

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. Курдюмова

На правах рукопису
УДК 539.2

БАЛАНЮК Андрій Григорович

**РОЗПОДІЛ ВУГЛЕЦЮ ТА АЗОТУ В БІНАРНІХ ГЦК СПЛАВАХ НА
ОСНОВІ ЗАЛІЗА ЗА ДАНИМИ ЯГР СПЕКТРОСКОПІІ ТА
КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**

Спеціальність 01.04.13 - фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ

Дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1997

669.017

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00376278 (X)

Робота виконана в Інституті металофізики НАН України
Лілльському університеті (Франція).

Наукові керівники:

д.т.н., проф. В.Г. Гаврилюк, Інститут
металофізики НАН України, м. Київ.
к.ф.-м.н. О.Л. Созінов, Інститут металофізики
НАН України, м. Київ.

Офіційні опоненти:

д.ф.-м.н. Н.Н. Ніщенко, Інститут металофізики
НАН України, м. Київ.
д.ф.-м.н., проф. М.В. Белоус, Київський технічний
університет, м. Київ.

Провідна організація:

Київський Національний університет
ім. Т.Г. Шевченка

Захист відбудеться 1 жовтня 1997 р. в 14⁰⁰ на засіданні Спеціалізованої ради
Д.01.75.01. Інституту металофізики НАН України за адресою:

252680, м. Київ, бульвар Вернадського, 36, ІМФ НАН України.

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірені печаткою закладу, просимо
надсилати за адресою:

252680, ГСП, м. Київ-142, бульвар Вернадського, 36, ІМФ НАН України. Вченому
секретарю Спец. ради Д.01.75.01. д.ф.-м.н. Піщаку В.К.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту металофізики НАН
України ім. Г.В. Курдюмова.

Автореферат розісланий 28 липня 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої ради
доктор фіз.-мат. наук

Піщак В.К.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

1.1. Актуальність теми

Сплави з вуглецем та азотом широко використовуються як основні конструкційні матеріали у багатьох галузях науки і техніки. Розробка сплавів на основі системи залізо-азот є одним з перспективних напрямків у створенні нового класу конструкційних матеріалів. Часто виникає потреба в розробці нових сталей із заданими властивостями, що потребує знання впливу різних елементів на властивості сплавів.

Хоча вуглець та азот є сусідами по періодичній системі та мають близькі атомні радіуси та маси, їх вплив на ряд фізичних властивостей твердих розчинів не тільки відрізняється, але, часом є протилежним.

Одним з чинників такої поведінки є різний розподіл вуглецю та азоту в сплавах, яке є наслідком взаємодії цих елементів між собою та іншими елементами.

У наш час недостатньо добре вивчена не тільки взаємодія С та N з домішками заміщення, але й взаємодія С-С та N-N у, здавалося б простих, бінарних сплавах, хоча дослідженню розподілу цих елементів у *гук* сплавах на основі заліза присвячено багато робіт. Єдиної думки з цього питання не існує.

Накопичено великий фактичний матеріал по вивченню термодинамічних властивостей вуглецю та азоту в *гук* сплавах Fe-C та Fe-N, та дослідження їх розподілу методом ЯГР спектроскопії. Аналіз отриманих даних виконувався у межах своїх методик, узгодження з даними, отриманими іншими методиками не проводилось, що призвело до існування на цей час великої кількості суперечливих одна другій моделей розподілу атомів. В термодинамічних моделях, що враховують взаємодію С-С і N-N, аналізується взаємодія тільки в першій координаційній сфері, тоді як результати ЯГР досліджень та теоретичних розрахунків вказують на те, що взаємодія суттєва й в більш віддалених сферах.

Таким чином, розробка методу комплексного аналізу експериментальних даних, здобутих за допомогою різних методів дослідження на основі моделі, що враховує взаємодію С-С і N-N у декільках координаційних сферах та проведення такого аналізу є важливою та актуальною. Врахування великої кількості координаційних сфер неможливе при аналітичному розв'язанні цієї проблеми. Але ці труднощі можна здолати за допомогою комп'ютерного моделювання.

Метод
Стефа
1971

1.2. Мета роботи

Визначення параметрів взаємодії C-C і N-N в бінарних *гук* сплавах на основі заліза, задовільно описуючих одночасно результати ЯГР досліджень цих сплавів і термодинамічну активність вуглецю та азоту в них на основі методів, що враховують взаємодію в декільках координаційних сферах.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані та вирішені такі завдання:

- розробка методу аналізу ЯГР даних для бінарних *гук* сплавів втілення, який дозволяє врахувати взаємодію атомів втілення в декільках координаційних сферах;
- розробка методу розрахунку термодинамічної активності атомів втілення в бінарних *гук* сплавах втілення з урахуванням парної взаємодії атомів втілення в декільках координаційних сферах;
- проведення ЯГР досліджень сплавів Fe-C, Fe-N, і аналіз отриманих даних з використанням розроблених методів.

1.3. Наукова новизна роботи

1. В роботі вперше розроблено метод комплексного аналізу ЯГР даних для бінарних *гук* сплавів Fe-C і Fe-N що базується на розрахунках параметрів ближнього порядку в підсистемі втілених атомів з врахуванням їхньої взаємодії у декільках координаційних сферах.

2. Показано, що неможливо описати існуючі ЯГР спектри *гук* сплавів втілення Fe-C і Fe-N з врахуванням взаємодії тільки в першій координаційній сфері.

3. Розроблено метод розрахунку термодинамічної активності атомів втілення з врахуванням їх парної взаємодії у декільках координаційних сферах. Вперше показано, що запропонований метод дає результати, які узгоджуються з результатами існуючих теоретичних моделей, які враховують взаємодію лише в першій координаційній сфері при $W/kT < 1$.

4. Визначені потенціали взаємодії C-C у двох координаційних сферах, які описують як ЯГР дані, так і дані по термодинамічній активності вуглецю в *гук* сплаві Fe-C, на підставі чого зроблено вибір найбільш адекватної інтерпретації ЯГР спектрів *гук* сплавів Fe-C.

