СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.422.23

ВЛИЯНИЕ NI И AI НА КИНЕТИКУ РАСПАДА И СТАБИЛЬНОСТЬ ОБОГАЩЕННЫХ Си ВЫДЕЛЕНИЙ В СПЛАВЕ Fe-Cu-Ni-Al. РЕЗУЛЬТАТЫ MD + МС-МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. И. Н. Карькин^{*a*}, Л. Е. Карькина^{*a*}, *, Ю. Н. Горностырев^{*a*}, П. А. Коржавый^{*a*}, *b*</sup>

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bDepartment of Materials Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

*e-mail: lidiakarkina@gmail.com Поступила в редакцию 23.11.2020 г. После доработки 20.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

С целью выяснения влияния легирующих элементов на образование и структуру обогащенных Си выделений различные стадии распада сплавов системы Fe–Cu–Ni–Al исследованы с использованием комбинированного MC+MD подхода, включающего Монте-Карло (MC) и молекулярно-динамическое (MD) моделирование. Показано, что обогащение поверхности выделений легирующими элементами реализуется уже на ранних стадиях распада и играет существенную роль в структурной стабильности обогащенных медью частиц относительно OЦК \rightarrow 9*R*-перехода.

Ключевые слова: сплавы железа, легирование, распад, образование выделений, атомистическое моделирование

DOI: 10.31857/S0015323021050041

введение

В последние десятилетия большое внимание исследователей привлекают ранние стадии распада сплавов, приводящие к формированию структуры устойчивых дисперсных выделений, обеспечивающих высокие прочностные свойства. Существующие представления о физических процессах, определяющих формирование такой структуры, а также кинетические и термодинамические факторы, обеспечивающие ее стабильность, продолжают оставаться предметом дискуссий [1–5].

Особый интерес вызывают сплавы на основе Fe–Cu, в которых высокие прочностные свойства при сохранении пластичности достигаются благодаря образованию наноразмерных выделений ОЦК-Cu в матрице α -Fe [4–11]. Низкоуглеродистые стали, легированные Cu и дополнительно Ni, Al и Mn, после старения при 500–550°C демонстрируют высокую прочность, достигающую 1600 МПа [12, 13]. Следует также отметить, что легирование Cu мартенситно-стареющих сталей, содержащих Ni, Al и другие элементы, рассматривается как перспективный способ повышения их прочностных и пластических свойств [14].

Кинетика распада пересыщенных многокомпонентных твердых растворов Fe–Cu–(Ni, Al, Mn) детально исследована экспериментально [11–18]. Показано [17, 18], что высокие прочност-

ные свойства сплава с низким содержанием легирующих элементов обусловлены формированием частиц Си, поверхность которых обогащена атомами Ni и Al (co-precipitation режим). При повышении содержания легирующих элементов Ni и Al кинетика распада изменяется, и в результате старения формируется структура, содержащая частицы выделений на основе Си и интерметаллического соединения B2 NiAl. Переход от низкок высоколегированным сплавам сушественно зависит от содержания в них Ni и Al и от отношения Ni/Cu и Al/Cu [12, 16-18]; при содержании Ni менее ~2.5 ат. % частицы B2 NiAl не образуются. Условия сосуществования двух типов выделений и их взаимное влияние являются в настоящее время недостаточно изученными.

Другим важным обстоятельством, определяющим характер эволюции выделений Cu, является их структурная нестабильность относительно ОЦК $\rightarrow 9R \rightarrow \Gamma$ ЦК-перестройки с увеличением размера (см. обсуждение в [9]). Однако изменение условий стабильности выделений ОЦК-Cu при легировании практически не рассматривалось.

