

15.09.2005, bul. № 9. (Ukr.)

6. Pat. 102624 Ukraine, МРК⁵ В 22 1/16, В 22 С 1/20, В 22 С 1/10 (2006.01). Mixture for the production of casting molds and cores / L.A. Dan, L.A. Trofimova, S.V. Shevchenko [and others]; applicant and patent holder – «PSTU». No. a201104353; Appl. 14.02.2012; publ. 25.07.2013, bul. № 14. (Ukr.)

Рецензент: А.М. Скрещцов
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 02.10.2013

УДК 669.017.1

© Ткаченко К.И.¹, Рябикина М.А.², Ткаченко Ф.К.³

ОСОБЕННОСТИ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ И ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ДВОЙНЫХ Fe–C СПЛАВАХ

Карбидная фаза в сплавах на основе железа играет доминирующую роль в формировании физико-механических свойств сталей различного назначения. Поэтому изучению ее природы и свойств уделяется большое внимание. Наиболее «простой» карбид при охлаждении двойных Fe-C сплавов выделяется в виде соединения Fe₃C, природа которого пока не достаточно изучена. Известно, что эта фаза метастабильна и в определенных условиях может распадаться на свободный углерод и атомы железа. В настоящей работе исследованы особенности формирования цементита, исходя из допущения, что межатомная связь в нем имеет ионно-ковалентный характер, уровень которой определяется разностью электроотрицательностей Fe и C.

Ключевые слова: цементит, концентрация, межатомная связь, электроотрицательность.

Ткаченко К.И., Рябикина М.А., Ткаченко Ф.К. Особенности межатомных связей та формування структури у подвійних Fe-C сплавах. Карбідна фаза в сплавах на основі заліза відіграє домінуючу роль у формуванні фізико-механічних властивостей сталей різного призначення. Тому вивченню її природи і властивостей приділяється велика увага. Найбільш «простий» карбід при охолодженні подвійних Fe-C сплавів виділяється у вигляді з'єднання Fe₃C, природа якого поки не достатньо вивчена. Відомо, що ця фаза метастабільна і в певних умовах може розпадатися на вільний вуглець і атоми заліза. У даній роботі досліджені особливості формування цементиту, виходячи з припущення, що межатомних зв'язків у ньому має іонно-ковалентний характер, рівень якої визначається різницею електровід'ємностей Fe та C.

Ключові слова: цементит, концентрація, межатомна взаємодія, електровід'ємність.

K.I. Tkachenko, M.A. Ryabikina, F.K. Tkachenko. Features of the interatomic bonds and the formation of crystal structure in double Fe-C alloys. Carbide phase in the iron-based alloys plays a dominant role in shaping the physical and mechanical properties of steels for various purposes. Therefore, the study of its nature and properties is paid the great attention. The "simplest" carbides during cooling of double Fe-C alloys are released in the form of a compound Fe₃C, the nature of which is not sufficiently studied. It is known that this phase is metastable and under certain conditions can break down

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь

³ д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь

into free carbon and iron atoms. In the present work, the characteristics of the formation of cementite on the assumption that the interatomic bond in it is ion-covalent nature, the level of which is determined by the difference in electronegativity Fe and C is investigated.

Keywords: *cementite concentration, the interatomic bond, electronegativity.*

Постановка проблеми. Основной составляющей современных высокотвердых материалов являются карбиды, представляющие собой сложные соединения тугоплавких металлов с углеродом. Одним из наиболее простых и широко известных является карбид железа - цементит. Несмотря на это, в настоящее время остаются недостаточно изученными природа этой фазы, тип межатомной связи, условия, механизм формирования ее структуры и др.

Цель статьи. С позиций термодинамической теории растворов и основных положений металлофизики выполнить анализ характера и уровня межатомного взаимодействия атомов Fe–C в цементите и расширить представления о его природе и карбидных фазах других металлов.

Анализ последних исследований и публикаций. Среди известных публикаций, которые посвящены карбидным фазам многих металлов и обобщены, в частности, в монографиях Т.Я. Косолаповой, Р. Киффера и др. практически отсутствуют результаты, отражающие характер и уровень межатомного взаимодействия (атомов Me–C) в кристаллической решетке.