5. Визначені області можливих значень взаємодії N-N у двох координаційних сферах, задовільно описуючих ЯГР експерименти. Розрахована концентраційна залежність активності азоту в гцк сплаві Fe-N, та залежність концентрації азоту в сплаві від тиску газу N_2 .

1.4. Практична цінність роботи

Отримані результати можуть бути використаними як фізична основа для створення нових конструкційних матеріалів.

Отримані результати по розрахункам активності можна використовувати для розвитку аналітичних методів статистичної термодинаміки.

Розроблений у роботі метод аналізу ЯГР даних і даних по активності може бути використано для розв'язання подібних задач в інших системах.

1.5. Апробація роботи

По основним результатам роботи та її окремим положенням зроблені доповіді на 3rd International Conference HNS'93 (Kiev, Ukraine, September 14-16, 1993), XIII-й Наradі по використанню нейтронів у фізиці твердого тіла (Гатчина, Росія, Червень 20-22, 1995), 4th International Conference HNS'95 (Kyoto, Japan, September 26-29, 1995), наукова доповідь у Лілльському університеті (Лілль, Франція, грудень 1995).

1.6. Положення дисертації, що виносяться на захист

1. Розподіл вуглецю та азоту в бінарних гцк сплавах на основі заліза визначаються параметрами взаємодії C-C і N-N, які характеризуються для вуглецю більш сильним відштовхуванням у другій координаційній сфері, ніж у першій. Взаємодія N-N характеризується сильним відштовхуванням у першій координаційній сфері і слабким у другій.

2. Існуючі експериментальні дані з концентраційної залежності термодинамічної активності азоту в гцк сплаві на основі заліза не відповідають отриманим у цій роботі потенціалам взаємодії N-N і є помилковими. Розрахована залежність термодинамічної

активності знаходиться у згоді з експериментальними даними по розподілу азоту в аустеніті на основі заліза.

1.7. Публікації

За темою дисертації опубліковано 4 роботи. Перелік публікацій подано в кінці автореферату.

1.8. Особистий внесок автора в одержання наукових результатів

Особистий внесок автора полягає у висуненні ідей, написанні програм та проведення комп'ютерних розрахунків, а також у виконанні експериментальної частини роботи та обробці експериментальних даних. Автор приймав безпосередню участь в обговоренні та написанні статей.

1.9. Структура та об'єм дисертації

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів та висновків. Матеріал викладений на 75 сторінках, містить 26 рисунків, 8 таблиць, бібліографічний список із 88 найменувань.

2. ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі (Розділ 1) показана актуальність теми, що складає предмет досліджень, мета та наукова новизна дисертаційної роботи.

2.1. Розділ 2. Огляд літературних даних і формулювання завдання

Розглянуто основні експериментальні дані по визначенню термодинамічної активності вуглецю та азоту в бінарних *гнк* сплавах на основі заліза, дані ЯГР досліджень цих сплавів, електронної мікроскопії та дані теоретичних розрахунків взаємодії C-C і N-N.

Аналіз результатів ЯГР досліджень *гнк* сплавів Fe-C і Fe-N показує, що існує велика розбіжність у питанні розподілу вуглецю та азоту у цих сплавах.

ЯГР спектри *gmk* сплавів Fe-C складаються з трьох піків (Рис.1). У наш час існують дві принципово різні інтерпретації походження цих піків.

Згідно однієї з них, запропонованій вперше в роботі [1], один з піків - це пік атомів заліза, які не мають у найближчому оточенні атомів вуглецю (перша координаційна сфера), два інших - це дублет від атомів заліза, які мають один атом вуглецю у найближчому оточенні і два атоми вуглецю в так званій 90° конфігурації. Треба зауважити, що атоми Fe в *gmk* ґратці мають 6 найближчих позицій, які можуть займати атоми втілення, а два атоми вуглецю в першій координаційній сфері заліза можуть знаходитися або в 90° , або в 180° конфігурації (Рис.2). Для 90° конфігурації вони є найближчими сусідами (перша координаційна сфера атомів вуглецю) на підґратці втілення, а для 180° конфігурації - другими сусідами (друга координаційна сфера атомів вуглецю).

В роботі [1] було показано, що квадрупольне розщеплення ліній ЯГР спектру у випадку 90° конфігурації дорівнює за величиною розщепленню, що викликає один атом вуглецю у найближчому оточенні заліза і вдвічі менше за величиною від розщеплення, у випадку 180° конфігурації. Відсутність в ЯГР спектрі Fe-C аустеніту дублету від 180° конфігурацій з подвійною величиною розщеплення у порівнянні з дублетом від єдиного атома вуглецю приводить до висновку про досить сильне відштовхування C-C у другій координаційній сфері.

Згідно другій інтерпретації, запропонованій в роботі [2], ЯГР спектр Fe-C аустеніту має фактичну структуру, пов'язану з впливом на атоми заліза атомів вуглецю не тільки в першій, а і в другій координаційних сферах (Рис.1), а розподіл вуглецю близький до впорядкованого за типом Fe_3C_{1-x} , що є наслідком сильного відштовхування C-C в першій координаційній сфері.

Для *gmk* сплавів Fe-N також існують різні інтерпретації ЯГР спектрів. Згідно інтерпретації [1], до піків, які мають таку ж саму природу, що й в сплавах Fe-C, додаються піки від 180° конфігурацій азоту у найближчому оточенні заліза. Наявність помітної кількості 180° конфігурацій приводить до висновків про можливо слабкіше відштовхування N-N у другій координаційній сфері, ніж відштовхування C-C. У порівнянні з вуглецем, ситуація ускладнюється ще й тим, що дублет зпричинений одним атомом азоту в найближчому оточенні заліза, та 90° конфігурацією атомів азоту в спектрі явно не позначений, що є джерелом розбіжностей при визначенні положень піків при розкладі спектрів на компоненти [3, 4](Рис.3).

