

himicheskaya mehanika materialov. – 2006. - №6. – P.136-140. (Rus.)

7. Narivskiy A.E. Corroding and electrochemical conduct of constructions materials for type heat exchangers in model circulating waters: dis. kand. techn. nauk: 05.17.14 Narivskiy Alexei Eduardovich // Lvov, 2009. – 209 p (Rus.)

8. Rozenpheld I.L. Corrosion and protection of metals / I.L. Rozenpheld. – M. : Metallurgiya, 1970. – 448 p (Rus.)

9. Gumpel P. Influence of silicon and nitrogen on properties of some austenitic steel / P.Gumpel // Stainless Steels. – 1988. – P.284-290.

10. Magon C.J. Mechanisms in intergranular fracture in alloy steels / C.J. Magon // Mater Charact. – 1991. - № 4. – P.269-287.

Рецензент: Л.С. Малинов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 28.11.2011

УДК 669.017.07

©Ткаченко И.Ф.¹, Ткаченко К.И.²

**ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРОВЕНЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ
АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В
Fe-Me РАСТВОРАХ**

На основе общих положений адсорбционной теории Дж. Гиббса, в рамках термодинамической модели твердых растворов предложена методика расчетного определения адсорбционной активности растворенных элементов в двойных твердых растворах на основе железа. Выполнены расчеты параметра зернограничной активности A_d в рядах исследованных элементов: Si, Mn, Cr, Al, V, Ti, Mg, Mo, Nb и Ca. Расчетные данные подтверждают высокую поверхностную активность хорошо известных элементов, таких как Ca, Mg, Nb и др.

Ключевые слова: зернограничная адсорбционная активность, электронный газ, размер зерна.

Ткаченко И.Ф., Ткаченко К.И. Факторы, що визначають рівень зернограничної адсорбційної активності легуючих елементів в Fe-Me розчинах. На основі загальних положень адсорбційної теорії Дж. Гіббса, в рамках термодинамічної моделі твердих розчинів запропонована методика розрахункового визначення адсорбційної активності розчинених елементів в подвійних твердих розчинах на основі заліза. Виконано розрахунки параметра зернограничної активності A_d в рядах досліджених елементів: Si, Mn, Cr, Al, V, Ti, Mg, Mo, Nb та Ca. Розрахункові дані підтверджують високу поверхневу активність добре відомих елементів, таких як Ca, Mg, Nb і ін.

Ключові слова: зерногранична адсорбційна активність, електронний газ, розмір зерна.

I.F. Tkachenko, K.I. Tkachenko. Factors, determining grain boundary adsorption level l for alloying elements in Fe-Me Solutions. Based on the general provisions of the adsorption theory, J. Gibbs, in the thermo-dynamic model of solid solutions, the technique of calculation a method for the determination of the calculated adsorption activity of dissolved elements in binary solid solutions based on iron was proposed. Calculations of the grain-boundary parameter activity A_d in the ranks of the investigated

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² канд. техн. наук, ст. преподават, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

elements: Si, Mn, Cr, Al, V, Ti, Mg, Mo, Nb and Ca were performed. The calculated data confirm the high surface activity well known elements such as Ca, Mg, Nb, etc.

Key words: grain-boundary adsorption activity, electron gas, grain size.

Постановка проблемы. Повышение эффективности использования легирующих и микролегирующих элементов при производстве конструкционных сталей ответственного назначения является одной из важнейших задач современной металлургии. Решение ее, очевидно, возможно на основе дальнейшего развития научных основ взаимодействия атомов в твердых растворах и его влияния на физико-химические и механические характеристики сплавов.

Анализ последних исследований и публикаций. Разработке экономичных сталей и сплавов, а также способов их обработки с целью повышения их механических и служебных характеристик в настоящее время уделяется большое внимание. Среди последних работ, посвященных теории и практике микролегирования сталей, следует отметить исследования В.Л. Пилюшенко, Ю.И. Матросова, А.И. Троцана и др.

Цель статьи. Разработать методику расчетного определения зернограничной адсорбционной активности элементов Si, Mn, Cr, Al, V, Mg, Mo, Nb и Ca в двойных твердых растворах на основе железа.

