

14-99-120

7-625

На правах рукописи  
УДК 538.913 + 539.171.017

Чимид Гантулга

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕФЕКТОВ В ТРОЙНЫХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в научно-экспериментальном отделе физики конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук  
Сумин В.В

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук,  
профессор Соловьев С.П.

- кандидат физико-математических наук  
Сырых Г.Ф.

Ведущая организация - Институт физики твердого тела РАН.

Защита состоится “\_\_” \_\_\_\_\_ 1999 г. на заседании специализированного совета Д 047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (141980, Московская обл., г.Дубна, ОИЯИ)

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 1999 г.

Ученый секретарь специализированного совета



А.Г.Попеко

## Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время все большее значение приобретают проблемы взаимодействия переходных металлов с примесями внедрения (С, N, O, H) в связи с задачей создания новых конструкционных материалов для агрегатов, работающих в условиях высокой температуры, экстремальных нагрузок, агрессивных сред и в полях излучений.

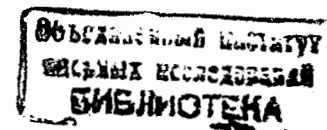
Примеси внедрения радикально изменяют механические и коррозионные свойства сплавов: они могут увеличить прочностные свойства сплавов в 2-3 раза, привести к охрупчиванию материала, межкристаллитной коррозии [1-2].

Наличие примесей внедрения контролирует широкий спектр физических свойств металлов и сплавов. В частности, дефекты решетки влияют на динамику решетки, приводя к изменению спектра частот нормальных колебаний, возникновению локальных резонансных мод, изменению явлений переноса: теплопроводности и электропроводности [3].

Различными методами доказано, что при не очень низких концентрациях (~1ат.%) атомы внедрения активно взаимодействуют друг с другом и другими дефектами кристаллической решетки, например, атомами замещения.

Применение метода неупругого рассеяния нейтронов (НРН) в ряду других методов является актуальным, так как он является уникальным инструментом прямого микроскопического исследования вещества, дающим надежную информацию о межатомных взаимодействиях. В частности, в системах с точечными дефектами, где энергии локальных колебаний атомов внедрения и замещения определяются силовыми взаимодействиями с ближайшими атомами решетки, метод НРН незаменим.

Целью настоящей работы является систематическое экспериментальное изучение взаимодействия примесей внедрения с атомами замещения в тройных твердых растворах переходных металлов методом нейтронной спектроскопии для



установления роли деформационного и химического взаимодействия между этими дефектами кристаллической решетки. Для этих целей понадобилась разработка методики расчета колебательных спектров комплексов дефектов в твердых растворах переходных металлов и сравнения их экспериментальными данными по локальным модам в этих системах, полученных с помощью нейтронной спектроскопии.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем: из многообразия тройных систем  $Me_0-Me_s-i$  или  $Me_0-i-i'$ , где  $Me_0$  - переходный металл-основа;  $Me_s$  - легирующий металл (примесь замещения);  $i, i'$  - примеси внедрения, выбирались системы с вероятным максимальным деформационным и минимальным химическим взаимодействиями. Это обеспечивалось большим различием атомных радиусов  $Me_0$  и  $Me_s$  и близостью их расположения в периодической системе Д.И.Менделеева. Для систем с минимальным деформационным и большим химическим взаимодействиями разность атомных радиусов  $Me_0$  и  $Me_s$  выбиралась минимальной, а химическое взаимодействие  $Me_0-i$  и  $Me_s-i$  - сильно отличающимся.

В таких системах были измерены локальные моды (ЛМ)  $i$ -атомов и влияние на них  $Me_s$ -компоненты. О наличии  $Me_s-i$  или  $i-i'$ - взаимодействия судили по изменению положения или расщепления ЛМ  $i$ -атомов. Описание изменений ЛМ атомов внедрения также потребовало нового подхода:

- 1). Из известных или вновь измеренных спектров неупругого некогерентного рассеяния нейтронов были вычислены не силовые константы, как это обычно делается, а эмпирические парные потенциалы систем  $Me_0-i$ ,  $Me_s-i$ ,  $Me_0-Me_s$  и т.д.
- 2). Разработаны специальные компьютерные программы [4] описывающие динамику кристаллической решетки микрокристаллита с разными типами дефектов с учетом деформационного взаимодействия.

3). Расчитанные таким образом данные сравнивали с экспериментальными данными по ЛМ в тройных системах и энергиями  $Me_s-i$  взаимодействия, полученными другими методами.

Преимущество такого подхода состоит в том, что эмпирические парные потенциалы позволяют учесть релаксацию атомов матрицы на месте дефектов и оценить смещения атомов внедрения из высокосимметричных позиций и, таким образом, установить степень снятия вырождения локальных мод под действием другого дефекта. Кроме того, расчет релаксированного состояния комплекса дефектов не только позволяет вычислить локальные моды в более сложных, тройных системах, но и оценить геометрию комплексов дефектов и энергию их образования.

Практическая ценность настоящей работы состоит в том, что она позволяет предложить новые подходы к легированию переходных металлов: уменьшить влияния охрупчивания металлов за счет примесей внедрения, особенно водорода; объяснить механизм изменения механических и коррозионных свойств сплавов с примесями внедрения и найти оптимальные режимы термообработки сплавов за счет подбора перераспределения атомов внедрения в сплаве.

