

Н.В. Карпенко, Л.Я. Мартинович, Д.О. Безотосний
**МОДЕЛЮВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ЗАМІЩЕННЯ-ПРОНИКНЕННЯ**

Анотація. За допомогою комп'ютерного моделювання одержано залежності періоду кристалічної решітки від вмісту розчинених атомів для твердих розчинів заміщення, проникнення та твердих розчинів змішаного типу.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, твердий розчин, період кристалічної решітки.

Вступ. Одним із перспективних напрямків створення нових матеріалів, що володіють спеціальними властивостями, є легування. У результаті введення у базовий сплав додаткових елементів виникають нові фази та тверді розчини на основі вже існуючих фаз. Легування впливає на електронну та дислокаційну структуру металу.

У твердих розчинах кількість заміщених атомів може змінюватись у широкому діапазоні, але розчинність атомів проникнення велими обмежена. Атоми легуючого елемента створюють бар'єри на шляху рухомих дислокацій, впливають на характер та величину міжатомної взаємодії у сплаві, значення коефіцієнта дифузії, пружність, міцність твердого розчину тощо [1].

В останній час спостерігається зацікавленість до нових матеріалів, легуваних бором [2-3]. Маючи малий атомний радіус, порівняно із радіусом атомів металів, бор може як заміщати атоми металу, так і проникати у міжатомні пори, утворюючи тверді розчини змішаного типу «заміщення-проникнення». Однак механізм і кінетика утворення твердих розчинів змішаного типу недостатньо вивчені, що негативно впливає на прогнозування властивостей нових сплавів. Тому метою даної роботи є моделювання твердих розчинів змішаного типу на основі заліза.

Утворення твердих розчинів у сплаві досить легко прогнозувати, проводячи рентгеноструктурний аналіз. Так, інтенсивність інтерференційних ліній, особливо із великими індексами, на рентгеногра-

мах легованих твердих розчинів менша, ніж інтенсивність тих самих ліній нелегованого твердого розчину (базова фаза). Поряд із цим інтенсивність суцільного фону збільшена. Окрім того, спостерігається зміна значення періоду кристалічної решітки базової фази.

Враховуючи те, що усім металам та сполукам притаманна розчинність у твердому стані, то найбільш цікавим є питання про розчинність у кожному конкретному випадку. На підставі багатьох експериментальних дослідів Юм-Розері [4] сформулював загальні правила відносно границь розчинності у твердому стані, які вказують на залежність розчинності від різниці атомних радіусів взаємодіючих елементів, від їх хімічної спорідненості та валентності.

Згідно закону Вегарда, параметр кристалічної решітки твердого розчину може бути знайдений шляхом лінійної інтерполяції між параметрами решіток вихідних сполук за наступною формулою:

$$a = a_0 + (a_1 - a_0) \cdot c, \quad (1)$$

де a_0 і a_1 – періоди решітки базової фази та розчиненого компонента, відповідно; c – концентрація розчиненого компонента. Але цей закон працює лише для низьколегованих сплавів. Пізніші дослідження подвійних сплавів показали, що графік залежності $a = f(c)$ є випукла чи провисаюча крива без максимуму та мінімуму. Ще більші відхилення від закону Вегарда спостерігаються у твердих розчинах із декількома легуючими елементами.

Основна частина. У якості експериментальних зразків використовували сплави на основі заліза із додаванням 0–1,5% В та 0–7% Р. Вміст вуглецю не перевищував 0,018%. Швидкість охолодження зразків складала 10–100 К/с. Згідно експериментальних даних, при легуванні сплаву Fe-0,018% С фосфором (до 0,5% Р) утворюються тверді розчини заміщення, що приводить до зменшення параметра решітки даної фази. Одночасне легування фосфором та бором підвищує розчинність цих елементів у сплаві Fe-0,018% С, про що свідчить більш суттєве зменшення періоду кристалічної решітки твердого розчину на основі фериту (рис. 1). Подальше збільшення цієї характеристики можна пояснити знаходженням атомів вуглецю та бору у міжатомних порах. Однак, вони можуть знаходитись й на позиціях заміщення [5].

Характер впливу фосфору на параметр решітки фериту в сплаві Fe-B подібний до наведеного вище, однак присутність бору збільшує розчинність фосфору в фериті (рис. 2).

