

02;05

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИЛ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТЕМПЕРАТУРУ $\gamma \rightarrow \alpha$ -ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

© В.Г. Чудинов, В.Е. Шудегов, В.А. Журавлев

Физико-технический институт РАН,
426000 Устинов, Россия
(Поступило в Редакцию 22 февраля 1995 г.)

Методом молекулярной динамики смоделирован температурный и концентрационный переход мартенситного типа в железе и его сплавах. Показано, что решающую роль играют особенности сил межатомного взаимодействия Fe-Fe, которые связаны с изменением экранировки кулоновского взаимодействия ионов за счет изменения плотности свободных электронов. Сделан вывод, что различие влияния двухвалентных металлов (Mn, Ni и др.) и азота заключается в том, что первые, находясь в положениях замещения, отдают в зону проводимости на один электрон меньше, а азот забирает из нее три электрона. С учетом атомного веса эффективность азота примерно в 12 раз больше, чем у марганца. Наличие трехвалентных примесей замещения взаимодействия Fe-Fe в первом приближении не изменяет и на температуре фазового перехода не сказывается. Промежуточное состояние — аморфное.

Сильное влияние примесей в железе на параметры полиморфного превращения является известным и широко используемым фактом. Примеси изменяют положение критических точек, кинетику и морфологию превращения. Например, добавка $\sim 1\%$ углерода приводит к понижению температуры перехода на ~ 600 К. Аналогично действие примеси азота. Сплавы Fe + 20% Mg и Fe + 25% Ni имеют аустенитную структуру при комнатной температуре [1,2].

Свойством стабилизировать γ -фазу обладают как примеси внедрения (C, N), так и примеси замещения (Mn, Ni...). Отметим сравнительно небольшой энергетический эффект $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода. Разность энергий Гиббса между аллотропными γ - и α -модификациями железа составляет при $T \sim 1000$ К около 300 Дж/моль, что в двадцать раз меньше, чем та же энергия, соответствующая, например, переходу твердое тело-жидкость (~ 6000 Дж/моль) [3]. По-видимому, с этим обстоятельством связана высокая чувствительность указанного перехода к внешним условиям.

Данная работа является попыткой проанализировать атомарные механизмы мартенситного перехода в сплавах на основе железа конкретными расчетами, базирующимися на потенциалах парного взаимодействия (ППВ) [4], методом молекулярной динамики. Предлагается конкретный механизм реализации зависимости: состав-ППВ-свойства.

Применимость метода псевдопотенциала для расчета ППВ переходных металлов нельзя считать достаточно корректной. Однако имеются работы, в которых достигнуто хорошее соответствие рассчитанных свойств металла и эксперимента [5,6].

К проблеме определения механизмов фазовых переходов I рода известно достаточно много подходов, которые можно условно разбить на две группы: статические и динамические [7,8]. В первом рассчитываются в тех или иных приближениях суммарные энергии электронной и ионной подсистем (без учета вклада энтропии для различных структур и $T = 0$). Та из них, которая обладает минимальной энергией в точке, где первая производная по объему обращается в нуль, считается стабильной. Учет температуры осуществляется за счет изменения постоянной решетки, которое имитирует тепловые расширения. Поскольку энергия электронной подсистемы на 4-7 порядков больше ионной, то делается вывод, что именно она определяет структуру системы [7]. Этот подход, вне сомнения, корректен в бесструктурном приближении.

Однако дополнительно следует учитывать, что реальная кристаллическая структура может быть стабильна только в том случае, если она устойчива во всех кристаллографических направлениях к продольным и сдвиговым напряжениям. Это эквивалентно требованию отсутствия в системе отрицательных (мнимых) мод в любом направлении. Так, обращение модуля сжимаемости B в нуль в кубических кристаллах приводит к неустойчивости плоскости $\{100\}$ в направлении $\langle 100 \rangle$ ($C_{44} = 0$). Соответственно неустойчивости $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$ соответствует $(C_{11} - C_{12}) = 0$; $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ — $(C_{44} + C_{11} - C_{12}) = 0$, и т. д. [8]. Поскольку все упругие константы пропорциональны вторым производным от свободной энергии по координатам, то роль электронной подсистемы, энергия которой в первом приближении (псевдопотенциальное приближение) определяется только величиной удельного объема и не зависит от структуры и взаимного положения атомов, в этом случае уменьшается. Она вообще не оказывает влияния, если плотность при фазовом переходе остается неизменной и $V = \text{const}$.

