

9. Thomas L. C. Use of Multiple Heating Rate DSC and Modulated Temperature DSC to Detect and Analyze Temperature-time Dependent Transitions in Materials // American Laboratory. – 2001. – Vol. 33. – P. 26-29.
10. Chakrabarti D. J., Peng Y., Laughlin D. E. D. Precipitation in Al-Mg-Si Alloys with Cu Additions and the Role of the Q' and Related Phases // Mater. Sci. Forum. – 2002. – P. 857-862.

Поступила 24.03.2014

УДК 669.14:669.788.001.5

**П. С. Харлашин, Н. А. Маняк\*, В. Г. Гаврилова,  
М. А. Григорьева**

ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», Мариуполь

\*Донецкий национальный технический университет, Донецк

### **АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ МИКРОПРИМЕСЕЙ В $\gamma$ -ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ**

*Проведено аналитическое исследование процесса перераспределения микролегирующих элементов в аустените. Рассмотрены вопросы, позволяющие оценить кинетику процесса с учетом энергии взаимодействия атомов различных примесей с границами зерен, а также энергии их взаимодействия между собой.*

**Ключевые слова:** микропримеси, зернограничная зона, поверхностно-активные элементы, адсорбционная модель.

*Проведено аналітичне дослідження процесу перерозподілу мікролегуєчих елементів в аустеніті. Розглянуто питання, що дозволяють дати оцінку кінетики процесу з обліком енергії взаємодії атомів різних домішок з границями зерен, а також енергії їх взаємодії між собою.*

**Ключові слова:** мікродомішки, зерногранична зона, поверхнево-активні елементи, адсорбційна модель.

*In the paper the analytical study of the process of redistribution mikrolehuyuchyh elements in austenite. The questions that allow you to evaluate the kinetics of the process, taking into account the interaction energy of atoms of different impurities from grain boundaries, and the energy of their interaction with each other.*

**Keywords:** trace, grain zone, surface-active elements adsorption model.

Основные факторы, определяющие конкурентоспособность продукции черной металлургии Украины на внутреннем и международном рынках, – расширение спроса на металл и повышение технического уровня, обеспечивающего качество металла. Уровень качества металлопродукции зависит от различных факторов, из которых наиболее существенными являются способ производства сталей и сплавов, а также регулирование их микросостава.

Микропримеси, так или иначе попадающие в сплавы, оказывают как положительное, так и отрицательное влияние на их свойства и условия эксплуатации изделий из

них. Для полной оценки влияния микропримесей на качество стали, кроме изучения процессов растворения в жидкой стали, целесообразно исследовать их поведение в твердой фазе при нагреве стали для обработки давлением с последующим охлаждением, а также при нагреве и охлаждении в процессе термической обработки.

Известно, что адсорбция примесных атомов в твердой фазе на границе зерна не подчиняется адсорбционной изотерме Гиббса, поэтому решение этого вопроса представляет научный интерес.

Целью работы являлись исследование влияния температурно-временных параметров на поведение микропримесей в  $\gamma$ -твердом растворе и построение математической модели, позволяющей оценить кинетику процесса с учетом различных факторов.

Из всех способов управления микросоставом сплавов наиболее эффективным как с экономической, так и технологической стороны является использование чистой по примесям шихты и различных микродобавок (модифицирование и микролегирование). Незначительное количество добавок (не более 0,1 %) в ряде случаев обеспечивает эффект, который невозможно достичь при легировании сплава достаточно большим количеством легирующих элементов, применением различных способов внепечной обработки и рафинирующих переплавов.

Однако, несмотря на видимую простоту этих способов, они базируются на сложных физико-химических явлениях, протекающих в расплавах на стадии кристаллизации, приводящих к развитию различного рода фазовых и структурных превращений при последующих переделах металла.

В работах [1, 2] предлагается оценка пограничных явлений путем проведения экстремизации термодинамического потенциала всей термодинамической системы в целом, а не потенциала одной лишь границы раздела, как это обычно делают при феноменологическом описании пограничных явлений.

