

УДК 548.571,548.4

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ α -Fe[#]

© 2019 г. В. П. Филиппова^{1, *}, Е. Н. Блинова¹, Р. В. Сундеев², А. М. Глезер^{1, 3},
О. П. Жуков¹, К. В. Неумоин¹, С. В. Басов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие “Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: varia.filippova@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии и компьютерного моделирования с применением потенциалов межатомного парного взаимодействия показано, что наблюдаемое после закалки из предплавиных температур увеличение периода ОЦК кристаллической решетки чистого α -Fe и сплавов на его основе с достаточно малым содержанием растворенных компонентов связано с повышенным количеством бивакансий по сравнению с вакансиями.

DOI: 10.1134/S0367676519100090

ВВЕДЕНИЕ

Согласно принципам равновесной термодинамики, в реальном кристалле в состоянии теплового равновесия всегда присутствует определенное количество вакансий, т.е. узлов кристаллической решетки, в которых отсутствует атом. Наличие вакансий связывают с тем, что при нарушении упорядоченности в структуре энтропия возрастает [1]. В соответствии с известной формулой Больцмана, полученной применением классической статистики молекулярного газа к металлам [2], в состоянии теплового равновесия при температуре T вероятность того, что данный узел решетки является вакантным, определяется выражением:

$$P = \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где E – энергия, которую необходимо затратить, чтобы образовать вакансию. Эта энергия зависит от внешнего давления p , которое испытывает сплав: $E = E_v + pv_0$. Здесь E_v – работа образования вакансии при отсутствии внешнего давления; v_0 – объем вакансии. Таким образом, если кристалл состоит из N атомов, то в отсутствие внешнего давления отношение равновесного числа вакан-

сий n к числу занятых атомами мест $(N - n)$ при $N \gg n$ равно концентрации вакансий C_v , определяемой соотношением:

$$C_v = \frac{n}{N} = \exp(-E_v/kT). \quad (2)$$

Согласно (2), где $E_v > 0$, концентрация вакансий экспоненциально увеличивается при повышении температуры.

Традиционно рассматривают два механизма образования вакансий [3–8]: 1) перенос атома из внутреннего объема кристалла на поверхность, с образованием выступа (по Шоттки, см. рис. 1а); 2) перемещение атома из узла кристаллической решетки в междоузлие (по Френкелю, см. рис. 1б). При этом, вакансии и бивакансии рассматриваются как точечные дефекты, которые в кристалле могут существовать одновременно друг с другом, и количество последних гораздо меньше первых. Такое количественное соотношение точечных дефектов объясняют механизмом образования бивакансии, который рассматривается как результат объединения двух одновременно образовавшихся вакансий.

Если рассматривать реакцию образования и распада бивакансии, $(V + V \rightarrow V_2)$ по аналогии с общими правилами реакций в газовых смесях или

[#] Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Десятой Международной конференции “Фазовые превращения и прочность кристаллов”.

разбавленных растворах, то, согласно закону действующих масс, концентрация бивакансий:

$$C_{2v} = KC_v^2, \quad (3)$$

где $K = \alpha \exp(U/kT)$; α – число возможных ориентаций бивакансии в кристалле, равное половине координационного числа (числа ближайших соседей для данного узла: 8 для ОЦК решетки, 12 для ГЦК и ГПУ решетки); U – энергия связи вакансий в бивакансии, которая равна разности энергии образования двух вакансий и одной бивакансии: $U = 2E_v - E_{2v}$. Согласно выкладкам, приведенным в [5], получается следующее выражение для концентрации бивакансий:

$$C_{2v} = (C_{1v})^2 \exp(-E_{2v}/kT), \quad (4)$$

согласно которому C_{2v} только при высоких температурах может достигать “заметного” значения 10^{-6} , что гораздо меньше концентрации вакансий. Как подчеркивается в [3, 5], величина U “заметно меньше энергии образования одиночной вакансии, поэтому концентрация бивакансий не превышает концентрацию одиночных вакансий”.

Концентрация межузельных атомов, создающих области локального растяжения кристаллической решетки чистого металла, также существенно мала, так как они “поглощаются” вакансиями, которые являются областями локального сжатия.

По оценкам, приведенным в работах [3–5], в металлах с плотноупакованными структурами (Au, Ag, Cu) при температурах близких к температуре плавления относительная концентрация свободных узлов решетки имеет порядок 10^{-3} – 10^{-4} , а межузельных атомов – 10^{-13} (в атомных долях). Значения, приведенные в [4], для Cu: $C_v = 10^{-19}$ при 300 К и $C_v = 10^{-5}$ при 1100 К. В работе [6] на основании расчетов, проведенных при типичном для металлов $E_v = 1$ эВ и температуре плавления порядка 1000 К, получены следующие оценки: $C_v = 10^{-17}$ при комнатной температуре и $C_v = 10^{-4}$ при температуре плавления.

Вышеизложенное объясняет, почему в обычных условиях (когда не слишком высоки температура и внешнее давление) пренебрегают влиянием на объемные свойства кристалла бивакансий и межузельных атомов по сравнению с вакансиями.