Изложение основного материала. Как известно, эффект упрочнения сталей при термической обработке в значительной степени связан с выделением карбидной фазы из твердого раствора. В углеродистых сталях такой фазой является цементит. Выделение его из аустенита происходит при непрерывном охлаждении по линии ES (точки A_{cm}) диаграммы Fe–Fe₃C. Формирование цементитной фазы начинается преимущественно на границах зерен аустенита и продолжается с понижением температуры до линии PSK (точки A_{c1}) с образованием цементитной «сетки». При этом неясным остается вопрос об участии атомов железа в росте кристалла Fe₃C и механизме смещения границы раздела γ Fe/Fe₃C. Известно, что цементит имеет сложную орторомбическую решетку, существенно отличающуюся от решетки исходной фазы – аустенита. Учитывая когерентный характер границы Ц/А и в тоже время отсутствующие явные признаки кристаллографического рельефа и аккомодационного эффекта по-видимому свидетельствуют о том, что перестройка решетки ГЦК – аустенита в орторомбическую цементита осуществляется не путем направленного кристаллографического сдвига, а за счет локального смещения атомов железа под действием межатомных сил электрохимического происхождения. Для подтверждения сказанного рассмотрим следующую возможную модель перестройки решеток А→Ц. Известно [1], что в решетке аустенита атомы углерода располагаются внутри октаэдрического междоузлия. В соответствии с теорией парного взаимодействия [2], число парных связей углерода с окружающими Z атомами железа равно $\eta=Z/2$. Если энергия одной парной связи атома углерода с одним из Z атомов железа равна ϵ , то энергия межатомной связи всего комплекса (6·Fe – 1·C), состоящего из 7 атомов будет равна $U_k=\eta\cdot\epsilon=0,5\cdot Z\cdot\epsilon$. Обратим внимание на то, что число связей в комплексе $\eta=3$ соответствует числу атомов железа в молекуле цементита Fe₃C. Отсюда следует, что атомные доли углерода в аустенитных комплексах и молекулах цементита одинаковы и равны $n_C=1/7=0,143$, а для железа $n_{Fe}=0,857$.

Природа межатомной Fe–C связи в цементите изучена недостаточно. Учитывая, что цементит является проводником электрического тока и в тоже время обладает высокой твердостью и хрупкостью, можно допустить, что межатомное взаимодействие Fe–C включает значительную долю ионно-ковалентной составляющей. Согласно [3] уровень межатомной парной связи определяется квадратом разности электроотрицательностей $(\chi_A-\chi_B)^2$, где χ_A и χ_B – электроотрицательности компонентов А и В соответственно. По данным [4] электроотрицательности атомов железа и углерода составляют $\chi_{Fe}=1,64$ и $\chi_C=2,50$. При этих значениях электроотрицательности энергия взаимодействия в комплексе, включающем 6 атомов Fe и 1 атом углерода, будет равна

$$U_k=Z/2\cdot e(\chi_C-\chi_{Fe})^2\approx 3,56\cdot 10^{-19} \text{ Дж/ат},$$

где $Z=6$ – координационное число, $e=1,602\cdot 10^{-19}$ Дж. В расчете на 1 моль комплексов энергия взаимодействия составит

$$U=N_A Z/2\cdot e(\chi_C-\chi_{Fe})^2=214 \text{ КДж/моль},$$

где $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

Такая энергия соответствует полному насыщению углеродом N_A -го числа комплексов, доля углерода в которых равна $n_C=N_C/(N_C+6N_{Fe})=0,143$, а доля атомов железа при $n_{Fe}=N_{Fe}/(N_C+6N_{Fe})=0,857$.

Очевидно, что при таком соотношении атомов железа и углерода в гипотетическом $\gamma\text{Fe}+\text{C}$ твердом растворе все октаэдрические междоузлия заняты атомами углерода и в таком состоянии предельного насыщения энергия взаимодействия, как показано выше, равна $U=214$ КДж/моль. Характер изменения этой величины от концентрации углерода в γ -твердом растворе установим на основе изложенного выше. Допустим, что при том же количестве N_A междоузлий в растворе число $x_C \cdot N_A$ – занято атомами углерода, а $(1-x_C) N_A$ – не занято. Тогда, исходя из того, что x_C изменяется от 0 до 1 получим:

$$\frac{x_C \cdot N_A}{6N_A + x_C \cdot N_A} + \frac{6N_A}{6N_A + x_C \cdot N_A} = 1$$

Отсюда следует, что доля заполненных комплексов в системе в зависимости от x_C будет изменяться в соответствии с выражением (1), рис. 1.

$$n_x = 1 - \frac{6}{(6 + x_C)} \quad (1)$$



Рис. 1 – Влияние концентрации углерода x_C на долю заполненных комплексов n_C в системе $\gamma\text{Fe}+\text{C}$

Из этого выражения следует, что при $x_C=0$ $n_C=0$ и при $x_C=1$, доля комплексов в системе должна составлять $n_C=0,143$, а доля незаполненных – $n_{н.з.}=0,857$. Отношение этих величин дает $n_{н.з.}/n_C=6$, что соответствует отношению числа атомов железа и углерода 6:1 в комплексе к числу пар межатомных связей $\eta=Z/2$ в молекуле Fe_3C .