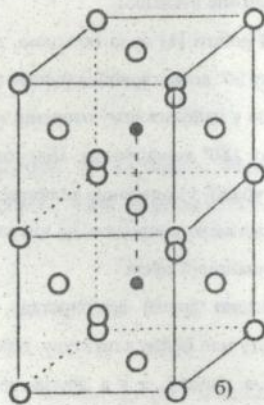
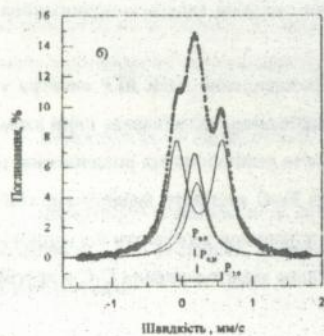
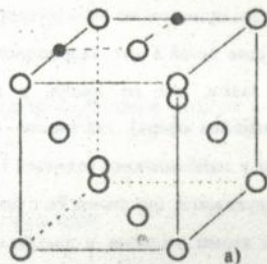
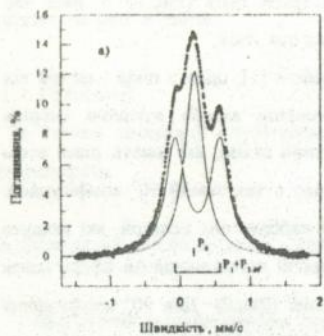


Рис.1. ЯГР спектр *guc* сплава Fe-C та його розклад в межах двох інтерпретацій: а) інтерпретація роботи [1], б) інтерпретація роботи [2].

Рис.2. Можливі конфігурації атомів заліза (O) з атомами втілення (●): а) 90° конфігурація, б) 180° конфігурація.

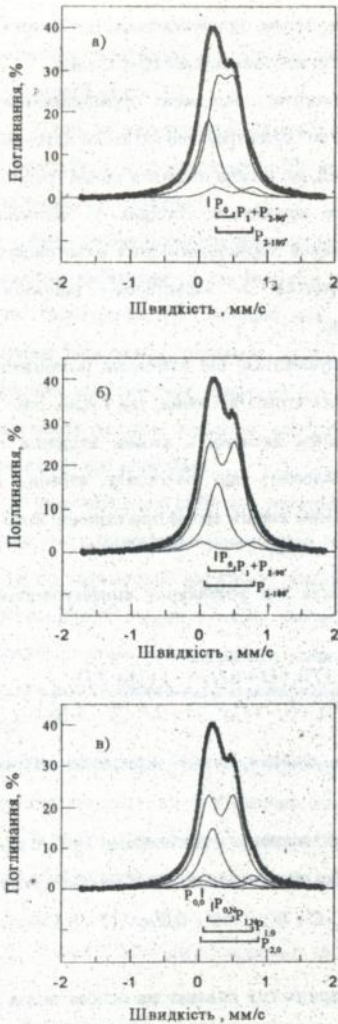


Рис. 3. ЯГР спектр $g_{1/2}$ сплаву Fe-N та його розклад в межах трьох інтерпретацій: а) інтерпретація роботи [4], б) інтерпретація роботи [3], в) інтерпретація роботи [5].

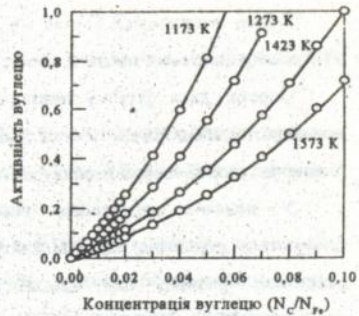


Рис. 4. Активність вуглецю в $g_{1/2}$ сплаві Fe-C за даними Бан-я та інш. [7].

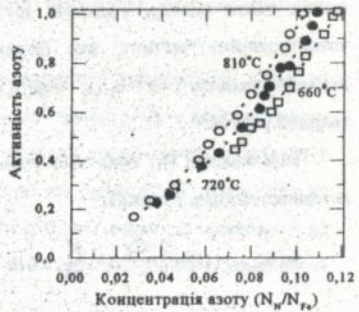


Рис. 5. Активність азоту в $g_{1/2}$ сплаві Fe-N за даними Аткинсона та Бодсворта [8].

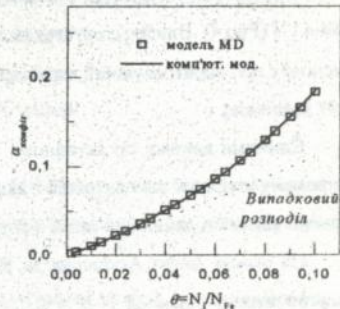


Рис. 6. Конфігураційна активність атомів втілення, розрахована для моделі Маклеллана [6], та за допомогою комп'ютерного моделювання для $W_i/kT=0.5$

Згідно інтерпретації [5], як і в випадку з вуглецем, припускається, що внески у ЯГР спектр зумовлені також атомами азоту в другій координаційній сфері заліза.

Спроби дати фізичну інтерпретацію результатів досліджень термодинамічної активності вуглецю та азоту в *гцк* сплавах Fe-C і Fe-N були зроблені багатьма авторами. У наш час запропоновано велику кількість моделей, які можна поділити на дві групи.

У моделях «жорсткого» відштовхування міжвузлля, сусідні з зайнятим, блокуються незалежно від температури. Відхилення термодинамічних властивостей реального розчину від ідеального пов'язуються з характером залежності конфігураційної ентропії від концентрації вуглецю.

У моделях «м'якого» відштовхування припускається, що взаємодія розчинених атомів така, що можливе існування як поодиноких атомів втілення, так і їхніх пар. У межах цього підходу вдалось зручним розділити активність атомів втілення на конфігураційну частину, яка безпосередньо залежить від розподілу атомів, та неконфігураційну: $a = a_{\text{conf}} \cdot \exp(\Delta G/kT)$, ΔG - зміна енергії атома при втіленні його в твердий розчин.

Маклеланом [6] була запропонована формула для розрахунку конфігураційної активності атомів втілення:

$$\ln a_{\text{conf}} = 11 \ln \frac{1-2x}{x} + 6 \frac{W}{RT} + 6 \ln \frac{\sqrt{1-2(1+2J)x+(1+8J)x^2}-1+(1+2J)x}}{\sqrt{1-2(1+2J)x+(1+8J)x^2}-1+2J+(1-4J)x}$$

$J = 1 - e^{-W/RT}$, x - молярна концентрація, W - енергія парної взаємодії атомів втілення.