Считается, что образование вакансий по Шоттки понижает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе [6–8]. Иными словами, при увеличении концентрации вакансий и уменьшении плотности материала, с сохранением общего числа атомов N , должно увеличиваться среднее межатомное расстояние и период кристаллической решетки. Заметим, что образование вакансии по Френкелю не должно изменять об-

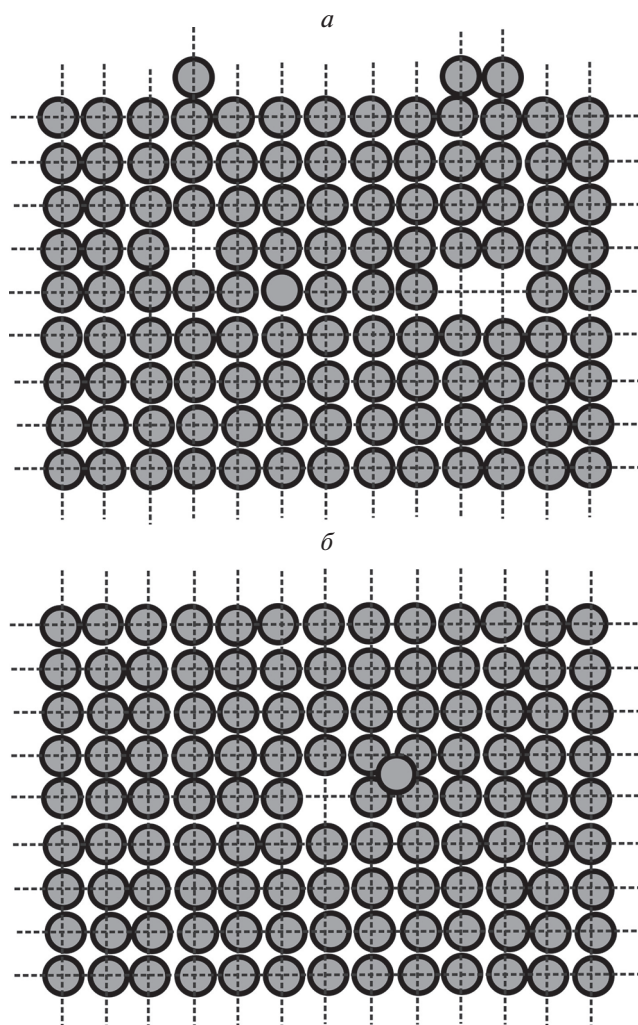


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая механизмы образования точечных дефектов: (а) вакансии и бивакансии по Шоттки (как перенос атома из внутреннего объема кристалла на поверхность с образованием выступа); (б) вакансия по Френкелю (с перемещением атома в соседнее междоузлие).

щего объема кристалла, так как, хотя межузельный атом создает область растяжения, но в районе покинутого им узла решетка сжимается, и результирующее изменение объема равно нулю.

Однако утвердившееся мнение о том, что наличие вакансий приводит к увеличению объема кристалла, наталкивается на ряд противоречий. В частности, при образовании вакансии, как отмечается в [3], окружающие вакансию атомы должны сдвигаться по направлению к вакантному узлу, чтобы уравновесить силы взаимодействия. Очевидно, такое смещение должно приводить к сжатию кристаллической решетки. Чтобы объяснить данное противоречие, в [3] предполагается, что образование вакансий (по механизму Шоттки) приводит к “увеличению объема кристалла, но ме-

Таблица 1. Химический состав и параметры кристаллической решетки исследованных сплавов, ($a_{\text{спл}}$), разность между периодами кристаллической решетки сплавов и чистого α -Fe, ($a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}}$), при $a_{\text{Fe}} = 2.86640 \cdot 10^{-1}$ нм

Номер сплава	Концентрации основных растворенных компонентов сплавов, % (ат.)					$a_{\text{спл}}, 10^{-1}$ нм	$(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}}), 10^{-6}$ нм
	P	S	N	C	Другие элементы		
0	0.003	0.003	0.01	0.02	0.01 Al 0.04 Si	2.86920	280
1	0.1278	0.007	0.0247	0.0279	0.0579 Al 0.0536 Si	2.86581	-59
2	0.1134	0.0052	0.0346	0.0325	0.0992 Al 0.0536 Si	2.86597	-43
3	0.0684	0.0085	0.0347	0.0186	0.0083 Al 0.0397 Si	2.86634	-6
4	0.0072	0.0035	0.0476	0.0186	0.0083 Al 0.0199 Si	2.86650	10
5	0.0612	0.0035	0.0119	0.0232	0.1488 Al 0.1032 Si	2.86636	-4

нее, чем на один атомный объем". Кроме того, при рассмотрении механизма Шоттки в [6–8] не принимается во внимание то, что межатомные расстояния в области поверхности, куда переходит атом из объема, меньше, чем внутри кристалла, вследствие наличия нескомпенсированных межатомных связей, а это должно приводить к уменьшению общего объема. Таким образом, увеличение объема кристалла вакансиями не очевидно и экспериментально до сих пор не доказано.

