

11. Bhattacharya D. Metallurgical Perspectives on Interstitial-free steels in the New Millennium Forum Book. International Forum for the Properties and Applications of IF Steels / D. Bhattacharya // Arcadia Ichigaya. – Tokyo, Japan, May 12-14, 2003. – P. 29-38.
12. Misawa T. Hydrogen Embrittlement and Electrochemical Corrosion of Cu-IF and Microalloyed HSLA Steels / T. Misawa, S. Komazaki // THERMEC' 2003. Material Science Forum. – 2003. – Vols. 426-432. – P. 1425-1432.
13. Landar A. Vehicle body Materials / A. Landar // Autocentre. – 2006. – № 28. – P. 67-76. (Rus.)
14. Used in the manufacture of body materials [Electronic resource]. – Access mode : <http://ustroistvo-avtomobilya.ru/kuzov/primenyaemye-pri-izgotovlenii-kuzova-materialy/>.
15. Gushchin A.N. The performance properties of the deformed low carbon steel sheet [Electronic resource] / A.N. Gushchin, G.V. Pachurin // Basic Research. – 2013. – № 11-3. – P. 412-416. – Access mode : www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10002402.

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

Статья поступила 17.09.2015

УДК 669.017.07

© Рябикина М.А.¹, Мирошниченко В.И.², Ткаченко К.И.³,
Ткаченко Н.В.⁴

МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕССЫ В ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Проведено расчетно-аналитическое исследование влияния примесных элементов в стали на прочность межатомной связи и вероятность образования комплексов, содержащих атомы легирующих и примесных элементов. Установлено, что энергия ионно-ковалентной связи атомов различных элементов находится в зависимости от электроотрицательности элементов. Разработанные положения могут служить теоретической базой для прогнозирования прочностных свойств сталей с различным содержанием легирующих и примесных элементов.

Ключевые слова: примесные элементы, электроотрицательность, межатомная связь.

Рябікіна М.А., Мірошніченко В.І., Ткаченко К.І., Ткаченко Н.В. Міжатомні взаємодії домішкових елементів та їх вплив на процеси в подвійних металевих розчинах. Проведено розрахунково-аналітичне дослідження впливу домішкових елементів в сталі на міцність міжатомного зв'язку і ймовірність утворення комплексів, що містять атоми легуючих і домішкових елементів. Встановлено, що енергія іонно-ковалентного зв'язку атомів різних елементів знаходиться в залежності від електронегативності елементів. Розроблені положення можуть служити теоретичною базою для прогнозування властивостей міцності сталей з різним вмістом легуючих і домішкових елементів.

Ключові слова: домішкові елементи, електронегативність, міжатомний зв'язок.

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, maryna.ryabikina@mail.ru

² ассистент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, vimasktp@rambler.ru

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, kostyantyn@gmail.com

⁴ инженер, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, tkachenko.pstu@gmail.com

M.A. Ryabikina, V.I. Miroshnichenko, K.I. Tkachenko, N.V. Tkachenko. Interatomic interaction of additive elements and their influence on the processes in the double metal solutions. Modern industry uses a lot of elements as additives to improve the service characteristics of metal products that are to be used for various purposes. These elements can be divided into two groups: the first group includes the elements interacting with iron and improving its characteristics (alloying elements), and the second group includes the elements, that modify the characteristics of the structure and properties in an undesirable direction. These are trace elements: S, P, O, As, and others in steel. The negative impact of these elements shows itself as banding, the formation of non-metallic inclusions, flakes, grain boundary segregations et al. The influence of the elements of the both groups on the properties of steel depends on the nature and level of interatomic interaction in the alloy. Computational and analytical study of the major impurity elements in steel impact on the interatomic bond strength and the probability of forming complexes, clusters, and chemical compounds with the basic alloying elements in the steel has been carried out in the work. The theoretical parameter which defines the strength of the ion-covalent bond of two atoms: non-metallic – metallic is the electronegativity of elements. The electronegativity difference of the metal and non-metallic elements increasing, the ionic bonding and thermodynamic stability of these compounds increase. On the other hand, concentration of valent electrons is a universal characteristic of an atomic element which determines many of its properties, and especially the energy of interatomic interaction. Energy calculations of pairwise interatomic impurity elements: H, C, N, S, P, As interaction with Fe and major alloying elements in steel: Mn, Cr, Si, V, Al, Ti, W, Cu, Mo, Nb were made. It has been stated that all the impurity elements except phosphorus, hydrogen and arsenic have sufficient high adhesion with the majority of the metal elements in the modern steels. Phosphorus does not form stable compounds with metals, but has a tendency to form grain boundary segregation (GBS). Niobium, molybdenum and titan change the nature of phosphorus distribution in steel and prevent GBS. Carbon, nitrogen and sulfur are impurity elements having higher energy of ion-covalent interaction with the main metals in steel, therefore tend to form clusters, complexes and chemical compounds.