Особая роль нейтронной спектроскопии (НС) проявляется в изучении азотистых сталей, где она позволила предложить свое объяснение преимуществ азота перед углеродом в этом актуальном направлении современной металлургии [2,5].

Данные НС дают неоценимый вклад в решении проблемы межатомных потенциалов сплавов.

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались на двух семинарах в отделе физики конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им.Франка (Дубна, 1998); XV международном совещании по использованию нейтронов в физике твердого тела (Заречный, 17-23 марта 1997, Россия); 5th International Conference on High Nitrogen Steels (Espoo-Finland, May

24-26, 1998, Stockholm-Sweden, May 27-28, 1998); International symposium on Metal Hydrogen Systems fundamentals and applications (Les Diablerets, Switzerland, august 25-30, 1996), а также опубликованы в 6 работах.

На защиту выдвигаются следующие результаты:

- Получены уникальные экспериментальные данные по влиянию третьих компонент на ЛМ атомов внедрения в переходных металлах в системах на основе железа, тантала, ванадия и титана.
- Впервые методом нейтронной спектроскопии доказано существование сильной химической связи Cr-N в азотистых аустенитах. Наличие этого взаимодействия обуславливает захват атомов азота на атомах хрома, уменьшение диффузии азота, усиление стабильности твердого раствора и более эффективное торможение дислокаций.
- Предложен новый подход и разработан комплекс программ по расчету сдвигов и расщепления фундаментальных колебаний атомов внедрения при их взаимодействиях друг с другом и другими дефектами. Расчетная методика успешно была использована для описания комплексов дефектов в гидридах и твердых растворах  $V_2H$ ,  $YN_x$ ,  $TaN_xH_y$ ,  $TaV_xN$ ,  $NbV_xH_y$  и  $VO_xH_y$ . Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными нейтронными данными и объясняют ряд данных, которые невозможно объяснить в рамках расчета силовых констант без учета процессов релаксации вокруг дефектов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из пяти глав, заключения и списка литературы. Она содержит 115 страниц машинописного текста, включая 39 рисунков, 17 таблиц. Список литературы состоит из 119 ссылок.

Основное содержание работы

В первой главе сформулирована цель работы и её актуальность. Приведен обзор литературных данных по исследованию бинарных систем.

Легирование переходных металлов III-V групп, элементами внедрения, как правило, приводит к усилению металлической связи, несмотря на увеличение

параметров металлической решетки. Усиление металлической связи для металлов начала ряда вызвано понижением плотности состояний на уровне Ферми из-за влияния элементов внедрения и уменьшения экранировки межионного притяжения. В конце 3d-ряда элементы внедрения либо ослабляют металлическую связь, как водород в Pd [6], либо не изменяют ее как C и N в сплавах железа [7]. Принято считать, что это ослабление вызвано попаданием разрыхляющего уровня на уровень Ферми [8].

Чтобы проследить зависимость энергий ЛМ или силовых констант от элемента внедрения и положения переходного металла в ряду периодической системы, экспериментальные данные были представлены в виде зависимостей  $\gamma(r_{Me-X})$  (рис.1), где  $r_{Me-X}$  означает расстояние от центра октаэдрической или тетраэдрической позиции до ближайших металлических атомов без учета локальной дисторсии на месте внедрения [9].

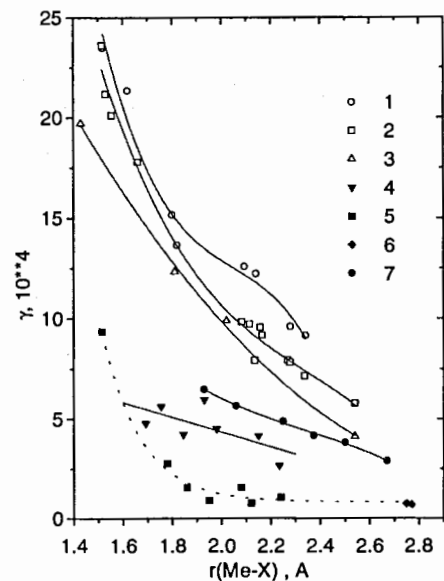


Рис.1 Зависимость силовых констант металл-неметалл от нерелаксированного расстояния между атомами для азота (1), кислорода (2), углерода (3), водорода в тетраэдрической позиции (4), водорода в октаэдрической позиции (5), водорода в октаэдрической позиции гидридов  $CeH_3$  и  $LaH_6$  (6) и водорода в тетраэдрической позиции гидридов (кривая Росса [10]) (7).

Причиной резкого возрастания  $\gamma(r_{Me-X})$  для  $r_{Me-X} \leq 1.9 \text{ \AA}$ , по-видимому, служит усиление отталкивания межузельных атомов из-за возрастания структурного несоответствия. Резкое падение  $\gamma(r_{Me-X})$  при  $r_{Me-X} \geq 2.1 \text{ \AA}$  связано, наоборот, со свободным вхождением атома X в междоузлие. В этом диапазоне  $r_{Me-X}$  по-видимому, существенную роль начинает играть химическая связь Me-X, которая ослабевает с ростом  $r_{Me-X}$ , что и приводит к уменьшению  $\gamma(r_{Me-X})$  [9].