Экспериментальное наблюдение влияния вакансий на увеличение объема кристалла при закалке с высоких температур возможно только для чистых материалов, по сравнению с образцами, отожженными при более низких температурах, но не применимо для сплавов, так как влияние на период решетки оказывают также примесные атомы [9–11], растворимость которых в свою очередь зависит от температуры [12, 13]. В работах [9–11], показано, что в твердых растворах замещение возможно, как в виде увеличения периода кристаллической решетки, так и уменьшения, в зависимости от типа растворенных атомов. В частности, в работе [10] методом рентгеновской дифрактометрии показано, что P, S, Si уменьшают период кристаллической решетки твердых растворов на основе α -Fe, а Ni, Cr, Mo, Al, Sn, V, N, C – увеличивают. Атомы твердого раствора, образованного в α -Fe по типу внедрения (C, N, V), увеличивают общий объем кристалла, так как создают области локального растяжения [9].

В настоящей работе, исследуя влияние растворенных атомов на период кристаллической решетки твердых растворов на основе α -Fe методами рентгеновской дифрактометрии, с привлечением компьютерного моделирования, основанного на потенциалах межатомного парного взаимодей-

ствия, проанализировали количественные соотношения точечных дефектов (вакансий и бивакансий), образующихся при закалке из температурных интервалов близких к плавильным, и упругие искажения, вносимые ими в кристаллическую решетку α -Fe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Подготовка исследуемых образцов

Предварительная подготовка образцов имеет определяющее значение для анализа влияния растворенных атомов и точечных дефектов на период кристаллической решетки. Для проведения исследования методом рентгеновской дифрактометрии, описанным в следующем разделе, образцы выплавляли на основе карбонильного железа в вакуумной печи типа "Бальцерс". Вес каждого слитка в исходном состоянии составлял 20 кг; после снятия окислы и удаления головной и донной части вес каждого слитка был около 14 кг. Все переделы (ковку, горячую прокатку) проводили с нагревом в водородной атмосфере для того, чтобы обеспечить максимальную очистку от C, N и избытка S. Концентрации компонентов сплавов и режимы термической обработки (с нагревом в аустенитной или ферритной области) определялись с учетом диаграмм фазового равновесия соответствующих двойных систем [12, 13], чтобы обеспечить полностью гомогенное и однофазное состояние, приблизив состав твердого раствора к результатам химического и спектрального анализа. Заключительную обработку (прокатку полос до толщины 1 мм) осуществляли при комнатной температуре на воздухе. В табл. 1 приведены концентрации основных компонентов и примесей для исследуе-

Таблица 2. Экспериментальные данные по химическому составу, x_p , и периоду кристаллической решетки, $a_{\text{спл}}$, и $(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}})$ при $a_{\text{Fe}} = 2.86640 \cdot 10^{-1}$ нм, для ОЦК твердого раствора сплавов α -(Fe, P) из работы [11]

x_p , ат. %	0.025	0.032	0.180	0.342	0.719	1.120	1.543
Период решетки $a_{\text{спл}}$, 10^{-1} нм	2.86643	2.86639	2.86622	2.86604	2.86570	2.86532	2.86496
$(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}})$, 10^{-6} нм	3	-10	-18	-36	-70	-108	-144

мых сплавов (номера образцов с 1 по 5 соответствуют сплавам из [10]).

Из приготовленных описанным выше способом заготовок вырезали образцы в виде квадратов 10×10 мм толщиной 1 мм, которые подвергали окончательной термической обработке с нагревом в вакуумных кварцевых ампулах, с выдержкой в вакууме при постоянной температуре и резким охлаждением в воде: 1153 К, 10 ч. Температура закалки выбиралась с учетом растворимости элементов, по диаграммам равновесия двойных сплавов на основе Fe [12, 13], и склонности к образованию зернограницных сегрегаций [14] так, чтобы достигнуть максимально возможного растворения всех компонентов сплавов в α -Fe. После закалки с охлаждением до комнатной температуры образцы подвергали электрополировке для удаления окисной пленки и снятия поверхностного наклепа. Окончательная толщина образцов была 900 ± 20 мкм. По данным рентгеновской дифрактометрии все приготовленные образцы были в однофазном состоянии, соответствующем твердому раствору на основе α -Fe.

Кроме того, в настоящей работе анализировали результаты исследования периода решетки твердых растворов α -(Fe, P) методом рентгеновской дифрактометрии [11], в котором образцы выплавлялись в вакууме из чистого Fe и Fe_3P , гомогенизировались при давлении 20000 Па в аргоне в течение 7 сут (при температуре 1123 К для $x_p < 0.02$ ат. % и при 1173 К для других концентраций фосфора), а затем закалывались в масле с охлаждением до 333 К. Результаты из [11] представлены в табл. 2 (здесь образцы сплавов пронумерованы в порядке возрастания концентрации P).

Рентгеновская дифрактометрия

Данные рентгеновской дифрактометрии, $a_{\text{спл}}$, $(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}})$, представленные в табл. 1, получены с использованием установки типа “ДРОН-УМ1” по стандартной прецизионной методике [15]. При этом фиксировали рефлекс от большеугловой линии для плоскости (310) в рентгеновском излучении Fe K_β . По углу смещения центра тяжести рентгеновской дифракционной линии, Fe K_β , определяли период кристаллической решетки исследуемых сплавов, используя формулу Вульфа–Брэгга [15]. В качестве единого эталона для каж-

дой серии измерений в настоящей работе рассматривали образец чистого отожженного железа, что позволило исключить систематическую ошибку и обеспечить точность определения величины $\Delta a_{\text{спл}}$ порядка 0.01% с учетом точности химического анализа. Линия рентгеновского спектра Fe K_β для ОЦК кристаллической решетки α -Fe является достаточно интенсивной и одиночной, то есть не требует разделения дублетов в отличие от двойной линии рентгеновского излучения Cu $K\alpha_1\alpha_2$.