Keywords: trace elements, electronegativity, interatomic bond.

Постановка проблеми. В современной металлургии используется множество элементов, которые вводятся в качестве добавок с целью повышения служебных характеристик металлоизделий различного назначения. Эти элементы можно разделить на две группы: к первой следует отнести такие, которые взаимодействуют с железом, улучшая его характеристики (легирующие элементы), а ко второй – такие, которые изменяют характеристики структуры и свойств в нежелательном направлении, в частности, неизбежно присутствующие в сталях примесные элементы: S, P, O, As и др. Негативное влияние указанных элементов, в основном, связано с развитием полосчатости, образованием неметаллических включений, флокенов, формированием зернограницных сегрегаций и др. Влияние элементов обеих групп на свойства сталей зависит от характера и уровня межатомного взаимодействия в сплаве. Изучение взаимодействия атомов примесных и легирующих элементов позволит на атомном уровне управлять концентрацией этих элементов и, следовательно, свойствами сталей.

Анализ последних исследований и публикаций. Зернограницные (ЗГ) сегрегации, в результате которых концентрация примеси в границе может во много раз превышать ее же концентрацию в теле зерна, являются одним из явлений, способствующих понижению всех показателей качества сталей. Теория равновесных сегрегаций в разбавленных двойных твердых растворах разработана McLean [1]. Кинетика образования сегрегации может быть описана с помощью моделей, предложенных Seah, [2], Du Plessis и Van Wyk [3]. Важное влияние ЗГ сегрегаций на свойства сталей показано во многих работах [4-6]. Существуют различные точки зрения на то, каким образом сегрегированные атомы вызывают снижение прочности сталей. Одно из предположений основано на том, что в процессе ЗГ сегрегации связь металл–металл заменяется более слабой или более сильной связью металл–сегрегированный атом [2]. В [5] на основе данных об энтальпии сублимации определена энергия, необходимая для разрыва связи между зернами. Авторами [7] показана взаимосвязь прочности межатомной связи и термодинамической

устойчивости соединений неметаллических элементов (В, С, N, O) и переходных металлов с разностью их электроотрицательностей, однако требуется дальнейший систематический анализ широкой группы примесных и легирующих элементов.

Цель статьи – выполнить исследование характера и уровня взаимодействия атомов примесных и легирующих элементов, оценить их склонность к формированию комплексов, кластеров, химических соединений и разработать на основании полученных зависимостей рекомендации по оптимизации содержания указанных элементов в сталях.

Изложение основного материала. Как отмечалось ранее, к примесным элементам принято относить неметаллические элементы: Н, С, N, S, P, As, В и другие, которые переходят в сплав из шихтовых материалов, оказывают негативное влияние на качественные характеристики металлопродукции и удаление их требует определенных затрат в связи с необходимостью выполнения дополнительных технологических операций.

В большинстве случаев присутствие таких элементов оказывает негативное влияние на характеристики механических свойств, вызывая снижение пластичности, повышая склонность к хрупкому разрушению в различных условиях. Для выяснения механизма их негативного влияния на свойства, очевидно, необходимо выяснить состояние атомов этих элементов в твердом растворе, а также определить уровень и характер их взаимодействия с атомами растворителя (железа). При решении задач такого рода принято исходить из допущения [7], что энергия межатомного взаимодействия атомов в твердых растворах включает в себя две основные составляющие: электрохимическую и деформационную. Первая составляющая связана с перераспределением электронов внешних энергетических уровней атомов растворенного элемента и растворителя и соответствует ионно-ковалентной связи между атомами. Вторая составляющая отражает энергию деформации решетки твердого раствора, вызванного различием атомных объемов компонентов в растворах, и обуславливает металлическую связь. Атомы каждого отдельного элемента характеризуются определенным соотношением энергии ионно-ковалентной и металлической связи. Преобладающий вклад энергии ионно-ковалентного межатомного взаимодействия наблюдается для металлов, способных образовывать нитриды и специальные карбиды. В связи с этим, можно сделать вывод, что величина ионно-ковалентного взаимодействия определяет склонность атомов химических элементов к образованию атомных комплексов, скоплений, кластеров, химических соединений. Параметром, определяющим уровень ионно-ковалентного межатомного взаимодействия, является электроотрицательность элементов.

