

УДК 669.017.07

©Ткаченко Н.В.¹, Рябікіна М.А.², Ткаченко Ф.К.³, Мирошніченко В.І.⁴

**ВНУТРИЗЕРЕННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАРЯДА В
МЕТАЛЛАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ СЕГРЕГАЦИЮ
ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

С позиций электронной теории рассмотрены особенности формирования зернограницных сегрегаций легирующих элементов в двойных сплавах на основе железа в высокотемпературной области, $T > 0,6 T_{пл}$. Рассчитаны значения энергии связи атомов элементов: Mn, Ni, Si, V, Al, Ti и Nb с границей зерна и оценен уровень их зернограницной сегрегации C_T/C_0 в двойных растворах Fe-Me при 1100 К.

Ключевые слова: зернограницная адсорбция, электроотрицательность, энергия межатомной связи.

Ткаченко Н.В., Рябікіна М.А., Ткаченко Ф.К., Мирошніченко В.І. Внутрішньозеренна поляризація електронного заряду в металах та її зв'язок з зернограницною сегрегацією домішкових елементів. З позицій електронної теорії розглянуті особливості формування зернограницних сегрегацій легируючих елементів в подвійних сплавах на основі заліза у високотемпературній області, $T > 0,6 T_{пл}$. Розраховані значення енергії зв'язку атомів елементів: Mn, Ni, Si, V, Al, Ti і Nb з границею зерна і оцінений рівень їх зернограницної сегрегації C_T/C_0 в подвійних розчинах Fe-Me при 1100 К.

Ключові слова: зернограницна адсорбція, електронегативність, енергія міжатомного зв'язку.

N.V. Tkachenko, M.A. Ryabikina, K.I. Tkachenko, V.I. Miroshnichenko. Intragranular polarization of electronic charge in metals and her influence on the grain-boundary segregation of admixture elements. From the standpoint of electronic theory the features of the formation of grain-border segregation of alloying elements in binary alloys based on iron in the high-temperature region $T > 0.6 T_m$ were considered. The values of the binding energy of the atoms of the elements: Mn, Ni, Si, V, Al, Ti and Nb with the grain boundary were calculated and the level of their grain-border segregation C_T/C_0 in binary Fe-Me solutions at 1100 K was estimated.

Keywords: grain board adsorption, electronegativity, energy of interatomic bond.

Постановка проблемы. Повышение качественных характеристик сталей ответственного назначения достигается за счет микролегирования их дефицитными дорогостоящими элементами: V, Nb, Zr, Hf и другими. В связи с этим одной из актуальных задач современной металлургии является разработка научно обоснованных подходов к выбору оптимальных композиций микролегирующих добавок на основе фундаментальных характеристик компонентов.

Анализ последних исследований и публикаций. В связи с актуальностью проблемы исследования прикладного характера в области микролегирования широко проводятся в России, Германии и других странах. В последние 10 лет активно ведутся работы в этом направлении и на Украине. В монографиях Пилюшенко В.Л., а также Троцана А.И. обобщены результаты многочисленных литературных данных и собственных исследований, из которых следует, что научные основы теоретического микролегирования требуют дальнейшего развития.

Цель статьи. Выполнить исследование характера и уровня взаимодействия атомов легирующих и микролегирующих элементов в твердых растворах на основе железа и оценить их склонность к формированию зернограницных сегрегаций в высокотемпературной области.

