

Н.Ю. ФІЛОНЕНКО, к.ф.-м.н., старший викладач, natph2016@gmail.com

Державний заклад «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», м. Дніпро

О.С. БАСКЕВИЧ, к.ф.-м.н., с.н.с., abaskevich@ukr.net

Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпро

Моделювання розчинності металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) у фериті

У даній роботі були досліджені та визначені структурні характеристики фериту, можливі позиції атомів легуючих елементів та карбону в решітці фериту. З застосуванням квазіхімічного методу було отримано залежність вільної енергії фериту від температури з урахуванням вмісту легуючих атомів металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu). Використання квазіхімічного методу дозволило визначити межу розчинності в фериті таких атомів металів, як хром, марганець, кобальт, нікель та мідь в залежності від температури, що дає змогу прогнозувати фізичні властивості фериту та збиткових фаз, які можуть утворюватись в залежності від вмісту легуючих елементів в сталі або сплаві. Крім цього, розрахунковим методом отримано, що карбон може проникати в решітку фериту до 0,11 % (ат) в залежності від температури, як в октаедричну, так і тетраедричну пору, легуючи ферит атомами металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu). При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментальними даними.

In this paper, the structural characteristics of ferrite, the possible positions of the atoms of the alloying elements and carbon in the ferrite lattice were investigated and determined. Using the quasi-chemical method, the free energy of ferrite was measured as a function of temperature, taking into account the X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) alloying metal atoms. Using the quasi-chemical method, it was possible to determine the solubility limit in ferrite of such metal atoms as chromium, manganese, cobalt, nickel and copper as a function of temperature, which makes it possible to predict the physical properties of ferrite and loss-making phases that can be formed depending on the content of alloying elements in steel or alloy. In addition, it has been calculated by calculation method that carbon can penetrate into the ferrite lattice up to 0.11% (at) as a function of temperature, both into octahedral and tetrahedral pores, alloying ferrite with X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu). At high temperatures, the solubility of carbon in this phase increases. The calculated data obtained in this work are in good agreement with the experimental data.

Постановка проблеми

Отримання нових матеріалів з прогнозованими властивостями для використання в різних галузях промисловості з метою підвищення експлуатаційних та антикорозійних властивостей потребує створення нових сплавів на базі фериту. Проте, теорія легування ще досить достатньо розвинена. Для її подальшого розвитку необхідно провести термодинамічне моделювання розчинності легуючих елементів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Відомо, що легуючі елементи мають вплив на формування структури та фізичні властивості сталей та сплавів [1—2]. Ферит є основною структурною складовою низьковуглецевих сталей. Вибором хімічного складу і режимів термічної обробки можна забезпечити поєднання високої міцності з достатньою для ряду практичних цілей пластичністю і в'язкістю. Такий спосіб зміцнення фериту може бути реалізований при виробництві деталей різних форм і розмірів, якщо утруднена реалізація деформаційного зміцнення. Одним із шляхів його зміцнення є використання легуючих елементів [3]. Ступінь перенасичення α -твердого розчину легуючими елементами та пов'язана з цим кількість фаз, що виділяються при подальшому старінні, визначає рівень міцності і пластичності сталей. Легування сталі хромом та кобальтом впливає на розпад мартенситу, пригнічує ріст карбідних частинок та зберігає пересичений карбоном твердий розчин α -заліза [4]. В роботі [5] показано вплив легуючих елементів, як на формування структури, так і на фізичні властивості мартенситно-аустенітної сталі. У фериті завдяки тому, що кристалічна решітка ізоморфна відбувається розчинення більшої кількості феритоутворюючих елементів: Cr, Mo, W та ін. Ферит представляє собою найбільш ранні кристали, що утворилися при кристалізації з рідкого розплаву. Утворення їх відбувалося в умовах «вільного» доступу хрому, молібдену та

інших феритоутворюючих елементів до зростаючого кристалу.

Незважаючи на те, що діаграми стану багатьох бінарних систем достатньо досліджені, але межа розчинності атомів металів в фериті однозначно не визначена.

Формулювання мети дослідження полягає в розрахунку меж розчинності атомів металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) в фериті.

Матеріали та методика досліджень

Теоретичний розрахунок параметрів решітки фериту з урахуванням його легування атомами металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) та дифрактограми було виконано в програмі «CaRIne v. 3.1».