В работе было проведено расчетно-аналитическое исследование влияния основных примесных элементов в сталях на прочность межатомной связи, т.е. термодинамическую стабильность или вероятность образования комплексов, кластеров и химических соединений с основными легирующими элементами в сталях. Теоретическим параметром, определяющим прочность ионно-ковалентной связи двух атомов А и В, является электроотрицательность χ . Она характеризует относительную силу, с которой атом элемента удерживает электрон. Величина электроотрицательности зависит от основных характеристик атомов растворенного элемента в соответствии с формулой:

$$U_0 = N_0 Z/2 \cdot e (\chi_A - \chi_B)^2, \quad (1)$$

где N_0 – число Авогадро;
 Z – координационное число;
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж – заряд электрона.

С увеличением разности $(\chi_A - \chi_B)$ неметаллического элемента (В, С, N, O) и переходного металла, отчетливее проявляется ионный характер связи, увеличиваются тугоплавкость и термодинамическая устойчивость таких соединений. С другой стороны, универсальной атомной характеристикой элемента, определяющей многие его свойства и, в первую очередь, энергию межатомного взаимодействия, является концентрация валентных электронов, представленная в виде отношения [7]:

$$\eta = q/N_m, \quad (2)$$

где q – число электронов незаполненных уровней;

N_m – порядковий номер елемента в Періодическій таблиці.

Регрессіонний аналіз, виконаний авторами настоящей роботи, показав существование достаточно тесной корреляционной зависимости χ от η ($R^2 = 0,91$):

$$\chi = 3,09 \cdot \eta + 0,79. \quad (3)$$

Были выполнены расчеты энергии парного межатомного взаимодействия примесных элементов: H, C, N, S, P, As с Fe с основными легирующими элементами в стали: Mn, Cr, Si, V, Al, Ti, W, Cu, Mo, Nb. Для аналитических расчетов использована формула (1), которая после преобразований имеет вид:

$$U_o = 94,6 \cdot (\chi_A - \chi_B)^2. \quad (4)$$

Полученные значения энергии ионно-ковалентного взаимодействия при образовании комплексов из атомов каждого примесного элемента с различными металлами приведены на рисунке 1. Как видно, все рассмотренные примесные элементы, за исключением фосфора, характеризуется достаточной высокой ($U_o > 40$ кДж/моль) прочностью своих соединений с большинством металлических элементов, входящих в состав современных сталей. Применительно к фосфору следует подчеркнуть повышенный расчетный уровень U_o для соединений с такими металлами как: Ti, Mo, Nb, что хорошо согласуется с известными данными, в частности, в отношении взаимодействия P и Mo. Из рис. 1 следует также, что среднее значение U_o для отдельного примесного элемента возрастает в следующей последовательности: P, H, As, S, C, N. Наиболее прочные соединения исследованные металлические элементы образуют с азотом: $U_o \geq 150$ кДж/моль, что свидетельствуют о высокой вероятности образования соответствующих комплексов, кластеров и химических соединений в современных комплекснолегированных сталях. Очевидно, что образование нитридов следует ожидать в присутствии соответствующих металлов, однако, полученные результаты расчетов показывают также возможность формирования кластеров Me-N как в жидком, так и в твердом состояниях.