Изложение основного материала. В связи с широким использованием микролегирования

¹ аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

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

³ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

⁴ аспирант, ст. преподаватель, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

как эффективного способа повышения качественных характеристик сталей ответственного назначения, возникает необходимость в дальнейшем развитии научных основ процессов, обеспечивающих формирование микроструктуры с заданными характеристиками. Одной из важнейших характеристик структурного состояния стали в готовых изделиях является размер зерна. Формирование его в значительной степени зависит от условий аустенитизации, определяющих размер зерна в момент, предшествующий выбранному режиму охлаждения. Однако, как известно, важную роль в формировании мелкозернистой структуры играет химический состав стали. В настоящее время нет достоверной информации о том, какие из распространенных легирующих элементов при их введении в сталь стимулируют рост зерна в аустенитной области, а какие, наоборот, замедляют этот процесс. Хотя для элементов Al, Ti, Nb, V, Ca и других, относящихся к группе микролегирующих добавок, в литературе имеется значительное количество информации прикладного характера, в то же время практически отсутствуют данные, которые на уровне фундаментальных характеристик элементов и их атомов отражали бы их влияние на активность зернограничных процессов, обуславливающих скорость миграции границ зерен. Согласно современным представлениям [1-3], рост зерен представляет собой самопроизвольный процесс, обусловленный стремлением системы к снижению свободной поверхностной энергии. Так как границы зерен представляют собой зону, характеризующуюся существенным нарушением упаковки атомов, по сравнению с их расположением их в решетке, то по этой причине они должны вносить самостоятельный вклад в свободную энергию поликристалла. В общем случае эта энергия должна включать в себя деформационную и электронную составляющие, связанные с локальным изменением плотности металла и соответствующим изменением электронного уровня Ферми. Отметим, что при высокотемпературном нагреве вклад деформационной составляющей должен уменьшаться, а энергия, связанная с перераспределением электронов, будет оставаться на низкотемпературном уровне ввиду того, что температура Ферми T_F значительно превышает температуру плавления любого металла. В таком случае, состояние системы, включающей два кристалла металла, разделенных границей, с позиций электронного строения можно представить следующим образом. В идеальной кристаллической решетке металла коллективизированные электроны распределяются по энергетическим уровням, расположенным ниже уровня Ферми ε_F , который определяется формулой

$$\varepsilon_F = \frac{h}{2 \cdot m} \cdot \left(\frac{3\pi^2 \cdot n}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка;
 m – масса электрона;
 n – число свободных электронов;
 V – объём кристалла.

Средняя энергия свободных электронов при этом равна:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} \cdot n \cdot \varepsilon_F. \quad (2)$$

Как видно из выражения (1), максимальная энергия электронов в металле зависит от их концентрации n/V . Следовательно, увеличение объема кристалла V под действием внешних факторов при сохранении в нем числа электронов n должно сопровождаться снижением энергии Ферми ε_F и средней энергии электронов \bar{E} . Исходя из сказанного, учитывая относительно низкую плотность упаковки атомов в зернограничных зонах поликристалла, следует ожидать снижения в них уровня Ферми до $\varepsilon_F^A < \varepsilon_F^C$. Возникшая разность энергий свободных электронов $\varepsilon_F^C - \varepsilon_F^A$ может быть ликвидирована за счет смещения их в направлении границ зерен. В результате этого будут достигнуты средние значения энергий $\tilde{\varepsilon}_F$ и \bar{E}_F в пределах всего объема поликристалла. Это должно привести к неравномерному распределению заряда электронного газа. Увеличение значения ε_F^A в зернограничных зонах до среднего уровня $\bar{\varepsilon}_F$ при одновременном снижении этого параметра до того же уровня произойдет за счет соответствующего изменения скорости движения электронов при переходе их через зернограничную зону. В ре-

зультате виникаючої при этом неоднородности распределения электрического заряда возникает внутризеренная поляризация с более отрицательным зарядом на границах зерен, рис. 1. Наличием такого эффекта поляризации можно объяснить протекание некоторых высокотемпературных процессов в твердых растворах, в частности, явление зернограничной адсорбции, обуславливающей снижение удельной поверхностной энергии границ зерен и связанное с этим торможение их роста.

При рассмотрении этой проблемы будем исходить из того, что поведение примесного атома в решетке растворителя зависит от характера его взаимодействия с окружающими его атомами.