Влияние Ni и Mn на образование обогащенных Cu выделений в α-Fe исследовано теоретически в [10, 19, 20] методом Монте-Карло моделирования с рассчитанными из первых принципов параметрами межатомных взаимодействий. Показано, что Ni способствует образованию и стабильности выделений Cu, сегрегируя на межфазной границе, в то время как Mn практически не оказывает влияния на процесс распада. В работе [21] с использованием комбинированного подхода, включающего Монте-Карло (MC) и молекулярно-динамическое (MD) моделирование, была исследована кинетика зарождения и роста выделений на основе Cu в многокомпонентном низколегированном сплаве Fe–1.5Cu–2.0Ni–1.5Al (ат. %). Показано, что перераспределение атомов Al и Ni и формирование обогащенного ими слоя на поверхности наночастиц Cu стабилизирует выделения, препятствуя их росту.

В настоящей работе, с целью выяснения влияния состава на образование и структуру выделений, различные стадии распада низколегированного Fe–1.5Cu–2.0Ni–1.5Al и высоколегированного Fe–1.5Cu–5.0Ni–4.0Al сплавов исследованы с использованием MC+MD-подхода. Показано, что обогащение легирующими элементами поверхностного слоя медного выделения не только приводит к торможению его роста, но и повышает его структурную стабильность относительно ОЦК \rightarrow 9R-перестройки.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование кинетики распада в сложнолегированном сплаве Fe-Cu-Ni-Al, как и в работе [21], проводилось в рамках подхода, сочетающего методы Монте-Карло и молекулярной динамики, реализованные в пакете LAMMPS [22]. Для чистых металлов Fe, Cu, Ni, Al, были выбраны многочастичные ЕАМ потенциалы межатомных взаимодействий, адаптированные под LAMMPS [23]. При построении функции парных взаимодействий между атомами различных сортов была использована модифицированная схема аппроксимации, предложенная в [24] (детали построения парных взаимодействий см. в работе [19]). Качественно особенности взаимодействия пар атомов, полученные из расчетов *ab initio* [23] и с использованием ЕАМ потенциала, совпадают, а именно, значительное притяжение между парами атомов Cu-Cu, Ni-Al и Al-Cu; более слабое притяжение для пар Ni-Cu и Ni-Ni; достаточно сильное отталкивание для пары Al-Al. В отличие от [19], в настоящей работе мы использовали модифицированный потенциал для Ni-Al взаимодействия, обеспечивающий лучшее согласие с данными первопринципных расчетов [25] и описание свойств упорядоченного по типу В2-сплава NiAl (энергия связи, параметр решетки).

Моделирование комбинированным методом (MC + MD) проводилось на кристаллите размером $30 \times 30 \times 30$ параметров ОЦК-решетки α -Fe. В стартовой конфигурации атомы Ni, Cu и Al занимали случайные позиции, замещая атомы Fe в

соответствии с заданной концентрацией для низколегированного (разбавленного) сплава Fe-2.0Ni-1.5Cu-1.5Al или высоколегированного (концентрированного) сплава Fe-5.0Ni-1.5Cu-4.0Al (ат. %). При расчетах использовались периодические граничные условия вдоль всех трех направлений. Расчеты проводились при температуре 775 K, которая является типичной при экспериментальном изучении процессов старения в легированных сталях.

Моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе учитывалась диффузия примесных атомов Al, Ni, Cu в матрице ОЦК-Fe, а обмен между атомами $Cu \leftrightarrow Al \ u \ Cu \leftrightarrow Ni \ исключался.$ На каждом шаге МС случайно выбирался атом типа 1 (Fe) и типа 2 (Al, Ni, Cu) и проводился их последующий обмен при данной температуре в соответствии с алгоритмом Метрополиса [26, 27]. Выбранная последовательность обменов соответствует убыванию коэффициента диффузии атомов Al, Ni, Cu в матрице Fe [12]. Длительность каждого шага МС, то есть обмен между атомами $Fe \leftrightarrow Al$ (или $Fe \leftrightarrow Ni$, или $Fe \leftrightarrow Cu$), составляла $(3-5) \times 10^4$ единичных обменов в процедуре MC. MD-релаксация кристаллита рассматриваемого сплава осуществлялась через каждый шаг МС.