Найбільш достовірними з даних про активності вуглецю в *гцк* сплавах Fe-C є дані Бан-я [7] (Рис.4). Використовуючи ці дані Маклелан за допомогою своєї моделі дійшов висновку про відштовхуючий характер взаємодії C-C з $W \approx 0.08 + 0.09eV$ (7 - 8 kJ/mole, 1.97 kcal/mole).

Єдиними даними про активності азоту в бінарних *гцк* сплавах на основі заліза в широкому інтервалі концентрацій є дані Аткінсона та Бодсворта [8] (Рис.5). Відсутність більшої кількості даних пов'язана з труднощами в їх отриманні та інтерпретації.

На основі даних Аткінсона та Бодсворта Маклелан за своєю формулою оцінив енергію парної взаємодії N-N $\approx 0.036 + 0.040eV$ (0.95 kcal/mole) [9], що в два рази менше, ніж у випадку C-C взаємодії. У той же час самі автори [8] розглядали отримані результати в межах моделі «жорсткого» відштовхування, відзначивши, що підхід

Маклелана призводить до зміни знака у ентальпії розчинення з підвищенням концентрації азоту.

У той же час велика кількість авторів на основі аналізу фазових діаграм вважає, що результати, отримані в роботі [8] не є коректними, а тому й оцінки енергії взаємодії не відповідають дійсності.

Аналізуючи труднощі обґрунтованого вибору між різними моделями, а саме між моделями «м'якого» та «жорсткого» відштовхування, можна зробити висновок, що самі термодинамічні виміри для визначення енергій взаємодії недостатньо, і потрібна інформація, отримана незалежними методами. Крім того, в усіх існуючих формулах враховується взаємодія C-C і N-N тільки в першій координаційній сфері. Врахування великої кількості координаційних сфер неможливе при аналітичному розв'язанні цієї проблеми.

Проаналізовано роботи з теоретичної оцінки параметрів взаємодії C-C і N-N на основі статистико-термодинамічного підходу. У цьому підході [10], з використанням даних по параметрам пружності ґратки аустеніта вдається досить точно розрахувати деформаційний внесок у парну взаємодію до шостої координаційної сфери, але на близькій відстані невизначеність у величині електрохімічної взаємодії приводить до великих розбіжностей в оцінках сумарної взаємодії C-C і N-N в першій координаційній сфері.

Таким чином, аналіз літератури показує великі розбіжності в питанні взаємодії та розподілу вуглецю і азоту в бінарних *гнк* сплавах втілення на основі заліза.

На основі проведеного аналізу були сформульовані завдання даної роботи, а також сформульовані положення, що вносяться на захист.

2.2. Розділ 3. Методи дослідження та досліджувані сплави

В даній роботі використовували модель ґраткового газу із взаємодією в декільках координаційних сферах, в якій атоми втілення переміщуються по октаедричним міжвузільям *гнк* ґратки.

За основу розрахунків у даній роботі було обрано комп'ютерне моделювання по методу Монте Карло, суть якого полягає у такому виборі точок у фазовому просторі, яке дає змогу виразити термодинамічне середнє якої спостережимої величини як просте середнє по виборці.

На практиці процес моделювання реалізується наступним чином:

Міжвузлілля обмеженої гук ґратки з періодичними граничними умовами випадково заповнюються атомами втілення в кількості, необхідній для досягнення заданої концентрації. Далі виконуються наступні кроки:

- 1) випадково вибирається заповнене міжвузлілля;
- 2) випадково вибирається найближче міжвузлілля;
- 3) якщо це міжвузлілля заповнене, процедура повторюється з кроку 1), якщо ні, атом може стрибнути в нього із заповненого з заданою вірогідністю;
- 4) процедура повторюється з пункту 1), доки система не досягне термодинамічної рівноваги (енергія системи, параметри ближнього порядку починають флюктувати відносно деякої середньої величини);
- 5) після досягнення системою термодинамічної рівноваги проводиться статистичне усереднення різних параметрів.

В даній роботі використовували вірогідність стрибка:

$$P_v = \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right]}$$

яка, як доказано у багатьох дослідженнях, приводить систему до термодинамічної рівноваги. $\Delta E = E_x - E_n$ зміна енергії системи при стрибку атома з одного міжвузлілля в друге. E_x і E_n - енергії системи після і до стрибка.

Таким чином, задаючи різні параметри взаємодії між атомами втілення, ми приводимо систему до термодинамічної рівноваги з притаманним для цієї рівноваги розподілом атомів.

Знаючи точні координати атомів на кожному кроці усереднення, ми можемо розрахувати параметри ближнього та дальнього порядків, кількість різноманітних конфігурацій атомів втілення.

В даній роботі по отриманим з ЯГР експериментів даних по кількості конфігурацій атомів заліза з атомами втілення методом перебору по сітці визначались можливі значення енергій взаємодії, що приводять до отриманих результатів.

Розрахунки виконувались на ґратці розміром $24 \times 24 \times 24$ з періодичними граничними умовами, оцінками статистичних похибок та перевіркою впливу на визначені величини розміру системи.

За основу розрахунку конфігураційної активності було покладено метод, який був запропонований для випадку решіткового газу в роботі [11]. Формула активності має вигляд:

$$a_{\text{conf}} = \frac{M^*(N_c + 1)}{\sum_{i=1}^M \left[\sum_{j=1}^{N_N - N_C} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right) \right]}$$

ΔE - змінення енергії системи при введенні одного "виртуального" атома в незайняту позицію. Сума по j має сенс знаходження середнього значення експоненти на один атом втілення при введенні такого атома у кожен незайняту позицію. M - кількість монте карловських кроків.

Вперше проведене у роботі порівняння існуючих теоретичних моделей з результатами моделювання з урахуванням взаємодії лише в першій координаційній сфері показало добре узгодження з моделями «м'якого» відштовхування для $W/kT < 1$ (W - енергія парної взаємодії) (Рис.6). Перевагою метода комп'ютерних розрахунків є можливість розрахунку активності для більш сильних і дальніх взаємодій.

В даній роботі для визначення параметрів взаємодії C-C і N-N використовувались дані по кількості різних конфігурацій атомів заліза з атомами втілення, отримані самостійно, а також дані з других робіт.

