 30$ элементарных ячеек (54 000 атомов). Атомы кремния и углерода случайно распределяли по узлам кристаллической

решетки и октапорам соответственно. Энергии E_{xyz} и E_z усреднялись по 100 конфигурациям, содержание углерода было выбрано равным 4 at.%. Заметим, что, согласно теории Зинера–Хачатуряна, параметр деформационного взаимодействия не зависит от содержания углерода. При увеличении концентрации кремния происходит уменьшение параметра λ_0 (рис. 2) вплоть до 4.2 eV/atom (–18%) при 10 at.% Si, что, вероятно, обусловлено сильным отталкиванием атомов кремния и углерода, находящихся в близких координационных сферах.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости параметров c и a решетки мартенсита для растворов Fe–C и Fe–C–Si с 10 at.% Si, а также экспериментальные данные Курдюмова [11]. Представленные зависимости получены при расчетах энергии E_z . Заметно, что введение кремния уменьшает параметры решетки и соответственно степень тетрагональности мартенсита Fe–Si–C.

Таким образом, в работе предложены межчастичные потенциалы типа погруженного атома для мартенсита системы Fe–Si–C, которые корректно воспроизводят данные *ab initio* моделирования энергии взаимодействия между атомами кремния и углерода, находящимися на различных расстояниях в решетке α -железа. 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 концентрации кремния в пределах до 10 at.% приводит к монотонному понижению параметра от 5.2 до 4.2 eV/atom.

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

Список литературы

- [1] Bhadeshia H.K.D.H., Edmonds D.V. // Met. Mater. Trans. A. 1979. V. 10. N 7. P. 895–907.
- [2] Garcia-Mateo C., Caballero F.G. // ISIJ International. 2005. V. 45. N 11. P. 1736–1740.

- [3] *Predel B.* Fe–Si (Iron–Silicon). Berlin–Heidelberg: Springer, 1995. P. 1–6.
- [4] *Simonovic D., Ande C.K., Duff A.I.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81, N 5. P. 054116.
- [5] *Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Попов А.Г., Пушкин В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 2. С. 37–43.
- [6] *Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I.* // *Mater. Sci. Rep.* 1993. V. 9. N 7–8. P. 251–310.
- [7] *Lau T.T., Forst C.J.F.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. N 21. P. 215501.
- [8] *Чирков П.В., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А.* // ФММ. 2016. Т. 117. В. 1. С. 1–8.
- [9] *Vincent E., Vecquart C.S., Domain C.* // *J. Nucl. Mater.* 2006. V. 351. N 1-3. P. 88–99.
- [10] *Khachaturyan A.G.* Theory of structural transformations in solids. Dover Publications, 2008. 576 p.
- [11] *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.