

# МИКРОИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ $\gamma$ -ФАЗНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Ni-Ti-W-Al

Баранов М.А., Дубов Е.А. e-mail: [Baranov183@mail.ru](mailto:Baranov183@mail.ru)

Алтайский государственный технический университет, 656038, г.Барнаул, Россия.

**Аннотация.** Несимметричное окружение каждого из атомов в кристалле неупорядоченного сплава приводит к тому, что равновесное состояние сплава сопровождается возникновением естественных искажений его кристаллической решетки – таких, которые зависят только от состава сплава и, следовательно, не возникают и не исчезают в процессе термомеханической обработки. Расчет полей естественных атомных смещений выполнен для трех модельных сплавов, образованных атомами Fe–Cr–Ni–Ti–W и близких по составу к известным гомогенным аустенитным сталям 08X18N12T, 09X14N18B2B и 10X11N20T3P. Приводятся графические зависимости межатомных потенциалов для данного набора элементов, визуальные представления решеток, распределения атомов по величинам атомных смещений в модельных сплавах. Сопоставлением с экспериментальными данными установлено, что более твердой стали соответствует большая степень искаженности решетки. Варьирование содержания Al, W, Ti в составе модельного сплава показало, что наибольшие атомные смещения создаются атомами вольфрама, а наименьшие – атомами алюминия. Вследствие взаимного наложения полей атомных смещений наибольшее возрастание степени искаженности решетки  $\gamma$ -фазы имеет место при малых концентрациях легирующих элементов в её составе.

**Ключевые слова:** твердый раствор, сплав, кристалл, атом, взаимодействие, смещения, моделирование

## Введение

К настоящему времени разработано огромное число материалов (пластмассы, полимеры, керамики, угле и стеклопластики, композиционные материалы), которые имеют высокие показатели тех или иных физико-механических свойств – прочности, эластичности, коррозионной и кавитационной стойкости, способности выдерживать высокие температуры, пластичности, стойкости к усталостным напряжениям и др. Однако, одновременное сочетание многих из вышеперечисленных свойств с высокой электро и теплопроводностью присуще только металлическим материалам. Только детали из сплавов вплоть до температуры 1000° С могут выдерживать огромные циклические и ударные нагрузки. В то же время, при создании современного вооружения, высокоскоростной транспортной техники необходимо предъявлять жесточайшие требования как к точности и качеству изготовления, так и к материалу наиболее ответственных деталей, движущихся при высоких температурах с огромными ускорениями и угловыми скоростями и, следовательно, в наибольшей степени испытывающих действие сил давления и сил инерции. Примерами таких деталей являются турбинные лопатки, поршни, клапаны, сопла ракетных двигателей и др. Некоторые из этих деталей оцениваются, в буквальном смысле слова, на вес золота. И даже совсем незначительное улучшение показателей физико-механических свойств их материалов является успехом.

То, что пластическая деформация кристаллов осуществляется посредством скольжения дислокаций – это факт. Поэтому прочностные свойства, в частности предел текучести, кристаллических материалов определяется подвижностью дислокаций, которая, в свою очередь зависит от двух основных параметров – величины барьера Пайерлса и среднего расстояния между препятствиями – «длины свободного пробега» дислокаций [1]. Наиболее легко скольжение дислокаций осуществляется вдоль плотноупакованных геометрически правильных кристаллографических плоскостей. Любые искажения кристаллической решетки приводят к нарушению идеального расположения атомов в плоскостях наиболее вероятного скольжения, повышению барьера Пайерлса и, в конечном счете, к торможению дислокаций и упрочнению материала. В этой связи все способы упрочнения металлических материалов, так или иначе, связаны с устранением скольжения дислокаций. Для решения этой задачи в принципе возможны два направления. Либо исключить присутствие в материале дислокаций как носи-

телей пластической деформации, либо заблокировать их движение путем создания различного рода препятствий. К числу бездислокационных металлических материалов относятся, с одной стороны, аморфные металлы или металлические стекла, а с другой – нитевидные кристаллы. Такие материалы действительно проявляют более высокие механические свойства по сравнению с «обычными» поликристаллами. Однако, во-первых, получить достаточно крупные образцы из аморфных металлов пока не удается. Во-вторых, если бы даже это оказалось возможным, то вследствие нестабильности аморфного металлического состояния, а также термических и механических напряжений, возникающих в процессе эксплуатации деталей из аморфных металлов, неизбежно происходит кристаллизация последних. Что касается нитевидных кристаллов, то их название свидетельствует об ограниченной области применения. Прочность нитевидных кристаллов оказывается близкой к теоретической прочности, которая, в свою очередь, в тысячи раз выше прочности поликристаллического образца [2]. Данный факт свидетельствует о том, что возможности повышения прочностных свойств металлических материалов далеко не исчерпаны.

Таким образом, главным направлением борьбы за прочность металлических материалов все же остается совершенствование способов создания препятствий для скольжения дислокаций. К числу таковых относятся измельчение зерен, создание многофазной неоднородной структуры, создание леса дислокаций и др. При заданном составе все эти способы могут быть реализованы с помощью термомеханической обработки материала – закалки, старения, отпуска, нормализации, наклепа (ковки, прокатки, волочения) и др. Для заданного состава сплава поля искажений, создаваемых в процессе его термомеханической обработки справедливо считать искусственными. Для неупорядоченных твердых растворов и некоторых низкосимметричных сверхструктур характерны поля естественных искажений – таких, которые присутствуют в материале независимо от его предыстории и, следовательно, не исчезают в процессе термообработки и эксплуатации деталей. Природа естественных искажений решеток неупорядоченных сплавов заключается в том, что окружение каждого из атомов оказывается, вообще говоря, несимметричным. Поэтому равновесное конфигурационное состояние кристалла сопровождается смещениями атомов из положений узлов идеальной решетки. Вследствие равномерного распределения естественных смещений атомов по объему неупорядоченного кристалла такие искажения становятся решающим фактором упрочнения. Очевидно, что данное свойство неупорядоченных твердых растворов оказывается чрезвычайно полезным для использования их в качестве материалов испытывающих высокие длительные механические нагрузки при высоких температурах, то есть в качестве жаропрочных материалов. Экспериментальным подтверждением существования поля естественных искажений является наличие физического уширения линий дебаеграмм даже от отожженных образцов неупорядоченных сплавов. То есть, в процессе длительной высокотемпературной эксплуатации материала в его кристаллической решетке должны остаться только естественные искажения. Изменяя состав сплава можно добиться «оптимальных» значений средних величин атомных смещений, обеспечивающих требуемые прочностные свойства материала. Однако экспериментальное варьирование составом сплава и последующее измерение его механических свойств представляет собой довольно длительный и дорогостоящий процесс [3]. При этом нельзя полностью исключить влияние побочных факторов, приводящих к взаимному наложению полей естественных и искусственных искажений. В этой связи расчет равновесных полей естественных атомных смещений позволил бы избежать неоправданных затрат времени и материальных ресурсов, а также спрогнозировать стартовый состав сплава для проведения экспериментальных исследований. Такой расчет может быть выполнен с помощью метода компьютерного моделирования.

В силу атомно-дискретного строения кристаллических решеток, очевидно, что построение полей атомных смещений невозможно в рамках теории, оперирующей лишь с показателями средних значений тех или иных характеристик кристалла. Примером таковой является теория псевдопотенциала [4], оперирующая с векторами в обратном пространстве, энергией зонной структуры, диэлектрической функцией и др. Наоборот, более правомерным было бы

определение статистических параметров кристаллической решетки на основе предварительно установленного детального взаиморасположения атомов. С другой стороны, представление кристалла неупорядоченного сплава состоящим из усредненных (серых) атомов [5], отражающих присутствие каждого из элементов в долях равным их концентрациям также неприемлемо. Действительно, взаимодействие между атомами в этом случае будет описываться некоторым средним потенциалом. Тогда, вследствие симметричного окружения, каждый из атомов останется в положении узла идеальной решетки. То есть, присутствие естественных искажений решетки при таком подходе исключается.

