ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ

УДК 538.9

О.Ю. Береза, Н.Ю. Філоненко, О.С. Баскевич

РОЗРАХУНОК ЕНЕРГІЇ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ ФАЗ, ЩО МІСТЯТЬ БОР У СПЛАВАХ СИСТЕМИ Fe–B–C

This paper deals with establishing the type of a solid solution (penetration or substitution) for Fe–B–C system alloys. We investigate the alloys of boron content of 0,0001–0,1% (w.) and of carbon content of 0,005–0,5 % (w.). To study the properties of obtained alloys, we use X-ray and durametric analyses. Under boron content of 0,0003–0,003 % (w.) in alloy the parameter of ferrite crystal lattice and microhardness decreases. Under alloy boron content increase > 0,003 % (w.) the above parameters are increasing. The calculation of communication energy between the components of hard solution of α-Fe show that there is the most communication energy between the components of hard solution of α-Fe and coniferous forest in position of substitution. Besides, taking into account that binding energy between iron and boron atoms in penetrating position is more than binding energy between iron and carbon atoms is less than by 10 %, and then there is possible competition between boron and carbon atoms in ferrite. So, we establish that boron can constitute both solution of the only type entirely (substitution or penetration) in α-iron and solution, in which some atoms are located in the sites of crystal lattice and some atoms penetrate into the intersite.

Вступ

Сплави на залізній основі, мікролеговані бором, знайшли широке застосування в промисловості: машинобудуванні, будівництві, виробництві труб та ін. Концентрація бору в подібних сплавах перебуває в межах 0,001–0,005 %. Проте, навіть незважаючи на його дуже малу розчинність, у твердому розчині він істотно впливає на такі фізичні властивості сплавів, як прогартовуваність, ударна в'язкість, холодостійкість тощо [1].

Питанням щодо того, який тип твердих розчинів утворює бор із залізом, дослідники займаються доволі давно. У працях [2, 3] показано, що при дослідженні сплавів на основі заліза, що містять бор, методом внутрішнього тертя виявлено пік, зумовлений атомами бору та подібний до піку вуглецю. З огляду на це автори цих праць дійшли висновку, що бор, аналогічно до вуглецю, утворює із залізом твердий розчин проникнення. Але результати рентгеноструктурних досліджень суперечать твердженню про те, що атом бору не спроможний проникати в кристалічну решітку α- і γ-заліза, а здатний заміщувати атом заліза [4]. Про це свідчать зменшення параметрів кристалічної гратки α- та γ-заліза. Автори праць [5, 6], виходячи із порівняння даних внутрішнього тертя, рентгеноструктурного аналізу, енергії активації дифузії та принципу Юм-Розері, встановили, що бор займає нейтральне положення між елементами та може утворювати як розчини заміщення, так і розчини проникнення в аустеніті та фериті.

Отже, сьогодні є актуальним таке питання: який тип твердого розчину утворюють атоми бору в α-залізі.

Постановка задачі

Метою цього дослідження є:

1) аналіз впливу вмісту бору на параметр кристалічної решітки фериту та фізичні властивості у сплавах системи Fe–B–C;

2) проведення розрахунку енергії хімічного зв'язку між різними компонентами сплаву системи Fe–B–C та встановлення ймовірності розміщення атомів бору в твердому розчині цих сплавів на основі квантово-механічних уявлень;

3) визначення, до якого типу твердого розчину бору (проникнення, заміщення) належать сплави системи Fe–B–C.

Експериментальні умови

Досліджували сплави з масовим вмістом бору 0,0001–0,1 % і вуглецю 0,005–0,5 %. З метою отримання зразків високої якості сплавів систем Fe–B і Fe–B–C використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (з вмістом заліза 0,9999 %), феробор ФБ-0 (з вмістом бору 0,2–0,22 %), графіт електродний ЕУО (з вмістом вуглецю 0,9996 %). Для досягнення поставленої мети сплави виготовляли із заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти. Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем. Плавлення зразків виконували в алундових тиглях в

атмосфері аргону. Контроль температури здійснювали за допомогою платино-іридієвої термопари. Запис температури проводили на потенціометрі КСП-4. Перемішування розплаву здійснювали алундовим стержнем під час плавлення не менше трьох разів. Після кристалізації виливки мали форму прутків.

Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у монохроматизованому $Fe-K_\alpha$ випромінюванні при напрузі $U = 35$ кВ і анодному струмі $I = 14$ мА. Як еталон використовували сплав зі спектрально чистого заліза. Параметр решітки розраховували за дифракційними лініями (220). Для дослідження фізичних властивостей отриманих сплавів використовували дюраметричний аналіз за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3.

Результати досліджень і їх аналіз

Проведений рентгеноструктурний аналіз засвідчив, що існує екстремальна залежність зміни параметра кристалічної решітки фериту від вмісту бору для системи $Fe-B-C$ (рис. 1).

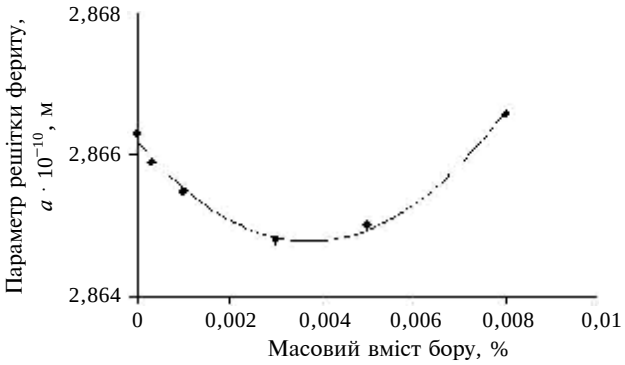

Рис. 1. Залежність зміни параметра решітки фериту від вмісту бору в сплаві

Як видно з рис. 1, при масовому вмісті бору в сплаві 0,0003–0,003 % параметр кристалічної решітки фериту зменшується. При збільшенні масового вмісту бору в сплаві > 0,003 % параметр кристалічної решітки зростає. Відомо, що позиція атомів легуючого елемента в кристалічній решітці α-Fe впливає на мікротвердість фериту: якщо атом займає позицію проникнення, то мікротвердість збільшується, а якщо позицію заміщення – зменшується.

Результати дослідження залежності мікротвердості фериту від вмісту бору та вуглецю у сплаві, що містить бор на основі заліза, наведено на рис. 2.

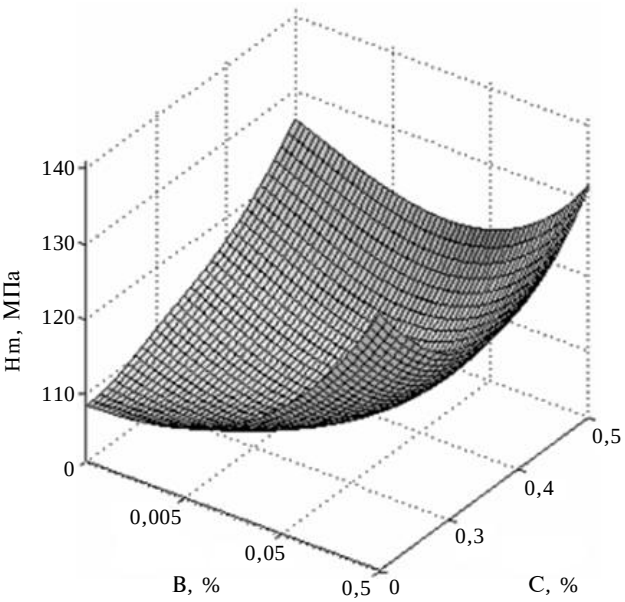

Рис. 2. Залежність мікротвердості фериту у сплавах, що містять бор, від вмісту вуглецю і бору

Як видно з рис. 2, залежність мікротвердості фериту від вмісту бору та вуглецю має екстремальний характер: при малому масовому вмісті бору < 0,003 % спостерігається зменшення мікротвердості. Зі збільшенням масового вмісту бору в сплаві понад 0,003 % мікротвердість фериту зростає. З наведених експериментальних даних випливає, що позиція бору в решітці α-Fe змінюється при певному концентраційному діапазоні вмісту бору в сплаві. Зміну розташування атомів бору в решітці α-заліза можна пояснити зміною енергії зв'язку між атомами бору та заліза в решітці фериту для сплаву системи $Fe-B-C$.