В работах [3, 4] исследовано поведение равновесной сегрегации примесей по границам зерен стали с помощью кинетического уравнения Мак-Лина [5]. При этом равновесная концентрация примесей выводится только из анализа энтропии положения без учета фактора зерна.

Однако, предельный уровень сегрегации примеси зависит не только от ее общего содержания в стали, но и величины зерна

$$x_{\max} = X_0 \frac{d}{3(V_a)^{1/3}}, \quad (1)$$

где  $d$  – средний диаметр первичного аустенитного зерна;  $X_0$  – начальная однородная атомная доля примеси;  $V_a$  – объем ячейки.

Избыточная конфигурационная энтропия, возникающая при наличии примесных атомов, составляет (с учетом формулы Стирлинга [5])

$$\Delta S = K_B \ln(C_n^p C_N^p) \approx K_B [n \ln n + N \ln N - (n-p) \ln(n-p) - p \ln p - (N-p) \ln(N-p) - P \ln P], \quad (2)$$

где  $K_B$  – постоянная Больцмана;  $n$  – число узлов решетки моноатомного слоя на зеренной границе;  $p$  – число примесных атомов на зеренной границе;  $N$  – число узлов решетки в объеме зерна.

Микропримеси в стали приводят к перераспределению поля упругих напряжений. При этом изменение энергии искажения кристаллической решетки различно по величине и знаку в объеме и на границе зерна. Общее изменение упругой энергии, связанное с введением в твердый раствор  $X$  примесных атомов, можно определить как

$$\Delta E = p\Delta g_B + P\Delta g_V, \quad (3)$$

где  $\Delta g_B$  – изменение энергии искажения, вызываемое одним атомом примеси на границе зерна;  $\Delta g_V$  – то же в объеме зерна.

Величина  $\frac{\partial \Delta E}{\partial p} = \Delta g_B - \Delta g_V = \Delta g_e$  при  $X = \text{const}$  дает изменение упругой энергии

системы при перемещении одного примесного атома из объема на границу зерна.  $\Delta g_e$  можно определить как энергию взаимодействия атомов примесей с зеренной границей. Говорят, что примесь гидрофобна, если  $\Delta g_e > 0$ , или гидрофильна, если  $\Delta g_e < 0$ . Следует также отметить, что величина  $\Delta g_B$  численно равна изменению поверхностной энергии зеренной границы, производимым одним примесным атомом.

Полное изменение энергии Гиббса, вызванное введением примеси

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S. \quad (4)$$

Определена «движущая сила» сегрегации (адсорбции) примесных атомов на зеренной границе

$$g = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial p}. \quad (5)$$

Величина  $g$  равна по величине, но противоположна по знаку разности химических потенциалов примесных атомов, расположенных на границе и в объеме зерен. После математических преобразований получено

$$g = -\Delta g_e - K_B T \ln \frac{p(n\alpha - X + n)}{(p - n)(X - n)}. \quad (6)$$

Пусть  $x$  – зернограничная доля примеси, равная  $\rho/n$ , тогда с учетом того, что  $X_0 = \frac{X}{(N+n)}$ , следовательно, после преобразований будем иметь

$$g = -\Delta g_e - K_B T \ln \frac{x[\alpha - (\alpha x_0 + x_0 - x)]}{(1+x)(\alpha x_0 + x_0 - x)}. \quad (7)$$

Учитывая, что  $\alpha \gg (\alpha x_0 + x_0 - x)$ , то есть  $\alpha \gg 1$ , получим окончательно

$$g = -\Delta g_e - K_B T \ln \frac{\alpha x}{(1+x)(\alpha x_0 - x)}. \quad (8)$$

В условиях равновесия  $\Delta g$  минимально, при этом движущая сила сегрегации  $g$  равна нулю. Подставка  $g = 0$  в (7) дает выражение для уровня равновесной сегрегации примесей к зеренной границе с учетом размера зерен

$$\frac{\alpha x_\infty}{(1+x_\infty)(\alpha x_0 - x_\infty)} = \exp\left(-\frac{\Delta g_e}{K_B T}\right), \quad (9)$$

где  $x_\infty$  – равновесная атомная доля примеси на зеренной границе ( $x_\infty = x$  при бесконечно большом времени изотермической выдержки).