В аналогичной работе [11] для определения периода ОЦК кристаллической решетки α -(Fe, P) записывалась спектральная линия (310) рентгеновского излучения Cu $K_{\alpha_1\alpha_2}$, которая для ОЦК железа расположена в прецизионной области дифракционного спектра и является самой интенсивной в данном диапазоне; для разделения дублета Cu $K\alpha_1$ и Cu $K\alpha_2$ дифракционные кривые в области рефлекса (310) аппроксимировали функцией Гаусса. Расчет периода кристаллической решетки в работе [11] проводили по положению середины дифракционной спектральной линии Cu $K\alpha_1$ для плоскости (310); относительная погрешность была менее 0.001%. Составы сплавов и результаты рентгеновской дифрактометрии, $a_{\text{спл}}$, $(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}})$, из работы [11] приведены в табл. 2.

Математическая обработка результатов

Применение регрессионного анализа для аппроксимации экспериментальных результатов линейной функцией нескольких переменных [16] позволяет повысить точность определения концентрационной зависимости величины $a_{\text{спл}}$ многокомпонентных сплавов, благодаря учету влияния всех растворенных компонентов и примесей.

Объяснить линейную зависимость влияния растворенных атомов на период решетки твердого раствора можно, если представить твердый раствор состоящим из неискаженных и искаженных ячеек, изображенных на рис. 2, где обозначено: a_{Fe} – параметр ячейки равный периоду решетки идеально чистого бездефектного кристалла растворителя (Fe); a_i^* – параметр ячейки, содержащий растворенный атом (сорта i); a_0^* – параметр ячейки, содержащей вакансию. Можно допустить, что в разбавленном твердом растворе каждая ячейка содержит только один атом примеси, поэтому

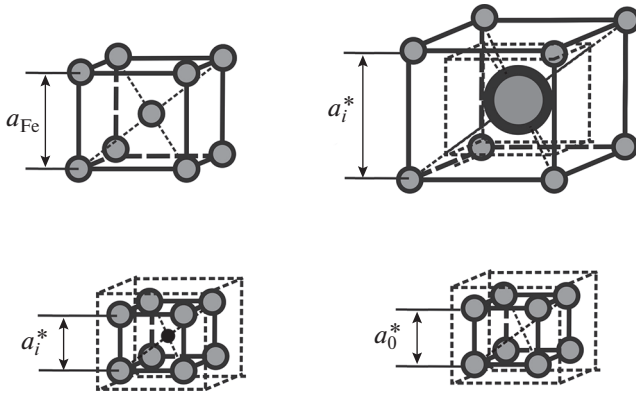


Рис. 2. Относительные размеры неискаженных и искаженных ячеек ОЦК кристаллической решетки твердого раствора, где a_{Fe} – период решетки идеально чистого бездефектного кристалла растворителя (α -Fe); a_i^* – параметр искаженной ячейки твердого раствора замещения с атомом большего или меньшего диаметра; a_0^* – параметр ячейки, содержащей вакансию.

количество искаженных ячеек равно числу растворенных атомов. Пусть кристалл состоит из N атомов, из которых N_{Fe} – количество атомов растворителя; N_i – количество растворенных атомов сорта i ; a – период решетки твердого раствора; $x_i = N_i/N$ – концентрация растворенного элемента в атомных долях ($x_i \ll 1$); a_{Fe} – период решетки растворителя (α -Fe), который, очевидно, равен параметру неискаженной ячейки; n – количество растворенных компонентов; m – количество атомов на одну кристаллическую ячейку (для ОЦК: $m = 2$); N/m – количество всех ячеек в кристалле; a_i^* – параметр искаженной ячейки (см. рис. 2). Таким образом, период кристаллической решетки твердого раствора, a , как среднее арифметическое параметра всех ячеек будет линейно зависеть от концентраций растворенных химических элементов следующим образом:

$$a = a_{\text{Fe}} + \sum_{i=1}^n m(a_i^* - a_{\text{Fe}})x_i. \quad (5)$$

Для ОЦК решетки $m = 2$, поэтому для α -Fe: $\Delta a_i = 2(a_i^* - a_{\text{Fe}})$. Знак Δa_i свидетельствует о направлении деформации решетки: плюс – растяжение, минус – сжатие. Очевидно, чем больше абсолютная величина коэффициента Δa_i , тем больше относительная величина искажений, вносимых растворенным атомом в решетку растворителя. Очевидно, что выражение (5) справедливо также, когда имеет место деформация отдельных ячеек не растворенными атомами, а точечными дефектами (например: вакансиями, см. рис. 2). В последнем случае величина x_i будет соответствовать концентрации точечных дефектов.