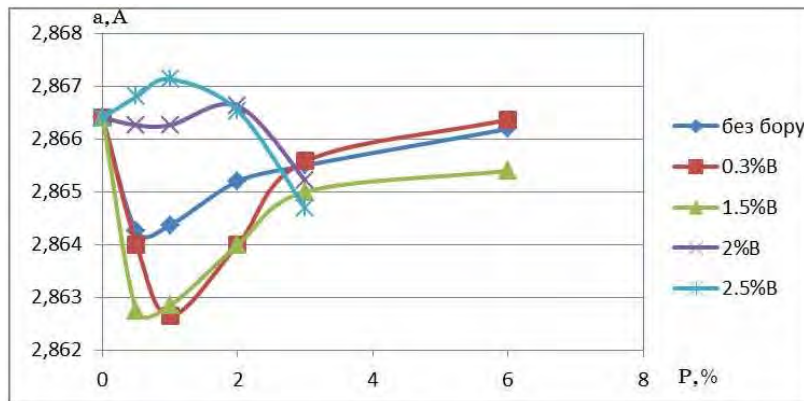


Рисунок 1 – Зміна параметра решітки фериту при легуванні бором сплаву Fe-P-0,018% C

Таким чином, при одночасному легуванні фосфором та бором спостерігається утворення твердих розчинів заміщення-проникнення, причому атоми фосфору заміщують атоми заліза, а атоми бору можуть знаходитися на позиціях і проникнення, і заміщення.

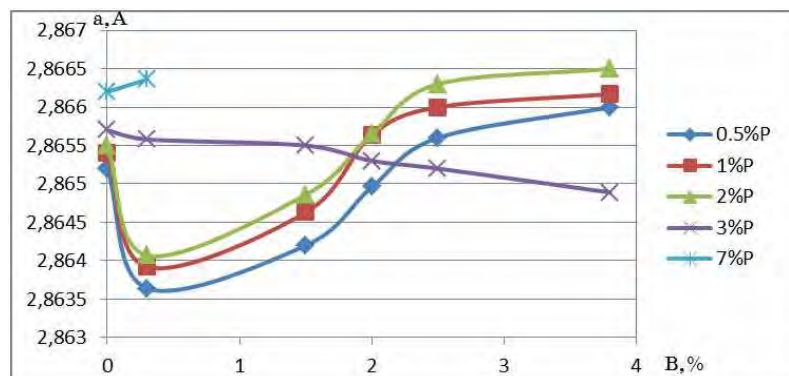


Рисунок 2 – Зміна параметра решітки фериту при легуванні фосфором сплаву Fe-B-0,018% C

У пакеті MATLAB зроблено інтерполяцію вищенаведених даних на площині P-B різними методами. На рис. 3 наведено залежність зміни параметра решітки фериту, побудовану в координатах $a(\text{Å})$ -P(%)-B(%). Серед усіх методів, найкраще наближення до експериментальних даних дає метод лінійної інтерполяції. Враховуючи це, спробуємо зробити комп'ютерне моделювання твердого розчину заміщення-проникнення.

Закон Вегарда (1) з урахуванням перерозподілу сил у системі має вигляд

$$a = a_0 + z \cdot (d_1 - d_0) \cdot s \cdot c, \quad (2)$$

де z – коефіцієнт взаємодії між атомами базової фази та розчиненої речовини; s – коефіцієнт для врахування хімічної спорідненості елементів. У коефіцієнт взаємодії (z) закладається жорсткість міжатомного зв'язку, який визначає доля колективізованих атомів. Коефіцієнт s враховує ефект електронегативної валентності [4] згідно з правилом Юм-Розері.

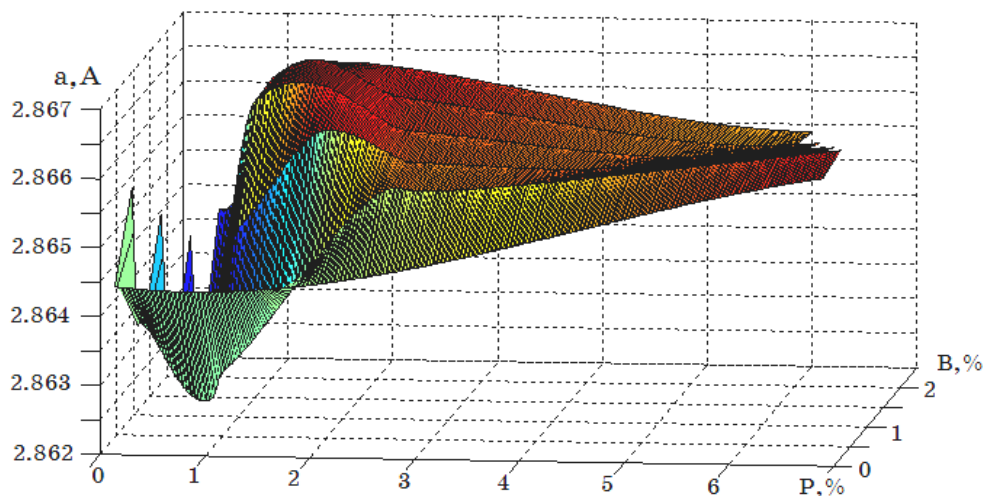


Рисунок 3 – Залежність параметра решітки фериту від вмісту бору та фосфору (лінійна інтерполяція)