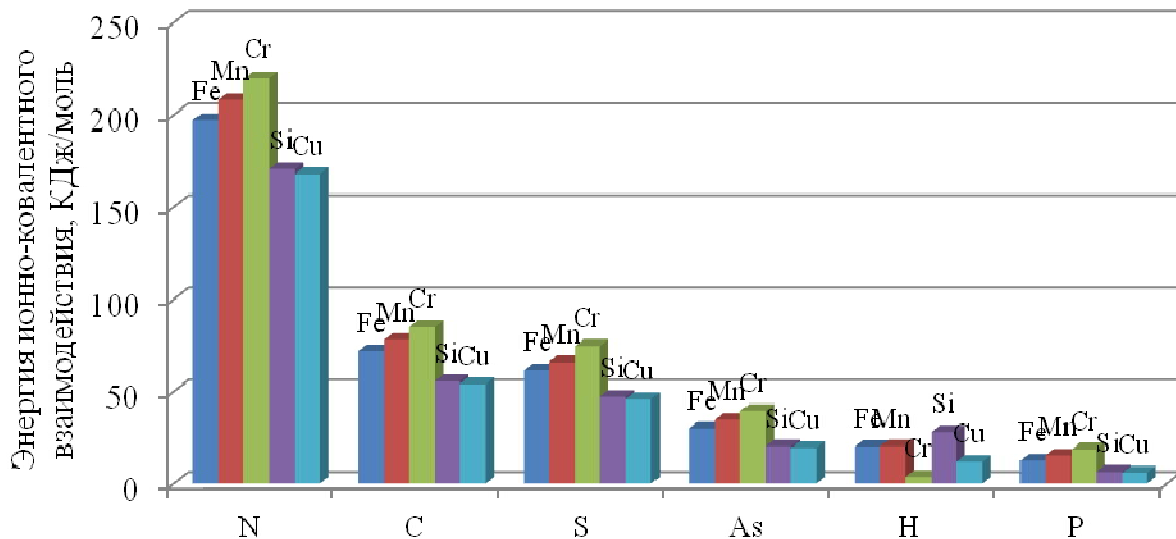


Рис. 1 – Энергия межатомного взаимодействия ионно-ковалентной связи примесных элементов с основными металлами

На рисунках 2-3 показаны соотношения энергии образования соединений отдельных металлических элементов с разными примесями. В частности, для Cr (см. рисунок 2, а) наиболее низкой является прочность его соединения с водородом: $U_o \approx 4$ кДж/моль. Применительно к остальным примесным элементам, прочность их соединений с Cr возрастает в следующей последовательности: P, As, S, C, N, достигая максимального уровня: $U_o = 220$ кДж/моль при образовании кластеров Cr-N.

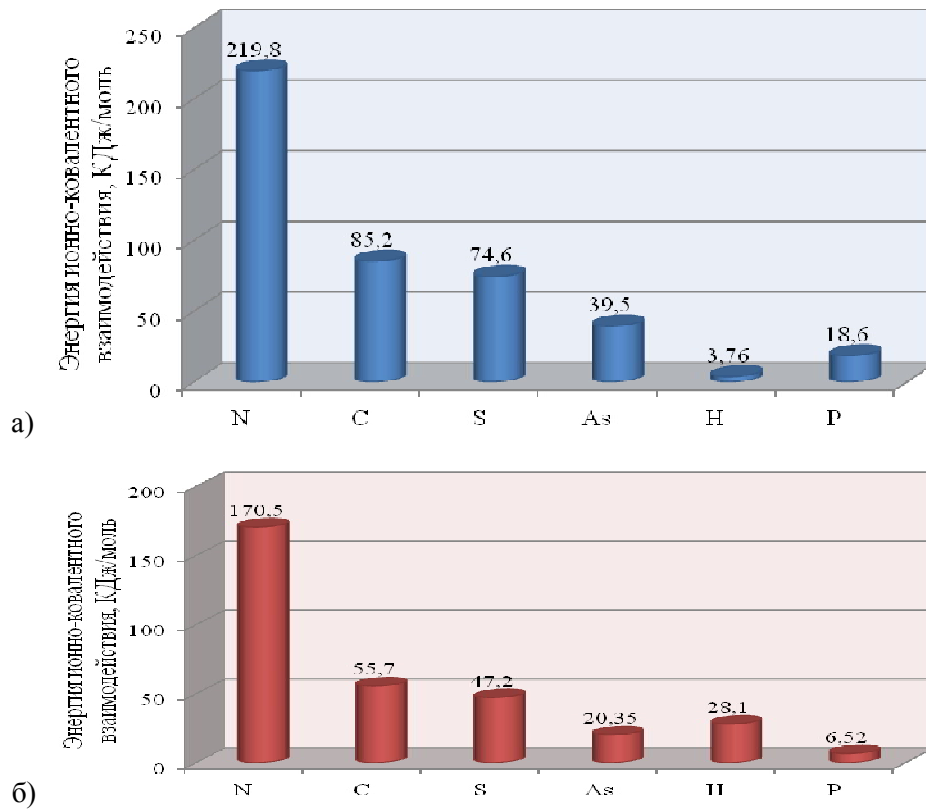


Рис. 2 – Расчетные значения энергии межатомного взаимодействия в соединениях примесных элементов с хромом (а) и кремнием (б)