Вихідні положення

Для визначення позиції атомів бору в кристалічній решітці α-заліза провели оцінку енергії зв'язку між атомами заліза, заліза і вуглецю, заліза та бору в різних його положеннях (проникнення і заміщення) [6–8]. Для розрахунку енергії хімічного зв'язку необхідно розв'язати низку задач:

- про рух електрона в полі двох кулонівських ізотропних гармонічних осциляторів;
- про розрахунок електрон-електронної взаємодії;
- про вплив заряду, який проникає, на стійкість хімічних зв'язків.

Загальну енергію окремого хімічного зв'язку між атомами можна розрахувати, застосувавши таке рівняння:

$$E = E_1 + E_{\text{e-e}} + E_{\text{кул}} + W_1 + W_2,$$

де W_1 і W_2 – збудження, що викликаються коливальним рухом кулонівських центрів і заряду, який проник у структуру сплаву; E_1 – енергія хімічного зв'язку в основному стані; $E_{\text{e-e}}$ – енергія електрон-електронних взаємодій; $E_{\text{кул}}$ – енергія кулонівської взаємодії.

Рівняння Шредінгера для електрона, що знаходиться в полі двох кулонівських центрів, які коливаються, має оператор потенційної енергії [5]

$$\Delta\psi + 2[E + U(r_1, r_2)]\psi = 0, \qquad (1)$$

де r_1 і r_2 – відстань від електрона до першого та другого атомів; E – енергія електрона в полі двох кулонівських центрів. Тоді рівняння Шредінгера в еліпсоїдних координатах має вигляд

$$\left\{\frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial\lambda}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{4}{R^2(\lambda^2-1)(1-\mu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\right)\psi + 2\left[E + U(\lambda,\mu)\right]\psi = 0, \qquad (2)$$

де ψ – хвильова функція, R – відстань між атомами.

Рівняння (2) має розв'язок, якщо запропонований у ньому потенціал розділити на кулонівський $U_{\text{кул}}$ та коливальний $U_{\text{кол}}$:

$$U(\lambda,\mu,\varphi) = U_{\text{кул}}(\lambda,\mu,\varphi) + U_{\text{кол}}(\lambda,\mu,\varphi);$$
$$U_{\text{кул}}(\lambda,\mu,\varphi) = \frac{2}{R}\left[\frac{Z_1}{\lambda+\mu} + \frac{Z_2}{\lambda-\mu}\right]; \qquad (3)$$
$$U_{\text{кол}}(\lambda,\mu,\varphi) = \frac{R^2\omega^2}{8}(\lambda^2+\mu^2),$$

де ω – частота основних коливань атомів.

Рівняння (2) еквівалентне системі трьох звичайних рівнянь:

$$\left[\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu} + \frac{\Lambda^2}{1-\mu^2} - \mu^2\varepsilon + \mu Z^+ + \mathrm{A}\right]Y(\mu) = 0, \qquad (4)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda} - \frac{\Lambda^2}{\lambda^2-1} + \lambda^2\varepsilon + \lambda Z^+ - \mathrm{A}\right]X(\lambda) = 0, \qquad (5)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \Lambda^2\right]F(\varphi) = 0. \qquad (6)$$

Тоді хвильову функцію можна подати у вигляді $\psi = Y(\lambda)X(\mu)\Phi(\varphi)$, де $1 \le \lambda \le \infty$, $-1 \le \mu \le 1$, $0 \le \varphi \le 2\pi$, $\varepsilon = \dfrac{ER^2}{2}$, $Z^{(\pm)} = (Z_1 \pm Z_2)R$; A – стала розділення.

Розв'язком рівняння (4) є функції Уіттекера, рівняння (5) – приєднані функції Лежандра, (6) – $\Phi(\varphi) = \exp(i\Lambda\varphi)$, де $|\Lambda|$ – ціле число.