Как показано выше, энергия одного комплекса составляет $3,56 \cdot 10^{-19}$ Дж. Доля комплексов в рассматриваемой системе в зависимости от концентрации углерода x_C меняется в соответствии с уравнением (1). В таком случае зависимость изменения энергии межатомной связи, включающей $n_C \cdot N_A$ комплексов от концентрации углерода, будет определяться выражением:

$$U(x_C) = n_x \cdot N_A \cdot U_k = N_A \cdot U_k \cdot \left[1 - \frac{6}{(6 + x_C)} \right]$$

Так как $N_A \cdot U_k = U = 214$ Дж/моль, то $U(x_C) = 214 \cdot \left[1 - \frac{6}{(6 + x_C)} \right]$ КДж/моль.

Согласно этому выражению уровень межатомной связи в системе, как видно из рис. 2, увеличивается от нуля до максимального значения 214 КДж/моль при увеличении концентрации углерода в одном моле раствора до единицы, рис. 3. Как отмечалось выше, это соответствует $n_C \cdot N_A$ -му числу октаэдрических междоузлий в объеме кристалла γFe , включающего $n_C \cdot N_A$ атомов углерода.

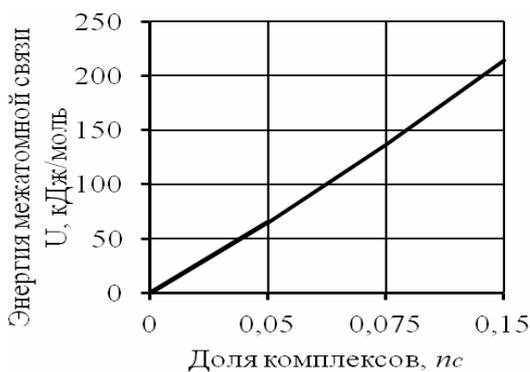


Рис. 2 – Зависимость энергии межатомной связи Fe-C от доли комплексов в системе $\gamma\text{Fe}+\text{C}$



Рис. 3 – Влияние концентрации углерода в γFe -твердом растворе на энергию межатомной связи U_k при заполнении n_C комплексов углеродом от 0 до 1

Выводы

1. На основе анализа структурных и электрохимических характеристик железа и углерода, в рамках квазихимической теории твердых растворов, установлен характер и уровень межатомного Fe–C взаимодействия в аустените и цементите.
2. Показано, что межатомная Fe–C связь в обоих фазах имеет ионно-ковалентный характер и обусловлена большой разницей электроотрицательностей $\chi_C=250$ и $\chi_{Fe}=2,64$.
3. Установлено, что общим структурным элементом решеток γFe и Fe_3C является октаэдрический комплекс, включающий 6 атомов Fe и один атом C с энергией взаимодействия $\sim 3,56 \cdot 10^{-19}$ Дж/ат.
4. В одном моле γFe при растворении в нем углерода доля комплексов в нем увеличивается до предельного уровня $n_C=0,14$, что соответствует насыщению с достижением максимального уровня энергии межатомной связи 214 КДж/моль; доля октаэдрических междуузлий при этом составляет $n_{Fe} \approx 0,84$.
5. Рост кристалла цементита происходит путем последовательного заполнения очередного октаэдрического междуузлия у поверхности цементита и сопровождается локальным смещением атомов железа при сохранении когерентной $\gamma\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ границы фаз.

Список использованных источников:

1. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения / А.А. Смирнов. – М. : Наука, 1979. – 368 с.
2. Мэлвин-Хьюз Э.А. Физическая химия / Э.А. Мэлвин-Хьюз. – М. : Иностран. лит., 1962. – 1148 с.
3. Даркен Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М. : Металлургиздат, 1960. – 582 с.
4. Дей К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин / Пер. с англ. – М. : Химия, 1976. – 568 с.

Bibliography:

1. Smirnov A.A. Theory of interstitial alloys / A.A. Smirnov. – M. : Nauka, 1979. – 368 p. (Rus.)
2. Melvin-Hughes E.A. Physical chemistry / E.A. Melvin-Hughes. – M. : Foreign. lit., 1962. – 1148 p. (Rus.)
3. Darken L.S. Physical chemistry of metals / L.S. Darken, R.V. Gurry. – M. : Metallurgy, 1960. – 582 p. (Rus.)
4. Dey K. Theoretical Inorganic Chemistry / K. Dey, D. Selbin. / Trans. from English. – M.: Chemistry, 1976. – 568 p. (Rus.)

Рецензент: А.П. Чейлях
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 28.10.2013