Таблиця 1.

Кількість різних конфігурацій атомів заліза в бінарних гцк сплавах Fe-C і Fe-N представлені в роботах [2], [5], [12] и [13].

Сплав	$\theta = N/N_{Fe}$	$P_{0,0}$ (%)	$P_{0,N}$ (%)	$P_{1,0}$ (%)	$P_{1,N}$ (%)	P_0 (%)	$P_{1+P_{2-90}}$ (%)	P_{2-180} (%)
Fe-C	0.0683	39	20	41	0	-	-	-
[2]	0.0717	36	21	43	0	-	-	-
	0.0817	33	18	49	0	-	-	-
	0.0825	30	19	51	0	-	-	-
[12]	0.087	-	-	-	-	54.5	45.5	-
[13]	0.083	-	-	-	-	57.5	42.5	-
Fe-N	0.1005	4.4	31.2	7.4	54.8	-	-	2.2
[5]	0.1051	1.1	24.8	9.9	57.4	-	-	6.8
	0.111	0.3	21.8	8.5	66.4	-	-	3.0
[13]	0.1095	-	-	-	-	37	59	4

Дані робіт [12] і [13] були отримані в межах інтерпретації роботи [1] з врахуванням впливу товщини.

Дані робіт [2] і [5] були отримані авторами робіт в межах власної інтерпретації.

З метою перевірки адекватності інтерпретації ЯГР спектрів, запропонованої в роботі, було досліджено *зук* сплав $Fe-9.3 \pm 0.1$ ат.% N, отриманий шляхом азотування фольги з чистого заліза 35×10 мм з товщиною 10 мкм на протязі 7 годин при $670^\circ C$ у вертикальній пічці у контрольованому потоці зуміші газів NH_3/H_2 . Азотування виконувалось на обладнанні лабораторії металофізики Лілльського університету (Франція).

Концентрацію азоту в сплаві визначали по параметру ґратки аустеніта на рентгенівському дифрактометрі фірми SIEMENS з використанням CoK_α випромінення в лабораторії металофізики Лілльського університету.

З метою отримання даних про кількість різних конфігурацій атомів заліза з атомами втілення в цій роботі виконувались ЯГР дослідження отриманого сплава. Дослідження робились за допомогою спектрометра MS1101E («Mösstech»Co, Росія, Ростов-на-Дону) в режимі постійного прискорення. Джерелом гама квантів був ^{57}Co в матриці Сг. Виміри виконувались при кімнатній температурі. Роздільна здатність спектрометра характеризується напівшириною лінії нітропруссіда натрія 0.24 мм/с. Використовували 1024 канали та діапазон швидкостей від -1.7 до 1.5 мм/с. Нелінійність сканування по швидкості була менше 0.09% .

Для отримання часток різних конфігурацій спектри оброблювались двома способами. Перший - розклад спектра на компоненти з подальшою екстраполяцією відносних площ під компонентами на нульову товщину [14]. Другий, запропонований Ханна і Престоном [15], полягає в відбудові перетину резонансного поглинання. Отримані таким чином інтенсивності складових у перетині поглинання відносяться як частки різних конфігурацій для якої товщини зразка.

Відсутність на рентгенограмі та ЯГР спектрах ліній від інших структур, крім *зук*, підтвердило той факт, що зразки були аустенітні.

Обробка експериментальних даних і комп'ютерне моделювання були виконані на ІВМ сумісних комп'ютерах 486DX2/66 і Pentium133.

2.3. Розділ 4. С-С взаємодія в аустеніті на основі заліза та інтерпретація ЯГР спектрів

Природно, що різний розподіл вуглецю, запропонований у різних інтерпретаціях ЯГР спектрів є наслідком різної взаємодії С-С. У цій роботі була проведена оцінка параметрів взаємодії, які відповідали б різним підходам [1, 2] і оцінка на їх основі

термодинамічних даних для системи Fe-C з метою пролити світло на справедливість існуючих інтерпретацій ЯГР даних і моделей розподілу вуглецю в Fe-C аустеніті.

При визначенні активності вуглецю враховували взаємодію C-C до трьох координаційних сфер. Цей факт був зумовлений тією обставиною, що розгляд більш короткодіючої взаємодії для розглянутих концентрацій не приводив до створення впорядкованих структур, можливість існування яких було висунуто в роботі [2].

Для вияву впорядкованих структур, які в зворотньому просторі характеризуються певними наборами максимумів, після досягнення системою рівноваги розраховували після кожного монте карлівського кроку (один стрибок на атом) Фур'є-образ розподілу атомів $S(\vec{r}_i)$ на підгратці втілення, який потім усереднювали по звичайній методиці.

Поява "надструктурних рефлексів" добре корелювала з поведінкою параметрів ближнього порядку.

Усі впорядковані структури, що спостерігалися при розрахунках в цій роботі, були подібні стехіометричним з випадковим розподілом вакансій на підгратці вуглецю.

Статистичні похибки розрахунків для випадків, далеких від впорядкування, які оцінюються як $\pm 0.1\%$, були суттєво менше за експериментальні похибки визначення R_{KL} . Але поблизу (по концентрації) фазового переходу порядок-безпорядок при повторних незалежних розрахунках спостерігалися великі флуктуації.

В цій роботі було оцінено "температуру замерзання" термодинамічно рівноважного розподілу атомів втілення під час загартовування сплава Fe-C після введення в нього вуглецю при підготовці зразків. Оцінки дали величину 773K, яка й використовувалась при проведенні монте карлівських розрахунків у цій роботі.

Розрахунки показали, що з врахуванням взаємодії C-C лише в першій координаційній сфері неможливо задовільно описати кожен з запропонованих моделей. При врахуванні взаємодії в двох сферах, вдалося знайти області енергій взаємодії, які узгоджуються з результатами роботи [12, 13]. При врахуванні взаємодії в трьох сферах, в залежності від величини взаємодії в різних сферах спостерігаються впорядковані структури типу Fe_8C_{1-x} чи Fe_6C_{1-x} . Але навіть в разі створення структури Fe_6C_{1-x} не підтверджується інтерпретація ЯГР спектрів запропонована в [2].