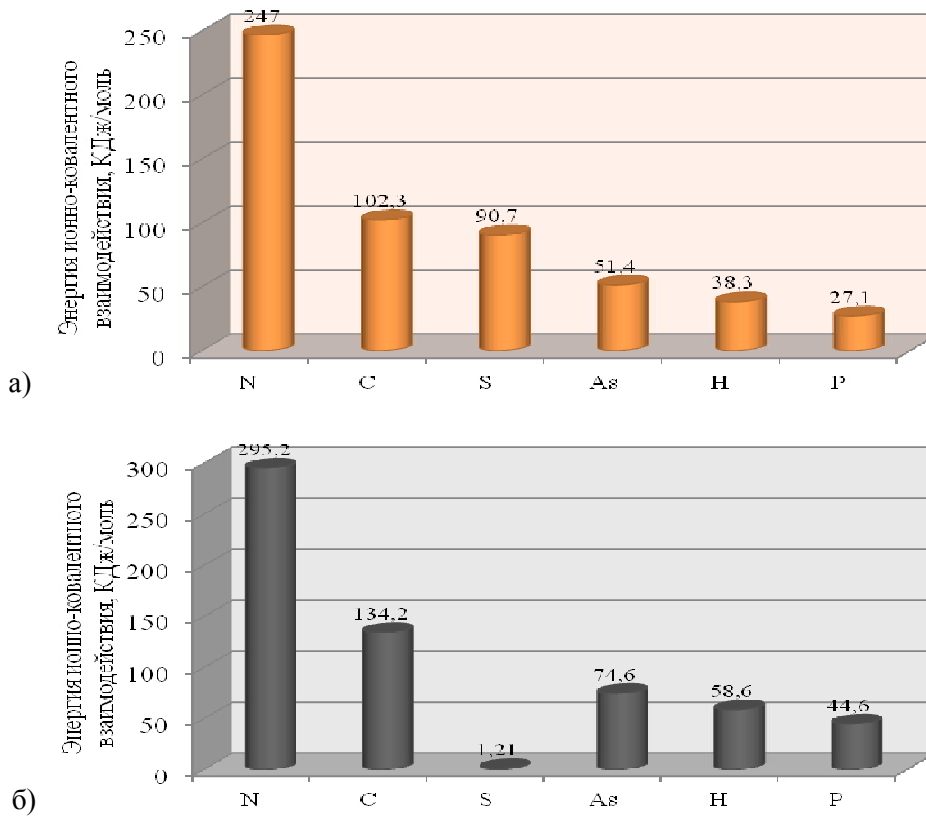


Рис. 3 – Значение энергии ионно-ковалентной связи при образовании соединений алюминия (а), титана (б) с различными примесными элементами

Применительно к кремнию, изменения энергии образования его соединений с примесными элементами характеризует гистограмма на рисунке 2, б. Характерным является существенно более высокая прочность соединения этого элемента с водородом, по сравнению с хромом. В то же время отмечаются более низкие уровни энергии взаимодействия кремния с остальными примесными элементами.

Характерной особенностью ванадия, алюминия и титана является меньшая величина электроотрицательности в сравнении с железом, что обуславливает склонность этих элементов к образованию с азотом и углеродом кластеров (комплексов) с сильным ионно-ковалентным взаимодействием и вызывающих охрупчивание в современных микролегированных сталях.

Сравнительные данные об энергии взаимодействия с примесными элементами таких металлов как Al, Ti приведены на рисунке 3. Для этих металлов характерными являются высокие уровни U_0 при взаимодействии с азотом: они являются близкими между собой ($U_0 \approx 247-295$ кДж/моль) и к максимальному значению ($U_0 = 326$ кДж/моль).

Достаточно близкими для этих металлов являются так же U_0 при их соединении с большинством остальных примесных элементов. Исключением являются S и P, для которых минимальное и максимальное значения U_0 , соответственно, достигаются при взаимодействии с Ti.

На рисунках 4-5 представлены расчетные данные, характеризующие прочность ионно-ковалентной связи исследованных примесных элементов с металлами, используемыми в качестве микролегирующих добавок в современных сталях.