Во второй главе приводится краткий обзор экспериментальных данных по изучению тройных твердых растворов переходных металлов различными экспериментальными методами: методом внутреннего трения, каналирования быстрых ионов, термодинамическими, с помощью измерения транспортных характеристик и т.д.

Термодинамические данные, как правило, относятся к высоким температурам, и, являясь результатами макроскопических измерений системы, не могут дать однозначной информации на атомном уровне. Использование метода внутреннего трения способствует получению информации на атомном уровне, поскольку дает возможность дифференцировать атомы внедрения в твердом растворе сплавов с ОЦК решеткой. С помощью данных, полученных вышеуказанными методами, невозможно построить модель взаимодействий комплексов дефектов в твердых растворах переходных металлов. Взаимодействия атомов внедрения с другим дефектами изучено подробно только для ниобия.

Третья глава посвящена описанию экспериментальной установки и исследуемых образцов, процедуре проведения измерений и обработке экспериментальных данных. Экспериментальная часть работы была выполнена на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М [11], установленном на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне, энергетическое разрешение которого в области передач энергии  $\sim 70$  мэВ составляет 5 мэВ. Фазовый состав образцов определялся нейтронографически на порошковом дифрактометре реактора ВВР-Ц (г.Обнинск).

В четвертой главе приводятся результаты экспериментов.

Системы  $VO_{0.06}H_{0.03}$  и  $VH_{0.01}$ . Экспериментальные данные приведены в табл.1.

Таблица 1. Положение  $\epsilon$  и полуширины  $\Delta\epsilon$  локальных мод водорода в чистом ванадии и ванадии с кислородом в зависимости от температуры образцов (в мэВ).

T°K	VH <sub>0.01</sub>						VO <sub>0.06</sub> H <sub>0.03</sub>					
	I		II		III		I		II		III	
	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$
300			108	50	180	57	60	31	117	60	180*	
290	44.4	23	121	60								
280	47.0	20	120	55								
270	49.0	28	120	50			60	30	120	60	180*	
260	50.0	28	130	60								
250	51.5	28	130	60								
240	53.3	28	130	70	180*		59.4	35	112.2	46		
220	53.0	28	130	60								
210	53.0	28	130	50	180*		56.4	30	122	69		
80							53.0	26	130	60		

\* - плечо.

Показано, что кислород не подавляет гидридообразование в ванадии (в отличие от кислорода в ниобии и азота в тантале), а только замедляет этот процесс. В ванадии захват водорода кислородом сопровождается изменением координации водорода с тетраэдрической на октаэдрическую. Однако, поскольку в системе V-H, ближайший к ванадию гидрид ( $\beta$ -V<sub>2</sub>H) имеет также октаэдрическую координацию водорода, то подавление гидридообразования из-за O-H взаимодействия в ванадии не происходит, а меняется только температура выпадения этого гидрида и механизм зарождения гидридной фазы.

**Захват водорода азотом в тантале.** Экспериментальные данные приведены в табл.2. В  $\alpha$ -TaH<sub>0.045</sub> при понижении температуры наиболее интенсивный пик (116 мэВ) смещается на 9 мэВ в область высоких энергий, что согласно диаграмме состояния, свидетельствует о выпадении  $\beta$ -TaH гидрида. В сплавах TaN<sub>0.02</sub> и TaV<sub>0.03</sub>N<sub>0.02</sub> энергии колебаний водорода практически не меняются с понижением

температуры вплоть до 20К и этот факт свидетельствует о захвате водорода на азоте или комплексе азот-ванадий.

Таблица 2. Положение и ширины (в скобках) локальных мод водорода (в мэВ).

Т, К	TaN <sub>0.02</sub> H <sub>0.045</sub>			TaV <sub>0.03</sub> N <sub>0.02</sub> H <sub>0.02</sub>			TaH <sub>0.045</sub>		
300	-	117 (17)	163 (47)	-	115 (25)	-	85 (50)	116 (28)	164 (18)
80	100 (40)	118 (12)	168 (20)	101 (40)	116 (12)	162 (60)	-	-	
20	102 (50)	118 (15)	168 (15)	98 (12)	116 (8)	176 (40)	85 (10)	125 (12)	172 (14)

**Водород в твердом растворе TiN<sub>0.05</sub>.** Экспериментальные данные приведены в табл.3. Показано, что энергия колебания водорода в октаэдрических пустотах составляет ~105 мэВ от комнатной температуры до 80К и доля октаэдрического водорода заметно возрастает по мере понижения температуры и составляет при 80К ~20% от всего растворенного водорода. Основная же часть водорода выпадает в виде гидрида титана с энергией колебания 153 мэВ. Однако подавить гидридообразование за счет N-H взаимодействия не удастся.