Були проведені розрахунки для вияву областей значень енергій взаємодії W_2 і W_3 при фіксованій величині $W_1 = 0.3$ eV, які приводять до створення впорядкованих структур в сплаві з $\theta = 0.0825$. Результати показані на Рис.7. Безумовний інтерес

викликає формування при певних потенціалах взаємодії впорядкованої структури типу Fe_4C_{1-x} , яку експериментально спостерігали в сплаві Fe-N, щоправда в більш концентрованому, ніж сплави даної роботи. Можна припустити, що для створення структури Fe_4C_{1-x} притаманне виконання умови $W_2 < W_3$. Для створення Fe_8C_{1-x} необхідне досить сильне відштовхування в усіх розглянутих сферах.

На Рис.8 показані результати розрахунків активності. Порівняння з експериментальними даними Бан-я ? свідчить про добре узгодження величин W_1 і W_2 для робіт [12] і [13]. При розрахунку повної активності в цій роботі використовувались незалежні оцінки неконфігураційного члена [16].

Методом пербора по сітці були визначені енергії взаємодії в двох координаційних сферах, що приводять до концентраційної залежності конфігураційної активності, що узгоджується з експериментальними даними Бан-я. При розрахунках використовувались тіж самі температури, що й в експерименті. З Рис.9 видно, що область отриманих значень енергії має перетин з областю енергій, оцінених з ЯГР даних, що підтверджує коректність оцінок "температури замерзання" термодинамічно рівноважного розподілу атомів втілення під час закалювання. Видно також, що області енергій, отримані з аналізу ЯГР даних різних авторів мають перетин, у якому міститься область енергій, які задовольняють термодинамічним даним. Також видно, що теоретичні оцінки енергій взаємодії, наведені в роботі [10] дають як можливий результат величини близькі до визначеної області.

Таким чином, енергії взаємодії, які задовольняють водночас ЯГР даним та даним по термодинамічній активності формують нахилену область зі значеннями в крайніх точках:

$$W_1 = 0.02 \text{ eV}, W_2 = 0.14 + 0.15 \text{ eV} \text{ и } W_1 = 0.036 \text{ eV}, W_2 = 0.074 + 0.076 \text{ eV}.$$

В результаті роботи вдалося також обґрунтувати відмову від інтерпретації ЯГР спектрів аустенітних сплавів Fe-C, що ґрунтуються на впливі на спектр атомів втілення розташованих у другій координаційній сфері заліза [2] й обґрунтувати суттєвий вплив 90° конфігурації.

2.4. Розділ 5. Визначення параметрів взаємодії N-N і розрахунок хімпотенціалу в гцк сплаві на основі заліза

В цій главі викладені результати ЯГР досліджень сплава Fe-9.3ат.%N і оцінка параметрів взаємодії N-N за допомогою комп'ютерного моделювання.

ЯГР спектри для зразків різної товщини оброблювались в рамках інтерпретацій [3, 4], які відрізняються положенням піків по осі швидкостей. Було показано що частки різних конфігурацій атомів заліза з атомами втілення, визначені за методом Ханна і Престона [15] не залежать від товщини зразка і є границями, до яких наближаються відносні площі під компонентами спектру, при екстраполяції на нульову товщину за методом Бикова [14]. Результати обробки наведені у Таблиці 2.

Таблиця 2.

Результати обробки ЯГР спектра гцк сплава Fe-9.3ат.%N в межах двох інтерпретацій [3] і [4].

Конфігурація	P_0		$P_1+P_{2,00}$		$P_{2,100}$		
	δ_0 , мм/с	доля	δ_1 , мм/с	Q_1 , мм/с	δ_2 , мм/с	Q_2 , мм/с	доля
Послідовність $P_0P_1P_2P_1'P_2'$ ([4])	0.14	0.44	0.38	0.25	0.53	0.53	0.03
Послідовність $P_2P_1P_0P_1'P_2'$ ([3])	0.23	0.38	0.32	0.39	0.59	0.72	0.03

Методика комп'ютерних розрахунків була аналогічна методиці у випадку вуглецю.

Моделювання виконувалося при температурі 873К. Оцінки "температури замерзання" дали для азоту величину на 100К вище, у порівнянні з вуглецем.

Розрахунки показали, що як і в випадку з вуглецем, врахування взаємодії N-N лише в першій координаційній сфері не приводить до згоди з експериментом і необхідно розглядати взаємодію якнайменше в двох координаційних сферах. На Рис.10 показані області можливих значень енергії у двох координаційних сферах, які задовольняють ЯГР даним, отриманим в цій роботі для інтерпретацій [3] і [4], спектрів і для даних з роботи [13]. Незважаючи на деякі розходження, для всіх визначених областей притаманні сильне відштовхування в першій координаційній сфері і слабке у другій, що зумовлює відсутність найближчих пар атомів азоту в сплаві і наявність

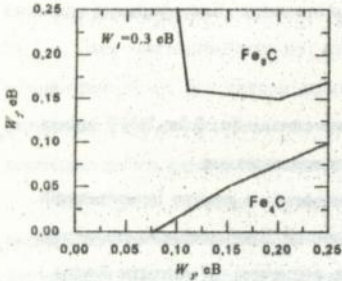


Рис.7. Области існування впорядкованих структур для трьох координаційних сфер в *зчк* сплаві Fe-7.7ат.%C ($T=773\text{K}$).

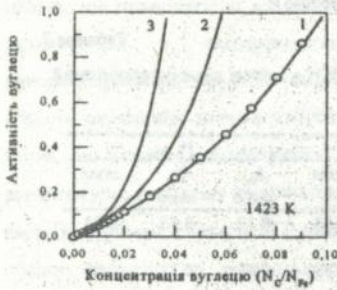


Рис.8. Активність вуглецю в *зчк* сплаві Fe-C, отримана за допомогою комп'ютерного моделювання 1) $W_1=0.036\text{eV}$, $W_2=0.075\text{eV}$; 2) $W_1=0.3\text{eV}$, $W_2=0.2\text{eV}$; 3) $W_1=0.3\text{eV}$, $W_2=0.2\text{eV}$.