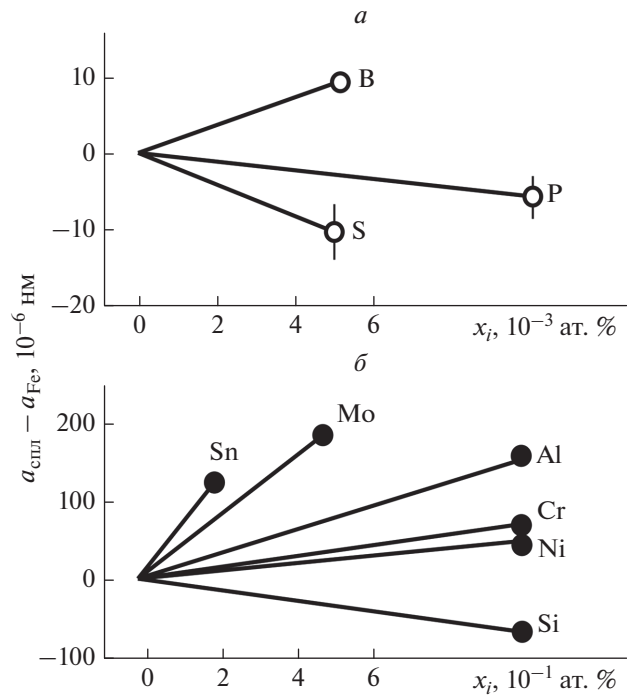


Рис. 3. Период ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α -Fe в зависимости от концентрации растворенного элемента, по данным работы [10]: (а) P, S, B; (б) Mo, Cr, Ni, Al, Sn, Si.

Результаты из [10] по исследованию влияния растворенных атомов на период решетки α -Fe, полученные методом рентгеновской дифрактометрии, с применением регрессионного анализа, представлены на рис. 3, где тангенс угла наклона прямых равен соответствующему коэффициенту пропорциональности Δa_i . В другой независимой работе [11] также получено, что P уменьшает период решетки α -Fe (смотри рис. 4). Соответствующий коэффициент $\Delta a_{\text{P}} = -0.471 (10^{-1} \text{ нм/ат. дол.})$, рассчитанный по результатам [10] и [11], получается одинаковым с точностью до третьего знака.

Метод компьютерного моделирования

Метод компьютерного моделирования помогает выявить роль точечных дефектов и растворенных атомов в концентрационной и температурной зависимости периода кристаллической решетки чистого α -Fe и твердых растворов на его основе. В настоящей работе используется подход [17], где описано компьютерное моделирование равновесной конфигурации атомов вокруг одиночной вакансии в чистых кристаллах ОЦК (α -Fe, Mo, V, α -W, Cr) и ГЦК (Cu, Ni, Al), реализуемое квазидинамическим методом, являющимся разновидностью метода молекулярной динамики, основанной на межатомных парных взаимодействиях.

Схема построения равновесной конфигурации атомов, описанная в [17] и ряде других работ [5, 18–20], заключается в следующем. Задаются координаты (X_0, Y_0) первоначальных позиций атомов, исходя из строения бездефектного кристалла, к которому добавляется дефект (вакансия, например). Координаты граничных атомов жестко фиксируются в соответствии с параметрами кристаллической решетки. Возможное общее число атомов в кристалле и минимальное количество слоев неподвижных атомов определяется расстоянием, на котором межатомное парное взаимодействие будет пренебрежимо мало. Полная энергия системы подсчитывается как половина суммы энергии парных взаимодействий всех внутренних (подвижных) атомов с окружающими их атомами (подвижными и неподвижными) в пределах радиуса действия потенциала межатомного взаимодействия. Такое построение кристаллического дефекта называется моделью с жесткими граничными условиями, оно применяется в основном для моделирования точечных дефектов [20].

Для определения равновесной атомной конфигурации каждый подвижный атом последовательно перемещается (маленькими шагами) до тех пор, пока действующая на него результирующая сила со стороны остальных не станет равной нулю. Величина единичного перемещения определяется по законам ньютоновской механики с учетом массы атома и действующей на него силы, компоненты которой вычисляются как производные от потенциала межатомного парного взаимодействия (с обратным знаком) по соответствующим координатам (X, Y) . После завершения всего цикла перемещений подсчитывается значение полной энергии системы и сравнивается с предыдущим. Такие перемещения атомов осуществляют до тех пор, пока изменение полной энергии системы не приблизится к нулю (с требуемой точностью), что соответствует ее равновесному состоянию.

