

# 碳化钛颗粒形成过程中原子扩散行为研究

吕亚男<sup>1</sup>, 陈 栋<sup>2</sup>

(1. 苏州工业职业技术学院机电工程系, 江苏 苏州 215104; 2. 苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215100)

**摘 要:** 为了明晰金属碳化物沉淀在铁合金中的形成机理, 解决宏观试验无法直接研究碳化物沉淀形成初期的局限性, 以碳化钛为研究对象, 采用分子动力学模拟方法, 研究了碳化钛纳米颗粒形成过程中, 碳原子和钛原子的扩散行为, 考察了碳化钛颗粒形成过程中温度和碳原子浓度对原子扩散的影响规律。研究表明, 原子的扩散行为对碳化钛颗粒形成起到关键作用。扩散过程中, 扩散系数较低的钛原子对碳化钛的形成起决定作用。钛原子和碳原子的扩散能力随温度的提高而增加, 但随碳原子浓度的增加而降低。

**关键词:** 碳化钛; 形成; 扩散; 分子动力学

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0143-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.022

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
聊科研  
与作者互动

## Diffusional characteristics of atoms during the formation of titanium carbides

Lv Yanan<sup>1</sup>, Chen Dong<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Suzhou Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, Jiangsu, China; 2. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215100, Jiangsu, China)

**Abstract:** To clarify the formation mechanism of metal carbide precipitate in ferroalloy and solve the limitation that macro experiments cannot directly study the initial stage of carbide deposition, the diffusional characteristics of titanium and carbon atoms are studied during the formation process of nano-scale titanium carbide in ferrite via the molecular dynamics simulation. The dependences of system parameters, such as temperature and carbon concentration, on the diffusivity of titanium and carbon are investigated. The results show that the diffusion-controlled carbide formation relies on the diffusion of interstitial carbon atom and solute titanium atoms, in which the slowly diffusing substitutional component, titanium, is the dominating factor. The diffusivity of Ti and C are enhanced with the increasing temperature, but both diffusions of titanium and carbon decrease with the increasing carbon concentration.

**Key words:** titanium carbide, formation, diffusivity, molecular dynamics

## 0 引言

金属碳化物沉淀, 如碳化钛沉淀<sup>[1-2]</sup>等, 在铁合金中能够显著增强合金强度。沉淀物析出过程中,

沉淀形貌, 数密度, 尺寸分布和化学成分对沉淀物的强化性能影响显著。然而, 由于沉淀物纳米颗粒析出时间较快, 宏观试验对其形成过程进行跟踪分析难度较大。因此, 近年来, 计算模拟方法分如蒙特-

收稿日期: 2020-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号 U1960104); 江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师项目; 苏州工业职业技术学院青年基金项目 (编号 2020kyjj03)。

作者简介: 吕亚男 (1983—), 女, 博士, 主要从事钢铁冶金及金属材料模拟, E-mail: lvyn@siit.edu.cn。

卡洛计算方法,经典成核理论和经典沉淀模型被广泛应用于研究沉淀析出过程。然而,已有的计算模拟研究中的大多数模型侧重于沉淀物随析出时间的尺寸变化,对于析出过程中沉淀物组成成分的行为和特点并没有相关研究。

在金属合金中,由于金属原子和碳原子的相互作用直接决定了碳化物沉淀的形貌和稳定性<sup>[3]</sup>,因此金属原子和碳原子的相互作用引起了众多研究者的关注。以碳化钛沉淀析出物为例,钛原子和碳原子在铁基体中碳化钛形成过程中起到了直接参与到形成过程中。尽管碳原子和钛原子在铁中的扩散行为已被广泛研究,然而涉及到铁基体中碳化物沉淀过程中组成元素的行为和作用的研究较少。迄今为止,对碳原子和钛原子在碳化钛沉淀形成过程中的行为和特点依然不清楚。

因此,笔者拟通过分子动力学模拟计算分析铁基体中钛原子和碳原子的作用,研究碳化钛形成过程中,钛原子和碳原子的扩散行为以及系统参数如温度和 C/Ti 比对碳化钛形成的影响。

### 1 研究方法

笔者采用 LAMMPS 软件进行分子动力学模拟,原子间相互作用势能使用 2NN.MEAM Fe-Ti-C 势能<sup>[4]</sup>。铁基体(Fe 为体心立方晶格(*bcc*), $a=2.87\text{\AA}$ )大小为沿 [100]轴, [010]轴和 [001]轴分别为  $28.7\text{\AA}\times 28.7\text{\AA}\times 28.7\text{\AA}$ 的周期性边界盒子。碳化钛的形成采用了位错激活形成模型<sup>[5]</sup>,盒子设置一条刃型位错线,位错线方向为 *y*轴且伯格矢量方向为