В общем виде получим

$$\exp\left(-\frac{\Delta g_e}{K_B T}\right) = \frac{x(1+x_\infty)(\alpha x_0 - x_\infty)}{x_\infty(1+x)(\alpha x_0 - x)}. \quad (10)$$

Атомы примеси, переходя (независимо друг от друга) из объема зерна на его границу, должны преодолеть энергетический барьер, равный энергии активации диффузии  $e_a$  данной примеси в металлической матрице. Если движущая сила сегрегации положительная, то есть  $g > 0$ , то обратный переход атомов в объем зерна потребует преодоления большего энергетического барьера, а именно  $e_a + g$ .

Результирующая вероятность того, что примесный атом перейдет из объема на границу зерна и останется там, составит

$$p_\Sigma = p_f - p_v = \exp\left(-\frac{e_a}{K_B T}\right) \left[ 1 + \exp\left(-\frac{g}{K_B T}\right) \right]. \quad (11)$$

Дифференциальное уравнение, описывающее кинетику сегрегации примеси к зеренной границе, будет иметь вид

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} r = \frac{D(x_0 - x/\alpha)}{2(V_a)^{2/3}} \left[ 1 - \frac{(1-x)(\alpha x_0/x_\infty - 1)}{(1+x)(\alpha x_0/x - 1)} \right], \quad (12)$$

где  $D = D^0 \exp\left(-\frac{e_a}{K_B T}\right)$  – коэффициент диффузии примеси в объеме зерна.

Введем функцию  $f(Z)$

$$f(Z) = (1+Z) \left( \frac{\alpha x_0}{Z-1} \right). \quad (13)$$

Кинетику зернограницной сегрегации одной примеси можно описать уравнением

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = C(\alpha x_0 - x) \left[ \frac{1 - f(x_\infty)}{f(x)} \right], \quad (14)$$

где  $C = \frac{D}{72\alpha(V_a)^{2/3}}$ .

Если в начальный момент зернограницная концентрация примеси не отличается от общей однородной концентрации этой примеси в металле ( $X_0$  в атомных долях), что имеет место после закалки, то решение уравнения (12) при  $T = \text{const}$  можно описать выражением

$$\tau = \frac{(1/C)}{B - x_\infty} \left[ (B-1) \ln \frac{B-x_0}{B-x} + (1-x_\infty) \ln \frac{x_\infty - x_0}{x_\infty - x} \right], \quad (15)$$

где  $B = \frac{\alpha x_0}{x_\infty}$  – константа.

Результаты расчетов по кинетике сегрегации одной примеси, согласно уравнению (15), выполнены на примере олова и приведены на рис. 1-3 (в расчетах использовали справочные данные работ [6-8]).

Кинетическое уравнение (15) описывает не только зернограничную сегрегацию примеси, но и обратный процесс, который имеет место при повышении температуры, когда фактическая концентрация примеси на границе зерна превышает равновесную ( $X > X_\infty$ ). Схематически этот процесс показан на рис. 4. Время релаксации  $\Delta T$  существенно меньше, чем постоянная времени  $T_0$ , поскольку при температуре  $t_2$  диффузионная подвижность атомов примеси больше, чем при  $t_1$ .

Уравнение (15) описывает кинетику зернограничной сегрегации одной примеси. Если в стали имеется несколько примесей (а на практике реализуется именно этот случай), то необходимо учитывать энергию взаимодействия атомов всех примесей с зерновой границей, а также энергию их взаимодействия между собой, то есть