Первый этап моделирования завершался через $(0.6-1.2) \times 10^6$ единичных обменов процедуры MC + MD. К этому моменту в кристаллите формировалась двухфазная структура: твердый раствор примесных атомов в ОЦК-матрице Fe и выделения на основе ОЦК Cu, обогащенные атомами Ni и Al. На втором этапе дополнительно включался обмен между атомами Cu \leftrightarrow Al и Cu \leftrightarrow Ni, имитирующий процесс диффузии атомов никеля и алюминия в выделениях меди.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан фрагмент кристаллита низколегированного сплава после завершения 4.5 × × 10⁶ MC + MD шагов моделирования. Как в разбавленном, так и в концентрированном сплаве формируется весьма неоднородное распределение легирующих элементов. Образуются предвыделения, ядро которых состоит в основном из атомов Cu, а атомы Ni и Al распределены преимущественно вблизи их границ. Такая структура наиболее выражена для сплава Fe-1.5Cu-2Ni-1.5Al (рис. 1), при этом имеющихся атомов Ni и Al недостаточно, чтобы образовать сплошную оболочку вокруг формирующихся на ранней стадии дисперсных выделений меди. В сплаве Fe-1.5Cu-5Ni-4Al образуется более плотная оболочка, однако при этом часть атомов Ni и Al оказываются захваченными внутри выделений Си.

Чтобы выявить изменения в распределении атомов разных сортов со временем мы рассчитали



Рис. 1. Фрагмент кристаллита сплава Fe-1.5Cu-2Ni-1.5Al после завершения 4.5 × 10⁶ MC + MD шагов. Атомы меди помечены красным цветом, алюминия – зеленым, никеля – синим; атомы Fe не показаны.

корреляционные функции $P_i(A,B)$, характеризующие вероятность обнаружить атом сорта В в координационной сфере і атома сорта А. На рис. 2 показана эволюция функций Р₍(A,B) в зависимости от числа шагов молелирования лля сплава Fe-1.5Cu-2Ni-1.5Al (кривые 1, 2) и сплава Fe-1.5Cu-5Ni-4Al (кривые 3, 4). Видно, что формирование обогащенных медью выделений в разбавленном сплаве происходит постепенно (рис. 2а), в течение всего первого этапа моделирования $(1.2 \times 10^{6} MC + MD$ -шагов). В тоже время в коннентрированном сплаве эта сталия завершается за значительно меньшие (примерно на порядок) времена. При этом максимальное достигаемое значение $P_i(Cu,Cu)$ существенно выше в случае разбавленного сплава (ср. кривые 1, 2 и 3, 4), что указывает на проникновение атомов легирующих элементов внутрь частицы при повышении их концентрации.

Ближний порядок с преобладанием первых соседей в распределении атомов Ni и Al в низколеги-



Рис. 2. Зависимость корреляционных функций $P_l(A,B)$ от числа МС шагов для сплава Fe-1.5Cu-2Ni-1.5Al (кривые *1*, *2*) и для сплава Fe-1.5Cu-5Ni-4Al (кривые *3*, *4*). Кривые *1*, *3* соответствуют $P_l(A,B)$, кривые *2*, *4* – $P_2(A,B)$.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 5 2021



Рис. 3. Дифракционная картина (ось зоны [1 1]) обратной ОЦК решетки), рассчитанная для кристаллита высоколегированного сплава, содержащего выделение Си размером 2.6 нм, погруженное в твердый раствор Fe–Ni–Al. (а) Состояние после структурной MD релаксации, (б) после завершения 2.5 × 10⁶ MC + MD релаксации.