Целью настоящей работы является моделирование равновесного состояния неупорядоченного твердого раствора системы Fe–Cr–Ni–Ti–W–Al на основе ГЦК решетки узлов; воссоздание и количественное описание полей атомных смещений некоторых промышленно выпускаемых аустенитных сталей; сопоставление рассчитанной степени искаженности их кристаллических решеток с имеющимися экспериментальными данными о механических свойствах этих сталей; выполнение варьирования состава сплава в ограниченном интервале концентраций легирующих элементов с последующим представлением полей атомных смещений сплавов с максимальной степенью искаженности решеток.

### Описание модели

Центральной проблемой, возникающей при атомно-дискретном моделировании состояния многокомпонентных веществ (кристаллов или молекул) является количественное описание взаимодействия атомов произвольного сорта. Несмотря на развитие компьютерной техники, и методов квантовой механики построение потенциалов межатомного взаимодействия на основе только первых принципов – составления гамильтониана и решения уравнения Шредингера представляется почти нереальным. В силу своего определения, первопринципные методы подразумевают нарушение обратной связи – запрещено корректировать исходные и промежуточные результаты на основе экспериментальных данных. Поэтому даже незначительная ошибка может оказаться критической и привести к физически неправильному решению. К тому же, само понятие «межатомный потенциал», строго говоря, неоднозначно из-за окружения атома, внешних полей и др. При построении эмпирических потенциальных функций для многокомпонентных кристаллов также возникают проблемы, связанные с определением огромного числа параметров этих функций. В работе [6] такое построение выполнено на основе моделирования функций распределения электронной плотности в оболочках атомов и нескольких упрощающих предположений, в частности предположений о сферической симметрии и недеформируемости электронных оболочек атомов при их взаимном перекрытии. Электронная плотность каждого атома представлялась в виде двух составляющих – внутренней и внешней. Плотность внутренней оболочки на расстоянии  $R$  от ядра задавалась функцией Гаусса, нормированной на заряд  $(n-q)$

$$\rho_i = (n - q) \left( \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta^2 R^2) \quad (1)$$

а плотность внешней – функцией, достигающей максимума на некотором расстоянии  $R_m$  от ядра

$$\rho_e(R) = \frac{q\alpha}{4\pi^3 R R_m} [\exp(-\alpha^2 (R - R_m)^2) - \exp(-\alpha^2 (R + R_m)^2)] \quad (2)$$

где  $n$  – заряд ядра, выраженный в элементарных зарядах, а  $q$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $R_m$  – параметры. Энергия взаимодействия атомов (межатомный потенциал) рассчитывался как сумма энергий электростатического взаимодействия их зарядовых плотностей и энергии неэлектростатического отталкивания их электронных оболочек. Таким образом, межатомный потенциал  $\phi_{12}$ , связывающий атомы сортов 1 и 2 представлял собой функцию, зависящую не только от межъядерного расстояния, но и от восьми параметров

$$\varphi_{12}(r) = f(r, \alpha_1, \beta_1, q_1, R_{m1}, \alpha_2, \beta_2, q_2, R_{m2}) \quad (3)$$

Для рассматриваемых ниже твердых растворов, образованных атомами Fe, Cr, Ni, Ti, W, Al использовались параметры электронных распределений, приведенные в [6]. Зависимости соответствующих межатомных потенциалов от междерного расстояния приведены на рисунках 1 – 4. Как правило, модельные потенциалы (Морза, Леннарда-Джонса) и др., задаваемые в виде двух функций, одна из которых описывает притяжение, а другая – отталкивание, обладают минимумом на некотором расстоянии  $r_0$  и асимптотически приближаются к нулю, оставаясь отрицательными.

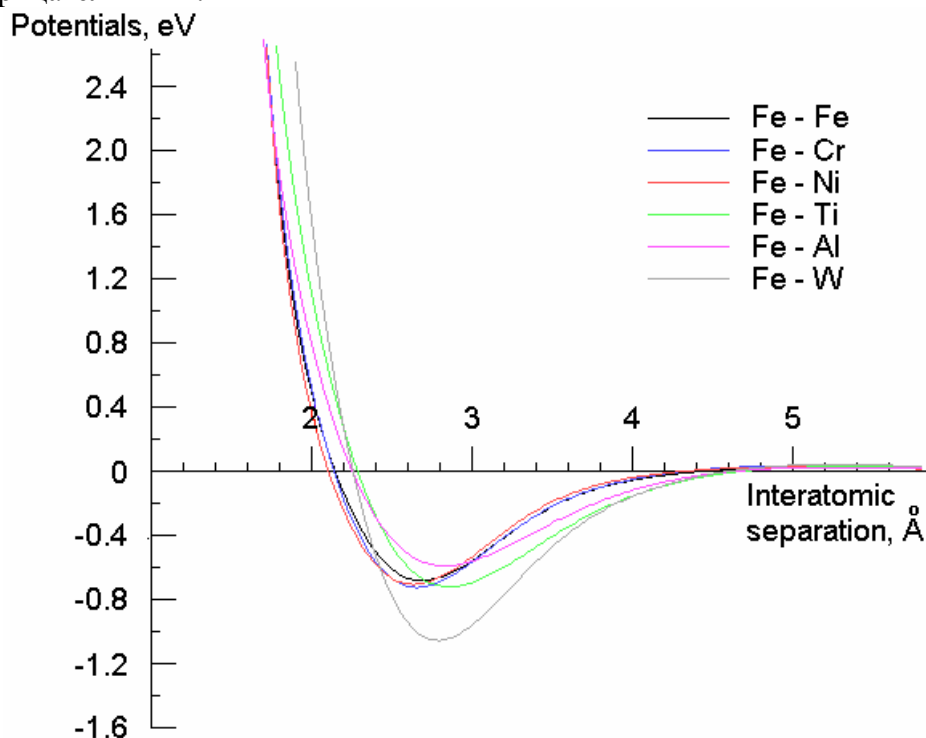


Рисунок 1. Взаимодействие атома железа с другими атомами.

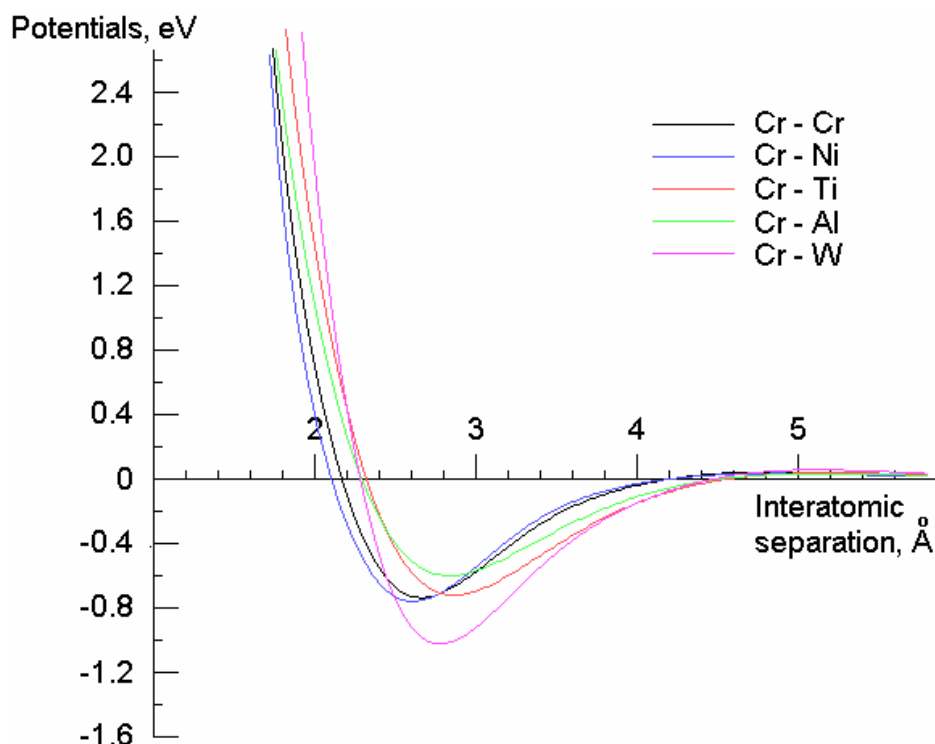


Рисунок 2. Взаимодействие атома хрома с другими атомами.