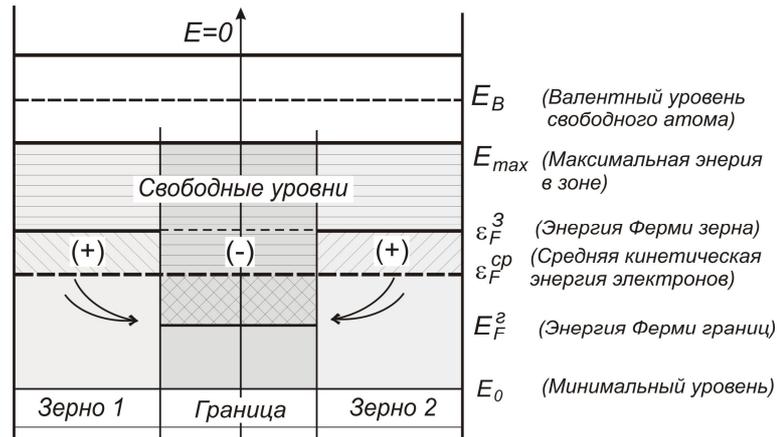


Рис. 1 – Схема распределения энергии электронного газа вблизи зернограничной зоны поликристалла

Согласно существующим представлениям [4], характер и уровень взаимодействия растворенных атомов связаны с воздействием двух основных факторов – электрохимического, связанного с параметрами электронной структуры атома и размерного фактора (деформационного), обусловленного различием атомных радиусов или объемов атомов растворенного элемента и растворителя.

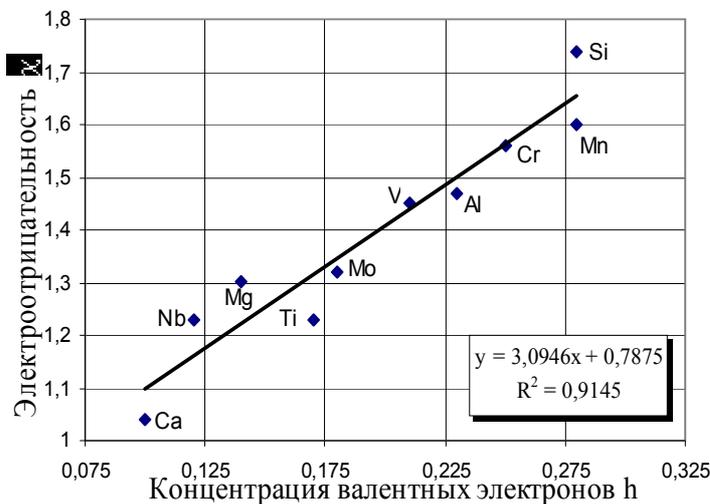


Рис. 2 – Зависимость электроотрицательности от концентрации валентных электронов

атомов растворителя и растворенного элементов. В качестве таких параметров могут служить электроотрицательность χ или концентрация валентных электронов $\eta = Z / N$, которые тесно связаны между собой. Как показал выполненный анализ, рис. 2, для группы элементов: Ca, Nb, Mg, Ti, Mo, V, Al, Cr, Mn, Si и

Fe, связь между указанными параметрами χ (данные [2]) и η при $R^2 = 0,91$, описывается линейным уравнением, (рис. 2.)

$$\chi \cong 3,095 \cdot \eta + 0,787; \quad R^2 \cong 0,91. \quad (3)$$

В то же время, зависимость межатомной связи $H_{суб}$ от электроотрицательности для тех же

элементов, (рис. 3), характеризуется уравнением прямой вида

$$H_{\text{под}} \cong -820,3 \cdot \chi + 1599,7; R^2 = 0,71. \quad (4)$$

Приведенные результаты, очевидно, дают основания считать, что характер и уровень межатомного взаимодействия в металлических системах в значительной степени определяется электрохимическим фактором, роль которого должна возрастать по мере повышения температуры к точке плавления. Известно [4], что в случае взаимодействия разнородных атомов, связанное с этим изменение энергии определяется формулой Полинга

$$Q = N_0 \cdot e \cdot \frac{K}{2} \cdot (\chi_A - \chi_B)^2, \quad (5)$$

где K – координационное число; χ_A и χ_B – электроотрицательности компонентов А и В; N_0 – число Авогадро; e – заряд электрона.