рованном сплаве устанавливается постепенно, в течение всей процедуры моделирования (рис. 2б), причем стационарное значение $P_i(Ni,Al)$ не достигается за используемые времена ($4.5 \times 10^6 \text{ MC} +$ + MD шагов). В сплаве с большей концентрацией Ni и Al стационарное значение ближнего порядка, характеризуемого P_i (Ni,Al), устанавливается за гораздо меньшие времена порядка 1 × 10⁵ MC + MD шагов (кривые 3, 4). Следует отметить, что при больших временах в обоих рассматриваемых сплавах достигается примерно одно и то же распределение атомов Ni и Al. Из сравнения корреляционных функций *P_i*(Cu,Cu) и *P_i*(Cu,Ni) (рис. 2а и 2в) видно, что в случае малых концентраций Ni и Al выделения состоят в основном из атомов Си. Переход к концентрированному сплаву ведет к обогащению медных выделений атомами Ni, в то время как концентрация атомов Al, наоборот, уменьшается (сравни P_i (Ni,Cu) и P_i (Al,Cu) на рис. 2в и 2г). Таким образом, переход к концентрированному сплаву ведет к изменению состава выделений Си (и, возможно, к частичному растворению) в результате проникновения в них атомов Ni.

После завершения стадии зарождения обогащенных Си выделений и образования локально упорядоченных Ni—Al-оболочек наступает продолжительный период медленной эволюции, которая включает перераспределение атомов Си между соседними выделениями [21] и приводит к их укрупнению. Чтобы выяснить особенности формирования Ni—Al-оболочки в случае более крупных выделений, мы искусственно создали частицы меди различного размера в центре кристаллита, окруженные в начальный момент атомами Ni и Al, случайно распределенными в матрице Fe. Размер частиц Си варьировался в пределах от 1.2 до 5.0 нм; при этом размер кристаллита выбирался таким образом, чтобы средняя концентрация соответствовала составу рассматриваемых сплавов.

Как известно, при увеличении размера частицы Си происходит перестройка ее структуры по схеме ОЦК \rightarrow 9*R* \rightarrow ГЦК [9, 26]. При этом выраженные предпереходные ОЦК \rightarrow 9*R*-явления, сопровождающиеся квазистатическими смещениями в плоскости {110}. наблюдаются при достижении частицей некоторого критического размера Dc. Для используемого здесь потенциала межатомного взаимодействия критический размер для частиц Cu в матрице Fe составлял 5.0 нм. Оказалось, что для частиц меди в твердом растворе Fe-Ni-Al с хаотически распределенными атомами Ni и Al величина Dc значительно уменьшается и зависит от состава сплава. Мы нашли, что *Dc* ~ ~ 2.6 нм для низколегированного и $Dc \sim 1.5$ нм для высоколегированного сплава.

На рис. За показана дифрактограмма, рассчитанная для кристаллита, содержащего высоколегированный твердый раствор (Fe-5Ni-4Al) и выделение меди размером D = 2.6 нм. Образование тяжей вдоль направления (110) обратной решетки свидетельствует о формировании предпереходного состояния. Однако после завершения 2.5 × × 10⁶ MC + MD шагов релаксации тяжи практически исчезают, и увеличивается размытие основных рефлексов (рис. 3б). Анализ радиальной функции распределения, характеризующей вероятность обнаружить два атома определенного сорта на заданном расстоянии друг относительно друга, позволил заключить, что отжиг сплава, содержащего предварительно созданное выделение Си, ведет к перераспределению атомов Ni и Al, их проникновению внутрь частицы и подавлению решеточной неустойчивости.



Рис. 4. Структура закритического выделения в высоколегированном Fe–1.5Cu–5Ni–4Al сплаве (a); размер 2.6 нм. Радиальное распределение атомов различных сортов: Fe (кривая *1*), Cu (кривая *2*), Ni (кривая *3*) и Al (кривая *4*) после 2.5×10^6 шагов MC + MD процедуры (б).

На рис. 4а представлена структура сплава Fe– 1.5Cu–5Ni–4Al с предварительно введенной частицей Cu размером D = 2.6 нм после завершения MD + MC процедуры. Видно, что вблизи частицы формируется относительно тонкая и неоднородная Ni–Al оболочка, содержащая упорядоченные по типу *B*2 фрагменты (параметры ближнего порядка в области оболочки P_I (Ni,Al) = 0.34 и P_2 (Ni,Al) = 0.15).