Табл.3 Положение и ширины (в скобках) локальных мод водорода и азота (в мэВ)

Т, К	Ti	TiN <sub>0.05</sub>		
	(H)	(N)	(H)	(H)
300	153 (35)	73 (8)	107 (54)	155 (43)
210	-	73 (8)	108 (25)	153 (36)
80	153 (39)	-	-	-
13	-	73 (8)	108 (25)	153 (36)

Таким образом, сравнительное изучение взаимодействия кислорода или азота с водородом при низких температурах показало, что наибольший эффект - полное подавление гидридообразования - наблюдается в металлах V группы, ниобии и тантале, причем в тантале водород даже смещается из centrosymmetricной позиции. В ванадии захват водорода кислородом сопровождается изменением координации водорода с тетраэдрической на

октаэдрическую. Однако, поскольку в системе V-H ближайший к ванадию гидрид ( $\beta$ -V<sub>2</sub>H) имеет также октаэдрическую координацию водорода, то подавление гидридообразования из-за O-H взаимодействия в ванадии не происходит, а меняется только температура выпадения этого гидрида и механизм зарождения гидридной фазы.

**Изучение азотистых сталей методом НРН.** 1). Методом НРН исследована динамика внедренных атомов водорода в азотосодержащих аустенитных сталях X18AГ15 с 0.6% вес. N и X18N15AГ10 с 0.5% вес. N. По-видимому, выпадения гидрида при низких температурах не происходит, поскольку нет существенных изменений энергии и ширины полосы связанной с водородом при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота.

2). Методом НРН изучено межатомное взаимодействие в азотистом хромомарганцевом аустените с разной концентрацией азота. Экспериментальные данные приведены в табл.4.

Табл.4 Состав, структура и основные характеристики фононных спектров хромомарганцевых сталей с азотом

Состав, %вес				Постоян. решетки ° А	Основные параметры фононных спектров			
N	Cr	Mn	Si		Е <sub>поп</sub>	Е <sub>д</sub>	Е <sub>лок</sub>	ΔЕ <sub>лок</sub>
0.48	19.3	12.5	0.45	3.61	22.5	33.5	77.7±1.0	13.0±2
0.97	19.2	17.8	0.45	3.63	22.5	33.5	78.3±1.0	8.0±2
1.12	19.4	17.8	0.45	3.64	22.5	33.5	77.2±0.8	8.0±2

Е<sub>поп</sub> - поперечная энергия колебаний матрицы (ЭКМ), Е<sub>д</sub> - граничная ЭКМ,

Е<sub>лок</sub>, ΔЕ<sub>лок</sub> - энергия и ширина локальной моды азота.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в хромомарганцевом аустените с кремнием металлическая связь не усиливается при увеличении содержания азота и даже немного слабее, чем в обычной нержавеющей стали, а также связь металл-азот в хромомарганцевом аустените ослабляется с увеличением концентрации марганца.

3). Были изучены НРН спектры тройных систем Fe-Cr-N и Fe-Mn-N, а также бинарных соединений: нитридов хрома Cr<sub>2</sub>N и марганца Mn<sub>4</sub>N, что позволило сделать выводы об отличии поведения азота от углерода в сталях на атомном уровне. Энергии колебаний и их ширины (рис.2, табл.5) сильно различаются в зависимости от атома внедрения и легирующего металлического компонента:

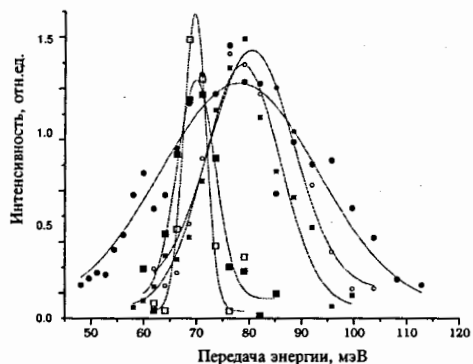
а). Энергия ЛМ азота в хромистых аустенитах слабо зависит от концентраций Cr и N, но существенно выше чем в марганцовистом (на 9 мэВ).

б). Энергия ЛМ углерода практически не зависит от легирующего металла Cr, Mn, Ni в железе. Если учесть, что углерод легче азота, то в пересчете на атомный вес азота в изотопическом приближении средняя энергия 77.0 мэВ для углерода соответствует 71.3 мэВ для азота, то есть приближается к энергии ЛМ азота в марганцовистом аустените.

в). Ширина ЛМ для сплавов Fe-Cr-N системы 14-30 мэВ, что существенно больше, чем для ЛМ азота в сплавах Fe-Mn-N и углерода во всех изученных тройных аустенитах, в которых она составляет 5-7 мэВ, что находится на уровне разрешения спектрометра (рис.2, табл.5).

г). Энергия ЛМ азота в аустенитах с хромом (78-80.5 мэВ) заметно выше энергии колебания азота в Cr<sub>2</sub>N (73.4 мэВ).

Все эти особенности силового взаимодействия в тройных аустенитах с



углеродом и азотом можно объяснить с единой точки зрения, а именно: связь хром-азот в сталях существенно выше связи хром-углерод и связей

Рис.2. ЛМ азота в тройных Fe-Cr(Mn)-N аустенитах:

□ - Г22А, ■ - Г35А, ⊗ - Х24А1  
○ - Х15А1, ● - Х18А1.3

азота и углерода с Mn, Fe, и Ni.