Изложение основного материала. Размер зерна является одной из важнейших характеристик структурного состояния сталей, определяющих уровень наиболее ответственных показателей механических и служебных свойств, к которым относятся предел текучести, ударная вязкость, а также температура перехода в хрупкое состояние. Поэтому исследованию факторов, влияющих на рост зерна, уделяется большое внимание. В настоящее время доминирующим является мнение [1, 2], согласно которому к основным факторам, влияющим на рост зерна и определяющим возможности регулирования его размера, относятся физико-химические эффекты, обуславливающие снижение уровня зернограничной поверхностной энергии при введении микролегирующих добавок. При этом рассматриваются два возможных механизма воздействия на межзеренную граничную энергию в сплавах: адсорбционный и, второй, назовем его условно, дисперсионным, обусловленный присутствием высокодисперсных включений карбидных и нитридных фаз. Возможность накопления атомов примесных элементов на границах зерен в твердом растворе, термодинамически обоснована Гиббсом [3], а применительно к сталям, теоретические вопросы получили развитие в работах В. И. Архарова [4]. Согласно термодинамической теории Дж. Гиббса, состоянию равновесия двух зерен, разделенных границей, в твердом бинарном растворе с концентрацией второго компонента X_B при постоянной температуре должно соответствовать равенство химических потенциалов

$$\mu_{(x)}^{31} = \mu_{(x)}^{32} = \mu_{(x1)}^{\Gamma}, \text{ при } X_{31} = X_{32} \neq X^{\Gamma}, \quad (1)$$

где X_{31} , X_{32} , X^{Γ} - молярные концентрации примесного элемента в зернах 1 и 2 и на границе их раздела, соответственно.

Согласно теории Гиббса, такое состояние достигается в результате перераспределения атомов примесного элемента между объёмами зерен и разделяющим их граничным слоем, вызванным различием их энергетического состояния, которое характеризуется величиной удельной поверхностной энергии σ . Так как из условия равновесия (1) следует, что $d\mu_A^A = d\mu_A^C$, то анализ изменения термодинамического состояния системы приводит к соотношению:

$$\Gamma^{\Gamma} = -\left(\frac{d\sigma}{d\mu}\right)_{T}, \quad (2)$$

которое носит название изотермы адсорбции Гиббса, где Γ – избыточная концентрация примесного элемента в граничном слое.

Как видно из уравнения (2), концентрация примесного элемента в граничном слое Γ будет увеличиваться, если повышение содержания его в твердом растворе вызывает снижение удельной граничной энергии σ при одновременном увеличении химического потенциала растворенного элемента μ в объёме зерен. Уравнение Гиббса в таком виде не позволяет идентифицировать примесные элементы по их адсорбционной активности, так как химический потенциал каждого примесного элемента, при прочих равных условиях, зависит, как известно, не толь-

ко от его концентрации, но и от характера его взаимодействия с атомами растворителя и определяется выражением:

$$\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a, \quad (3)$$

где a – активность примесного элемента.

В таком случае, с учетом (3), уравнение (2) записываем в виде:

$$\Gamma = -\frac{I}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_B} \right)_T. \quad (4)$$

Если учесть, что активность связана с концентрацией соотношением $a_B = \gamma_B \cdot x_B$, где γ_B – коэффициент активности, то приемлемая для использования форма уравнения (4) будет иметь вид:

$$\Gamma_B = -\frac{I}{R \cdot T} \cdot \left[\frac{d\sigma}{d \ln(\gamma_B \cdot x_B)} \right]_T. \quad (5)$$

Из этого выражения следует, что в случае идеального раствора, для которого $\gamma_B = 1$, уравнение адсорбции запишется так

$$\Gamma_B = -\frac{I}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_B} \right)_T.$$

Это означает, что добавка примесного элемента, образующего идеальный раствор, должна сопровождаться накоплением растворенных атомов в граничном слое. В случае неидеального раствора $\gamma_B(x) \neq 1$ и выражение (5) запишется в таком виде:

$$\Gamma_B = -\left\{ \frac{I}{R \cdot T} \cdot \left[\frac{d\sigma}{d \ln \gamma_B + d \ln x_B} \right] \right\}. \quad (6)$$

Присутствие в этом выражении коэффициента активности растворенного элемента γ_B имеет важное значение, так как его величина отражает уровень и характер взаимодействия его атомов в твердом растворе. Таким образом, при известном значении γ_B , расчетным путем можно оценить адсорбционную активность примесного компонента в твердом растворе данного состава. В связи с этим уравнение (6) целесообразно переписать в виде:

$$\left(-\frac{I}{\Gamma_B} \right) d\sigma = R \cdot T \cdot (d \ln \gamma_B + d \ln x_B). \quad (7)$$

В таком виде левая часть уравнения характеризует изменение состояния зернограничного слоя, вызванного введением в раствор x_B молей примесного элемента B , образующего неидеальный раствор с коэффициентом активности $\gamma_B \neq 1$. Согласно этому уравнению, равновесие в рассматриваемых системах эквимольных твердых растворов разных примесных элементов, отличающихся величиной γ_B в одном и том же растворителе, будет достигаться благодаря изменению характеристик зернограничной поверхности и будет повышаться или понижаться в зависимости от численного значения γ_B .