*x*轴( $b=1/2a$ , *bcc* 铁)。铁基体中钛原子和碳原子的数量各为 20 个。为了使模拟系统达到能量最低的稳定状态,模拟采用最速下降法(Method of steepest descent)<sup>[6]</sup>,在等温等压(NPT)系综,温度为 1 K,压力为 1 个大气压下弛豫 1 000 000 步。碳化钛形成模拟采用正则系统。系统温度分别为 700、800、900、1 000 K 和 1 100 K。控温方法采用 Nose-Hoover 方法<sup>[7]</sup>,速度控制采用 Velocity Verlet 算法<sup>[8]</sup>,时间步长为 1 fs,热动力学每 10 ps 进行平均,模拟运行时长为 2 ns。

扩散系数采用爱因斯坦扩散方程计算<sup>[9]</sup>,

$$D_c = MSD(t)/6 \tag{1}$$

其中,MSD 是均方位移(Mean Square Displacement),方程(1)中的  $MSD(t)$  是时间为 *t* 时的钛原子或碳原子的均方位移值,

$$MSD(t) = \langle \Delta r_i(t)^2 \rangle = \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle \tag{2}$$

其中, $r_i(t)-r_i(0)$  是原子 *i* 在时间 *t* 内的扩散距离。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 碳化钛颗粒形成

温度为 1 100 K,时间为 0 ns 和 2 ns 时,钛原子和碳原子在铁基体的分布如图 1 所示。在初始阶段,大多数钛原子和碳原子呈分散状态,较难观察到碳化钛颗粒。在 2 ns 时,可以观察到分散的碳原子和钛原子开始聚拢在位错位置附近,这与 Kobayashi 等人的发现<sup>[10]</sup>一致。由图 1 可见,几乎所有的碳原子都进入形成的碳化钛颗粒,但有少数钛原子分散在碳化钛颗粒周围。

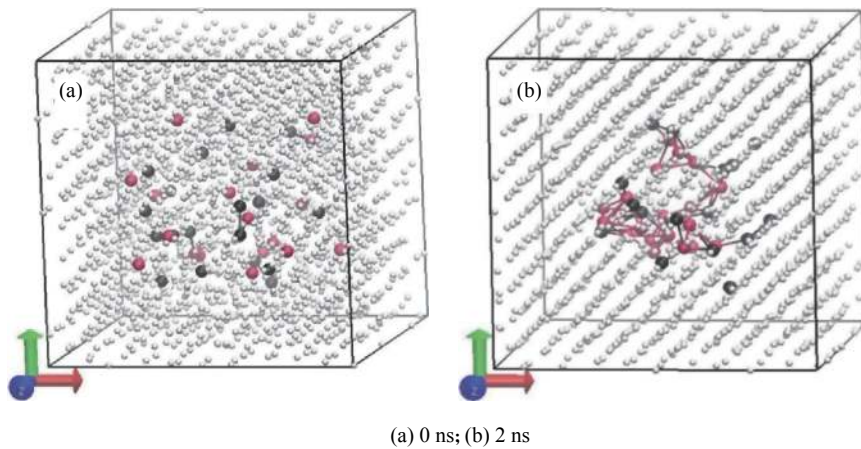


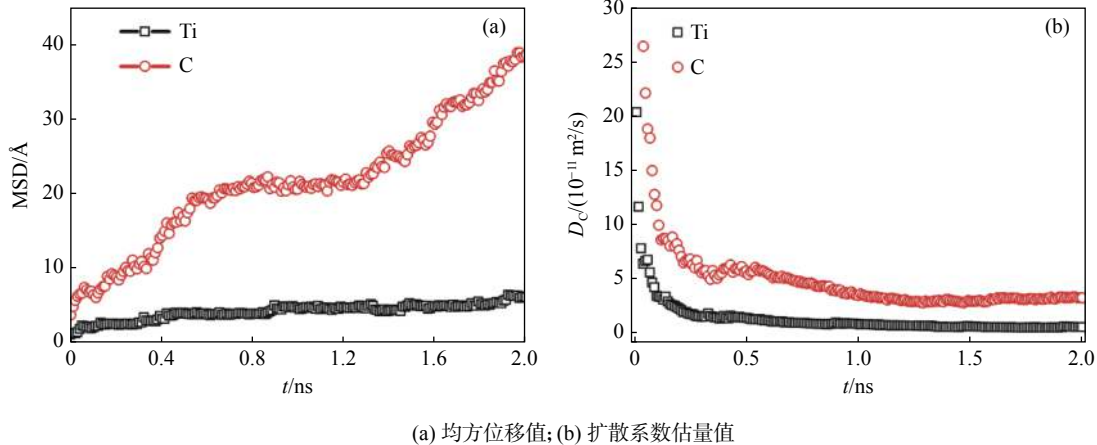
图 1 碳原子和钛原子分布 (Fe-白, Ti-黑, C-红)  
Fig. 1 Atomic distribution of Ti and C (Fe-white, Ti- black, C-red)