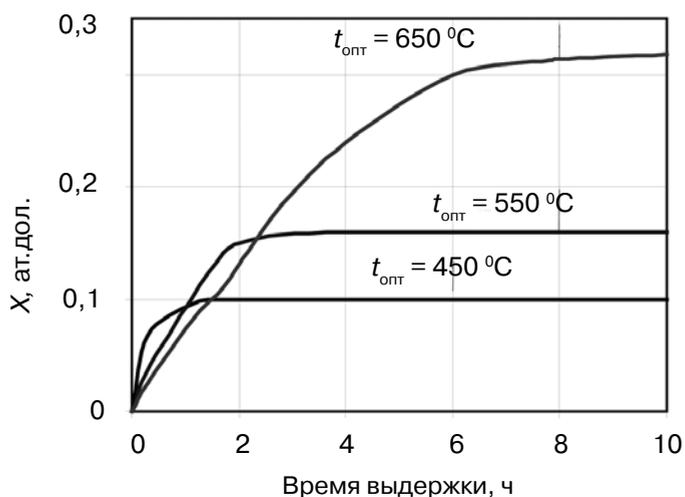


Рис. 1. Влияние температуры выдержки при отпуске на кинетику зернограничной сегрегации олова в стали (0,02 % мас.; средний диаметр аустенитных зерен – 20 мкм)

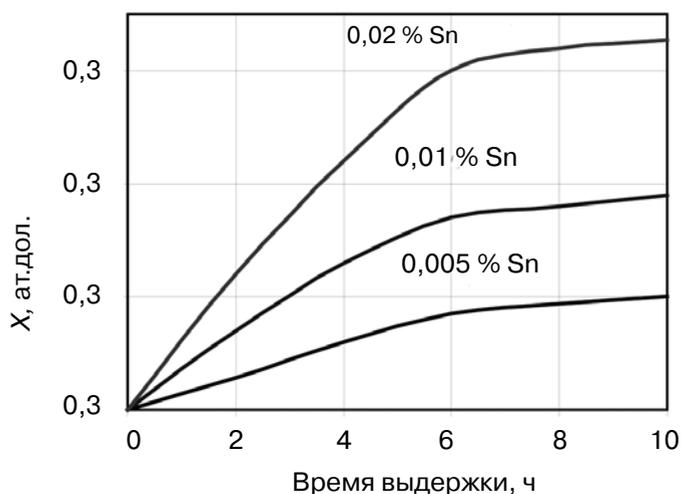


Рис. 2. Влияние кинетики зернограничной сегрегации олова от общего его содержания в стали (температура отпуска 450 °C; средний диаметр аустенитных зерен – 20 мкм)

$$\Delta g'_{ei} = \Delta g_{ei} + \sum_{j \neq i} x_j \alpha_{ij}, \quad i, j \dots 1, 2 \dots m, \quad (16)$$

где  $a_{ij}$  – энергия относительного химического взаимодействия между атомами различных элементов.

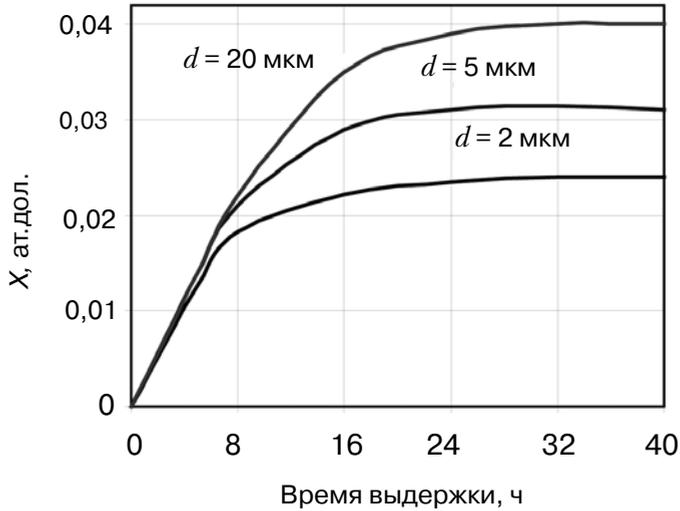


Рис. 3. Влияние размера аустенитного зерна на кинетику зернограничной сегрегации олова в стали в процессе отпуска при 400 °С (0,001 % Sn)