Так как, значения χ_A и χ_B в уравнении (5) характеризуют электроотрицательность атомов А и В в неискаженной решетке с координационным числом K^3 внутри зерна, то, очевидно, что в искаженной зернограничной зоне будет иметь место $\chi_A^C = \chi_A^A$; $\chi_B^C = \chi_B^A$ при $K^C \neq K^A$ и, соответственно, будем иметь $Q^C \neq Q^A$, т.е. энергия взаимодей-

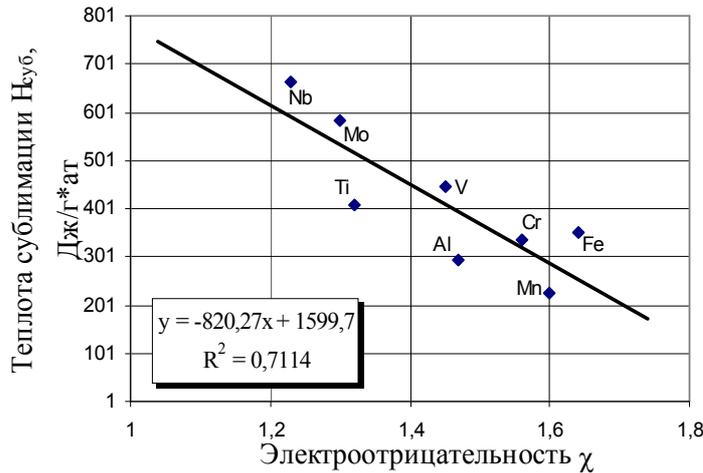


Рис. 3 – Корреляционная связь между теплотой сублимации и электроотрицательностью

влия атомов В в объёме зерна и в межзеренной границе будет не одинаковой. В таком случае разность величин $\Delta Q = Q^C - Q^A$ будет определять уровень связи примесного атома В с границей. При этом концентрацию примеси в границе можно оценить с помощью выражения [3]:

$$C_T = C_B \cdot \exp\left(\frac{\Delta Q_B}{k \cdot T}\right), \quad (6)$$

где C_B – концентрация примеси; k - постоянная Больцмана.

Приближенную оценку C_T выполним, допустив, что уровень искажений в зернограничной зоне характеризуется величиной координационного числа K . Если в неискаженной решетке металла это число примем K^3 , то в зернограничной зоне оно должно иметь значение $K^T < K^3$. Тогда, выражение (5) для границы и примыкающим к ней зернам запишем в виде:

$$Q^C = 0,5 \cdot \hat{E}^C \cdot N_0 \cdot e \cdot (\chi_A - \chi_B)^2 \text{ и}$$

$$Q^A = 0,5 \cdot \hat{E}^A \cdot N_0 \cdot e \cdot (\chi_A - \chi_B)^2$$

Разность этих величин будет равна

$$\Delta Q = 0,5 \cdot N_0 \cdot e \cdot (\chi_A - \chi_B)^2 \cdot (K^C - K^A). \quad (7)$$

Очевидно, что в пределах зернограничного слоя величина K_T может изменяться в широких пределах. Допустим, что среднее значение для равно $K^T \cong 10$ при $K^3 \cong 12$. Тогда $\Delta K \cong 2$ и $\Delta Q \cong N_0 \cdot e \cdot (\chi_A - \chi_B)^2$. Если воспользоваться значениями $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, а также данными по электроотрицательности элементов, приведенными в таблице, то можно выполнить оценочные расчеты величины ΔQ , а также C_T / C_0 , характеризующего уровень зернограничной сегрегации элементов в двойных твердых растворах на основе железа.