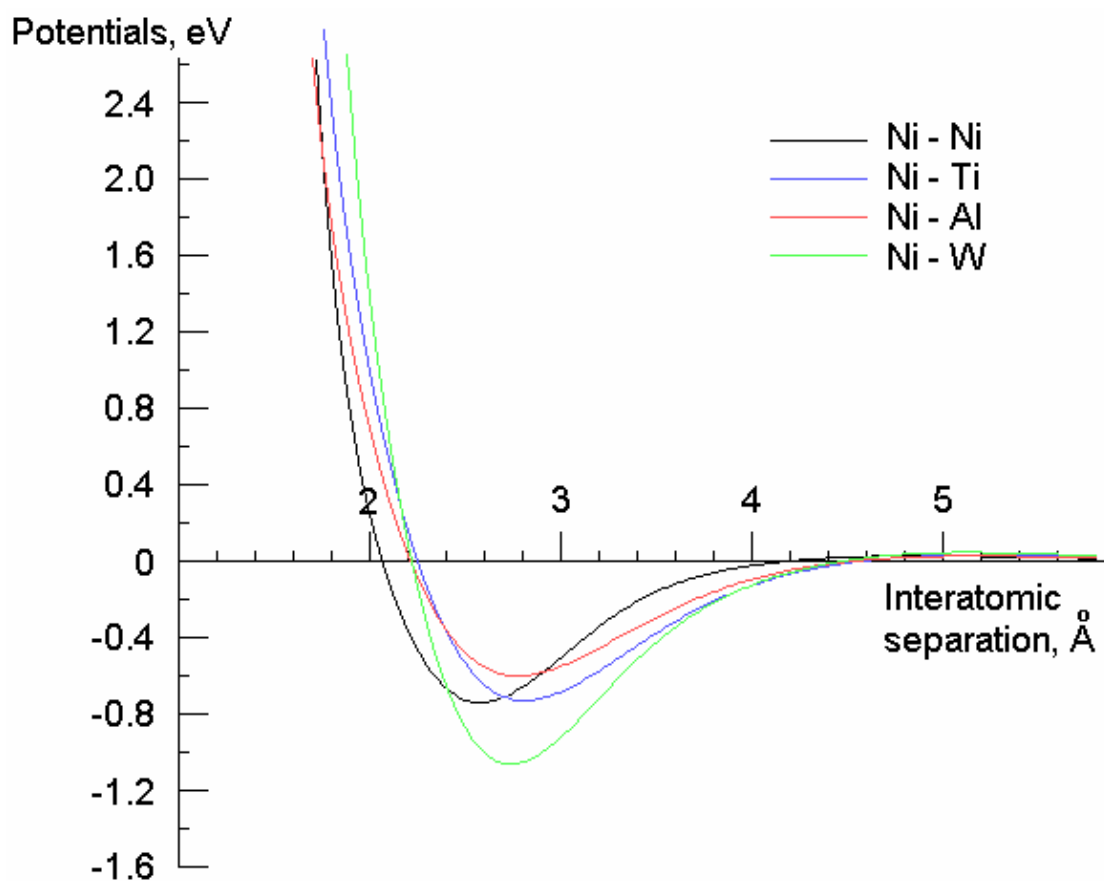


Рисунок 3. Взаимодействие атома никеля с другими атомами.

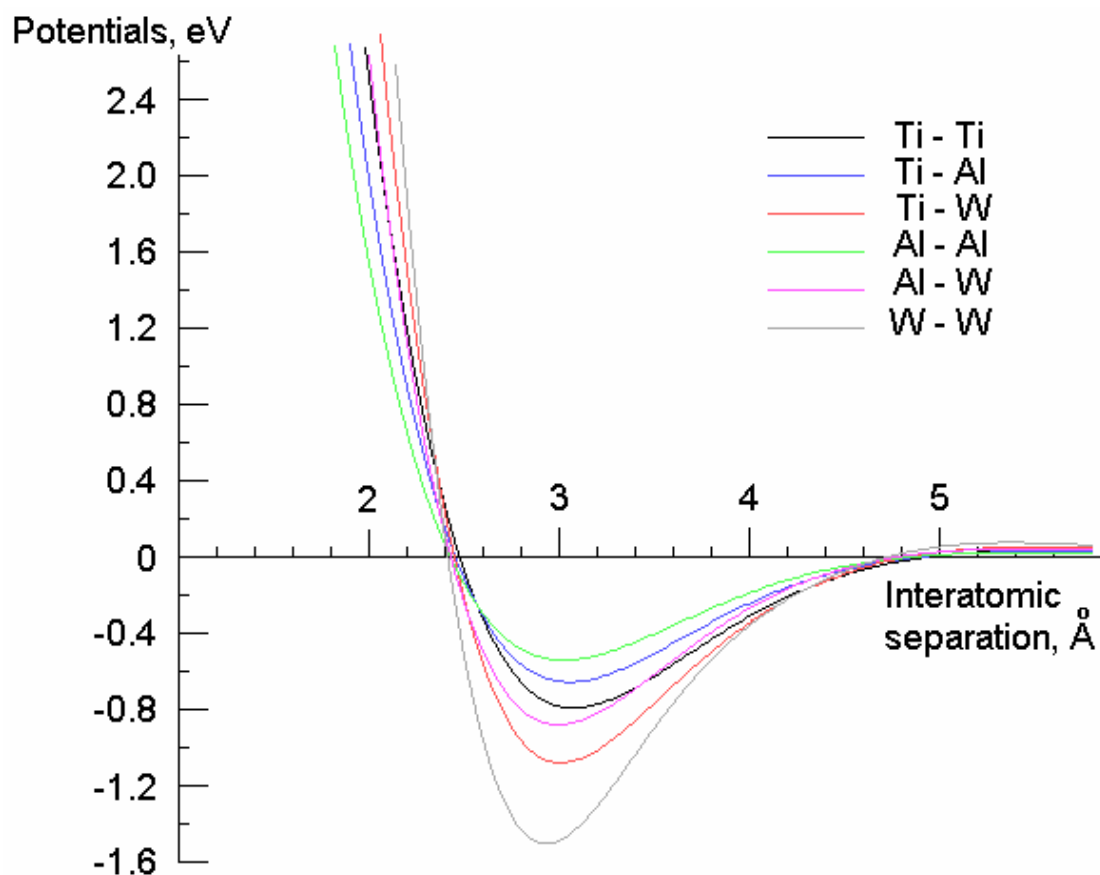


Рисунок 4. Взаимодействие атомов легирующих элементов между собой.

Представленные потенциалы на расстояниях 4 – 5 Å меняют знак и уменьшаются до нуля уже из положительной области. То есть, притяжение атомов имеет место на средних (~2 – 4 Å) расстояниях. Вне этой области атомы отталкиваются. Величина энергий связи и характерный размер атомов соответствуют глубинам и положениям минимумов потенциалов. Наиболее «жесткие» потенциалы описывают взаимодействия атома вольфрама с другими атомами, а наиболее «мягкие» – взаимодействия атома алюминия. Для атомов Al, Ti, W характерен примерно одинаковый размер, о чем свидетельствует одинаковое расположение минимумов на межатомном расстоянии (рис.4).