图 2(a) 为钛原子和碳原子的均方位移值。由图 2 可知,与钛原子的扩散相比较,碳原子在铁基体

中更为活跃。因此,可以得出图 1(b) 中 2 ns 后零散的钛原子分布是由较慢的钛原子扩散行为导致。碳

原子的 MSD 随着模拟运行的继续而持续增长, 表明碳原子对碳化钛的形成和长大起到了积极的促进作用。因此, 碳化钛在铁基体中的形成可以看做是

钛和碳的扩散控制过程。这一发现文献 [11] 的研究结果即合金元素在界面前的扩散行为决定着界面的移动速率相同一致。



(a) 均方位移值; (b) 扩散系数估量值

图 2 1100 K 时碳原子和钛原子的位移

Fig. 2 Diffusion coefficient of C and Ti at 1100 K

图 2(b) 为通过公式计算的钛原子和碳原子在不同时间下的扩散系数估量值。当  $t < 0.3$  ns 时, 钛原子和碳原子的扩散系数均随着时间的延长而增加, 但是 0.3 ns 之后变化趋势开始有波动<sup>[12]</sup>。根据扩散系数的估量值曲线图中其稳定值与扩散系数饱和值相对应<sup>[13]</sup>, 因此由图 2(b) 可得, 铁基体中碳原子和钛原子的扩散系数分别为  $3.22 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  和  $0.52 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。尽管在碳化物颗粒形成过程中, 碳原子展示出了比钛原子更强的扩散能力, 但碳化物的成核取决于碳原子和钛原子的共同作用<sup>[14]</sup>。

铁基体中钛和碳的自由能通过自适应偏置力 (ABF) 方法计算<sup>[15]</sup>。计算可得, 碳原子在铁基体的能量障碍为 0.81 eV, 这一结果与试验结果 (0.81 ~ 0.92 eV) 相符合。表明铁基体中碳原子的扩散行为并未受到低浓度钛原子的影响, 主要因为钛原子占据了铁基体中的 *bcc* 位置, 同时钛原子和碳原子的交互并未严重影响到碳原子的扩散, 尤其是当钛原子浓度较低时。铁基体中, 钛原子的能量势垒为 2.14 eV, 该值稍微低于实验计算结果 (2.52 eV<sup>[16]</sup>), 这可能是由于本文计算涉及到的铁基体是位错铁基体, 因此结构差异以及钛原子和碳原子的交互作用导致与试验结果的差别。此外, 位错铁基体中较低的钛原子和碳原子活化能证明了位错激活成核模型中的碳原子和钛原子更易扩散聚合, 是碳化钛颗粒形成的基础。

## 2.2 温度的影响

碳化物纳米颗粒的数量和形状与铁基体中的原

子扩散行为紧密相关, 原子的扩散行为则与系统参数如温度和 C/Ti 比紧密相关。

图 3 为碳化物形成过程中 MSD(Ti) 和 MSD(C) 随温度变化的曲线。温度对 MSD(C) 影响较为显著, 温度越高碳的扩散性能越强, 尤其当温度高于 900 K 时。对于钛原子而言, 温度为 700 K 和 800 K 时, MSD 在 0.2 ns 后趋于平缓, 这表明钛原子在铁基体中低温下扩散性能较差。T=900 K 时, MSD(Ti) 随着时间的延长而增加。但是当温度大于 800 K 后, MSD(Ti) 的变化趋势并不显著。这是由钛原子和碳原子在铁基体中不同的扩散机理导致的。在铁素体中, 钛原子作为溶质原子, 占据了铁原子位, 其扩散遵守交换机理, 扩散较慢。碳原子占据空位位置, 遵守空位跃迁机理, 扩散受温度影响较为显著。