Уравнение (7), при наличии данных о коэффициентах активности примесных элементов дает возможность получить сравнительную оценку адсорбционной активности элементов в твердых растворах. Однако в литературе такие данные отсутствуют. В настоящей работе эта задача решалась в рамках квазихимической теории твердых растворов [3], согласно которой расчетным путем величина $\ln \gamma$ может быть определена с помощью выражения

$$\ln \gamma_B = (1 - x_B)^2 \cdot \frac{Q}{R \cdot T}, \quad (8)$$

где Q – энергия самообмена.

Согласно модели парного взаимодействия

$$Q = Z \cdot N_0 \cdot [h_{AB} - 0,5 \cdot (h_{AA} + h_{BB})], \quad (9)$$

где Z – число ближайших соседей;

N_0 – число Авогадро;

h_{AA} , h_{BB} , h_{AB} – энтальпия связи пар атомов AA , BB и AB соответственно.

Величины h_{AA} , h_{BB} получены на основе данных о теплотах сублимации компонентов А и В. Значения h_{AB} для разных пар элементов определялась на основе установленной линейной корреляционной зависимости между теплотой сублимации и отношением числа внешних электронов q к порядковому номеру данного элемента в периодической таблице.

$$H_C = -1234 \cdot \left(\frac{q}{N}\right) + 734, R \cong 0,9 \quad (10)$$

где q – суммарное число электронов на незаполненных уровнях;
 N – общее число электронов в атоме данного элемента.

Теплота сублимации бинарного раствора H_{AB}^P находилась с помощью (9) на основе среднего значения (q/N)

$$\eta = \left(\frac{q}{N}\right)_{cp} = 0,5 \cdot \left[\left(\frac{q}{N}\right)_A + \left(\frac{q}{N}\right)_B \right] \quad (11)$$

Необходимые для дальнейших расчетов величины H_{AB} и Q фундаментальные характеристики элементов взяты из справочника [5]. Полученные результаты использовались для определения адсорбционной активности второго компонента в бинарных твердых растворах на основе железа. В качестве параметра, характеризующего адсорбционную активность, примем величину A_d , равную отношению $\left(-\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{\Gamma}\right)_T$, стоящему в левой части уравнения (7). После

подстановки выражения (8) в уравнение (7) и соответствующих преобразований, получили окончательный вид расчетного уравнения:

$$A_d = \left[2 \cdot \frac{Q}{R \cdot T} \cdot (x-1) + \frac{1}{x} \right], \quad (12)$$

где $A_d = \left(-\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{\Gamma}\right)_T$ – параметр адсорбционной активности.

Расчеты этого параметра выполнены для двойных сплавов на основе железа и содержащих один из группы следующих элементов: Mn, Si, Cr, V, Ti, Nb, Mo, Al, Mg и Ca в количестве $x_B \leq 0,005$ при $T = 1100$ К. Другие данные, использованные в расчетах, приведены в таблице.

Таблица
 Значения энергии взаимообмена Q , электронной концентрации η и параметра зернограничной адсорбции A_d для исследованных Fe-Me систем

| Металл | Q , кДж/моль | η | A_d |
|--------|----------------|--------|-------|
| Mn | -3,2 | 0,28 | 257 |
| Si | 0,66 | 0,28 | 254 |
| Cr | -22,7 | 0,25 | 299 |
| V | -44,1 | 0,21 | 345 |
| Ti | -66,8 | 0,18 | 393 |
| Nb | -105,8 | 0,12 | 477 |
| Mo | -92,2 | 0,14 | 448 |
| Ca | -120,1 | 0,1 | 508 |
| Mg | -74,7 | 0,17 | 411 |

Там же приведены результаты расчетов параметра A_d .

Из таблицы видно, что максимальное значение этого параметра $A_d \cong 500$ соответствует Ca, на втором и третьем местах $A_d = 480$ и 448 находятся Nb и Mo, элементам V и Ti соответствуют значения $A_d = 393$ и 345 ; минимальные же значения этого параметра 257 и 254 относятся к Mn и Si. Алюминий и хром имеют значения $A_d = 325$ и 299 .

Обращает на себя внимание линейная корреляционная зависимость (рис.1) между величиной A_d и относительной концентрацией электронов внешних уровней ($\eta=q/N$), которая аппроксимируется уравнением $A_d = -1392 \cdot (q/N) + 645$, $R^2=1$. Это, очевидно, указывает на электронную природу адсорбционных процессов.

Таким образом, результаты выполненных расчетов показывают, что адсорбционная активность элементов исследованной группы снижается от максимального значения у Ca, $A_d = 508$ до минимального значения $A_d = 254$ у Si в следующем порядке: Ca, Nb, Mo, Mg, Ti, V, Al, Cr, Mn и Si. В таком же порядке, в соответствии с линейным законом увеличивается

концентрация электронов внешних электронных уровней.