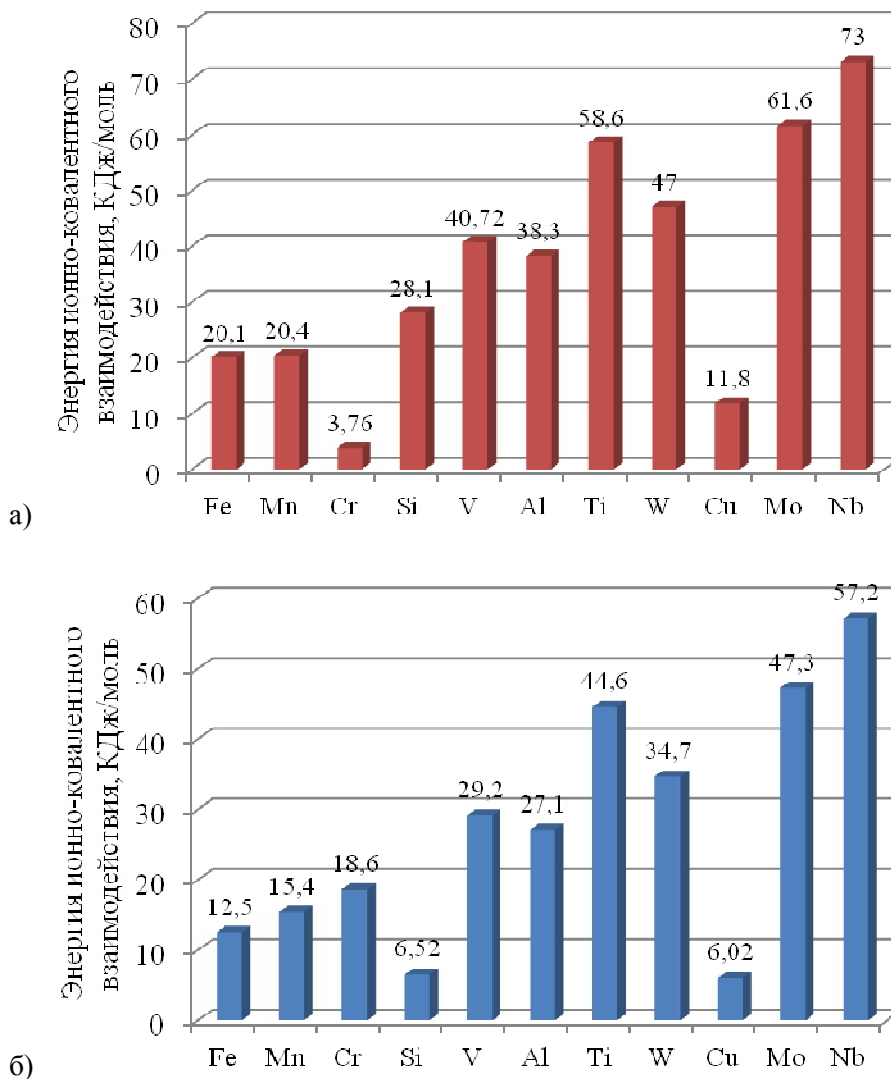


Рис. 4 – Энергия взаимодействия водорода (а) и фосфора (б) с дегирующими элементами