В связи со сказанным выше, наиболее подходящим для ММД моделирования можно считать переход ГЦК \rightleftharpoons ОЦК мартенситного типа в железе и его сплавах, в котором изменение плотности $\sim 0.1\%$.

Методика эксперимента

С нашей точки зрения, существенное продвижение при решении данной проблемы может быть сделано на пути изучения влияния особенностей сил межатомного взаимодействия на поведение этих систем с использованием метода молекулярной динамики (ММД) [9], который особенно широко начал использоваться с появлением общедоступных ЭВМ с большой производительностью и объемом памяти. Он позволяет проследить поведение отдельных атомов при конкретных ППВ.

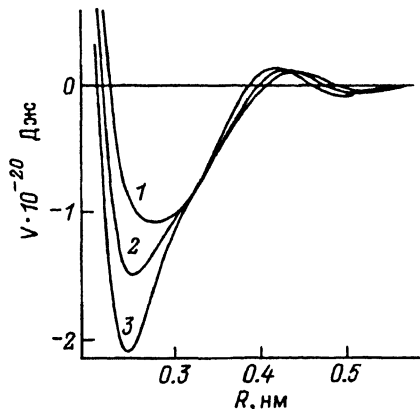


Рис. 1. Потенциалы парного взаимодействия на основе железа.

1 — чистое железо и Fe + 5% Cr; 2 — Fe + 25% Mn и Fe + 2% N; 3 — Fe + 50% Mn и Fe + 5% N.

Основным его недостатком является то, что в нем нельзя корректно учесть влияние объемных сил, обусловленных свободными электронами, из-за использования классических, а не квантовых уравнений движения. Поэтому мы считаем основной задачей качественное воспроизведение атомных механизмов процессов, а не расчет их численных параметров. В наших расчетах отдается предпочтение варианту, соответствующему термодинамическому условию $V = \text{const}$. Вторая сложность связана с тем, что фазовые переходы — это медленные по атомным масштабам времени явления. Поэтому требуются огромные затраты машинного времени.

На рис. 1 представлены ППВ Fe-Fe для систем Fe и Fe + 5%, Cr, Fe + 25% Mn и Fe + 2% N, Fe + 50% Mn и Fe + 5% N. Расчеты ППВ между атомами металлов были выполнены в рамках теории псевдопотенциала (ПП) по схеме Хейне-Абаренкова-Анималу (ХАА) [4] с функцией экранировки Шоу. ППВ типа металл-металлоид рассчитывались в рамках комбинированной модели — ПП и функционала плотности, в которой атом металла представляется в виде псевдоиона и относительно атома металлоида считалось, что его валентная оболочка слабо возмущена [10]. Большое влияние на ППВ оказывала плотность свободных электронов, которые экранировали кулоновское взаимодействие ионов. Добавка хрома в железо практически не изменяет взаимодействия Fe-Fe, так как их валентности одинаковы, следовательно, плотность электронов и экранировка, обусловленная ими, не изменяются. Однако добавка двухвалентного марганца существенно меняет плотность свободных электронов, что сказывается на взаимодействии в матрице железа.

Относительно валентного состояния, состояния азота и углерода в железе высказывались различные точки зрения [11,13]. Мы предполагали, что атом азота локализует около себя три электрона из зоны производимости, образуя валентно-связанную полосу, расположенную ниже уровня Ферми. Поэтому эффект от их введения аналогичен легированию железа марганцем, никелем или другими металлами с меньшей, чем у железа, валентностью. Учитывая, что атомный вес азота в четыре раза меньше, чем марганца, то весовая эффективность азота на порядок выше. Это обстоятельство иллюстрируется на рис. 1 из которого видно, что ППВ типа Fe-Fe для систем Fe + 25% Mg и Fe + 2% N, Fe + 50% Mn и Fe + 5% N практически идентичны. При других предположениях о валентности азота мы получили нефизичные ППВ.

В работе использовалась программа ММД, оптимизированная по затратам машинного времени [13]. Проверка решеток на стабильность осуществлялась динамическим методом. Температурные границы устойчивости ГПК и ОПК структур определялись по функции радиального распределения атомов (ФРРА). Моделировались кристаллиты, содержащие до ~ 2000 атомов при циклических или свободных граничных условиях (ГУ). Атомарный объем определялся из условия $P = 0$ при $T = 0$.

