

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАЕВТЕКТИЧНИХ ФАЗ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Анотація. Розраховано середню кількість атомів у елементарній комірці твердого розчину змінного складу $Fe_3P_{1-x}V_x$. Проведено квантово-хімічне моделювання структури твердих розчинів на основі фосфідів та боридів методом функціонала густини. Показано, що за умови зміни співвідношення між атомами метал-неметал від 3:1 до 7:3 відбувається різка зміна мікромеханічних властивостей фази $Fe_3P_{1-x}V_x$.

Ключові слова: фосфід заліза, борид заліза, твердий розчин, моделювання структури, довжина зв'язків між атомами.

Вступ. Переважна більшість дослідників відносять фосфор до шкідливих домішок у сталі та пропонують видаляти цей елемент, оскільки він знижує пластичність, ударну в'язкість, підвищує ламкість сплавів за низьких температур. Однак, у деяких випадках, наявність фосфору в сплавах чинить позитивну дію. Так, однією з властивостей сплавів на основі заліза, легованих фосфором та бором, є підвищена стійкість у корозійних та окислювальних середовищах [1, 2]. Дослідження мікромеханічних властивостей окремих фаз та сплавів у цілому, що приведені у цих роботах, показують, що сплави Fe-P-V, Fe-P-V-Mo можуть бути перспективними при їх використанні у якості наповнювача зносостійких композиційних матеріалів. Підтвердити чи спростувати цей висновок допоможе комп'ютерне моделювання структури твердих розчинів на основі фосфідів та боридів, що ростуть у заевтектичних сплавах.

Основна частина. При легуванні сплавів Fe-P іншими елементами, в залежності від елемента, утворюються відповідні розчини заміщення, проникнення або вилучення. Так, при легуванні бором, фосфід заліза набуває змінного складу $Fe_3P_{1-x}V_x$, що було показано у роботі [3]. Згідно даних, отриманих за допомогою мікроструктурного, рентгеноспектрального та локального мікрорентгеноспектрального аналізів, первинні кристали $Fe_2(V,P)$ ростуть у вигляді призм в обо-

лонці перитектичної фази $\text{Fe}_3(\text{P},\text{B})$ [4,5]. Вони розташовані на фоні кристалів, що мають змінний склад: у центрі – $\text{Fe}_3(\text{P},\text{B})$, а на периферії – $\text{Fe}_3(\text{B},\text{P})$. Це пов'язано з тим, що фази $\text{Fe}_3(\text{P},\text{B})$ та $\text{Fe}_3(\text{B},\text{P})$ утворюють неперервний ряд твердих розчинів [3]. Отже, у разі комп'ютерного моделювання структури слід зосередитися на моделюванні твердих розчинів на основі фосфіду Fe_3P та бориду Fe_3B .

Повністю заповнена елементарна комірка фосфіду Fe_3P складається з 32 атомів, але при легуванні бором склад фосфіду Fe_3P змінюється за формулою $\text{Fe}_3\text{P}_{1-x}\text{B}_x$. Тому, було розраховано кількість атомів у елементарній комірці $\text{Fe}_3\text{P}_{1-x}\text{B}_x$ залежно від вмісту фосфору та бору у сплаві за формулами, наведеними у роботі [6]:

$$n = \frac{\rho}{A \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \cdot Q, \quad (1)$$

де ρ – питома вага; Q – об'єм елементарної комірки, см^3 ; A – середня атомна вага сплаву; $1,65 \cdot 10^{-24}$ г – 1/16 маси атому кисню.

При зміні об'єму та густини кристала $\text{Fe}_3(\text{P},\text{B})$ зі збільшенням вмісту атомів бору, бор займає вакантні вузли решітки, заповнюючи її до максимуму. Надалі спостерігається лише заміщення атомів. За результатами досліджень побудовано діаграму, яка показує середню кількість атомів у елементарній комірці твердого розчину змінного складу (рис. 1). Цей результат підтверджує припущення, зроблене у роботі [7].