Радиальное распределение атомов различных сортов показано на рис. 46. Следует отметить, что распределение атомов легирующих элементов на поверхности выделения является неоднородным, а кривые на рис. 46 характеризуют их среднюю концентрацию. В процессе MD + MC-релаксации атомы Ni и Al проникают с поверхности внутрь частицы, примерно на половину ее радиуса (рис. 46). В результате подавление развития ОЦК \rightarrow 9*R*-решеточной неустойчивости оказывается также связанным с образованием оболочки из легирующих элементов.

В случае низколегированного сплава распределение легирующих элементов остается качественно подобным показанному на рис. 4. При этом толщина оболочки оказывается существенно меньше и, соответственно, решеточная неустойчивость оказывается не полностью подавленной. Следует ожидать развития ОЦК $\rightarrow 9R$ превращения при дальнейшем увеличение размера частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование выделений в многокомпонентном сплаве Fe–Cu–Ni–Al изучено методом MC + MD атомистического моделирования с использова-

нием многочастичных EAM потенциалов межатомного взаимодействия. Показано, что в процессе отжига происходит образование двух фаз: обогащенных Cu нановыделений и областей, содержащих преимущественно Ni и Al и характеризуемых ближним порядком типа B2. Уже на ранних стадиях распада формирующиеся B2-области окружают преимущественно нановыделения Cu. При этом увеличение концентрации легирующих элементов сопровождается проникновением атомов Ni внутрь медной частицы (см. рис. 2), что не удивительно, поскольку энергия Ni–Cu-взаимодействия в ОЦК Fe отрицательна [24].

Образование Ni—Al-оболочки, окружающей ядро медной частицы, обеспечивает понижение высокой межфазной энергии на границе выделения. При этом поверхность медной частицы размывается, исчезает ее кристаллографическая огранка. Следует ожидать, что эта оболочка и является местом зарождения новой фазы *B*2 в концентрированном сплаве.

Образование выраженной оболочки из атомов Ni и Al наблюдается при увеличении размера обогащенной Cu частицы, когда в ней развивается ОЦК \rightarrow 9*R*-решеточная неустойчивость. В этом случае формирование оболочки не только препятствует росту частицы, но и приводит к подавлению решеточной неустойчивости. Полученные результаты позволяют сформулировать условия, при которых формирование выделений, окруженных Ni–Al-оболочкой, оказывается наиболее эффективным.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 18-12-00366), а также (Л.Е. Карькина) в рамках