Функция распределения плотности состояния атомов (ПСА) вычислялась как фурье-образ автокорреляционной функции $\gamma(\tau)$

$$g(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau,$$

$$\gamma(\tau) = \sum_i \frac{\langle \mathbf{V}_i(\tau) \mathbf{V}_i(0) \rangle}{\langle \mathbf{V}_i(0) \rangle},$$

где $\mathbf{V}(\tau)$ — вектор скорости i атома в момент времени τ , $\langle \rangle$ — усреднение по различным промежуткам времени.

Результаты расчетов и их обсуждение

В чистом железе наблюдалась потеря устойчивости ГПК кристаллической решетки при понижении температуры от $T \simeq 1100$ до $\simeq 900$ К. Для системы Fe+25% Mn и Fe+2% N интервал устойчивости α -фазы был значительно шире и нижняя граница устойчивости находилась около $T = 600$ К. В системах Fe+50% Mn и Fe+5% N за доступное время счета распад ГПК решетки вообще не наблюдался (циклические граничные условия эквивалентны термодинамическому условию $V = \text{const}$). При свободных границах ($P = \text{const}$) температура плавления изменялась на 200–300 К.

Экспериментальные значения температуры перехода для Fe 1183 К и для Fe + 15% Mn 870 К. Качественное согласие неплохое, учитывая погрешности восстановления ППВ и использования классических, а не квантовых уравнений движения, но этому не следует придавать решающее значение, как указывалось выше.

К сожалению, мы могли фиксировать только факт потери устойчивости, но не конкретные механизмы атомных переходов из-за ограниченных промежутков времени, доступных для наблюдения. Поэтому было выполнено моделирование из сильно переохлажденной γ -фазы ($T = 200$ К) для сокращения времени перехода.

Результаты представлены на рис. 2. В последовательные моменты времени ФРРА претерпела кардинальное изменение. На начальном этапе происходит практически полная аморфизация с сохранением ближнего порядка исходной структуры, а затем появляются пики, характерные для ОПК решетки, которые непрерывно увеличиваются и обостряются. Существенно то, что максимальные смещения атомов от положений равновесия ГПК решетки не превышают межатомного расстояния (~ 0.3 нм). Из чего следует, что переход носит бездиффузионный характер и реализуется за сравнительно небольшие физические времена ($\sim 10^{-11} - 10^{-10}$ с). Стабильность терялась одновременно

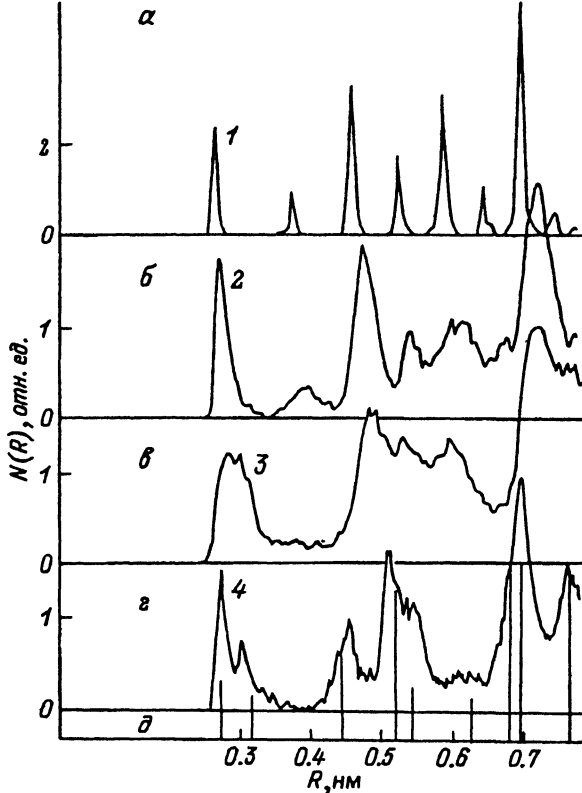


Рис. 2. Функция радиального распределения атомов при превращении в переохлажденном ($T = 200$ К) Fe + 15% Mn.

a — $\tau = 6 \cdot 10^{12}$ с, ГЦК структура; b — $\tau = 1 \cdot 10^{-11}$ с, промежуточное состояние; v — $\tau = 1.4 \cdot 10^{11}$ с, квазиаморфное состояние; z — $\tau = 1.8 \cdot 10^{-11}$ с, состояние близкое к ОЦК структуре; d — идеальная ОЦК структура железа.

во всем объеме кристалла. Образование зародышей новой фазы не наблюдалось.