Формулу для знаходження періоду решітки твердого розчину проникнення, з врахуванням типу пор проникнення, можна записати у вигляді

$$a = a_0 + [(d_1 - d_{on}) \cdot c_1 + (d_1 - d_{mn}) \cdot c_2] \cdot z \cdot s, \quad (3)$$

де c_1 і c_2 – атомні концентрації розчиненого компонента у порах відповідного типу; d_1 – діаметр атома, що знаходиться на позиції проникнення; d_{on} , d_{mn} – середні діаметри октаедричної та тетраедричної пори, відповідно, які можна виразити через діаметр атомів базової фази. Для ОЦК решітки $r_{on} = 0,2365 \cdot r_0$, $r_{mn} = 0,291 \cdot r_0$. Для ГЦК – $r_{on} = 0,41 \cdot r_0$, $r_{mn} = 0,225 \cdot r_0$ [6]. Враховуючи те, що атоми одного й того самого елемента можуть знаходитись одночасно і на позиціях заміщення, і на позиціях проникнення, формулу для знаходження пе-

ріоду решітки твердого розчину заміщення-проникнення можна записати у вигляді

$$a = a_0 + [(d_1 - d_{on}) \cdot c_1 + (d_1 - d_{mn}) \cdot c_2 + (d_1 - d_0) \cdot c_3] \cdot z \cdot s, \quad (4)$$

де, перші два доданки відносяться до позицій атомів у відповідних порах (проникнення), а третій – до позицій атомів базової фази (заміщення). Тоді концентрація розчиненого компонента матиме вигляд суми відповідних концентрацій $c = c_1 + c_2 + c_3$.

Розрахунки параметра решітки твердого розчину за формулою (4) можна проводити лише для двокомпонентної системи. Але промислові сплави є багатоконпонентними. Для таких сплавів модифікована формула (4) має вигляд

$$a = a_0 + \sum_{i=1}^n \{[(d_{li} - d_{on}) \cdot c_{li} + (d_{li} - d_{mn}) \cdot c_{2i} + (d_{li} - d_0) \cdot c_{3i}] \cdot z_i \cdot s_i\}, \quad (5)$$

де i – це нумерація відповідного легуючого елементу.

Застосуємо формулу (5) для теоретичного розрахунку параметру решітки твердого розчину на основі заліза. Для утворення необмежених твердих розчинів заміщення необхідно, щоб різниця атомних радіусів компонентів не перевищувала 15% ($0,85 \leq r_A/r_B \leq 1$). Відповідна нерівність для розчинів проникнення має вигляд $r_A/r_B < 0,59$. Тоді у діапазоні $0,59 < r_A/r_B < 0,85$ утворюються обмежені тверді розчини [4].

Якщо розмір атома проникнення перевищує розмір пори, а у даному випадку так воно і є (табл. 1), то він повинен зсувати сусідні атоми. Навколо тетраедричної пори повинні бути зсунуті одразу чотири атоми, що викликатиме значне перекриття електронних хмар. Навколо октаедричної пори зсуватимуться лише два атоми вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$. Звідсіля випливає, що для атома проникнення в ОЦК решітці енергетично більш вигідним є розміщення в октаедричній порі. Раніше було доведено, що атоми вуглецю в ОЦК решітці α -Fe розташовуються в октаедричних порах. Чисельні дослідження свідчать, що вуглець при розчиненні віддає свої валентні електрони, та перетворюється у позитивний іон C_{4+} . Однак, є припущення щодо перекриття електронних орбіт заліза і вуглецю [6]. Тому на рис. 4 проілюстровані максимальні значення ковалентного і іонного радіусів елементів.

Атомну концентрацію c_i можна знайти за формулою

$$c_i = \frac{N_i}{N}, \quad (6)$$

де N_i – кількість атомів, що знаходяться на відповідних позиціях проникнення і заміщення; N – загальна кількість атомів у одиниці об'єму.