Таким образом, энергии ЛМ азота в системе Fe-Cr-N существенно выше, чем в остальных изученных системах с азотом и углеродом. Силовая константа связи Cr-N на 30% выше остальных констант связей металл-примесь внедрения.

В пятой главе приводится обсуждение экспериментальных и расчетных результатов. Метод расчета колебательных спектров основан на определении собственных значений динамической матрицы неупорядоченной системы с помощью метода Дина-Мартина [12]. Основные идеи программ "Relax" и "Densy" были описаны ранее [13,14], однако их практические возможности существенно расширены нами на случай тройных систем.

Коэффициенты полиномов  $\varphi(r) = a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4 + a_5r^5$  для бинарных систем, определенные из экспериментальных данных по локальным модам, приведены ниже:

Взаимодействие	Интервал, г, (Å)	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>
V-V	3.63+3.17	53.2184	-48.1652	14.4208	-1.4300		
	3.17+2.53	4.61244	-2.17482	-0.0871	0.0955		
	2.53+0.10	32.0981	-3.40825	12.2589	-1.4961		
Nb-Nb	4.00+0.10	15.9915	-11.8644	2.7799	-0.2012		
Ta-Ta	3.96+0.10	21.4202	-16.5102	4.0849	-0.3229		
Nb-H	2.60+1.00	24.4397	-33.1466	14.913	-2.2134		
Ta-H	2.65+1.00	6.46979	-10.8108	4.35971	-0.5166		
V-H	2.60+1.00	28.0317	-39.4896	18.5993	-2.9205		
Y-H	3.00+1.00	7.63000	-8.3130	1.6300			
Ta-N	2.64+2.14	73.5773	-95.2585	40.4208	-5.6564		
	2.14+1.00	72.4320	-93.5200	39.6100	-5.5000		
V-O	2.80+2.05	1374.57	-3002.00	2611.87	-1132.0	244.33	-20.99
	2.05+1.00	100.640	-145.405	69.3968	-11.015		

Наш подход автоматически учитывает релаксации решетки кристалла вокруг дефектов и деформационное взаимодействие. Таким способом были объяснены расщепления оптических мод в гидридах и твердых растворах: ε-V<sub>2</sub>H, α-YH<sub>x</sub>, TaN<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, TaV<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, NbV<sub>x</sub>H<sub>y</sub> и VO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

*Расщепление оптических мод водорода в  $\epsilon$ - $V_2H$  гидриде.* На наш взгляд, единственный способ объяснения расположения водорода в несимметричной позиции [15] - существование комплекса дефектов, внутри которого положение водорода в несимметричной позиции становится энергетически выгодным.

Простейшим таким комплексом может быть пара атомов водорода, расположенных в соседних октаэдрах и имеющих общий металлический атом. Тогда в процессе релаксации первого атома водорода общий металлический атом толкает второй атом водорода из центра октаэдрической позиции в несимметричную позицию между октаэдрической и тетраэдрической позициями, где он и останавливается к концу процесса релаксации между окта и тетрапозициями. Такой комплекс энергетически устойчив и имеет набор частот, соответствующий экспериментальному набору.

*Расщепление оптических мод в твердых растворах редкая земля-водород.* В ряде твердых растворов  $YN_x$ ,  $ScH_x$ ,  $LuH_x$  и других обнаружено сильное расщепление оптической моды водорода на двукратно вырожденную с энергией  $\sim 100$  мэВ и невырожденную с энергией  $\sim 140$  мэВ [16]. Из дифракционных данных хорошо известно, что в этих твердых растворах водород формирует пары и цепочки вдоль оси  $c$  [17]. Наличие таких пар и взаимодействие их деформационных полей вызывает взаимное упругое расталкивание Н-Н атомов, которого оказывается достаточным для объяснения существующего расщепления на основании одного изотропного потенциала ША-Н элементов. Расчет дает для пары Н-Н атомов, имеющих общий металлический атом вдоль оси  $c$ , расщепление 100 и 135 мэВ.

*Комплексы дефектов N-H в тантале.* Для объяснения измеренного экспериментального расщепления локальных мод в триплет [15] была построена динамическая модель этого сплава. Атом азота в твердом растворе  $TaN_x$  находится в октаэдрической позиции. Если атом водорода поместить в тетраэдр, имеющий общий металлический атом с этим октаэдром, то после релаксации атом водорода

оказывается в несимметричной позиции с энергиями колебаний, близкими к экспериментальным [15].

*Моделирование процесса гидридообразования в твердом растворе водорода в ванадии в присутствии кислорода или без него.* Целью моделирования взаимодействия кислорода и водорода в этой системе был процесс образования кластеров водорода, предшествующий выпадению гидрида. Мы проследили за изменением частоты колебаний водорода в октаэдрической позиции по мере приближения его к атому кислорода в кристаллической решетке с расстояния нескольких постоянных решетки до одной постоянной решетки. При этом энергия колебаний водорода уменьшается с 60 до 53 мэВ при сближении атомов Н и О, в соответствии с экспериментальными данными, полученными при понижении температуры тройного твердого раствора  $VO_{0.06}H_{0.03}$  [15].