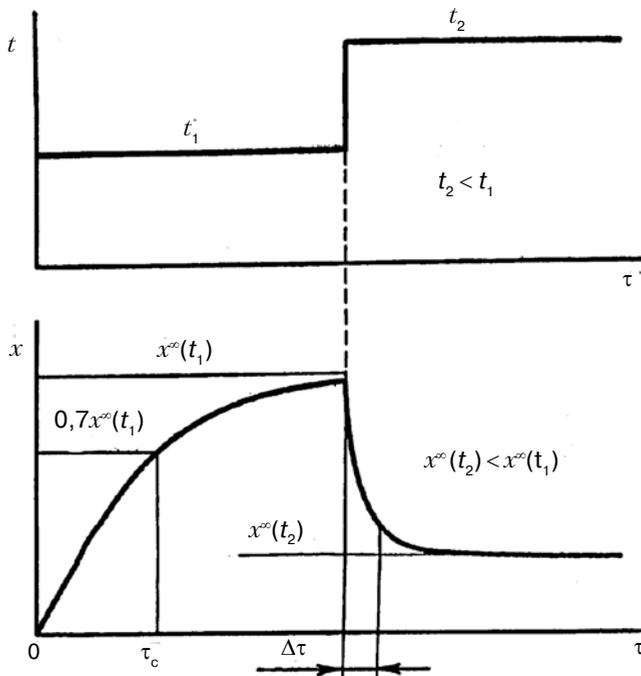


Рис. 4. Схема кинетики зернограничной сегрегации примеси при ступенчатом изменении температуры изотермической выдержки

Полное изменение энергии Гиббса вместо (4)

$$\Delta G = \sum_{i=1}^m \Delta E_i - T \sum_{i=1}^m \Delta S_i . \quad (17)$$

В этом случае для вычисления равновесных уравнений сегрегации всех примесей вместо уравнения (9) требуется решать систему  $m$  нелинейных уравнений относительно  $x_1^\infty \dots x_m^\infty$

$$\frac{x_i^\infty \alpha}{(1 + x_i^\infty)(\alpha x_i^0 - x_i^\infty)} = \exp \left( - \frac{\Delta g_{ej} + \sum_{j \neq i} x_j^\infty \alpha_{ij}}{K_B T} \right) . \quad (18)$$

Следовательно, кинетическое уравнение для каждой примеси будет иметь вид

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} = C_i (\alpha x_i^0 - x_i) \left[ 1 - \frac{f_i(x_i^\infty)}{f_i(x_i)} \right] . \quad (19)$$

### Выводы

- Обоснована возможность качественной и количественной оценки поверхностной активности вводимых микродобавок.
- Исследована кинетика процесса перераспределения микропримесей в зернограничной зоне с учетом массовой доли, температуры и размера аустенитного зерна.
- На примере олова показано, что зернограничная атомная доля в зависимости от времени выдержки существенно возрастает при увеличении процентного содержания примеси, размера аустенитного зерна и снижении температуры выдержки при отпуске сплава.
- Предложена адсорбционная модель поведения поверхностно-активных элементов в процессе кристаллизации сплавов.



### Список литературы

1. Ольшевецкий В. Е., Коваль А. Д. Влияние поверхностно-активных элементов на структуру границ зерен и свойства металлических сплавов // Физико-химическая механика материалов. – 1972. – № 4. – С. 103-104.
2. Ольшевецкий В. Е., Натапов В. С. К вопросу об оценке степени аномальности структуры в сталях // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1965. – № 9. – С. 158-162.
3. Guttman M. The Link Between Equilibrium Segregation and Precipitation in Ternary Solutions Exhibiting Temper Embrittlement // Metal Science. – 1976. – V. 10, № 10. – P. 337-341.
4. Seah M. P. Grain Boundary Segregation and the Temperature Dependence of Temper Brittleness // Acta Metall. – 1977. – V. 25, № 3. – P. 345-357.
5. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах: Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960. – 322 с.
6. Кошкин Н. И., Ширкевич М. Г. Справочник по элементарной физике. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
7. Свойства элементов. Физические свойства: Справочник / Под общ. ред. Т. В. Андреева, А. С. Болгар, М. В. Власова и др. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1. – 600 с.
8. An AES Study of Temper embrittlement in a Low Alloy Steel / B. C. Edwards, H. E. Bishop, G. S. Riviere et. al. / Acta Metall. – 1976 – V. 24, № 10. – P. 957-967.

Поступила 18.02.2014