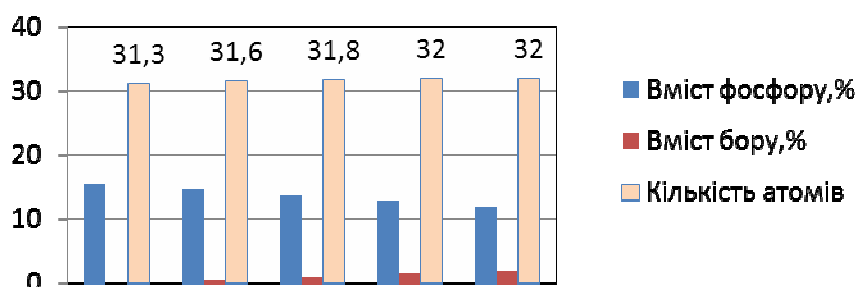


Рисунок 1 – Залежність середньої кількості атомів у елементарній комірці $\text{Fe}_3\text{P}_{1-x}\text{B}_x$ від вмісту фосфору та бору в сплаві

Для прогнозування властивостей твердого розчину змінного складу виконано квантово-хімічне моделювання елементарної комірки методом функціонала густини. Цей метод полягає у тому, що енергія основного стану молекули є функціоналом лише електронної густини $E = E[\rho(r)]$. У розрахунках використовували теорію функціо-

нала густини (DFT) із гібридним функціоналом густини B3LYP та базисним набором G-31G(d).

У якості розрахункового кластера розглядається комірка Fe_3P . Довжина зв'язку між атомами Fe–P складає $3,1 \text{ \AA}$, а між атомами Fe–Fe – $2,3 \text{ \AA}$. Для достовірного визначення стабільності конформації молекули потрібно проводити оптимізацію структури. Геометрична форма оптимізованої молекули Fe_3P наближається до тетраедру, де довжини відповідних зв'язків – $2,58$ та $2,65 \text{ \AA}$. Електронні хмари атомів перетинаються та утворюють електронні *s*-зв'язки. Зв'язок Fe–P залежить від локалізації електронів та містить як ковалентну (при утворенні *spd*-конфігурацій), так й іонну складові (за рахунок донорно-акцепторної взаємодії).

Проведено розрахунок довжин зв'язків між атомами фосфіду Fe_3P , легovanого бором та бориду Fe_3B , легovanого фосфором. У таблиці 1 наведено приклад розрахунків довжин зв'язків між атомами твердого розчину на основі фосфіду Fe_3P , що відповідає стехіометрії $\text{Fe}_{14}\text{P}_5\text{B}$.

Таблиця 1

Розрахункові довжини зв'язків між атомами твердого розчину на основі фосфіду Fe_3P , що відповідає стехіометрії $\text{Fe}_{14}\text{P}_5\text{B}$

№ атомів	довжина зв'язку, \AA	№ атомів	довжина зв'язку, \AA
Fe(1)-Fe(5)	2.3664	Fe(12)-Fe(5)	2.3391
Fe(15)-P(9)	2.2649	P(18)-Fe(12)	2.2613
Fe(11)-Fe(1)	2.3687	Fe(20)-Fe(12)	2.3671
Fe(16)-P(3)	2.2671	Fe(10)-Fe(19)	2.3454
P(3)-Fe(7)	2.2668	B(17)-Fe(19)	2.0019
Fe(16)-Fe(4)	2.3695	P(18)-Fe(20)	2.2730
Fe(13)-P(2)	2.2723	Fe(11)-Fe(13)	2.3396
Fe(7)-Fe(4)	2.3701	P(2)-P(18)	2.1832
Fe(4)-P(3)	2.2762	Fe(14)-P(2)	2.2645
Fe(15)-Fe(16)	2.3387	Fe(10)-B(17)	2.0180
Fe(14)-Fe(15)	2.3406	Fe(8)-Fe(10)	2.3418
Fe(13)-Fe(14)	2.3694	P(9)-Fe(8)	2.2646
P(9)-B(17)	1.9218	Fe(7)-Fe(8)	2.3389
Fe(20)-Fe(19)	2.3427	P(6)-Fe(5)	2.2597
Fe(11)-P(6)	2.2638	P(6)-Fe(1)	2.2858

Приклад графічного зображення молекул твердого розчину на основі фосфіду Fe_3P , побудованого у ході розрахунків, наведено на рис. 2.

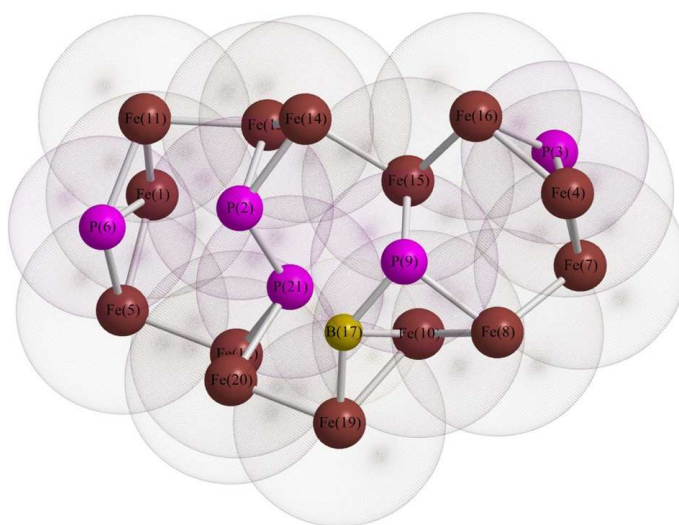


Рисунок 2 – Моделювання твердого розчину на основі фосфіду Fe_3P , що відповідає стехіометрії $\text{Fe}_{14}\text{P}_5\text{B}$