Подобные расчеты для Н-Н пары атомов указывают, что при сближении их частота колебаний также уменьшается. Однако эксперимент [15] указывает на противоположный ход частоты колебаний водорода при охлаждении бинарного раствора  $VH_{0.03}$ . По-видимому, в процессе образования гидрида из бинарного раствора привалирует другой механизм перехода водорода из тетра в октаэдрическую позицию перед образованием  $\beta$ - $V_2H$ . Фукаи [18] предложил, что это может быть 1Т-4Т квантовый переход, когда водород делокализуется по четырём тетраэдрическим позициям вокруг октаэдрической позиции.

*i-s взаимодействие в сплаве  $Nb_{95}V_5H_y$ .* В сплавах  $Nb_{95}V_5H_y$  [19], богатых ниобием, атом ванадия действует как ловушка для атомов водорода, мешая выпадению  $\epsilon$ - $NbH_{0.7}$ .

В наших расчетах получены следующие значения энергии колебаний водорода в октапорах  $Nb_4V_2^{(1.6)}$  (обозначения [19]): двукратно вырожденное колебание 41 мэВ и невырожденное, поляризованное вдоль оси тетрагональности



199 мэВ, что хорошо совпадает с известными экспериментальными данными [19-21].

В тетрапоре  $Nb_2V_2^{(1,2)}$ , с ближайшими атомами ванадия наш расчет дает 102; 167 и 170 мэВ. В тетрапоре  $Nb_2V_2^{(1,3)}$  с атомами ванадия вдоль оси тетрагональности наш расчет дает 106; 138 и 187 мэВ. В отличие от расчетных данных [20] наш расчет показывает, что в широкую полосу 180-200 мэВ высокочастотных колебаний водорода может вносить вклад и колебания в тетрапоре, а также предсказывает значения частот в октапоре исходя только из двух эмпирических парных потенциалов (ЭПП) для V-N и Nb-N.

*i-s взаимодействие в системе Ta-V-N.* В отличие от водорода, который под воздействием  $i-i(i')$  и  $i-s$  взаимодействия может сменить тип локализации или перейти в несимметричную позицию, р-элементы внедрения, по-видимому, изменяют свои фундаментальные колебательные моды незначительно. Так введение Зат.% ванадия в Ta-N приводит к сдвигу локальной двукратно-вырожденной моды  $\omega_{1,2}$  азота на 3.5 мэВ в сторону высоких частот и приводит к её уширению на 4 мэВ [22].

Для уточнения влияния атома ванадия в ближайшем окружении атома азота на его колебательный спектр были проведены расчеты различных V-N комплексов из которых максимальное смещение в сторону высоких частот дает атом ванадия в позиции ближайшего соседа на оси тетрагональности. По-видимому, эта позиция больше соответствует экспериментальным данным, так как статистически достоверно в эксперименте установлена только нижняя двукратновырожденная частота. В пользу расположения атома ванадия на оси тетрагональности говорит также величина выигрыша потенциальной энергии для пары V-N (-0.63 эВ). Известно, например, что захват кислорода на ванадий в Nb характеризуется энергией связи примерно -0.55 эВ. Такой большой выигрыш потенциальной энергии происходит из-за того, что подрамерный атом V по отношению к Nb и Ta снимает часть деформационной энергии, возникающей около атома внедрения.

*Химическое взаимодействие различных типов дефектов.* Экспериментальные и расчетные данные энергий ЛМ азота и углерода и их ширин (в мэВ) в аустенитах и нитридах приведены в табл.5. и рис.2. Для того, чтобы провести количественное сравнение экспериментальных и расчетных данных, провели детальный расчет энергий колебаний азота в октаэдрах с различным содержанием атомов хрома, оценили их долю при хаотическом распределении атомов металлов и нашли среднюю энергию ЛМ азота по двум моделям. По модели I предполагалось, что атомы азота заполняют сначала октапоре с шестью атомами Cr, как наиболее энергетически выгодные, затем с пятью и т.д. пока все количество азота, заданное его концентрацией, не будет размещено.

Таблица 5

Система	Сплав	Эксперимент		Расчеты			Ссылка
		$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	Форм (1)	Модель I	Модель II	
Fe-Cr-N	X15A	80.5±1	16.0±2	82.9	77.2	73.2	[6]
	X18A1.3	78.1±1	30.0±2	82.9	77.4	73.0	[6]
	X24A1	78.7±1	14.4±2	82.9	79.0	74.0	[6]
	X24A2	78.0±1	широк.	82.9	77.7	74.0	[6]
	Cr <sub>2</sub> N*	74.0±1	13.4±2				[6]
	Cr <sub>2</sub> N	73.4±1	11.0±1				[6]
Fe-Mn-N	G22A	69.6±1	5.0±2	80.4	76.8	72.0	[6]
	G35A	69.9±1	7.0±2	80.4	79.2	73.1	[6]
	Mn <sub>4</sub> N	73.8±1	11.8±2				[6]
Fe-Cr-C	80X12	76.1±0.5	10.7±1				[23]
Fe-Mn-C	110Г6	78.4±0.5	4.7±1	79.0			[24]
	160Г2	76.0±1	5.0 ±1	78.5			[24]
	110Г4	76.0±1	6.5±1	79.0			[24]
	110Г13	78.0±1	6.5±1	79.0			[24]
	100Г75	78.0±1	11.0±1	78.0			[24]
Fe-Ni-C	110Н10	75.8±1					[25]
	60Н19	76.0±2	5.3±1				[26]
	100Н19	78.0±2					[26]
	100Н25	75.0±1	8.0±2				[6]