В настоящей работе, при построении равновесных конфигураций точечных дефектов в ОЦК кристаллической решетке α -Fe использовали парный потенциал в форме Леннарда-Джонса, который описан в работах [17–19]:

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (6)$$

где $v(r)$ – потенциал (энергия) межатомного парного взаимодействия; ϵ и r_0 – параметры данного потенциала; r – расстояние между центрами атомов. Численные значения параметров использованного потенциала для пары атомов Fe–Fe взяты из [17]: $\epsilon = 0.70641$ эВ; $r_0 = 0.226738$ нм; радиус обрезания потенциала между первой и второй сферой атомного окружения ($r_c/a = 1.3$) вводился в соответствии со схемой, описанной в работах

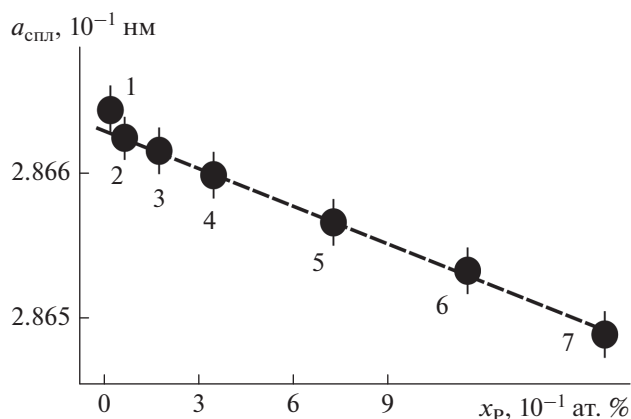


Рис. 4. Зависимость периода кристаллической решетки твердого раствора на основе α -Fe от концентрации Р для двухкомпонентных сплавов Fe $_{\alpha}$ -Р по данным работы [11], (0–7 – номера сплавов из табл. 2).

[17–19]. Последнее позволило сократить время счета и требуемый объем компьютерной памяти, благодаря уменьшению количества атомов при расчете.

Для построения равновесной конфигурации атомов вокруг вакансии и бивакансии задавали исходные конфигурации ОЦК кристаллической решетки α -Fe (с периодом $a = 0.28664$ нм), состоявшие из 107 подвижных атомов, где один и два атома изымались для создания вакансии и бивакансии, соответственно. Далее, используя описанный выше метод, определяли равновесные пространственные координаты атомов вокруг дефекта. Фактически, компьютерная модель была построена так, что при поиске равновесной позиции каждый подвижный атом находился в центре виртуального кристалла из 107 атомов, взаимодействуя с теми, которые находятся в пределах радиуса действия потенциала межатомного парного взаимодействия (r_c). Моделирование выполнялось с помощью компьютера по специальной программе, написанной на языке QuikBASIC 4.5, описанным в [21], и поддерживаемым операционной системой Windows XP.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты рентгеновской дифрактометрии

На рис. 5 представлены полученные данные по периоду ОЦК кристаллической решетки ($a_{\text{спл}}$) в зависимости от концентрации Р для сплавов на основе α -Fe (образцы №№ 1, 2, 3, 4, 5 из табл. 1) и чистого железа (образец № 0 из табл. 1). Координаты прямой линии на рис. 5 определялись методом наименьших квадратов [16] по положению центра тяжести рентгеновской дифракционной линии образцов № 1, 2, 3, 4, 5, как описано выше,

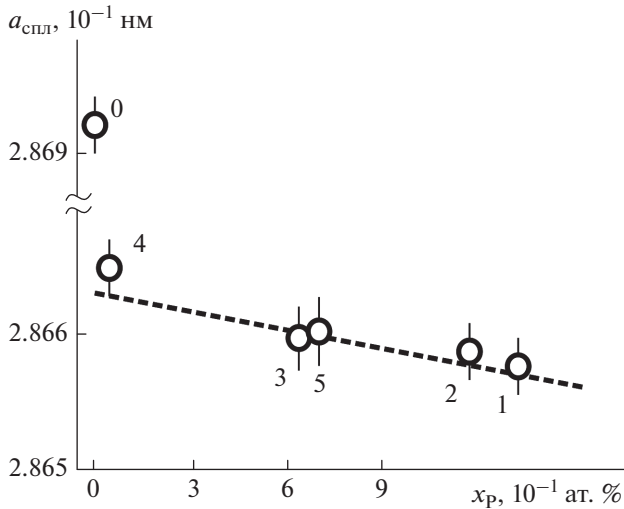


Рис. 5. Экспериментальные данные, полученные методом рентгеновской дифрактометрии, по периоду ОЦК кристаллической решетки ($a_{\text{спл}}$) сплавов на основе α -Fe в зависимости от концентрации P (0–5 – номера сплавов из табл. 1).

и тангенсом угла наклона, определенным в работах [10, 11] для P в α -Fe.

Согласно аналогичным результатам [10] и [11] (рис. 3 и 4, соответственно), P уменьшает период решетки α -Fe. Поэтому для всех сплавов в табл. 1 должны быть отрицательные значения: $(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}}) < 0$. Однако здесь наблюдаются исключения для сплавов № 0 и 4. Для этих образцов (с малым содержанием P) на рис. 5 наблюдается отклонение от линейной концентрационной зависимости в противоположную сторону. Причем, чем меньше концентрация P и других растворенных компонентов, тем больше отклонение в сторону увеличения периода решетки, $(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}}) > 0$ (см. табл. 1, образец № 0 и 4). Аналогичная особенность прослеживается на рис. 4, построенного по результатам работы [11] (см. табл. 2, где образцы пронумерованы нами в порядке увеличения концентрации P).