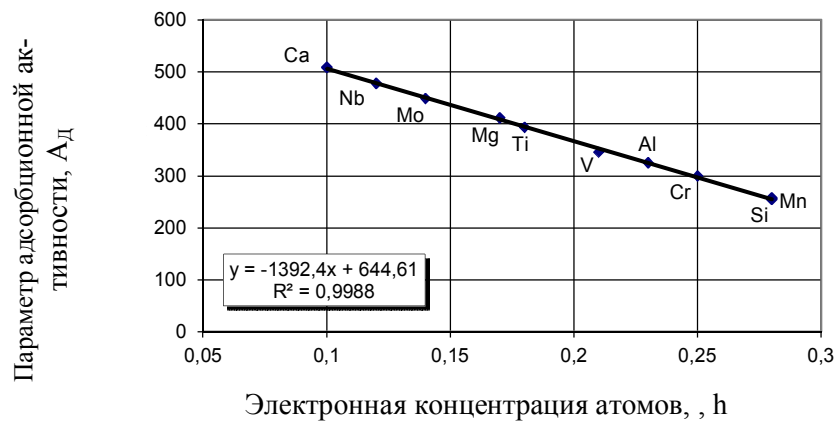


Рис. 1 – Залежність параметра зернограничної адсорбції від електронної концентрації атомів розчинених елементів в двоїних сплавах на основі заліза

В заключення відзначимо, що отримані результати, що характеризують рівень адсорбційної активності для більшості досліджуваних елементів збігаються з експериментальними даними [6].

Висновки

1. В межах основних положень термодинамічної теорії зернограничної адсорбції Гіббса та квазіхімічної моделі твердих розчинів з використанням встановлених кореляційних залежностей між фундаментальними характеристиками елементів та електронним строєнням їх атомів розроблена методика розрахункового визначення адсорбційної активності A_D примісних елементів в бінарних твердих розчинах на основі заліза.
2. Показано, що в ряду досліджуваних елементів; Ca, Nb, Mo, Mg, Ti, V, Al, Cr, Mn та Si параметр A_D , що характеризує рівень міжзернограничної адсорбційної активності зменшується в два рази при переході від Ca до Mn та Si.
3. Встановлено високий рівень лінійної кореляційної залежності, $R^2=1$ між параметром адсорбційної активності A_D та концентрацією електронів ($\eta = q/N$) зовнішніх енергетических рівнів.

Список використаних джерел:

1. Пилишченко В.Л. Наукові та технологічні основи мікролегювання сталі / В.Л. Пилишченко, В.А. Вихлевчук, С.В. Лепорський, А.М. Поживанов. – М.: Металургія, 1994. – 384 с.
2. Троцан А.І. Теорія та практика мікролегювання з урахування міжкристалітної внутрішньої адсорбції / А.І. Троцан, І.Л. Бродський, А.І. Іщенко. – Київ : НАНУ Ін-т матеріалознавства. – 2010. – 270 с.
3. Гіббс Дж. Термодинамічні роботи / Дж. Гіббс. – Т.1. – М.: Гостехиздат. – 1955. – 412 с.
4. Архаров В.І. Теорія мікролегювання сталі / В.І. Архаров. – М.: Машинобудування. – 1975. – 65 с.
5. Браун М.П. Мікролегювання сталі / М.П. Браун. – Київ : Наукова думка. – 1989. – 303 с.
6. Фізическі величини. Справочник. Під ред. Григор'єва І.С., Мєліхова Е.З. – М.: Енергоатомиздат. – 1231 с.

Bibliography:

1. Pilyushenko V.L. Microalloyed steels Scientific and technological bases of microalloyed steel / V.L. Pilyushenko, V.A. Vihlevschuk, S.V. Leporsky, A.M. Pozhivanov. - Moscow : Metallurgy, 1994.-384 p. (Rus.)
2. Trotsan A.I. Theory and practice in the light of microalloying intergranular internal adsorption / A.I. Trotsan, I.L. Brodsky, A.I. Ischenko. -Kyiv : NANU Institute of material science.-2010.-270 p. (Rus.)
3. J. Gibbs, Thermodynamic Works / J. Gibbs. - V.1. – Gostekhizdat. – 1955. – 412 p. (Rus.)
4. Arkharov V.I. The theory of microalloying steel / V.I. Arkharov. – Mashinostroenie : – 1975. – 65p.
5. Brown M.P. Microalloying of steel / M.P. Brown. – Kiev, Naukova Dumka. – 1989. – 303 p. (Rus.)
6. Physical quantities. Reference Book. After Ed. Grigoriev I.S., Melikhova E.Z. – Energoatomizdat. – 1231 p. (Rus.)

Рецензент: Л.С. Малинов
 д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 30.11.2011