Cr<sub>2</sub>N\* - в виде преципитатов сплава X18A1.3 после отжига при 800°С

Модель II предполагала хаотическое заполнение всех пор, пропорциональное их количеству в биномиальном распределении. Средние значения энергий, рассчитанные по обеим моделям, приведены в табл.2. Модель I явно лучше описывает экспериментальные данные для системы Fe-Cr-N. Это означает, что азоту энергетически выгодно заполнить октапоры с максимальным количеством хрома, но при этом азот, в отличии от расчетов [27], основанных только на термодинамических данных, не собирает вокруг себя большую часть атомов хрома, который остается хаотически распределенным. В системе Fe-Mn-N хаотическое распределение азота по Fe-Mn сплаву гораздо лучше соответствует эксперименту.

Таким образом, только в системе Fe-Cr-N из всех рассмотренных тройных систем с азотом или углеродом существует захват атома внедрения на атомах замещения. Поскольку типов таких мест, где есть флуктуации концентрации атомов хрома, много, и для каждого места характерны свои энергии ЛМ захваченного азота, то становится ясным, почему ширины ЛМ азота в Fe-Cr-N существенно выше, чем в системах с углеродом или в системе Fe-Mn-N, где захват, по-видимому, отсутствует. Рассмотрение только простейших типов октапор с различным числом атомов Cr дает вклад в ширину порядка 13 мэВ. Эта величина порядка экспериментально наблюдаемой для сталей системы Fe-Cr-N с меньшей концентрацией. Увеличение концентрации азота приводит к дополнительным вкладам в ширину ЛМ.

Таким образом, спектроскопические данные подтверждают на атомном уровне наличие сильного взаимодействия Cr-N в азотистых сталях и дают его силовые и энергетические оценки. Наличие этого взаимодействия обуславливает захват атомов азота на атомах хрома, уменьшение диффузии азота, усиление стабильности твердого раствора, более эффективное торможение дислокаций.

По данным спектроскопии взаимодействие Cr-N, по-видимому, все-таки не меняет хаотическое распределение атомов Cr в металлической подрешетке.

В заключении изложены основные результаты диссертационной работы:

1. Получены уникальные экспериментальные данные по влиянию третьих компонент на ЛМ атомов внедрения в переходных металлах в системах на основе железа, тантала, ванадия и титана.
2. Сравнительное изучение взаимодействия кислорода или азота с водородом при низких температурах показало, что наибольший эффект - полное подавление гидридообразования наблюдается в металлах V группы, ниобии и тантале, причем в тантале водород даже смещается из центросимметричной позиции. В ванадии захват водорода кислородом сопровождается изменением координации водорода с тетраэдрической на октаэдрическую и подавление гидридообразования из-за O-H взаимодействия в ванадии не происходит, а меняется только температура выпадения этого гидрида и механизм зарождения гидридной фазы.
3. Впервые методом нейтронной спектроскопии доказано существование сильной химической связи Cr-N в азотистых аустенитах. Наличие этого взаимодействия обуславливает захват атомов азота на атомах хрома, уменьшение диффузии азота, усиление стабильности твердого раствора и более эффективное торможение дислокаций.
4. По данным нейтронной спектроскопии взаимодействие Cr-N, по-видимому, не меняет хаотическое распределение атомов Cr в металлической подрешетке.
5. Предложен новый подход и разработан комплекс программ по расчету сдвигов и расщепления фундаментальных колебаний атомов внедрения при их взаимодействиях друг с другом и другими дефектами. Расчетная методика успешно была использована для описания комплексов дефектов в гидридах и твердых растворах  $V_2H$ ,  $YN_x$ ,  $TaN_xH_y$ ,  $TaV_xN$ ,  $NbV_xH_y$  и  $VO_xH_y$ . Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными нейтронными данными и объясняют ряд данных, которые невозможно объяснить в рамках расчета силовых констант без учета процессов релаксации вокруг дефектов.

6. Показан существенно меньший эффект влияния взаимодействий дефектов для случая тяжелых атомов внедрения ( $i=C, O, N$ ).
7. Расчет релаксированного состояния комплекса дефектов позволяет оценить геометрию комплексов дефектов и энергию их образования.