Модельный блок кристалла формировался в виде куба размером 17x17x17 ГЦК ячеек. С помощью генератора случайных чисел в каждый узел решетки помещался атом вполне определенного сорта из заданного состава сплава. Вероятность обнаружения атома заданного сорта в произвольном узле решетки совпадала с концентрацией соответствующего элемента. Затем в модельном блоке выделялась центральная область размером 11x11x11 ГЦК ячеек. Внутренняя энергия центральной области находилась как сумма энергий парных межатомных взаимодействий каждого из её атомов со всеми другими атомами модельного блока. При этом учитывались взаимодействия вплоть до восьмой координационной сферы. На первом этапе релаксации находилось равновесное значение параметра решетки. На втором этапе определялась равновесная конфигурация кристалла сплава путем смещения каждого из атомов центральной части блока в направлениях действующих на них сил вплоть до достижения минимума внутренней энергии. После определения равновесной конфигурации кристалла неупорядоченного твердого раствора из центральной области модельного блока исключительно с целью выполнения последующего анализа выделялся шаровидный «образец», содержащий около 1000 атомов. Состояние этого образца правомерно считать характерным для всего кристалла неупорядоченного сплава.

### Результаты и обсуждение

В качестве объекта исследования рассматривались кристаллические решетки неупорядоченных  $\gamma$ -фазных твердых растворов в коррозионностойких гомогенных сталях 08X18H12T, 09X14H18B2B и 10X11H20T3P. Их химический состав и показатели механических свойств [7-9] приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Химический состав сталей 08X18H12T, 09X14H18B2B и 10X11H20T3P, вес. % .

Сталь, сплав	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	W	Nb	V	Mo	P	S	Cu
	не более									Не более			
08X18H12T	0.08	0.8	≤2.0	17–19	11–13	0.4–0.6	–	–	–	–	0.035	0.02	0.25
09X14H18B2B	0.09	0.8	≤2.0	13–15	18–20	–	2.0–2.7	0.9–1.3	–	–	0.035	0.02	0.25
10X11H20T3P	0.10	0.8	≤2.0	10–12	19–21	2.5–3.5	–	–	0.002–0.005	–	0.035	0.03	0.25

Таблица 2.

Механические свойства сталей 08X18H12T, 10X11H20T3P

Сталь, сплав	НВ	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\Psi$ , %	$\delta$ , %
08X18H12T	170	540	196	55	40
09X14H18B2B	170	540	196	55	40
10X11H20T3P	262	835	490	15	10

Задача количественного описания взаимодействия атома углерода с атомами металлов пока не решена. Именно данное обстоятельство заставило отказаться от рассмотрения сплавов ферритного класса и ограничиться рассмотрением  $\gamma$ -фазных твердых растворов. Действительно, вследствие малых размеров пор в  $\alpha$ -фазе растворимость углерода в ней оказывает-

ся низкой. Поэтому игнорировать искажения решетки, обусловленные даже незначительным присутствием в ней углерода и других элементов внедрения (азота, бора) в  $\alpha$  – фазе неправомерно. Для сталей и сплавов аустенитного класса влияние углерода на искажения ГЦК решетки незначительно вследствие его высокой растворимости в  $\gamma$ -фазе. Кроме того, из таблицы 1 видно, что содержание карбидообразующих элементов – Ti, Nb, W, Mn достаточно для связывания даже всего имеющегося углерода в карбиды. Влияние серы и фосфора незначительно. Это позволило ограничиться рассмотрением модельных сплавов, сформированных из атомов основных и легирующих металлов – Fe, Cr, Ni, Ti, W. Составы сплавов, имитирующих составы исследуемых сталей, приведены в таблице 3. Обозначение модельных сплавов в таблице повторяет маркировку соответствующих исследуемых сталей.

В качестве меры искажения рассматривалась величина среднеквадратичного атомного смещения

$$\langle \Delta S \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_j (\Delta r_j)^2} \quad (1),$$

где  $\Delta r_j$  – величина смещения  $j$ -го атома из узла идеальной решетки, а суммирование проводится по всем  $N$  атомам шаровидного образца.

Таблица 3.

Составы и рассчитанные равновесные значения параметра решетки  $a_0$ , энергии связи  $E_B$ , среднеквадратичного,  $\langle S \rangle$  и максимального  $S_{\max}$  атомных смещений модельных сплавов

Модельный сплав	Состав, ат. %					$a_0$ , Å	$E_B$ , эв/ат.	$\langle S \rangle$ , Å	$S_{\max}$ , Å
	Fe	Cr	Ni	Ti	W				
08X18H12T	68,9	19,2	11,3	0,6	0	3,620	-4,283	0,030	0,089
09X14H18B2Б	66,0	14,0	19,0	–	1,0	3,612	-4,335	0,040	0,118
10X11H20T3P	65,4	11,5	19,0	3,5	0	3,620	-4,305	0,051	0,150

Другим параметром, характеризующим степень искаженности решетки, является величина максимального атомного смещения в расчете на 1000 атомов. Действительно, даже при сравнительно больших среднеквадратичных смещениях может оказаться, что смещения всех атомов близки по абсолютной величине. Если, к тому же, векторы атомных смещений упорядочены, как это имеет место вблизи протяженных дефектов, то для определенных плоскостей скольжения увеличение барьера Пайерлса окажется незначительным и дополнительного сопротивления движению дислокаций не произойдет. Наоборот, даже один максимально смещенный атом может блокировать движение дислокаций в пределах нескольких примыкающих к нему элементарных ячеек. Рассчитанные равновесные значения параметра решетки  $a_0$ , энергии связи  $E_B$ , среднеквадратичного  $\langle S \rangle$  и максимального  $S_{\max}$  смещений модельных сплавов также приведены в таблице 3. Небольшое различие в механических свойствах сталей 08X18H12T и 09X14H18B2Б (табл.2), по-видимому, обусловлено не столько незначительным содержанием легирующих элементов (0,6 ат.% Ti в 08X18H12T и 1 ат.% W в 09X14H18B2Б), сколько существенным различием в содержании хрома и никеля. Подтверждением этому являются данные таблицы 3 – большие концентрации никеля и хрома вызывают незначительные атомные смещения из узлов решетки. Составы стали 09X14H18B2Б и 10X11H20T3P близки по содержанию никеля. В модельных сплавах концентрации никеля намеренно взяты одинаковыми. Это позволило проследить влияние титана на искаженность решеток стали 10X11H20T3P. При меньшем на 2,5 ат% содержании хрома и прежнем содержании никеля увеличение доли титана до 3,5 ат % вызывает скачок твердости, прочности и уменьшение показателей пластичности. Для соответствующих расчетных значений среднеквадратичного и максимального смещений также прослеживается увеличение.

Количественное представление об искаженности решеток дают гистограммы (рис. 5 – 8), на которых приведены распределения атомов по величинам их смещений из узлов геометрически правильной решетки. Чем дальше от начала координат находится центр тяжести гистограммы и чем более она размыта, тем большая степень искаженности характерна для данной кристаллической решетки. Для первых двух сталей смещения незначительны, о чем свидетельствует сосредоточение основных столбцов гистограммы (рис. 5 и 6) в интервале от 0,01 до 0,04 Å. Для стали 10X11H20T3P (рис. 7) гистограмма более размыта. Здесь приблизительно 20 – 22% атомов испытывают смещения более 0,07 Å, что находится в соответствии с высокой твердостью и прочностью этой стали. То есть, корреляция между механическими свойствами и искаженностью решеток неупорядоченных  $\gamma$ -твердых растворов все же имеется. Поэтому гистограмму можно рассматривать как инструмент прогнозирования механических свойств сплава.