Но и в этом случае из-за ограниченных возможностей ЭВМ нам удалось воспроизвести процессы только на весьма ограниченном промежутке времени ($\sim 2 \cdot 10^{-11}$ с), т.е. только начальную стадию перехода. Поэтому были привлечены аналитические методики расчета дисперсионных соотношений в простейшем гармоническом приближении. Температура имитировалась изменением постоянной решетки. Оказалось, что $\alpha \rightarrow \gamma$ - и обратный $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходы имеют различную природу (рис. 3). В первом случае система теряет устойчивость по типу $\{100\} \langle 100 \rangle$. Упругая константа C_{44} , пропорциональная продольной моде в направлении типа $\langle 100 \rangle$, обращается в нуль. Во втором случае возникает "мягкая мода" в точке $K_g = \langle 1, 0.5, 0 \rangle$ с поляризацией $\langle 100 \rangle$, т.е. длина волны "мягкой моды" минимальна для этой структуры. Аналогичные типы смещений наблюдались экспериментально.

На рис. 4 представлены функции распределения плотности состояний (РПС), которые в общем подтверждают структурные исследования. Высокоэнергетические пики при переходе уменьшаются, а низко-

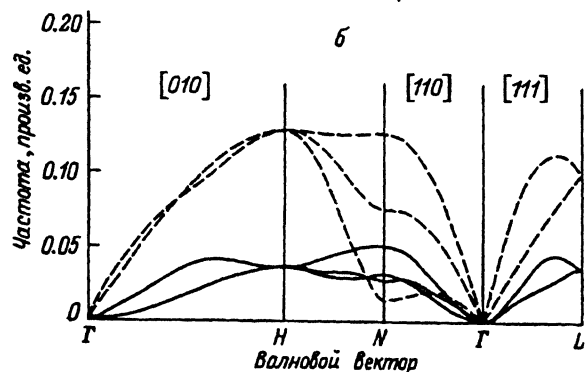
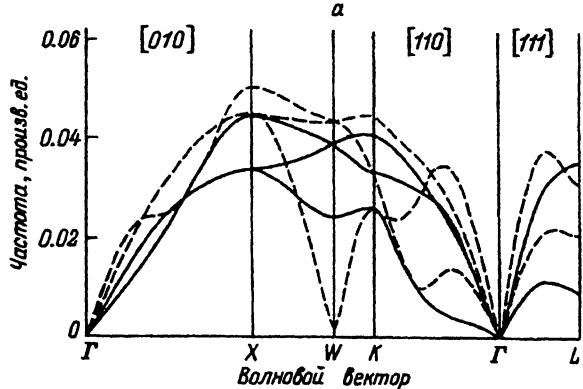


Рис. 3. Дисперсионные соотношения при $\alpha \rightarrow \gamma$ - (а) и $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходах (б).

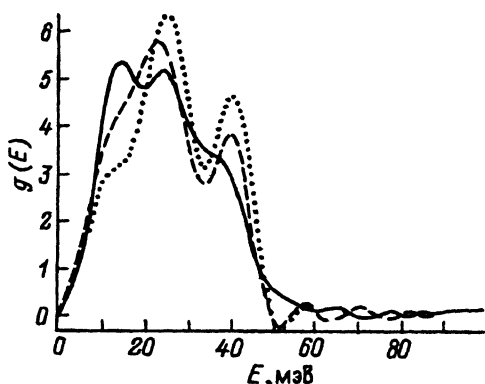


Рис. 4. Фононные спектры при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении в Fe+25% Mn или Fe+2% N. Пунктир — γ -Fe, ГЦК структура, $T = 700$ К; штриховая кривая — квазиаморфное промежуточное состояние, $T = 300$ К; сплошная кривая — α -Fe, близкая к ОЦК структура, $T = 100$ К состояния неравновесные.

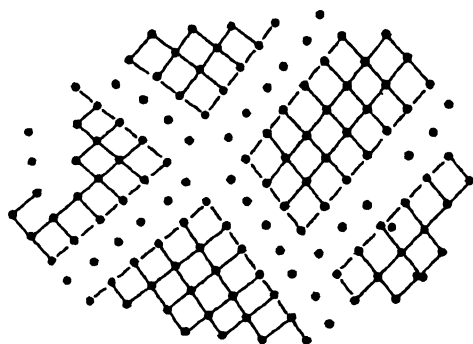


Рис. 5. Структура плоскости (111) исходного ГЦК кристаллита после $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Штриховая линия — граница зерна (для ее выявления необходимо смотреть на рисунок под малым углом. Имеется пространственное искажение за счет притвора).

энергетические увеличиваются. Качественно это согласуется с экспериментальными данными и теоретическими расчетами.