(o - експериментальні дані роботи [7])

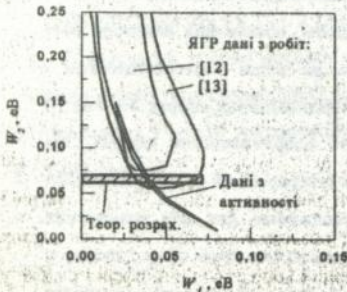


Рис.10. Области параметрів взаємодії C-C у двох координаційних сферах, що задовольняють термодинамічним та ЯГР даним.

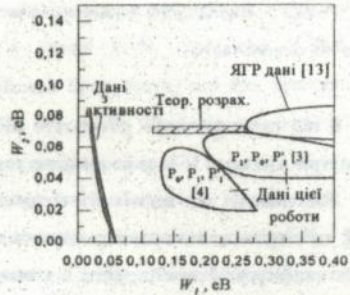


Рис.10. Области параметрів взаємодії N-N у двох координаційних сферах, що задовольняють термодинамічним та ЯГР даним.

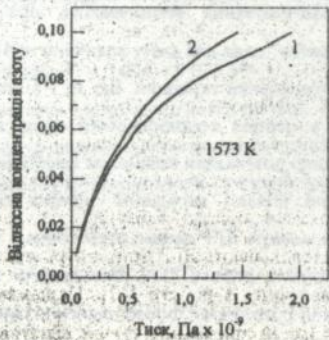
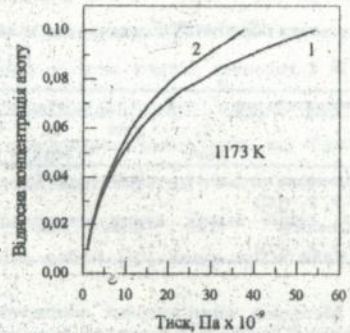


Рис.11. Залежність вмісту азоту в *зчк* сплаві Fe-N від тиску газу N_2 для різних температур та параметрів взаємодії: 1) $W_1=0.20\text{eV}$, $W_2=0.06\text{eV}$; 2) $W_1=0.14\text{eV}$, $W_2=0.05\text{eV}$.

деякої кількості пар других сусідів. Теоретичні оцінки W_1 і W_2 , виконані в роботі [10] дали значення енергій близькі до всіх визначених областей.

Для інтерпретації роботи [5], як і в випадку з вуглецем не вдалося визначити значень енергій, які задовольнили б ЯГР даним.

На Рис.10 також нанесені отримані методом перебору по сітці значення енергій взаємодії N-N, які задовольняють даним по активності азоту в *гук* сплаві Fe-N, отримані Аткінсоном та Бодсвортом [8]. Отримана область знаходиться далеко від енергій, які задовольняють ЯГР даним і має менші значення W_1 . Результати робіт з аналізу фазових рівноваг в сплаві Fe-N [17] також заперечують результатам роботи [8].

Все вищесказане приводить до висновку про неадекватність даних, отриманих в роботі [8] і про відсутність на теперішній час надійних експериментальних результатів з термодинамічної активності азоту в *гук* сплаві Fe-N.

Тому в цій роботі з використанням енергій взаємодії N-N, отриманих з ЯГР даних було проведено розрахунки концентраційної залежності активності і хімпотенціалу азоту в *гук* сплаві Fe-N.

Суть розрахунків полягає в оцінці неконфігураційної частини хімпотенціалу із розгляду рівноваги газ N_2 - твердий розчин Fe-N при $P_{N_2} = 1$ атм, для якої існують перевірені та надійні дані. Подібні розрахунки можливі завдяки дуже низькій концентрації N в твердому розчині (~0.1%).

Далі за допомогою комп'ютерного моделювання з використанням енергій взаємодії, які задовільно описують ЯГР експерименти, проводились розрахунки конфігураційної частини активності N для твердих розчинів, що відрізняються від сильно розчинених ($N_N/N_{Fe} \leq 0.1$).

Комбінуючи конфігураційну та неконфігураційну частини для різних температур розраховувались концентраційні залежності хімпотенціалу

На Рис.11 наведені залежності вмісту азоту від тиску газу N_2 при різних температурах для двох наборів енергій взаємодії, що може стати об'єктом експериментальної перевірки отриманих результатів по взаємодії N-N.

1. V.G. Gavriljuk and V.M. Nadutov, *Fiz. Metall, Metalloved.*, 1983, 55, p. 520
2. Ph. Bauer, O.N.C. Uwakweh and J.M.R. Genin, *Hyperfine Interactions*, 1988, 41, p. 555
3. В.Г. Гаврилюк, В.М. Надутов, О.Гладун, *ФММ*, (3), 1990, 128

4. J.Foxt, *J. de Phys.*, 35(C6, suppl 12), 1974, 487.
5. I. Fall, J.-M.R. Genin, *Proc.of the 3rd Int. Conf. HNS'93*, Kiev, 1993, 261.
6. R.B. McLellan, W.W.Dunn, *Scr.Met.*, 1970, 4, p. 21
7. S.Ban-ya, J.F.Elliott, J.Chipman, *Metall. Trans.*, 1970, 1, p. 1313.
8. D. Atkinson, C.Bodsworth, *JISI*, 1970, 208, p. 587
9. R.B. McLellan, K.Alex, *Scr.Met.*, 1970, 4, p. 967
10. В.А. Татаренко, К.Л. Цинман, *Металлофизика*, 1993, 12, 1043.
11. G.E.Murch, R.J.Thorn, *Acta Met.*, 1979, 27, 201.
12. K. Oda, H. Fujimura and H. Ino, *J. Phys: Condens. Matter*, 1994, 6, p. 679
13. A.G. Balanyuk, V.N. Bugaev, V.M. Nadutov, A.L. Sozinov, *Estimation of the Energies of Interaction Between Interstitial Atoms in Fe-N and Fe-C Austenites on the Basis of Mössbauer Spectroscopy Data*, to be published in *Phys. Stat. Sol.*
14. Г.А.Быков, Фам Зуи Хиен, *ЖЭТФ*, 1962, 43(3), 909.
15. S.S.Hanna, R.S.Preston, *Phys.Rev.A*, 1965, 139, 722.
16. W.W. Dunn and R.B. McLellan, *Metall. Trans.*, 1970, 1, p. 1263
17. K. Frisk, *CALPHAD*, 1991, vol. 15(1), pp. 79-106