государственного задания по теме "Давление" Г.р. А18-118020190104-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.*, Misfit stabilized embedded nanoparticles in metallic alloys // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 27249–27257.
- Jiang Q., Yang C.C., Size effect on the phase stability of nanostructures // Curr. Nanosci. 2008. V. 4. P. 179–200.
- Bonvalet M., Philippe T., Sauvage X., Blavette D. The influence of size on the composition of nano-precipitates in coherent precipitation // Phil. Mag. 2014. V. 94. P. 2956.
- Kadambi S.B., Patala S. Thermodynamic stabilization of precipitates through interface segregation: Chemical effects // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1. P. 043604.
- Горбатов А.И., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А., Рубан А.В. Первопринципное моделирование распада в сплавах на основе железа // ФММ. 2016. Т. 117. С. 1293–1327.
- Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E., Maganello S.J. Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steels // Metall. Trans. 1997. V. 28A. P. 1274– 1276.
- 7. *Isheim D., Kolli R.P., Fine M.E., Seidman D.N.* An atom-probe tomographic study of the temporal evolution of the nanostructure of Fe–Cu based high-strength lowcarbon steels // Scripta Mater. 2006. V. 55. P. 35–40.
- Fine M.E., Liu J.Z., Asta M.D. An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels // Mater. Sci. Eng. 2007. V. 463A. P. 271–274.
- Gorbatov O.I., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Razumovskiy V.I., Korzhavyi P.A., Ruban A.V. Role of magnetism in Cu precipitation in α-Fe // Phys. Rev. 2013. V. B 88. P. 174113.
- Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A., Ruban A.V. Effect of Ni and Mn on the formation of Cu precipitates in α-Fe // Scripta Mater. 2015. V. 102. P. 11–14.
- Jiang S., Wang H., Wu Y., Liu X., Chen H., Yao M., Gault B., Ponge D., Raabe D., Hirata A., Chen M., Wang Y., Lu Z. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation // Nature. 2017. V. 544(7651). P. 460–464.
- Kapoor M., Isheim D., Ghosh G., Vaynman S., Fine M.E., Chung Yip-Wah. Aging characteristics and mechanical properties of 1600 MPa body-centered cubic Cu and B2-NiAl precipitation-strengthened ferritic steel // Acta Materialia. 2014. V.73. P. 56–74.
- 13. Kapoor M., Isheim D., Vaynman S., Fine M.E., Chung Y.-W. Effects of increased alloying element content on NiAl-

type precipitate formation, loading rate sensitivity, and ductility of Cu- and NiAl precipitation-strengthened ferritic steels // Acta Mater. 2016. V.104. P. 166–171.

- Höring S., Wanderka N., Banhart J., The influence of Cu addition on precipitation in Fe–Cr–Ni–Al–(Cu) model alloys // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. P. 574– 579.
- Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Liu C.T. Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultrahigh strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles // Acta Mater. 2015. V. 97. P. 58–67.
- Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Yu C.Y., Liu C.T. Group precipitation and age hardening of nanostructured Fe-based alloys with ultra-high strengths // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 21364–21376.
- Jiao Z.B., Luan J.H., Guo W., Poplawsky J.D., Liu C.T. Atom-probe study of Cu and NiAl nanoscale precipitation and interfacial segregation in a nanoparticlestrengthened steel // Mater. Res. Lett. 2017. V. 5. P. 562–568.
- Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Chung Y.W., Liu C.T. Co-precipitation of nanoscale particles in steels with ultra-high strength for a new era. // Materials Today. 2017. V. 20. P. 142–154.
- Vincent E., Becquart C.S., Domain C. Solute interaction with point defects in α Fe during thermal ageing: A combined ab initio and atomic kinetic Monte Carlo approach // J. Nucl. Mater. 2006. V. 351. P. 88–99.
- Горбатов А.И., Окатов С.В., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А., Рубан А.В. Влияние магнетизма на растворимость 3d элементов в ОЦК железе: результаты первопринципного исследования // ФММ. 2013. Т. 114. С. 642–653.
- Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Коржавый П.А., Горностырев Ю.Н. Кинетика ранних стадий распада в разбавленном ОЦК сплаве Fe-Cu-Ni-Al. MC + MD моделирование // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 103–109.
- 22. http://lammps.sandia.gov/index.html.
- 23. http://www.ctcms.nist.gov/potentials/.
- Zhou X.W., Johnson R.A., and Wadley H.N.G., Misfitenergy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. // Phys. Rev. 2004. V. B 69. P. 144113.
- 25. Gorbatov O.I., Hosseinzadeh Delandar A., Gornostyrev Yu.N., Ruban A.V., Korzhavyi P.A. First-principles study of interactions between substitutional solutes in bcc iron // J. Nucl. Mater. 2016. V. 475. P. 140–148.
- 26. Applications of the Monte Carlo method / in Statistical physics, ed. *K. Binder*. Springer, Berlin, 1984. 311 p.
- Deschamps A., Militzer M., Poole W.J. Precipitation Kinetics and Strengthening of a Fe-0.8 wt % Cu Alloy // ISIJ Int. 2001. V. 41. P. 196–205.