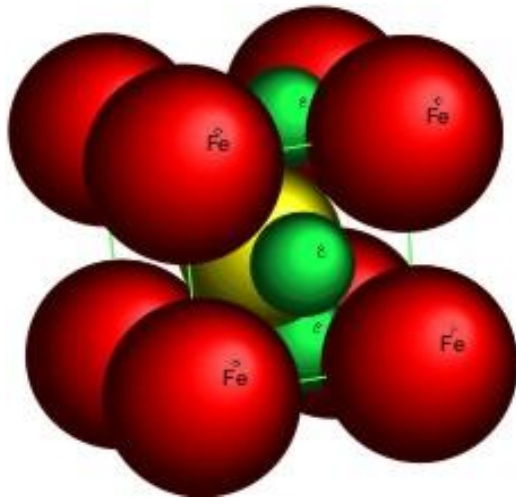
Виклад основного матеріалу

Структура фериту має об'ємноцентровану решітку та відноситься до просторової групи O_h^9 — $Im\bar{3}m$ з 8 атомами в першій координаційній сфері [6]. На кожний атом ОЦК решітки приходить шість тетраедричних та три октаедричних пори. З шести атомів, що оточують октаедричну пору, два знаходяться найближче в порівнянні з іншими [7]. В решітці фериту один атом карбону займає позицію, при якій він належить до шести октаедричних пор. Слід зазначити, що відношення атомних радіусів карбону та заліза складає 0,613. Таким чином, діаметр атому карбону перевищує діаметр пори як октаедричної — 0,154R, так і тетраедричної пор — 0,291R. За результатами досліджень атоми карбону першочергово заповнюють октаедричні пори [8].

Незначна розчинність карбону в фериті пов'язана з тим, що проникнення атому карбону в решітку викликає значну деформацію решітки, що призводить до того, що значна частина пор не заповнена атомами карбону. В α -залізі один атом карбону приходить на 600 елементарних комірок.

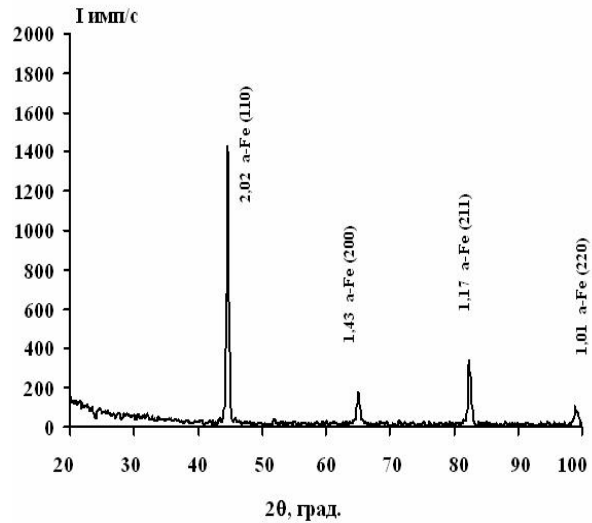
Для отримання розрахункових результатів меж розчинності атомів карбону, хрому, марганцю, кобальту, нікелю та міді в решітці фериту було застосовано квазіхімічний метод [9].

Розташуванню атомів карбону в ОЦК решітці можна надати наступний опис: розташування атомів карбону в октаедричній порі, які мають чотири найближчих атомів металу на відстані 2,02 Å, та два на відстані 1,43 Å, кожен атом металу має 8 сусідів, які розташовані на відстані 2,48 Å один від одного (див. рис. 1, а). Взаємодію атомів Fe-Fe, Fe-C₁, Fe-C₂, Fe-X можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії



а

пар атомів v_{FeFe} , v_{FeC_1} , v_{FeX} , v_{XX} , v_{XC_1} , v_{XC_2} та для двох атомів карбону, розташованих на відстані 1,43 Å — v_{XC_2} та v_{FeC_2} . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботах [10—17]. Вільну енергію фериту можна визначити за формулою: $F = E - kT \ln W$, де E — внутрішня енергія фериту, W — термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки фериту, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — стала Больцмана, T — абсолютна температура.



б

Рис. 1 Структура (а) та розрахункова дифрактограма фериту (б)

Таким чином, вільна енергія фериту визначається як:

$$F = - \sum_{i=1}^8 (N_{Fe} N_X v_{FeX} + N_{Fe} N_{Fe} v_{FeFe}) - \sum_{i=1}^4 (N_{Fe} N_{C_1} v_{FeC_1} + N_X N_{C_1} v_{XC_1}) - \sum_{i=1}^2 (N_{Fe} N_{C_2} v_{FeC_2} + N_X N_{C_2} v_{XC_2}) - kT(N_{Fe}(\ln N_{Fe} - 1) - N_X(\ln N_X - 1) - N_{C_1}(\ln N_{C_1} - 1) - N_{C_2}(\ln N_{C_2} - 1)),$$

де $N_C = N_{C_1} + N_{C_2}$, $N = N_{Fe} + N_X$, N — загальна кількість вузлів, відповідно.

Щоб розрахувати розчинність карбону, та металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) в фериті, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь:

$$\frac{\partial F}{\partial N_{Fe}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{C_1}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{C_2}} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial F}{\partial N_X} = 0. \quad (1)$$

Отримана система рівнянь (1) трансцендентна. Звичайно, розв'язок таких рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглянути асимптотичний розв'язок рівнянь. Для цього представимо логарифм, що входить кожного з