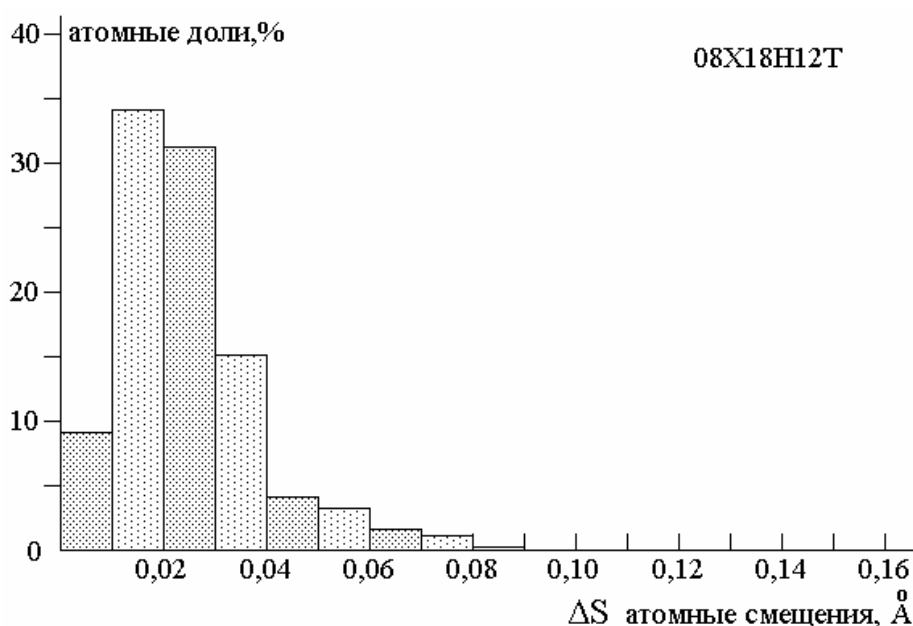


Рисунок 5. Распределение атомов по величинам смещений для стали 08X18H12T

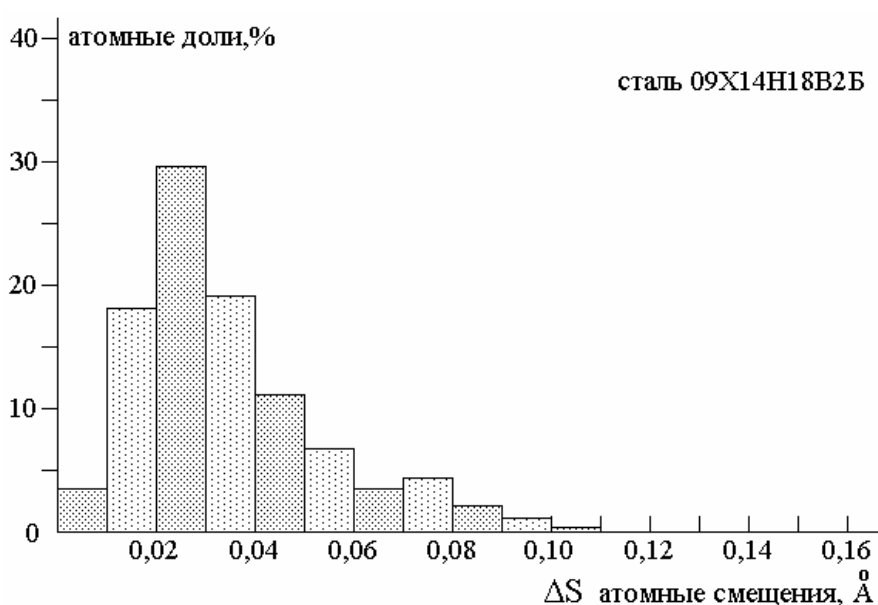


Рисунок 6. Распределение атомов по величинам смещений для стали 09X14H18B2B



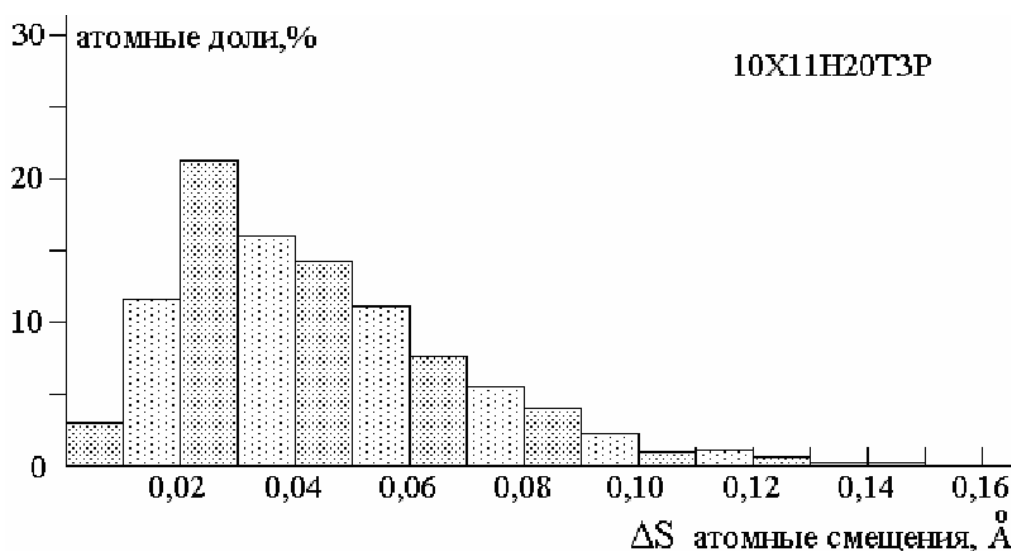


Рисунок 7. Распределение атомов по величинам смещений для стали 10X11H20T3P

Однако, по виду гистограммы, вообще говоря, нельзя составить представление об ориентациях векторов атомных смещений. Так, например, компактное сосредоточение гистограммы в области больших  $\Delta S$  должно свидетельствовать об упорядоченной ориентации векторов атомных смещений. Однако, упорядоченное искажение решетки, как правило, приводит к блокировке дислокаций лишь в определенных плоскостях и оставляет возможность скольжения в других, что, безусловно, не вызовет существенного повышения механических свойств. Поэтому изотропия, хаотичность распределения векторов атомных смещений по направлениям также оказывается существенным фактором формирования прочностных свойств кристаллов.

Другой функцией, описывающей искаженность решетки в целом, является так называемая функция радиального распределения

$$f(r) = \frac{dN}{dV} = \frac{\Delta N}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (5)$$

где  $dN$  – число атомов, находящихся в объеме  $dV$  на расстоянии  $r$  от заданного центра или в сферическом слое радиусом  $r$  и толщиной  $dr$ .

Как правило, в качестве такого центра рассматривается произвольный узел решетки, принимаемый за нулевой. Физический смысл  $f(r)$  – это плотность атомов на расстоянии  $r$  от начала координат. Для идеальной решетки  $f(r)$  отлична от нуля только на радиусах координационных сфер. Для деформированной ГЦК решетки при стремлении  $r$  к  $\infty$  и измерении  $r$  в параметрах решетки эта функция стремится к 4. Очевидно, что функция радиального распределения также должна строиться по принципу гистограммы, потому что нахождение даже одного атома в дифференциально малом интервале от  $r$  до  $r+dr$  означает, что  $f(r) \rightarrow \infty$ . Поэтому дифференциально-малые интервалы необходимо заменить на конечные –  $\Delta N$  и  $\Delta r$ .