Відбувається зближення атомів заліза на відстань значно меншу, ніж характерна довжина зв'язку у молекулі. При цьому виникає сильне міжатомне відштовхування, обумовлене перекриттям електронних оболонок атомів та обмінною взаємодією електронів.

У твердого розчину із стехіометрією $\text{Fe}_9\text{P}_2\text{B}$ усі атоми неметалів зв'язані з атомами заліза. Однак, зі збільшенням вмісту бору у твердому розчині Fe_3P утворюється сполука із стехіометрією $\text{Fe}_{14}\text{P}_5\text{B}$. У цій сполуці спостерігається утворення зв'язків між атомами неметалів, що приводить до додаткового викривлення кристалічної ґратки. Це відбувається при переході від співвідношення між атомами метал-неметал від 3:1 до 7:3. Зв'язки між атомами стають більш жорсткими та напрямленими (табл. 3). Це повинно приводити до зміни мікрOMEХАнічних властивостей даної фази, а саме – до збільшення мікротвердості та мікрокрихкості.

Таблиця 2

Середні значення довжин зв'язків між атомами у сполуках (ангстрем)

	Fe_3B	$\text{Fe}_{14}\text{P}_5\text{B}$	$\text{Fe}_9\text{B}_2\text{P}$	$\text{Fe}_{15}\text{P}_4\text{B}$	$\text{Fe}_9\text{P}_2\text{B}$	Fe_3P
Fe-Fe	1,9762	2,3530	2,3460	2,3919	2,4115	2,6536
Fe-P	–	2,2680	2,2697	2,3984	2,4559	2,5860
Fe-B	1,9957	2,0100	2,0111	2,1132	2,1263	–
P-P	–	2,183	–	–	–	–
P-B	–	1,923	–	–	–	–

Результати квантово-хімічних розрахунків підтверджені результатами визначення мікромеханічних властивостей вказаних фаз, що отримані експериментально (табл. 3).

Таблиця 3

Результати визначення мікромеханічних характеристик фази $Fe_3(P,V)$ в структурі сплавів перерізу Fe–12% P–V

Характеристика	$V_{\text{охол}},$ К/с	Вміст бору, % (ваг.)				
		0	0,5	1,0	2,0	4,0
Мікротвердість, ГПа	10	5,2±1,2	6,0±1,0	6,2±1,2	6,7±1,0	5,8±1,2
Мікрокрихкість, од.	10	1,7±0,1	2,0±0,2	1,8±0,1	5,2±0,2	5,2±0,2
Крихка мікро- міцність, ГПа	10	0,9±0,04	0,8±0,04	0,85±0,04	0,63±0,01	0,65±0,02

Висновки. Змодельована структура твердих розчинів, що утворюються у заевтектичних фазах на основі заліза. Методом функціонала густини розраховано кути та довжини зв'язків між окремими атомами. Моделювання показує, що надлишкове легування приводить до скорочення довжини міжатомних зв'язків легованої сполуки та утворенню зв'язків між атомами неметалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Самсонов, Г.В. Фосфиды // Г.В. Самсонов, Л.Л. Верейкина. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 128 с.
2. І.М. Спиридонова, Н.В. Карпенко “Фосфіди заліза та потрійні фази на їх основі”. – Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – том 9. – №2. – С. 389-393.
3. S. Runquist. // Acta. Chem. Scand. – 1962. – 16. – 1-19.
4. І.М. Спиридонова, О.В. Сухова, Н.В. Карпенко. // Порошковая металлургия. – 2009. – 48. – 119.
5. І.М. Спиридонова, О.В. Сухова, Н.В. Карпенко. // ДАН України. – 2011. – 2. – 96.
6. С.С. Штейнберг Металловедение. Металлургиздат, Свердловск, 1961, 470 с.
7. В.И. Ладьянов, В.А. Волков, А.А. Суслов Об условиях образования различных модификаций фазы Fe_3V при кристаллизации сплава $Fe_{79,5}V_{20,5}$ // Вестник удмуртского университета. Серия Физика. 2006. №4 с.145-150.