Результаты компьютерного моделирования

В настоящей работе модель Шоттки (рис. 1а) рассматривали в качестве исходного состояния при построении равновесной атомной конфигурации вакансии и бивакансий методом молекулярной динамики. Результирующие конфигурации подвижных атомов в ОЦК кристаллической решетки α -Fe в плоскости с индексами (1,0,0) представлены на рис. 6, где жестко закрепленные атомы обозначен светлыми кружками. Равновесная конфигурация одиночной вакансии (рис. 6а) свидетельствует о сближении окружающих ее атомов, что приводит к уменьшению межатом-

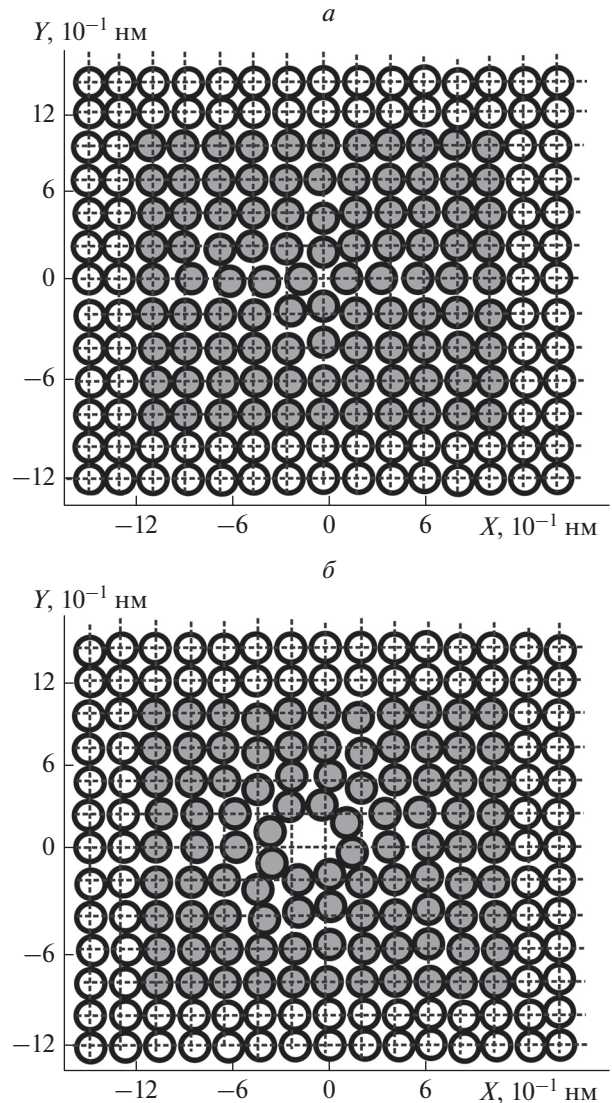


Рис. 6. Равновесные атомные конфигурации точечных дефектов ОЦК кристаллической решетки α -Fe в плоскости (100), смоделированные методом молекулярной динамики, основанном на потенциалах межатомного парного взаимодействия: (а) вокруг одиночной вакансии; (б) вокруг бивакансии.

ных расстояний и, следовательно, к сжатию кристаллической ячейки по сравнению с остальными недеформированными ячейками.

При моделировании равновесной конфигурации вокруг двух соседних вакансий, образующих бивакансию, наблюдается увеличение расстояния между атомами (смотри рис. 6б). Это связано, по-видимому, с тем, что, поскольку исходные расстояния между атомами в бивакансии превышают радиус действия потенциала межатомного взаимодействия (r_c), то равнодействующая сила со стороны атомов матрицы приводит к увеличению расстояний между атомами разделенными

пустотой. В результате, равновесная конфигурация бивакансии в ОЦК кристаллической решетке имеет форму близкую к сферической (рис. 6б).

Полученные результаты компьютерного моделирования показывают, что вакансии вносят сжимающую деформацию в кристаллическую ячейку, а бивакансии – растягивающую. Таким образом, бивакансии, аналогично растворенным по типу замещения атомам, увеличивающим период решетки твердого раствора на основе α -Fe, можно рассматривать как антиподы вакансиям, уменьшающим его.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам компьютерного моделирования, искаженные кристаллические ячейки ОЦК кристаллической решетки α -Fe, содержащие бивакансию, будут иметь увеличенные размеры по сравнению с остальными, недеформированными ячейками, поэтому согласно соотношению (5) их наличие должно увеличивать период кристаллической решетки, подобно растворенным в α -Fe атомам Mo, Ni, Cr, Al, Sn [10] (см. рис. 3).

Согласно проведенному математическому анализу, вакансии должны приводить к уменьшению периода решетки по формуле (5), а бивакансии – к увеличению, в зависимости от их количественного соотношения. Следовательно, возможным механизмом увеличения периода кристаллической решетки, $(a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}}) > 0$, наблюдаемого методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 5), в образцах чистого α -Fe и сплавах с малыми концентрациями растворенных примесей S и P после закалки в воде из предплавления температур (табл. 1 и 2, рис. 4 и 5) является образование бивакансий, приводящее к растягивающим упругим искажениям кристаллических ячеек (рис. 6б).

По данным рентгеновской дифрактометрии получается, что количество бивакансий в исследованных образцах чистого α -Fe и сплавах, содержащих малое количество растворенных примесей S, P, N, C и других (табл. 1 и 2), существенно выше, чем вакансий, что приводит к отклонению концентрационной зависимости от линейного соотношения в сторону увеличения периода решетки (рис. 4 и 5).