根据公式(1)爱因斯坦扩散方程计算可得, 碳在不同温度下的扩散系数为  $0.44 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (700 K),  $0.95 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (800 K),  $1.24 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (900 K),  $2.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (1 000 K),  $3.22 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (1 100 K)。钛在不同温度下的扩散系数为  $0.38 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (900 K),  $0.46 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (1 000 K),  $0.52 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (1 100 K)。通过数据分析可知, 两者的扩散系数均随着温度的上升而提高。在较低温度时, 由于两者扩散系数均较低, 碳化物成核较容易发生, 但长大较慢, 所以形成了密度大的小颗粒。尽管碳的扩散系数高于钛的扩散系数, 但是 Wang 等人研究<sup>[14]</sup>发现沉淀长大的决定因素是溶质原子的扩散, 这一点也同样在 Fe-Mn-C 系统<sup>[17]</sup>中得到证实。较慢的扩散元素溶质原

子钛在碳化钛颗粒料成核时起到了决定作用。

温度对碳化钛颗粒中钛原子和碳原子径向分布函数(RDF)的影响如图4所示。由图4可知,温度对Ti-C的分布影响较为显著。 $r_{Ti-C}$ 的第一峰的位

置从800 K的2.75 Å减少到  $T > 800$  K的2.25 Å。这说明在较高温度下形成的碳化钛颗粒有更为紧密的结构,这是因为颗粒长大和稳定性在高温下得到了促进,颗粒中的原子间距缩短。

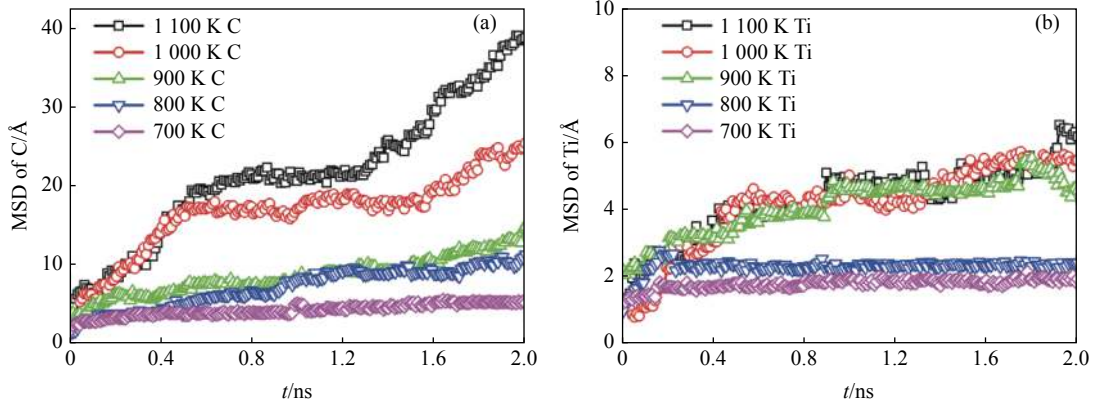


图3 温度对均方位移值的影响  
Fig. 3 Effect of temperature on the MSD

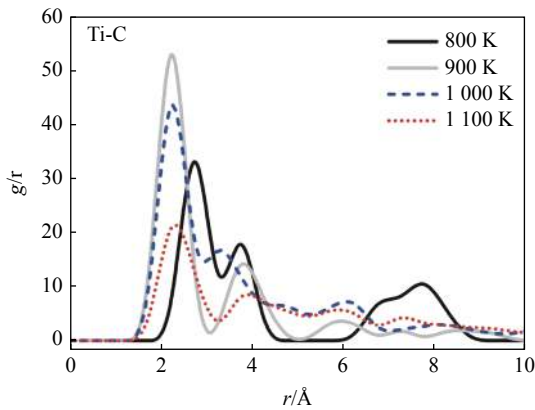


图4 不同温度下碳化钛颗粒中的径向分布函数  
Fig. 4 RDF in TiC cluster at different temperatures

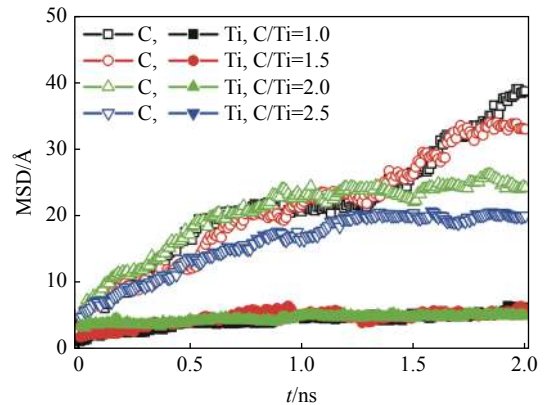


图5 C/Ti对MSD(C)和MSD(Ti)的影响  
Fig. 5 MSD of titanium and carbon with the ratio of C/Ti ratio