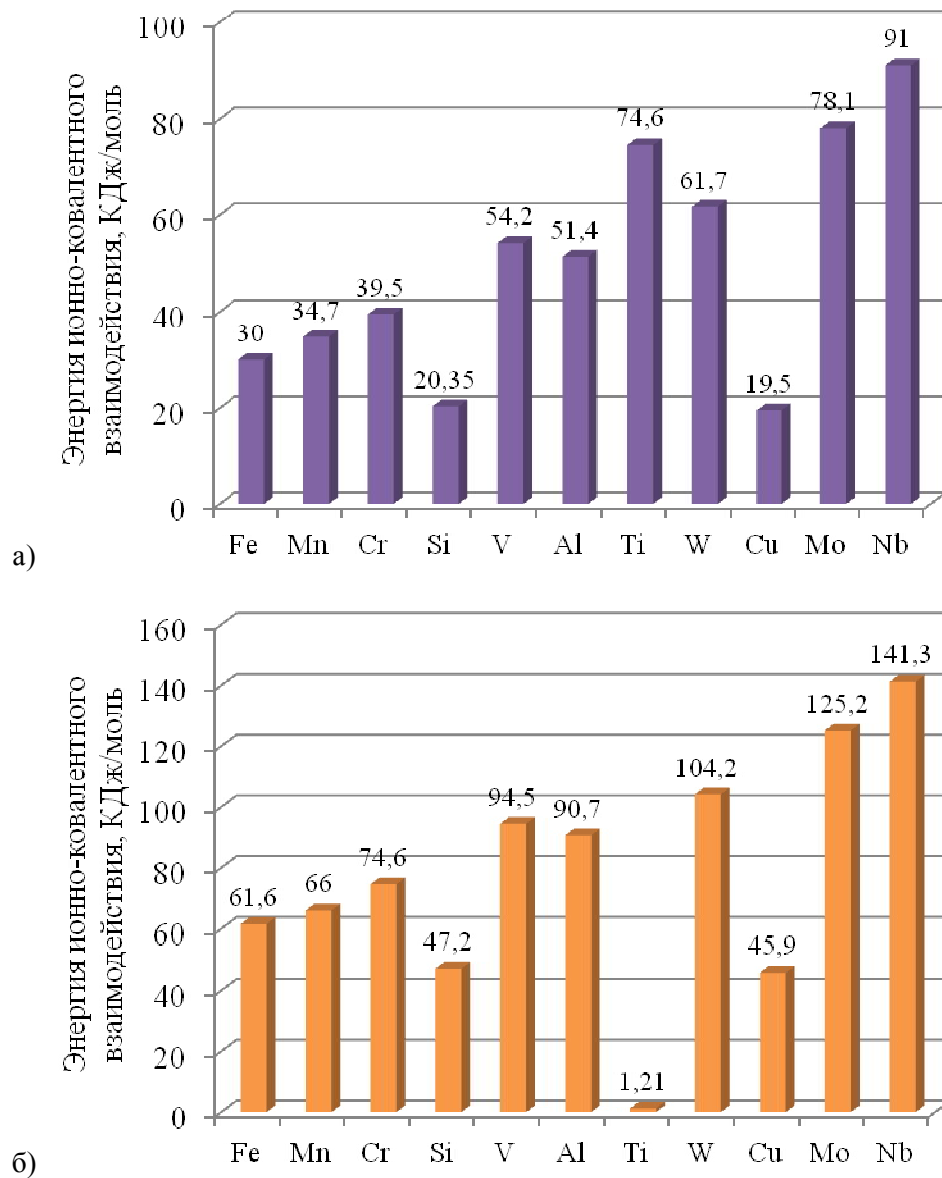


Рис. 5 – Энергия взаимодействия мышьяка (а) и серы (б) с дегирующими элементами

Как видно из рисунка 4, наиболее прочная ковалентная связь водорода и фосфора возникает при соединении с ниобием. Однако максимальная величина энергии связи для обоих элементов является пониженной и составляет 60-70 кДж/моль. С остальными металлами оба рассмотренных примесных элемента образуют соединения с менее прочной связью. Для водорода U_0 монотонно снижается от 73 до 4 кДж/моль в ряду металлов: Nb, Mo, Ti, W, V, Al, Cr, Mn (рисунок 4, а). Характерной особенностью водорода является повышенный уровень энергии связи ($U_0 \geq 40$ кДж/моль) со следующими металлами: Nb, Mo, Ti, W, V, Al, что согласуется с известными данными о влиянии легирующих элементов на растворимость водорода в стали.

Отличительной особенностью фосфора, как видно из рисунка 4, б, является более низкий средний уровень ковалентной связи по сравнению с водородом. Из полученных данных можно сделать вывод, что в связи с пониженной энергией связи фосфор слабо взаимодействует с большинством металлов, в том числе с теми, которые не склонны к образованию сегрегаций по границам зерен. Наиболее существенное влияние на поведение этого элемента в стали оказывает не характер легирования, а взаимодействие фосфора с границами зерен. Исключением в данном случае следует считать Nb, Mo, Ti, путем введения которых возможны изменения характера распределения фосфора в стали и предотвращение образования зернограницных сегрегаций.

Как видно из рисунка 5, а у мышьяка высокий уровень энергии связи с Nb, Mo, Ti. Можно сделать вывод, что для мышьяка характер распределения в стали существенно зависит от характера и степени легирования. Поведением мышьяка в стали можно управлять путем изменения вида и концентрации легирующих элементов.

Как известно, сера достаточно слабо взаимодействует с границами зерен и склонна к образованию соединений (кластеры, сегрегации и химические соединения) с исследованными элементами. Вышесказанное подтверждается рисунком 5, б, из которого виден высокий средний уровень связи серы с рядом легирующих элементов.