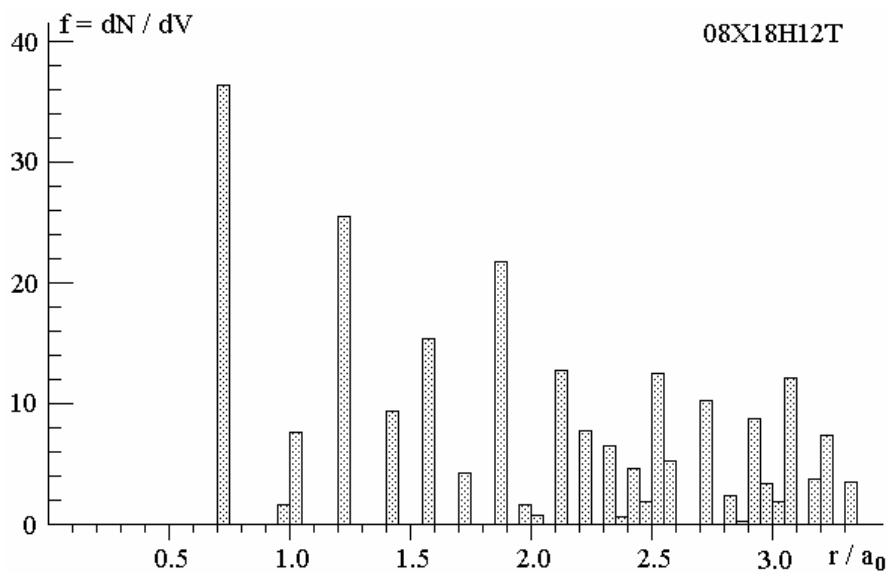


Рисунок 8. Функция радиального распределения в сплаве 08X18H12T

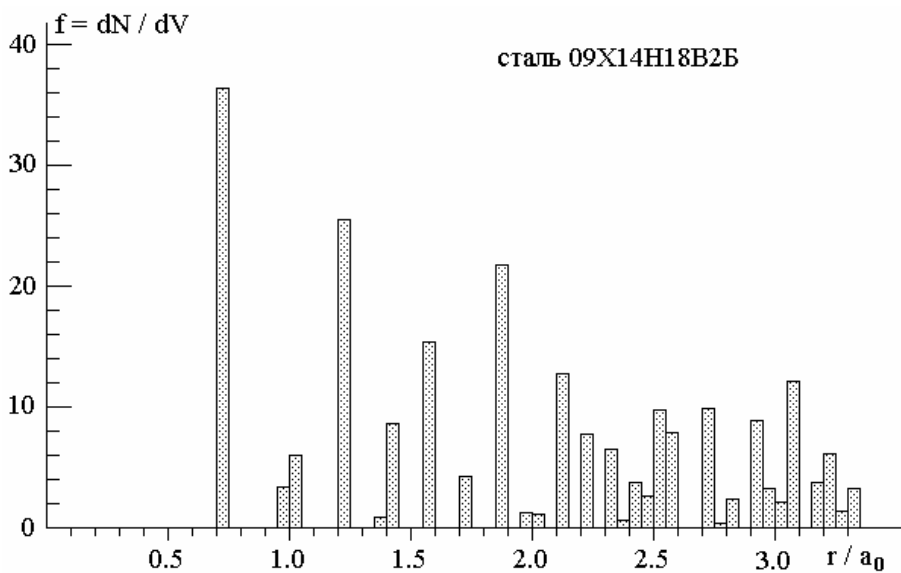


Рисунок 9. Функция радиального распределения в сплаве 09X14H18B2Б

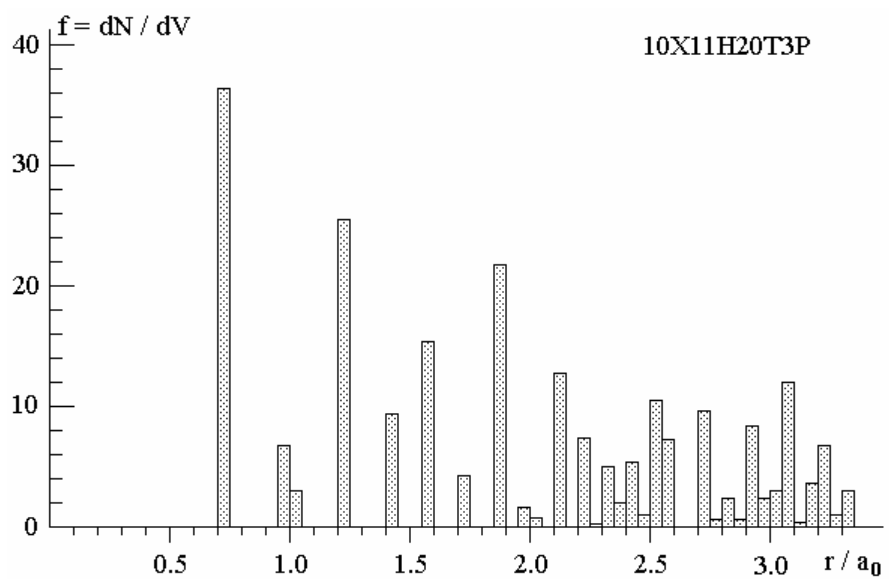


Рисунок 10. Функция радиального распределения в сплаве 10X11H20T3P

Для кристаллических решеток рассматриваемых сталей и сплавов функции радиальных распределений приведены на рис. 8 – 10. Как видно, для стали 08X18H12Т ненулевые столбцы  $f(r)$  наблюдаются только вблизи радиусов координационных сфер, которые для ГЦК решетки определяются из соотношения

$$r_n / a_0 = 0,707\sqrt{n} \quad (6)$$

где  $n$  – номер координационной сферы, и образуют последовательность 0,707; 1,0; 1,225; 1,414; 1,581,.... Для стали 10X11H20ТЗР характерна более размытая функция распределения. Размытость координационных сфер, безусловно, вызывает размытость межплоскостных расстояний и, следовательно, уширение дифракционных линий. Поэтому функции радиальных распределений оказываются особенно полезными при аналитическом построении ожидаемой дифракционной картины от исследуемой решетки.

Наглядное представление о равновесном конфигурационном состоянии кристаллических решеток можно получить из рассмотрения атомных конфигураций (рис. 11–13), которые создавались путем компьютерного проецирования «образца» на плоскость рисунка. В настоящей работе плоскость рисунка выбиралась параллельной одной из кубических плоскостей кристалла. Атомы изображались кружками, центры которых совпадали с проекциями центров атомов в равновесной конфигурации кристалла. Каждому элементу (сорт атома) соответствовал вполне определенный цвет кружка. Размер кружка уменьшался по мере удаления от наблюдателя. Проекция векторов атомных смещений показаны в виде совпадающих с ними по направлению стрелок. Начала стрелок совмещены с центрами соответствующих атомов (кружков), а их длина, вследствие малости атомных смещений, увеличена в целое число раз. В настоящей работе это число выбрано равным 25 и одинаковым для всех «компьютерных снимков».

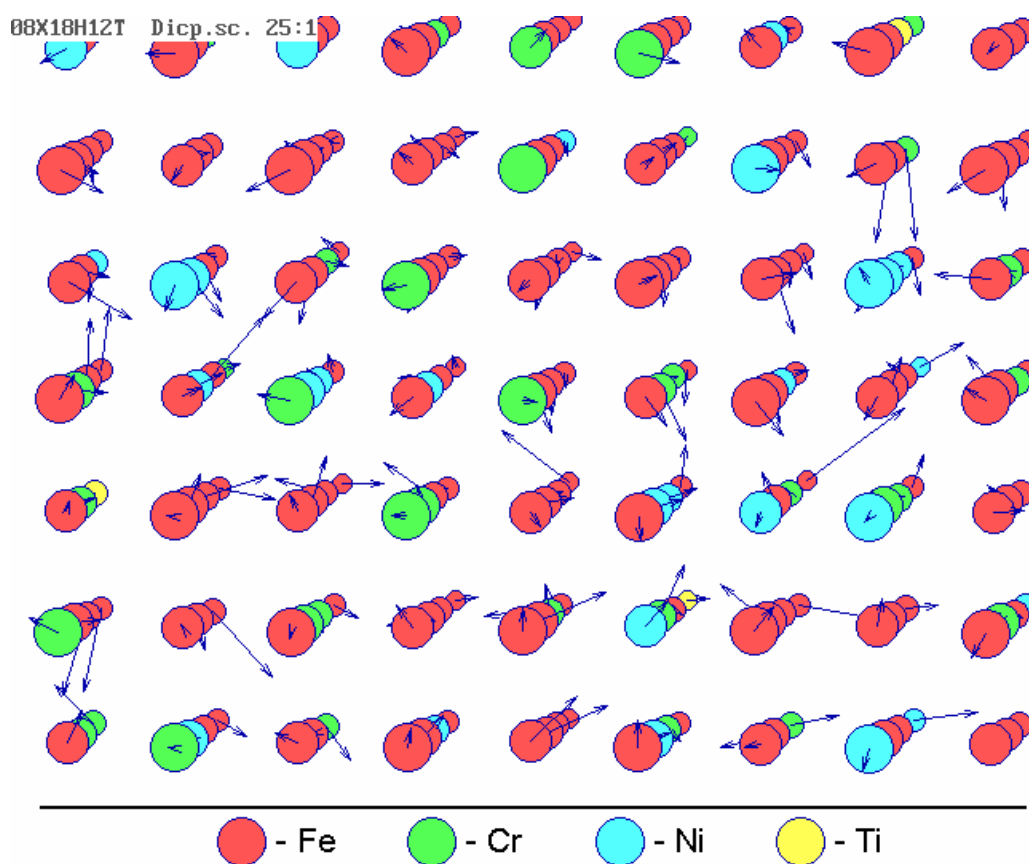


Рисунок 11. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в стали 08X18H12Т.