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Запропоновано метод аналізу ЯГР даних для бінарних *γ*-фаз сплавів Fe-C та Fe-N, який дозволяє врахувати взаємодію C-C і N-N в декількох координаційних сферах.
2. Показано, що неможливо описати існуючі ЯГР спектри *γ*-фаз сплавів втілення Fe-C та Fe-N враховуючи взаємодію C-C і N-N лише в першій координаційній сфері.
3. Знайдено області можливих значень потенціалів взаємодії C-C і N-N у двох координаційних сферах, які задовільно описують ЯГР експерименти. Показано, що взаємодії C-C і N-N є відштовхувальними в обох сферах. Для взаємодії C-C відштовхування у другій сфері більше ніж у першій, що зумовлює відсутність 180°-них піків у ЯГР спектрі Fe-C. Для взаємодії N-N притаманне сильне відштовхування в першій координаційній сфері і слабке в другій, що зумовлює помітну для спостережень величину 180°-них піків в ЯГР спектрі Fe-N та відсутність внеску від 90°-них конфігурацій.
4. Запропоновано метод розрахунку конфігураційної активності атомів втілення в бінарних *γ*-фазах сплавів Fe-C та Fe-N з урахуванням взаємодії в декількох координаційних

сферах. Показано, що у граничному випадку взаємодії лише в одній координаційній сфері при $W/kT < 1$ метод добре узгоджується з існуючими в цій області теоретичними моделями.

5. З урахуванням взаємодії у двох координаційних сферах, знайдено потенціали взаємодії C-C, що описують як ЯГР дані, так і дані по активності у системі Fe-C.

6. Отримані дані дозволили обґрунтувати вибір однієї з існуючих інтерпретацій ЯГР спектрів Fe-C як найбільш адекватної.

7. Отримані в роботі результати та аналіз робіт інших авторів дозволили зробити висновок про неадекватність існуючих експериментальних даних по активності азоту в бінарних гцх сплавах на основі заліза.

8. Виходячи з потенціалів взаємодії N-N, отриманих з ЯГР досліджень, розраховані концентраційні залежності активності азоту в гцх сплаві втілення Fe-N та залежність концентрації азоту в сплаві від тиску газу N_2 .

Основні положення дисертації викладені у публікаціях:

1. A.G. Balanyuk, V.N. Bugaev, A.L. Sozinov "MONTE CARLO COMPUTER SIMULATIONS OF NITROGEN DISTRIBUTION IN FCC INTERSTITIAL SOLID SOLUTION FeNx", Proceedings of the 3rd International Conference HNS'93, Kiev, Ukraine, September 14-16, 1993, pp. 519-531.
2. S.V. Grigoriev, O.A. Gubin, G.P. Kopitsa, A.I. Okorokov, V.V. Runov, A.G. Balanyuk, V.G. Gavriljuk, A.L. Sozinov "SMALL ANGLE SCATTERING OF NEUTRONS IN IRON-BASE CrNiMn FCC ALLOYS DOPED WITH CARBON OR NITROGEN", preprint 2048, Rus. Acad. Sci., Peterburg Nuclear Physics Institute Gatchina, Russia, 1995.
3. S.V. Grigoriev, A.I. Okorokov, V.V. Runov, G.P. Kopitsa, A.G. Balanyuk, V.G. Gavriljuk, A.L. Sozinov "SMALL ANGLE SCATTERING OF NEUTRONS IN IRON-BASE CrNi FCC ALLOYS DOPED WITH CARBON OR NITROGEN", preprint 2098, Rus. Acad. Sci., Peterburg Nuclear Physics Institute Gatchina, Russia, 1996.
4. A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk and V.G. Gavriljuk "C-C INTERACTION IN IRON-BASE AUSTENITE AND INTERPRETATION OF MÖSSBAUER SPECTRA", Acta Metall., 1997, vol. 45, pp. 225-232.

Баланюк А.Г. Распределение углерода и азота в бинарных гцк сплавах на основе железа по данным ЯГР спектроскопии и компьютерного моделирования. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов, Институт металлофизики НАНУ им. Г.В. Курдюмова, Киев, 1997г. Защищаются результаты научных исследований распределения азота и углерода в бинарных гцк сплавах внедрения Fe-C и Fe-N. Установлено, что распределения углерода и азота определяются параметрами взаимодействия C-C и N-N, которые характеризуются для углерода более сильным отталкиванием во второй координационной сфере, чем в первой. Взаимодействие азот-азот характеризуется сильным отталкиванием в первой координационной сфере и слабым во второй. Существующие экспериментальные данные по концентрационной зависимости термодинамической активности азота в гцк сплаве на основе железа не соответствуют полученным в настоящей работе значениям потенциалов взаимодействия азота и являются ошибочными. Расчетная зависимость термодинамической активности находится в согласии с экспериментальными данными о распределении азота в железоазотистом аустените.

Balanyuk A.G. Distribution of carbon and nitrogen in binary fcc Fe-base alloys by the data of Mössbauer spectroscopy and computer simulation. Thesis for a competition of candidate's degree on physical and mathematical sciences, speciality of 01.04.13 - physics of metals, Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev, 1997. The results of study of carbon and nitrogen distribution in binary fcc Fe-base alloys are defended. It has been found, that distributions of carbon and nitrogen are determined by the interaction parameters C-C and N-N which in the case of nitrogen is characterized by repulsion in the second coordination sphere stronger than in the first one. Interaction N-N is characterized by strong repulsion in the first coordination sphere and weak in the second. The existing up today experimental data on concentration dependence of thermodynamical activity of nitrogen in fcc Fe-base alloy don't respond the interaction parameters obtained in present study and are wrong. The calculated dependences of activity are in the good agreement with the experimental data on nitrogen distribution in Fe-N austenite.

Ключові слова: вуглець, азот, залізо, сплав, розподіл атомів, ґратка кристалічна, пік, спектр, комп'ютерне моделювання, ЯГР спектроскопія.

AB 38.397