Розрахунок енергії зв'язку проводили за формулою з [6–8]:

$$E_{k,\Lambda,n} = \frac{\langle\psi_{k,\Lambda,n} \mid H_0 \mid \psi^*_{k,\Lambda,n}\rangle}{\langle\psi_{k,\Lambda,n} \mid \psi^*_{k,\Lambda,n}\rangle}, \qquad (7)$$

де H_0 – гамільтоніан двоцентрової задачі; $\psi_{k,\Lambda,n}$ – хвильова функція у квантових станах k, Λ, n:

$$H_0 = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\times$$
$$\times\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial\lambda}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{4}{R^2(\lambda^2-1)(1-\mu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right].$$

Енергія хімічного зв'язку в основному стані

$$E_{\frac{1}{2},0,0} = \frac{4\left[\frac{1}{2}(a - Z^+) + e^{4a}\,E_i(-4a)\left(a^2 - a\,Z^+ - \frac{1}{4}a\right)\right]}{R^2\left[\frac{1}{2a} - \frac{4}{3}a\,e^{4a}\,E_i(-4a)\right]},$$

де $Z^{\pm} = Z_1 + Z_2$, Z_1, Z_2 – заряди атомів; $a = 0{,}5 + \sqrt{(Z_1+Z_2)R + \gamma\omega^2\Delta R}$, ΔR – динамічні зміщення атомів з положення рівноваги.

Розрахунок електрон-електронних взаємодій здійснюємо за формулою з [6, 7]:

$$E_{\text{e-e}} = \left\langle \psi_{\text{det}} \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi^*_{\text{det}} \right\rangle =$$
$$= \frac{4}{R\left[\frac{1}{2a} - \frac{4}{3}a\,e^{4a}\,E_i(-4a)\right]^2}\times$$
$$\times\left[\left(\frac{3}{40a^2} + \frac{1}{20a^2}\right)(C + \ln 2a) + e^{8a}E_i^2(-8a)\times\right.$$
$$\left.\times\left(\frac{3}{40a^2} + \frac{11}{20a} + \frac{7}{5} + \frac{8a}{15}\right) + e^{4a}E_i^2(-8a)\frac{4a^2}{15} +\right.$$

$$+ e^{4a} E_i^2(-4a)\left(-\frac{3}{20a^2}+\frac{1}{2a}-\frac{1}{5}\right)+\frac{1}{8a}-\frac{1}{10}\Bigg].$$

Вплив атома, який проник, розглядатимемо з точки зору впливу кулонівського центра на окремо вибраний хімічний зв'язок як деяке збудження [7]:

$$W_1 = \frac{1}{\lambda+1}\left[\frac{1-\Lambda^2}{4}-\frac{A}{2}+\frac{Z^+}{2}-\frac{\varepsilon}{2}\right]+$$

$$+\frac{1-\Lambda^2}{4(\lambda+1)^2}+\mu^2\varepsilon-\mu Z^- + A;$$

$$W_2 = \frac{2Z_3}{R}\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{m=-p}^{p}(-1)^m(2p+1)\left[\frac{(p-|m|)!}{(p+|m|)!}\right]\times$$

$$\times P_p^{|m|}(\lambda_<)Q_p^{|m|}(\lambda_>)P_p^{|m|}(\mu_2)Q_p^{|m|}(\mu_2)e^{im(\varphi-\varphi_3)},$$

де $\lambda_2 = \frac{r_1+r_2}{R}$; $\mu_2 = \frac{r_1-r_2}{R}$; $\lambda_{\substack{<\\>}}$ – більша або менша з величин; $P_p^{|m|}(\lambda_<)$ і $Q_p^{|m|}(\lambda_>)$ – приєднані функції Лежандра першого та другого родів відповідно; Z_3 — величина заряду, що проникає в кристалічну ґратку.

Тоді з урахуванням збудження енергія хімічного зв'язку буде дорівнювати

$$E = \frac{\langle\psi\,|\,H_0+W_1+W_2\,|\,\psi^*\rangle}{\langle\psi\,|\,\psi^*\rangle} = E_{\frac{1}{2},0,0}(R)+E_{e-e}+$$

$$+\sum_{i=1}^{N}\frac{4aZ_i}{R_i\left[\frac{1}{2a}-\frac{4a}{3}e^{4a}E_i(-4a)\right]}\Bigg\{Q_0^0(\lambda_2)\times$$