Таблиця 1

Відомості про елементи моделювання

Елемент	r атома, пм	r_A/r_B	Електро-негатив-ність	Електронна конфігурація	Решітка
Fe	126	1	1,83	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	ОЦК, ГЦК
B	90	0,71	2,04	$1s^2 2s^2 2p^1$	тригональна
C	91	0,72	2,55	$1s^2 2s^2 2p^2$	гексагональна/кубічна
P	128	0,98	2,19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	ОЦК

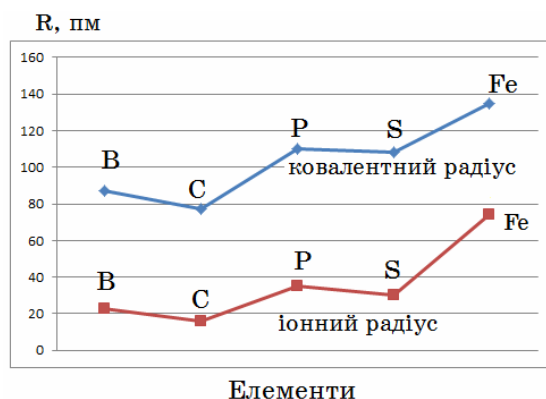


Рисунок 4 – Ковалентний і іонний радіуси елементів

Найбільша складність теоретичних розрахунків полягає у визначенні концентрацій c_1 , c_2 та c_3 тому що потрібно визначити послідовність заміщення та проникнення легуючих атомів у базову фазу.

Жорсткість міжатомного зв'язку (z) характеризує модуль пружності. Відомо, що при легуванні модуль пружності твердого розчину змінюється лінійно і його можна знайти за допомогою лінійної інтерполяції.

Область існування обмежених розчинів звужується тим більше, чим більш електронегативний є один із компонентів і більш електропозитивний – другий (табл.1). Саме ймовірність утворення стійких хімічних сполук враховує коефіцієнт S .

Порівняння експериментальних результатів із теоретичними для серії сплавів Fe-P-0,018%С наведено на рис. 5. Розрахунковий

вміст фосфору не перевищував 2,5%. Окремі точки на рис. 5 – експериментальні дані, а суцільна крива – розрахункові дані. Спостерігається задовільний збіг результатів.

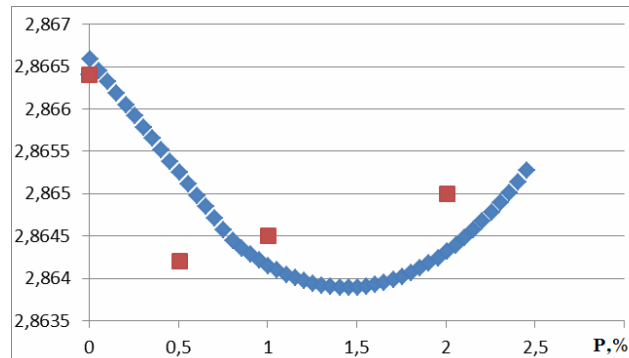


Рисунок 5 – Порівняння експериментально визначеного та теоретично розрахованого параметру решітки твердого розчину на основі заліза

Розрахункові залежності параметру решітки фериту від вмісту легуючих компонентів для серії сплавів Fe-B-0,018%С та Fe-P-B-0,018%С побудовані аналогічним чином. Зі збільшенням розрахункового вмісту бору понад 1,5% та фосфору понад 2,5% (ваг) розбіжність експериментальних даних із розрахунковими збільшується.

Висновки. Наявність бору сприяє підвищенню розчинності фосфору в фериті. Визначено що сумісне легування фосфором та бором приводить до утворення твердих розчинів заміщення-проникнення на основі фериту. В області, багатій фосфором, переважно наявні тверді розчини заміщення, в області, багатій бором – тверді розчини проникнення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений /Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др. – М.: Машиностроение, 1986. — 384 с.
2. <http://www.russianelectronics.ru/leader-r/news/9318/doc/65927/>
3. <http://viam.ru/public/files/1997/1997-202441.pdf>
4. Сухова, О.В. Фазові перетворення у сплавах /О.В.Сухова – Д.:РВВ ДНУ, 2009. – 100 с.
5. Спиридонова, И.М. Влияние фосфора и бора на структуру и свойства сплавов на основе железа. / И.М. Спиридонова, Н.В. Карпенко, Л.Н. Гудзенко, В.П. Федаш // Сб. науч. тр. Сер.: Стародубовские чтения 2007. – Строительство, материаловедение, машиностроение, 2007. – Выпуск 41. – ч. 1. – С. 161-165.
6. Калинин Б.А (ред.) Физическое материаловедение. Учебник для вузов в 6 т. Том 6 . Часть 1 . М.: МИФИ, 2008. 672 с.