Выводы

1. На основе ранее разработанного подхода к расчету показателей физико-химических свойств твердых растворов, исходя из электронных концентраций компонентов, определены вклады ионно-ковалентной и металлической связи в общую энергию межатомного взаимодействия для двойных растворов основных примесных элементов в металлах, используемых в качестве легирующих элементов в современных сталях.
2. Установлено, что примесными элементами, обладающими пониженной энергией ионно-ковалентного взаимодействия с основными металлами в сталях, являются: водород, фосфор, мышьяк.
3. Показано что примесные элементы с низкой энергией межатомного взаимодействия с металлами, присутствующими в сталях, имеют большую вероятность образования зернограничных сегрегаций, благодаря их неизбежному взаимодействию с границами зерен.
4. Следует ожидать, что наименьшая вероятность образования сегрегаций примесных элементов будет наблюдаться в сталях, содержащих легирующие элементы, обладающие пониженной собственной энергией связи с границами зерен (т.е. равномерное распределение в твердом растворе) и повышенной энергией ионно-ковалентного межатомного взаимодействия с примесями.
5. Установлено, что углерод, азот и сера являются примесными элементами, обладающими повышенной энергией ионно-ковалентного взаимодействия с основными металлами в сталях, вследствие чего характеризуются повышенной склонностью к образованию кластеров, комплексов и химических соединений.

Список использованных источников:

1. McLean D. Grain boundaries in metals / D. McLean. – Oxford: Clarendon Press, 1957. – 346 p.
2. Seah M.P. Segregation and the strength of grain boundaries / M.P. Seah, E.D. Hondros // Proc. Roy Soc. – A.349. – London, 1976. – P. 535-554.
3. J. du Plessis. A model for surface segregation in multicomponent alloys / J. du Plessis, G.N. van Wyk // Physics and Chemistry of Solids. – 1989. – Vol. 50. – P. 247-250.
4. Взаимодействие атомов примесных и легирующих элементов с поверхностью зерен в стали / В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, В.Н. Доронькин, Е.С. Новиков, И.В. Колесников // Вестник южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8. – № 4. – С. 27-33.
5. Seah M.P. Adsorption-induced interface decohesion / M.P. Seah // Acta Metallurgica. – 1980. – Vol. 28. – P. 955-962.
6. Guttman M. Thermochemical interactions versus site competition in grain boundary segregation and embrittlement in multicomponent systems / M. Guttman // J. de Physique IV. – 1995. – Vol. 5. – P. 85-96.
7. Внутризеренная поляризация электронного заряда в металлах и ее влияние на зернограничную сегрегацию примесных элементов / Н.В. Ткаченко, М.А. Рябикина, Ф.К. Ткаченко, В.И. Мирошниченко // Вісник Приазовського державного технічного університету : Зб. наук. пр. / ПДТУ. – Маріуполь, 2011. – Вип. № 23. – С. 102-106.

Bibliography:

1. McLean D. Grain boundaries in metals / D. McLean. – Oxford: Clarendon Press, 1957. – 346 p.
2. Seah M.P. Segregation and the strength of grain boundaries / M.P. Seah, E.D. Hondros // Proc. Roy Soc. – A.349. – London, 1976. – P. 535-554.
3. J. du Plessis. A model for surface segregation in multicomponent alloys / J. du Plessis, G.N. van

- Wyk // *Physics and Chemistry of Solids*. – 1989. – Vol. 50. – P. 247-250.
4. Interaction of the atoms of impurity and alloying elements with steel grain surfaces / V.I. Kolesnikov, Yu.F. Migal, V.N. Doronkin, E.S. Novikov, I.V. Kolesnikov // *Academician of RAS*. – 2012. – Vol. 8. – № 4. – P. 27-33. (Rus.)
 5. Seah M.P. Adsorption-induced interface decohesion / M.P. Seah // *Acta Metallurgica*. – 1980. – Vol. 28. – P. 955-962.
 6. Guttman M. Thermochemical interactions versus site competition in grain boundary segregation and embrittlement in multicomponent systems / M. Guttman // *J. de Physique IV*. – 1995. – Vol. 5. – P. 85-96.
 7. Intragranular polarization of electronic charge in metals and her influence on the grain-boundary segregation of admixture elements / N.V. Tkachenko, M.A. Ryabikina, K.I. Tkachenko, V.I. Mi-roshnichenko // *Reporter of the Priazovskyi state technical university : Collection of scientific works / PSTU*. – Mariupol, 2011. – Issue 23. – P. 102-106. (Rus.)

Рецензент: В.Г. Ефременко
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 27.10.2015