$$\times\left[\frac{2}{3}e^{4a}E_i(-4a)-\frac{1}{4a^2}\right]-\frac{1}{8a^2e^{2a(\lambda_2-1)}}\times$$

$$\times[P_2(\lambda_2)P_2(\mu_2)-1][e^{2a(\lambda_2+1)}E_i(-2a(\lambda_2+1)-$$

$$-e^{2a(\lambda_2-1)}E_i(-2a(\lambda_2-1))]-Q_2(\lambda_2)P(\mu_2)\times$$

$$\times\left[\frac{2}{3}e^{4a}E_i(-4a)+(\lambda_2^2-1)e^{2a(\lambda_2-1)}E_i(-2a(\lambda_2-1))+\right.$$

$$\left.+e^{-2a(\lambda_2-1)}\left(\frac{1}{2a}-\frac{1}{4a^2}-\frac{\lambda_2}{2a}\right)+\frac{1}{4a^2}\right]+$$

$$+Q_0(\lambda_2)P_2(\lambda_2)P_2(\mu_2)\Bigg[(\lambda_2^2-1)e^{2a(\lambda_2+1)}E_i\times$$

$$\times(-2a(\lambda_2+1))-\left(\frac{1}{2a}-\frac{1}{4a^2}-\frac{\lambda_2}{2a}\right)\Bigg]e^{-2a(\lambda_2-1)}\times$$

$$\times P_2(\lambda_2)P_2(\mu_2)\Bigg[e^{4a}E_i(\lambda_2+1)E_i(-2a(\lambda_2+1))+$$

$$+\frac{1}{2a}e^{-2a(\lambda_2-1)}\Bigg]\Bigg\}+E_{кул}. \qquad (8)$$

Аналіз отриманих результатів

Результати розрахунку наведено на рис. 3.

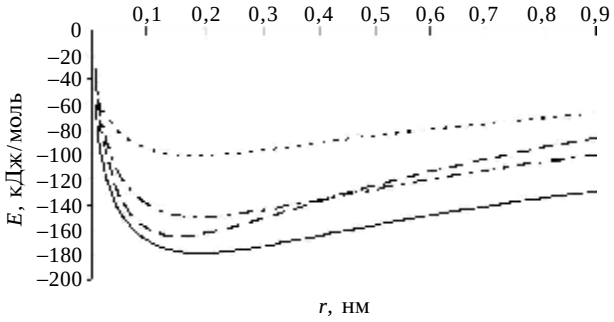

Рис. 3. Залежність енергії зв'язку від довжини зв'язку між атомами заліза Fe–Fe (·····), атомами заліза і вуглецю Fe–C (. – . –), атомами заліза та бору в позиції проникнення в октаедричну пору $Fe–B_{прон}$ (– – –), атомами заліза і бору в позиції заміщення $Fe–B_{заміщ}$ (———)

Розрахунок енергії хімічного зв'язку в твердому розчині α-заліза засвідчив, що найбільша енергія зв'язку відповідає зв'язку між іонами заліза та бору в позиції заміщення (див. рис. 3). З аналізу результатів розрахунку енергії зв'язку між атомами вуглецю і заліза, бору та заліза випливає, що для атому вуглецю більш імовірно розміщуватися в оточенні атомів заліза, ніж атомів бору. Атоми бору в позиції проникнення в кристалічній решітці α-заліза мають більшу енергію зв'язку з атомами заліза, ніж атоми вуглецю. Дія атомів бору в позиції проникнення в твердому розчині α-заліза на атоми вуглецю сприяє утворенню навколо атомів бору зон, збіднених на вуглець. У твердому розчині в положенні проникнення бор, як і вуглець, присутній у вигляді позитивно заряджених іонів. Між ними діють сили електричного відштовхування, внаслідок чого бор витісняє вуглець, підвищуючи його термодинамічну активність. Крім того, якщо врахувати, що енергія зв'язку між атомами заліза та бору в позиції проникнення більша енергії зв'язку між атомами заліза і вуглецю менше ніж на 10 %, то у фериті можлива конкуренція між атомами бору та вуглецю.