Образование бивакансий можно описать как объединение вакансий, концентрация которых увеличивается с повышением температуры согласно (2). При большой концентрации вакансий вероятность их объединения в бивакансии гораздо выше, чем вероятность двух соседних атомов одновременно переместиться из объема на поверхность кристалла, поэтому механизм Шоттки для образования бивакансии (смотри рис. 1а) менее вероятен.

В сплавах с большим количеством атомов растворенных компонентов возрастает вероятность их взаимодействия с точечными дефектами, приводящего к уменьшению количества последних, так как при каждом акте взаимодействия вакансии или бивакансии исчезает, а примесный атом занимает ее место и остается в твердом растворе, независимо от знака создаваемой им и точечным дефектом упругой деформации. Поэтому с увеличением объемной концентрации растворенных элементов зависимость периода кристаллической решетки от химического состава твердого раствора становится линейной, что видно из сравнения полученных результатов (рис. 5) с результатами работ [10, 11] (см. рис. 3 и 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования, при совместном использовании методов компьютерного моделирования и рентгеновской дифрактометрии, указывают на природу концентрационной зависимости периода ОЦК кристаллической решетки α -Fe и сплавов на его основе. Показано, что наличие бивакансий, а не вакансий, приводит к увеличению среднего расстояния между атомами, что, в свою очередь, ведет к увеличению периода кристаллической решетки α -Fe, т.к. при определенных условиях количество бивакансий может быть значительно больше, чем вакансий. Последнее в большей степени проявляется в чистом металле, где отсутствует взаимодействие точечных дефектов с растворенными атомами.

Полученные результаты позволяют, в частности, по-новому взглянуть на ранние работы Мак Лина, в которых склонность к образованию зернограничных и поверхностных сегрегаций оценивается по энергии упругой деформации, высвобождаемой при выходе растворенных атомов из объема [22]. На основании последнего в работах [23, 24] для подавления сегрегаций вредных примесей (P, S) предлагалось использовать легирующие элементы, которые связывают примеси в объеме, создавая локальные деформации противоположного знака. Роль взаимодействия точечных дефектов при этом не учитывалась.

То, что вакансии вносят сжимающую деформацию в ОЦК решетку α -Fe, а бивакансии – растягивающую, и количество последних в кристалле может быть существенно больше, важно, в частности, для понимания некоторых механизмов фазового превращения в сталях и сплавах, поскольку знак упругой деформации (растяжение или сжатие) играет важную роль в зарождении фаз [25].

Преобладание вакансий или бивакансий в кристалле может влиять на электромагнитные свойства, так как у этих точечных дефектов разное количество нескомпенсированных атомно-электрон-

ных связей. По этой же причине возможно влияние на коррозионные свойства сталей и сплавов.

Полученные результаты позволят в дальнейшем разработать принципы создания новых материалов, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами и, в частности, улучшить свойства и расширить возможности применения мартенситностареющих сталей, основой которых является α -Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-08-00959 и № 17-08-01193), и в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 2017/113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. М.: Физматлит, 2013, 620 с.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978, 362 с.
3. Инденбом В.Л. Строение реальных кристаллов / В кн.: Структура кристаллов. Серия: современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука. 1979. С. 297.
4. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
5. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов. М.: Энерго-атомиздат, 1983. 81 с.
6. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Гостехиздат, 1948. 291 с.
7. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 1965. 276 с.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
9. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. 419 с.
10. Filippova V.P. // J. ASTM Int. 2009. V. 6. № 5. P. 1.
11. Hattendorf H., Buchner A., Inden G. // Steel Res. 1988. V. 59. № 6. P. 279.
12. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
13. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
14. Filippova V.P., Blinova E.N., Glezer A.M. et al. // Mater. Phys. Mechanics. 2018. V. 38. № 1. P. 90
15. Тэйлор А. Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 663 с.
16. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука, 1978. 832 с.
17. Филиппова В.П., Кунавин С.А., Пугачев М.С. // Материаловедение. 2014. № 6. С. 3; Filippova V.P., Kunavin S.A., Pugachev M.S. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. V. 6. № 1. P. 1.
18. Филиппова В.П., Блинова Е.Н., Шурыгина Н.А. // Материаловедение. 2015. № 4. С. 3; Filippova V.P., Blinova E.N., Shurygina N.A. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. V. 6. № 4. P. 402.
19. Филиппова В.П., Перлович Ю.А., Крымская О.А. // Изв. РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 10. С. 1437; Filippova V.P., Perlovich Yu.A., Krymskaya O.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 10. P. 1279.
20. Карькина Л.Е., Яковенкова Л.И. Моделирование атомной структуры дефектов в кристаллах / в кн.: Научно-образовательная серия "Физика конденсированных сред". Т. 5. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 463 с.
21. Зельднер А.Г. QiuickBASIC для носорога. М.: АБФ, 1994. 480 с.
22. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1960. 322 с.
23. Guttman M., Dumoulin Ph., Wayman M. // Metallurg. Transact. 1982. V. 13A. № 10. P. 1693.
24. Ковалев А.И., Мишина В.П., Щербединский Г.В. // ФММ. 1986. Т. 62. № 1. С. 126.
25. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 806 с.