В качестве «примесных» элементов взяты: Mn, Ni, Si, V, Al, Ti и Nb, концентрация которых в двойных Fe-Me твердых растворах составляет $C_0 = 0,005$. В расчетах использовались данные электроотрицательностей, взятые из работы [5]. Расчеты уровня сегрегаций указанных выше элементов C_T / C_0 выполнены для $T = 1100\text{K}$. Из приведенных в таблице результатов расчета этой величины видно, что для марганца отношение $C_T / C_0 \cong 1$, что объясняется слабым взаи-

модействием его атомов в решетке γFe .

Таблица

Исходные данные и результаты расчетов уровня зернограницной сегрегации элементов в двойных твердых растворах на основе железа при $T = 1100 \text{ K}$.

Элемент	Fe	Mn	Ni	Si	V	Al	Ti	Nb
χ	1,64	1,60	1,75	1,74	1,45	1,47	1,32	1,23
$\Delta Q, \frac{\text{кДж}}{\text{г} \cdot \text{ат}}$	-	0,2	1	2	2	3	9	16
C_T/C_0	-	1	1,12	1,12	1,2	1,4	2,7	6,0

Выводы

1. Выполнен анализ условий формирования зернограницных сегрегаций в двойных разбавленных твердых растворах на основе железа в высокотемпературной области ($T > 0,6 T_{\text{пл}}$)
2. Дано обоснование возможности внутризеренной поляризации заряда электронного газа в пределах зернограницной зоны, вызванной искажениями внутри границы.
3. Выполнены оценочные расчеты электрохимической составляющей энергии связи «примесных» элементов с границами зерен в твердых растворах Fe-Me при $T=1100\text{K}$.
4. Расчеты уровня сегрегации «примесных» элементов C_T/C_0 показали, что для Mn, Ni и Si $C_T/C_0 \approx 1,12$, а для V, Al, Ti и Nb этот показатель возрастает от 1,2 до 6,0.
5. Установлено, что повышенную склонность к образованию зернограницных сегрегаций в Fe-Me твердых растворах в высокотемпературной области проявляют элементы с относительно низкой электроотрицательностью.

Список использованных источников:

1. Троцан А.И. Теория и практика микролегирования с учетом межкристаллитной внутренней адсорбции / А.И. Троцан, И.Л. Бродский, А.И. Ищенко. – Киев : НАНУ Ин-т материаловедения, 2010. – 270 с.
2. Пилюшенко В.Л. Научные и технологические основы микролегирования стали / В.Л. Пилюшенко [и др.]. – М. : Металлургия, 1994. – 384 с.
3. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.1. Дефекты решетки. / М.А. Штремель. – М. : МИСИС, 1999. – 387 с.
4. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М. : Металлургиздат, 1960. – 582 с.
5. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. / К. Дей, Д. Селбин. – М. : Химия, 1969. – 432 с.

Bibliography:

1. 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.)
2. Pilyushenko V.L. Microalloyed steels Scientific and technological bases of microalloyed steel / V.L. Pilyushenko [etc.]. – Moscow : Metallurgy, 1994. – 384 p. (Rus.)
3. Shtremel M.A. The strength of the alloys. P.1. Defects lattice. / M.A. Shtremel. – M. MISIS, 1999. – 387 p. (Rus.)
4. Darken L.S., Gurria R.V. Physical chemistry of metals. / L.S. Darken, R.V. Gurria. – Moscow : Metallurgizdat, 1960. – 582 p. (Rus.)
5. Day, K., Selbin D. Theoretical Inorganic Chemistry. / K. Dey, D. Selbin. – Chemistry, 1969. – 432 p. (Rus.)

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

Статья поступила 29.11.2011