Аналіз одержаних результатів показує, що при масовій концентрації добавки бору 0,0003–0,003 % атоми бору займають позицію заміщення у твердому розчині α-заліза, внаслідок чого спостерігається зменшення параметра кри-

сталічної решітки (див. рис. 1). При масовій кількості 0,003 % атоми бору розміщуються не тільки у вузлах кристалічної решітки, а й проникають у кристалічну решітку заліза, доволі сильно збільшуючи її параметр, що супроводжується зростанням мікротвердості (див. рис. 2). З огляду на одержані результати дослідження, можна зробити висновок, що бор може в α-залізі утворювати як розчин заміщення, так і розчин проникнення. При цьому він може утворювати як розчини одного типу, так і розчини, в яких частина атомів знаходиться у вузлах кристалічної решітки, а частина проникає у міжвузловини.

Висновки

При масовому вмісті бору в сплаві 0,0003–0,003 % атоми бору займають позицію заміщення в твердому розчині α-заліза, внаслідок чого спостерігається зменшення параметра кристалічної решітки та мікротвердості. При масовому вмісті бору ≥ 0,003 % атоми розміщуються не тільки у вузлах кристалічної решітки, а й проникають у решітку фериту.

У твердому розчині α-заліза енергетично більш імовірне розташування атомів бору в позиції заміщення, але також є імовірність утворення твердого розчину проникнення бору у сплавах на основі атомів заліза. Крім того, враховуючи, що енергія зв'язку між атомами заліза і бору в позиції проникнення більша енергії зв'язку між атомами заліза та вуглецю менше ніж на 10 %, у фериті можлива конкуренція між атомами бору і вуглецю.

Бор в α-залізі утворює розчини одного типу: як розчини заміщення або проникнення, так і розчини, в яких частина атомів бору знаходиться у вузлах решітки, а частина проникає у міжвузловини.

Дослідження позиції бору в твердому розчині α-заліза дає змогу керувати фізичними властивостями сплавів системи Fe–B–C.

Таким чином, отримані результати дають змогу встановити властивості твердих розчинів багатокомпонентних сплавів на основі заліза, таких як Fe–B–C–P і Fe–B–C–N, визначити, який тип твердого розчину утворюють легуючі елементи в α-залізі, та встановити механізм формування типів твердих розчинів на основі заліза.

Отримані результати є актуальними, тому що дають змогу дати пояснення особливостям фізичних властивостей сплавів, що містять бор. У подальшому буде досліджено, яка частка атомів бору знаходиться у вузлах решітки твердого розчину α-заліза, а яка проникає у міжвузловини.

1. *Парусов В.В., Парусов О.В., Сычков А.Б.* Прокат из борсодержащих сталей для высокопрочных крепежных изделий: Моногр. – Днепропетровск: Арт-пресс, 2010. – 160 с.
2. *Гаврилова В.Г., Ткаченко И.Ф., Белосточный А.В.* О типе растворения бора в аустените и его взаимодействие с дислокациями // Металознавство та термічна обробка металів. – 1999. – № 4. – С. 56–58.
3. *Научные* и технологические основы микролегирования стали / В.Л. Пилюшенко, В.А. Вихлевщук, А.М. Поживанов, С.В. Лепорский. – М: Металлургия, 1994. – 384 с.
4. *Нестеренко А.М., Сычко А.Б.* Размерно-геометрические аспекты легирования стали бором и медью // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 5. – С. 61–63.
5. *Філоненко Н.Ю., Спиридонова І.М.* Утворення твердих розчинів впровадження-заміщення в борвмістячих сплавах // Фізика та хімія твердого тіла. – 2009. – 10, № 3. – С. 609–612.
6. *Пивняк Г.Г., Соболев В.В., Баскевич А.С.* Устойчивость углеродосодержащих фаз в углях при прохождении слабого электрического поля // Доп. НАН України. – 2012. – № 2. – С. 107–113.
7. *V. Sobolev at al.*, "Electric stimulation of reaction in coal", in Technical and Geoinformational system in mining. Taylor&Francis Group, London: CRC Press, 2011, pp. 125–129.
8. *Соболев В.В., Баскевич А.С., Билан Н.В. та ін.* Устойчивость наноструктуры каменного угля при воздействии электрического тока // Наук. вісн. Нац. гірнич. ун-ту. – 2011. – № 6 (126). – С. 80–84.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
15 грудня 2011 року