*Основное результаты диссертации опубликованы в следующих работах:*

1. Sumin V.V and Ch. Gantulga. The interaction of oxygen (nitrogen) with hydrogen in Ti, V, and Ta. *J. of Alloys and Compounds*, 1997, v.253-254, pp.275-278.
2. Андреев Ч., Рашев Ц., Сумин В.В., Чимид Г. Изучение межатомного взаимодействия в азотистом хромомарганцевом аустените методом нейтронной спектроскопии. *Физика металлов и металловедения*, 1997, в.4, сс.150-153.
3. В.В.Сумин, Г.Чимид. Изучение захвата водорода на кислороде или азоте в переходных металлах методом НРН. *ФММ*, 1996, т.82, в.5, сс.115-125.
4. Данилкин С.А., Минаев В.П., Сумин В.В., Чимид Г. Возможность изучения состояния водорода в азотсодержащих аустенитных сталях методом нейтронной спектроскопии. *Препринт ФЭИ-2334, Обнинск*, 1993, 10с.
5. Сумин В.В., Чимид Г., Музыка А.Ю. Моделирование комплексов дефектов в твердых растворах внедрения переходных металлов. *Препринт ОИЯИ Р14-98-253*, 1998, (принято в ФММ)
6. Сумин В.В., Чимид Г. Музыка А.Ю., Рашев Ц., Сарьяванов Л., Фыкин Л.Е. Нейтронноспектроскопическое доказательство сильного Сг-N взаимодействия в азотистых сталях. *Препринт ОИЯИ Р14-98-222*, 1998, (принято в ФММ)

*Цитируемая литература:*

1. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. -М.: Наука, 1979
2. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения М.: Мир, 1971
3. Жернов А.П., Черноплеков Н.А., Мрозан Э. Металлы с немагнитными примесными атомами. -М.: Энергоатомиздат, 1992
4. Сумин В.В., Чимид Г., Музыка А.Ю. // *Препринт ОИЯИ Р14-98-253*, 1998, 24, (принято в ФММ)
5. Сумин В.В., Чимид Г., Музыка А.Ю., Рашев Ц., Сарьяванов Л., Фыкин Л.Е. // *Препринт ОИЯИ, Р14-98-222*, 1998, 16, (принято в ФММ)
6. Шпрингер Т. Изучение колебательного спектра гидридов металлов с помощью нейтронной спектроскопии. Водород в металлах /под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля, Изд."Мир", 1981
7. Gavriluk V.G., Nadutov V.M., Danilkin S.A., Minaev V.P., Efimenko S.P., Lishkevich G.G., and Sumin V.V. // *Material Science and Engineering*, 1995, A203, 300-304
8. Adashi H., Imoto S. // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1979, v.46, N4, pp.1194-1201
9. Сумин В.В. // *ФТТ*, 1997, т.39, N1, 23-27

10. Ross D.K., Bokhenkov E.L., Antonov V.E., Bennington S.M. // *ISIS experimental report*, 1994, A263
11. Балука Г., Балушкин А.В., Брагин С.И., Залески Т., Натканец И., Ишмухаметов М., З., Омерчик В., Павелчик Я. // *Сообщение ОИЯИ, Р13-84-242*, 1984, 18
12. Дин П. Колебательные спектры неупорядоченных систем. Численные результаты - в кн. *Вычислительные методы в теории твердого тела* - М.: Мир, 1975
13. Жуков В.П., Капинос В.Г., Кеворкян Ю.В., Федоров Г.Б. // *ФТТ*, 1977, т.19, в.10, 3126-3128
14. Жуков В.П., Капинос В.Г., Кеворкян Ю.В., Федоров Г.Б. // *Препринт ИЭА им. И.В.Курчатова*, 1977, N2889, 15
15. Sumin V.V and Gantulga Ch. // *J. of Alloys and Compounds*, 1997, 253-254, 275-278
16. Udovic T.J., Rush J.J., Berk N.F., Anderson I.S., Daou J.N., Vajda P and Blaschko O. // *Z. fur Physikalische Chemie*, 1993, 179, 349
17. Udovic T.J., Rush J.J., Anderson I.S., Daou J.N., Vajda P and Blaschko O. // *Phys.Rev. B*, 1994, 50, 3696
18. Suqimoto H and Fukai Y. // *Phys.Rev.* 1980, B22, 670-680
19. Hempelmann R., Richter D., Rush J.J and Rowe J.M. // *J. of Alloys and Compounds*, 1995, 231, 144
20. M.A.Pick, S.M.Shapiro and A.M.Stoneham, *J. Phys.F: Met.Phys.*, 16 (1986) 961
21. Hempelmann R., Richter D., Rush J.J and Rowe J.M. // *J. of the Less-Common Metals*, 1991, 172-174, 281
22. Данилкин С.А., Минаев В.П., Сумин В.В. // *Препринт ФЭИ-2349, Обнинск*, 1994, 13
23. Сумин В.В., Блинов В.М., Натканец И., Петру Д., Пойменов И.Л. // *Изв. АН СССР, Металлы*, 1988, N2, 160-164
24. Сумин В.В., Минаев В.П., Чокло А.И. и др. // *Металлофизика*, 1990, 12, в.1, 100-103
25. Сумин В.В., Землянов М.Г., Капуткина Л.М., Паршин П.П., Прокошкин С.Д., Чокло А.И. // *ФММ*, 1990, т.11, 122-127
26. Сумин В.В., Блинов В.М., Натканец И., Петру Д., Пойменов И.Л. // *Изв. АН СССР, Металлы*, 1988, N2, 160-164
27. Grujicic M., Owen W.S. // *Proceeding of 3rd Intern.Conf. "High nitrogen steels HNS 93"*. - Kiev, 1993, 686-702

Рукопись поступила в издательский отдел  
27 апреля 1999 года.