кожного з рівнянь системи (1) у вигляді ряду Тейлора (це припустимо за умовами його збіжності):

$$\frac{\partial F}{\partial N_{Fe}} = - \sum_{i=1}^8 N_X v_{FeX} + 2N_{Fe} v_{FeFe} - \sum_{i=1}^4 (N_{C_1} v_{FeC_1}) - \sum_{i=1}^2 (N_{C_2} v_{FeC_2}) - kT \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_{Fe} - 1)^n}{n} \right) = 0;$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_X} = - \sum_{i=1}^8 (N_{Fe} v_{FeX}) - \sum_{i=1}^4 (N_{C_1} v_{XC_1}) - \sum_{i=1}^2 (N_{C_2} v_{XC_2}) - kT \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_X - 1)^n}{n} \right) = 0;$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_{C_1}} = - \sum_{i=1}^4 (N_{Fe} v_{FeC_1} + N_X v_{XC_1}) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_{C_1} - 1)^n}{n} = 0;$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_{C_2}} = - \sum_{i=1}^2 (N_{Fe} v_{FeC_2} + N_X v_{XC_2}) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_{C_2} - 1)^n}{n} = 0. \quad (2)$$

Для отримання асимптотичної оцінки розв'язку системи (2) достатньо розглянути два перші члени розкладу логарифмів.

Результати розв'язку системи рівнянь показали, що при температурі $T=300$ К ферит має наступний вміст елементів: Mn=4,8 % (ат.), Co=8,95 %, Cr=0,34 % (ат.), Cu=0,4 % (ат.) та Ni=7,48 % (ат.). Зі збільшенням температури до 900 К вміст елементів в зростає до Mn =

10,1 % (ат), Co = 7,95 % (ат), Cr = 12,3 % (ат.), Cu = 1,54 % (ат.) та Ni = 3,17 % (ат.).

Аналіз отриманих результатів дозволив визначити розчинність марганцю, кобальту, хрому, міді та нікелю в фериті. Крім цього, встановлено, що до 0,11 % (ат.) атомів карбону може проникати в решітку фериту в залежності від температури. При збільшенні температури розчинність карбону в даній фазі зростає.

Висновки та перспективи подальших досліджень

За допомогою квазіхімічного методу отримано вільну енергію фериту в залежності від вмісту легуючих елементів, а саме, атомів металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu). Визначено межі розчинності цих елементів в фериті. При високих температурах розчинність атомів металів в фериті зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментом. Дані моделювання прискорять створення нових матеріалів з прогнозованими властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов/ Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий// М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
2. Шумилов М.А. Влияние электронного строения легирующих элементов на их способность упрочнения феррита / М.А. Шумилов, Г.В. Самохвалов // Вісник приазовського державного технічного університету.– 2001. – вип. 11. – С. 1–3.
3. Гольдштейн И.И. Специальные стали / И.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер // М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
4. Касилов А.Н. Зависимость физических структурно-чувствительных свойств и твердости легированных сталей от состава и режима термической обработки/ А.Н. Касилов, О.А. Касилов // Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2013. – № 2 (9). – С. 171–182.
5. Банных О.А. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства особо высокопрочной коррозионноустойчивой мартенситно-аустенитной стали / О.А. Банных, В.М. Блинов, А.Б. Шалькевич и др. // «Металлы», 2005. – № 3. – С. 4–22.
6. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская // Москва: «Высшая школа», 1984. – 376 с.
7. Нечаев Ю.С. Распределение углерода в сталях / Ю.С. Нечаев // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 483–490.
8. Гуляев А.П. Металловедение/ А.П. Гуляев // Москва: Металлургия, 1986. – 541 с.
9. Матыгина З.А. Теория растворимости в упорядоченных фазах/ З.А. Матыгина, М.И. Милян // ДГУ, Днепрпетровск, 1991. – 85 с.
10. Young-Min Kim. Modified embedded-atom method interatomic potentials for pure Mn and the Fe–Mn system/ Kim Young-Min, Shin Young-Han, Lee Byeong-Joo // Acta Materialia. – 2009. – 57. – P. 474–482
11. Vincent E. Domain Solute interaction with point defects in a Fe during thermal ageing: A combined ab initio and atomic kinetic Monte Carlo approach / E. Vincent, C.S. Becquart // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – 351. – P. 88–99.
12. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems/ J. Tersoff // Physical Review B. – 1989. – V.39, № 8.– P. 5566–5567.
13. Clouet Emmanuel. Dislocation interaction with C in a-Fe: A comparison between atomic simulations and elasticity theory / Emmanuel Clouet, Se'bastien Garruchet, Hoang Nguyen, Michel Perez at all// Acta Materialia. – 2008. – 56. – P. 3450–3460.
14. Luoma R. A Thermodynamic Analysis of the System Fe–Cr–Ni–C–O/ R. Luoma // Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology Series Helsinki. – 2002. – No. 292, P. 91–98.
15. Kjellqvist. Thermodynamic modelling of the Cr–Fe–Ni–O system / Lina and Selleby Kjellqvist, Malin and Sundman // Calphad. – 2008.– Vol. 32, № 3. – P. 577–592.
16. Caro A. Thermodynamics of Fe–Cu alloys as described by a classic potentials / A. Caro, M. Caro, E. M. Lopasso, at all // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – P 1–28.
17. Tokunaga Tatsuya. Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Ni–Fe–B System/ Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe // Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46, No. 6. – PP. 1193–1198.

пост. 04.12.2017