Хотелось бы обратить внимание, что и в эксперименте [4], и в наших предшествующих расчетах по моделированию перехода твердое тело-жидкость [15,16] было установлено, что для реализации фазового перехода не требуется потери устойчивости одновременно всеми атомами. Для этого достаточно, чтобы их было $\sim 10\%$. Это означает, что упругие константы точно в нуль могут не обращаться, а иметь только тенденцию к падению. Избыточная энергия на этих атомах появляется за счет флуктуаций [14]. Этому способствует и ангармоничный вклад в ППВ. Как показал Плакида [15], в ангармоническом приближении в точке фазового перехода упругие константы не обращаются в нуль, а их численное значение определяется конкретным видом ППВ (точнее, вторыми производными от ППВ). Вот почему идентификация характера неустойчивости ММД оказалась затруднительной. В заключение подчеркнем еще раз, что стабильность решетки терялась одновременно во всем объеме, а появления зародышей в соответствии с классическим представлением мы не наблюдали. Промежуточная фаза — квазиаморфное состояние.

Для выяснения атомарного механизма перехода были выполнены расчеты тензора деформаций для небольших групп атомов. По его собственным векторам и собственным значениям делалось заключение о характере деформации решетки. Корректность этой процедуры оправдывается тем, что относительные смещения атомов в нашем случае были значительно меньше межатомного расстояния. Результирующая деформация при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении оказалась гомогенной, собственные значения тензора деформации близки к величинам, полученным из схемы Курдюмова-Закса [1].

Одновременно с $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходом в кристаллите наблюдали фрагментацию: образовались два зерна, развернутых относительно друг друга на $2-3^\circ$ (рис. 5). Экспериментально этот факт хорошо известен как “ближний порядок смещения” или “нанометровая структура” [10].

Заключение

За стабильность того или иного типа решетки в сплавах на основе железа несут ответственность потенциалы парного взаимодействия Fe-Fe, которые трансформируются, последовательно обеспечивая устойчивость различных структур, при изменении концентрации электронов в зоне проводимости. Это обстоятельство происходит либо за счет замещения части трехвалентного железа на атомы с более низкой валентностью, либо за счет связывания электронов атомами неметаллических добавок. Температурный фазовый переход обусловлен изменением вклада энтропии в свободную энергию.

Полученные результаты можно рассматривать в качестве начального этапа изучения атомарных механизмов мартенситных переходов — одной из главных проблем современного металловедения. Развитие подхода можно применять и при исследовании других фазовых переходов.

Авторы сердечно благодарят Е.И.Саламатова и С.А.Останина за выполнение расчетов дисперсионных соотношений по нашим потенциалам.

- [1] Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
 - [2] Банный О.Д., Дурце М.Е. Диаграммы состояния двойных и многоатомных систем на основе железа. М.: Metallurgia, 1986. 440 с.
 - [3] Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Metallurgia, 1984. 204 с.
 - [4] Хейне В., Козн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973. 435 с.
 - [5] Татаринская О.М. // ФММ. 1984. Т. 55. № 5. С. 890–896.
 - [6] Ястребов Л.И., Кацнельсон А.А. Основы электронной теории твердого тела. М.: Наука, 1986. 320 с.
 - [7] Ястребов Я.И. // Металлы. 1991. № 4. С. 11–57
 - [8] Кондратьев В.В., Пушкин В.Г. // ФММ. 1985. Т. 60. С. 629–650.
 - [9] Erginsou G., Vineyard G.B., Englert A. // Phys. Rev. 1965. Vol. A139. P. 118–130.
 - [10] Чудинов В.Г., Долгушева Е.Б., Юрьев Д.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 11. С. 178–183.
 - [11] Жураковский Е.А. Электронная структура тугоплавких соединений. Киев: Наукова думка, 1976. 400 с.
 - [12] Жураковский Е.А., Немченко В.Ф. Кинетические свойства и электронная структура фаз внедрения. Киев: Наукова думка, 1989. 304 с.
 - [13] Дядин В.М., Чудинов В.Г., Гондырева И.Л., Бычков Д.А. Программа метода молекулярной динамики, ориентированная на моделирование физических процессов в высокотемпературных сверхпроводниках. Деп. в ВИНТИ. 1191. № 1537-В91. С. 22.
 - [14] Chudinov V.G., Protasov V.I. // Phys. Stat. Sol. 1984. Vol (a)85. P. 105–112.
 - [15] Plakida N.M., Aksenov V.L., Drechler S.R. // Eur. Phys. Lett. 1987. N 4. P. 1309–1319.
 - [16] Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
-