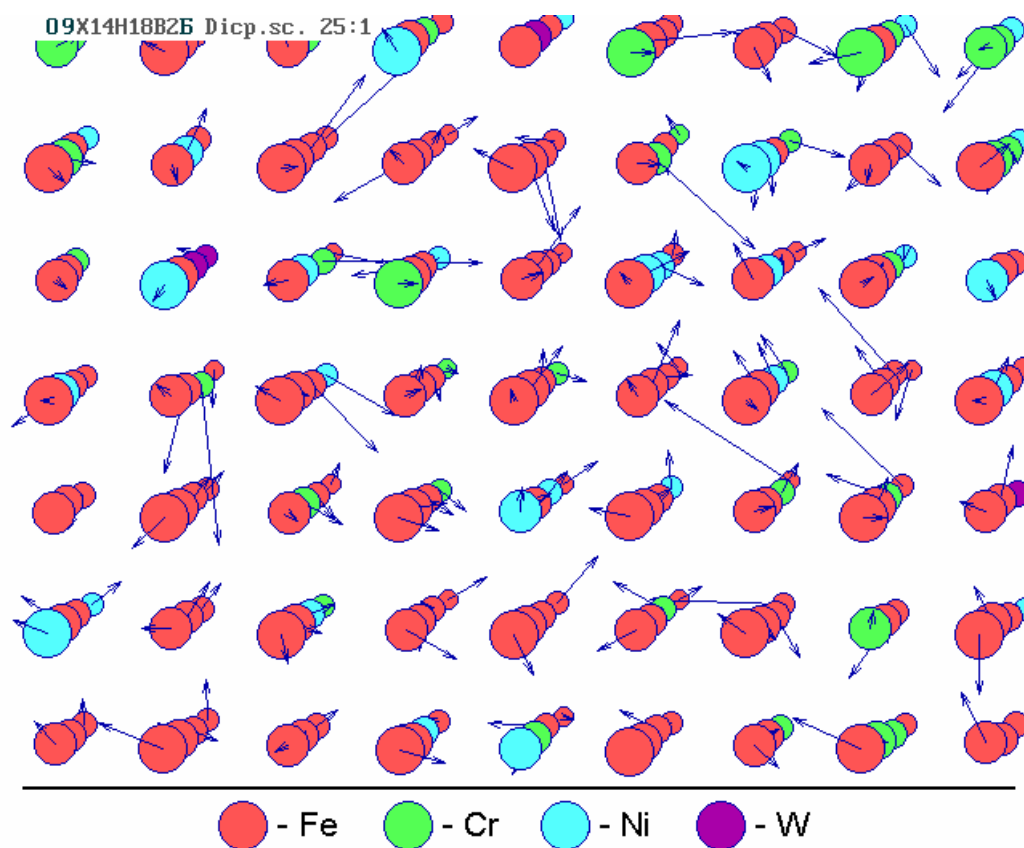


Рисунок 12. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в стали 09X14H18B2B.

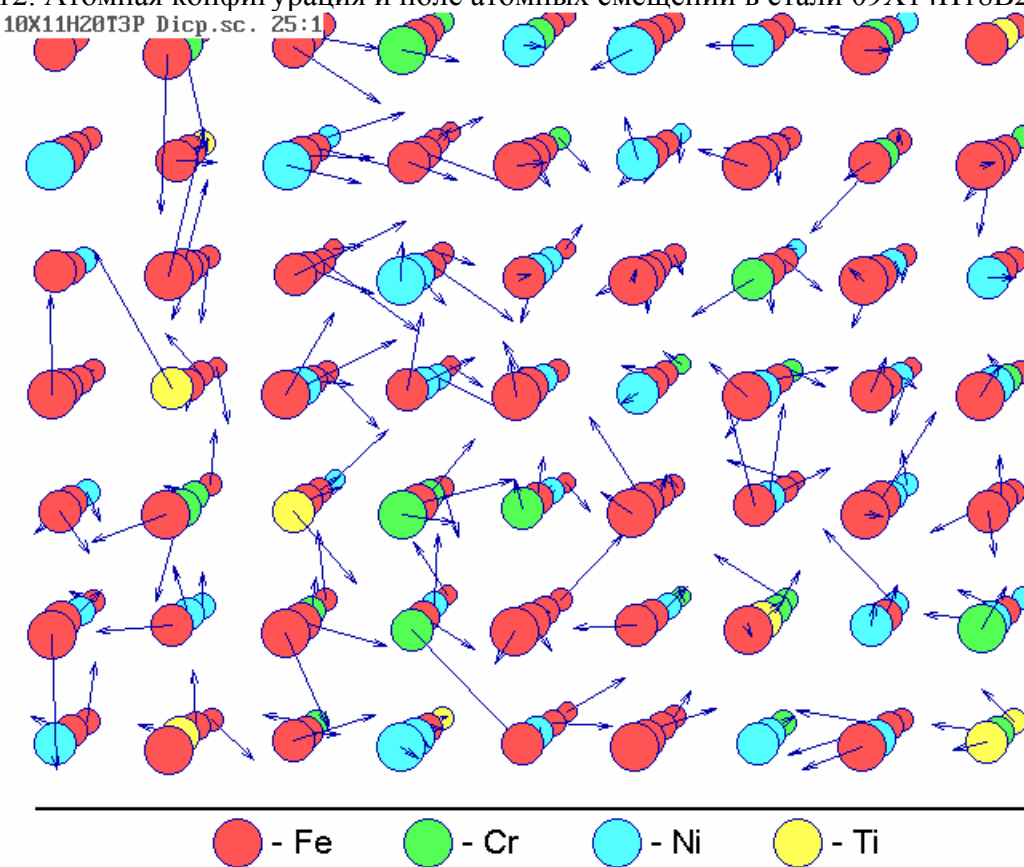


Рисунок 13. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в стали 10X11H20T3P.

На рисунке 11 приведена проекция кристалла стали 08X18H12T, содержащей всего 0,6 ат.% титана. Незначительные искажения решетки здесь обусловлены размерным фактором – близостью атомных радиусов Fe, Cr, Ni. То есть, присутствие хрома и никеля в составе стали не приводят к искажениям решетки. Однако, три атома титана, оказавшиеся в поле рисунка, вызывают преимущественно радиальные смещения прилегающих к ним атомов. В стали 09X14H18B2B (рис.12) содержащей уже 1 ат.% вольфрама, картина искажений оказывается не намного сложнее предыдущей. Опять же, в целом спокойное поле атомных смещений оказывается возмущенным присутствием трех атомов вольфрама, каждый из которых создает веерообразные конфигурации в своей окрестности. В стали 10X11H20T3P (рис.13), содержащей уже 3,5 ат.% титана картина искажений оказывается более сложной. Опять же наибольшие искажения вызваны атомами титана, которые оказались сконцентрированными в левом нижнем углу рисунка. Два близлежащих атома титана не только испытывают взаимное отталкивание, но и вызывают краудионные конфигурации, о которых свидетельствует то, что расположенные на одной прямой атом хрома и два атома титана смещены вдоль этой же прямой.