### 2.3 C/Ti 的影响

图5为C/Ti值对MSD(C)和MSD(Ti)的影响。由图5可以看出,C/Ti值对碳化钛沉淀的形成影响较为显著。当C/Ti值升高时,MSD(C)随之下降。当C/Ti值较大时,碳原子的扩散由于其数量较多受到了限制。当C/Ti值变化时,MSD(Ti)没有明显变化,钛原子扩散速率较低,尤其是C/Ti值较高时,这是因为溶质原子钛原子被间隙碳原子紧密包围,扩散难度增加。因此,碳化钛颗粒形成时,铁基体中的C/Ti需要保持在一个合理范围,以C/Ti不超过1.5为宜。

### 3 结论

1)采用分子动力学模拟研究了铁基体中碳化钛纳米颗粒形成过程中钛原子和碳原子的扩散行为特点。研究表明,碳化钛的形成过程主要取决于碳原子和钛原子的扩散行为。

2)碳化钛形成过程中,扩散速率较慢的钛原子是碳化钛形成的决定性因素。碳原子和钛原子受系统温度和C/Ti值影响较大。当温度升高时,碳原子和钛原子的扩散速率增加。温度较高时,碳化钛颗粒结构更为致密。当C/Ti值升高时,碳原子和钛原子的扩散速率下降,不利于碳化钛颗粒的长大,C/Ti值不宜超过1.5。

## 参考文献

- [ 1 ] Huo Xiangdong, Xia Jinian, Li Liejun, *et al.* Research and development of titanium Microalloyed high strength steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2017, 38(4): 105–112.  
(霍向东, 夏继年, 李烈军, 等. 钛微合金化高强钢的研究与发展[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(4): 105–112.)
- [ 2 ] Xiong Xuegang, Zhang Kaihua, Wang Yi, *et al.* Influence of vanadium content on austenite recrystallization rule of low carbon steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(4): 121–125.  
(熊雪刚, 张开华, 王羿, 等. 钒对低碳钢动态再结晶的影响规律研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(4): 121–125.)
- [ 3 ] Moussaoui I, Roula A, Boufligha S. On transition metals carbides precipitation in alloyed steels[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(14–15): 2047.
- [ 4 ] Lee B J, Baskes M I. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential[J]. *Physical Review B*, 2000, 62(13): 8564.
- [ 5 ] Chang J, Cai W, Bulatov V V, *et al.* Molecular dynamics simulations of motion of edge and screw dislocations in a metal[J]. *Computational Materials Science*, 2002, 23(1–4): 111.
- [ 6 ] Debye P. Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für große Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index[J]. *Mathematische Annalen*, 1909, 67(4): 535.
- [ 7 ] Hoover W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31(3): 1695.
- [ 8 ] Swope W C, Hans C A, Peter H B, *et al.* A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637.
- [ 9 ] Waseda Y. The structure of non-crystalline materials liquids and amorphous solids[M]. New York: McGraw-Hill International Book Company, 1980.
- [ 10 ] Kobayashi Y, Takahashi J, Kawakami K. Experimental evaluation of the particle size dependence of the dislocation–particle interaction force in TiC-precipitation-strengthened steel[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 67(10): 854.
- [ 11 ] Mecozzi M G, Sietsma J, S van der Zwaag. Analysis of  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in  $\alpha$  Nb micro-alloyed C-Mn steel by phase field modelling[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(5): 1431.
- [ 12 ] Fisher D J. Atomistic study of diffusional mass transport in metals[J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2001, 188–190: 71.
- [ 13 ] Tapasa K, Barashev A V, Bacon D J, *et al.* Computer simulation of carbon diffusion and vacancy–carbon interaction in  $\alpha$ -iron[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(1): 1.
- [ 14 ] Wang Xiaonan, Zhao Yanfeng, Liang Bingjie, *et al.* Study on isothermal precipitation behavior of nano-scale (Nb, Ti)C in ferrite/bainite in 780 MPa grade ultra-high strength steel[J]. *Steel Research International*, 2013, 84(4): 402.
- [ 15 ] Darve E, Pohorille A. Calculating free energies using average force[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(20): 9169.
- [ 16 ] Shapovalov V P, Kurasov A N. Diffusion of titanium in iron[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1975, 17(9): 803.
- [ 17 ] Kozeschnik E, Svoboda J, Fratzl P, *et al.* Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: II: Numerical solution and application[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 385(1–2): 157.