Таким образом, каждый атом вольфрама или титана как бы окружен областью растяжения – сферой радиуса  $\sim a_0$ . Вне этих областей наблюдается сжатие решетки. Так, на рисунке 13 область сжатия сформировалась в центре благодаря случайному расположению атомов титана по периметру рисунка. Детально выявить причину смещения каждого атома в кристалле, конечно же, невозможно. Тем не менее, дивергенция атомных смещений вблизи атомов Ti и W прослеживается.

Поскольку в рассматриваемых сталях атомы хрома и никеля оказывают незначительное влияние на формирование поля смещений, а атомы Ti, W вызывают большие искажения и имеют меньшее содержание по сравнению с Fe, Cr, Ni. то используемый выше термин «легирующие элементы» применительно к Ti и W для рассматриваемого класса сплавов оказывается оправданным. По-видимому, при повышении концентрации легирующего элемента произойдет дальнейшее повышение степени искаженности решетки неупорядоченного сплава. Но вследствие взаимного наложения полей смещений, вызываемых отдельными атомами должна произойти частичная компенсация этих полей. То есть, зависимость  $\langle S \rangle$ ,  $S_{\max}$  и обусловленных ими  $\sigma_B$ ,  $H_B$ ,  $\psi$ ,  $\delta$  от концентраций  $C_{Ti}$ ,  $C_W$  должна описываться законом близким к логарифмическому – вначале эффект заметный, а затем незначительный. Поэтому повышение суммарного содержания легирующих элементов вряд ли приведет к существенному упрочнению неупорядоченной фазы. Кроме того, при больших концентрациях легирующих элементов велика вероятность образования интерметаллических соединений  $Fe_2W$ ,  $Ni_3Ti$ ,  $Cr_2Ti$  и др. В этом случае включаются механизмы торможения дислокаций, не связанные с естественными искажениями решетки.

В результате проведенного анализа, для рассматриваемых сталей установлена корреляция между показателями механических свойств и степенью искаженности решеток. Теперь появляется возможность варьирования состава сплава и прогнозирования его механических свойств. Очевидно, что при этом невозможно взять производные от твердости сплава по концентрациям и приравнять их к нулю. Варьирование подразумевает многократное изготовление образцов различного состава и их последующие механические испытания. Изложенная выше методика позволяет хотя бы на начальном этапе избежать дорогостоящих экспериментов путем построения ожидаемых полей искажений кристаллических решеток помощью компьютерных методов и после анализа этих полей выбрать «оптимальный» состав. При этом в число легирующих элементов имеет смысл включить алюминий, так как он часто используется для создания специальных сталей и сплавов. Поскольку прочность неупорядоченных  $\gamma$ -твердых растворов монотонно зависит от степени искаженности их решеток, а поле естественных искажений системы Fe-Cr-Ni-Ti-W-Al определяется в основном содержанием легирующих элементов – Ti, W, Al, то имеет смысл проварьировать концентрации только легирующих элементов в заданных интервалах. Поскольку, в соответствии с правилами Юм-Розери, взаимная растворимость элементов с большим различием в атомных радиусах низка,

то интервалы концентраций, легирующих элементов, допускающих образование неупорядоченных твердых растворов должны быть невелики. В представленных выше четырех рассматриваемых сталях наиболее высокая концентрация титана достигается в стали 10X11H20T3P. С учетом этого обстоятельства, взаимного наложения полей атомных смещений от атомов легирующих элементов, взаимной растворимости элементов и возможности образования интерметаллидов имеет смысл ограничить интервал допустимых концентраций каждого из легирующих элементов от 0 до 3 ат.%. В таблице 4 представлены составы модельных сплавов с различным содержанием Al, Ti, W. При этом атомные доли хрома и никеля оставались фиксированными  $C_{Cr}=10$  ат.%,  $C_{Ni}=20$  ат.%, а изменение суммарной концентрации легирующих элементов достигалось за счет изменения концентрации железа. Номера пробных сплавов подобраны в соответствии с их составом. Сплав № 000 рассматривался в качестве эталонного и вообще не содержал легирующих элементов. Следующие три сплава 300, 030 и 003 были рассмотрены с целью определения влияния только одного из легирующих элементов на формирование поля смещений и имели в своем составе 3 ат.% этого элемента – Al, Ti или W. В остальных сплавах концентрация каждого из упомянутых элементов изменялась от 1 до 3 ат.%, так, что их суммарная концентрация не превышала 9 ат.%. Равновесные значения параметров решеток модельных сплавов находились в интервале от 3,592 до 3,620 Å, что вполне соответствует экспериментальным данным [9, 10]. Энергия связи меняется в пределах от 4,25 до 4,45 эВ на атом. Эта величина должна соответствовать температуре плавления того или иного сплава. В настоящем исследовании наибольший интерес представляют значения среднеквадратичного и максимального по образцу смещений, которые приведены в последних колонках таблицы 4. Решетка сплава 000 искажена незначительно. Соответствующие значения среднеквадратичного и максимального по образцу смещений составляют 0,025 и 0,051 Å.

Таблица 4.

Составы модельных сплавов и рассчитанные значения их средних характеристик.

№ сплава	$C_{Al}$	$C_{Ti}$	$C_{W}$	$C_{Fe}$	$E_B$ , эВ	$\langle S \rangle$ , Å	$S_{max}$ , Å
000	0	0	0	70	4,285	0,025	0,51
300	3	0	0	67	-4,258	0,035	0,097
030	0	3	0	67	-4,302	0,049	0,134
003	0	0	3	67	-4,331	0,046	0,297
111	1	1	1	67	-4,321	0,045	0,144
112	1	1	2	66	-4,359	0,060	0,156
113	1	1	3	65	-4,432	0,072	0,196
121	1	2	1	66	-4,322	0,054	0,164
122	1	2	2	65	-4,367	0,064	0,208
123	1	2	3	64	-4,415	0,076	0,259
131	1	3	1	65	-4,327	0,057	0,177
132	1	3	2	64	-4,366	0,068	0,183
133	1	3	3	63	-4,379	0,073	0,187
211	2	1	1	66	-4,317	0,049	0,166
212	2	1	2	65	-4,368	0,058	0,156
213	2	1	3	64	-4,356	0,071	0,229
221	2	2	1	65	-4,319	0,052	0,147
222	2	2	2	64	-4,367	0,060	0,167
223	2	2	3	63	-4,418	0,074	0,234

№ сплава	C <sub>Al</sub>	C <sub>Al</sub>	C <sub>Al</sub>	C <sub>Al</sub>	E <sub>B</sub> , эВ	<S>, Å	S <sub>max</sub> , Å
231	2	3	1	64	-4,321	0,059	0,159
232	2	3	2	63	-4,359	0,072	0,276
233	2	3	3	62	-4,386	0,084	0,224
311	3	1	1	65	-4,303	0,047	0,128
312	3	1	2	64	-4,348	0,060	0,168
313	3	1	3	63	-4,408	0,071	0,311
321	3	2	1	64	-4,313	0,058	0,167
322	3	2	2	63	-4,364	0,078	0,216
323	3	2	3	62	-4,399	0,081	0,197
331	3	3	1	63	-4,309	0,058	0,134
332	3	3	2	62	-4,363	0,074	0,196
333	3	3	3	61	-4,401	0,085	0,221

Из гистограммы распределения атомных смещений по величинам и атомной конфигурации этого сплава, приведенных на рис. 14, 15 видно, что решетка узлов, образованная центрами атомов близка к идеальной. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что атомы хрома и никеля почти не влияют на искаженность решетки. Для сплавов, имеющих в своем составе только один легирующий элемент, наибольшая величина среднеквадратичных смещений достигается для сплава 300, «упрочненным» атомами алюминия ( $\langle S \rangle = 0,035 \text{ Å}$ ), а наименьшая – для сплава 003, «упрочненным» атомами вольфрама ( $\langle S \rangle = 0,055 \text{ Å}$ ). Соответствующие гистограммы представлены на рис. 16 – 18, а атомные конфигурации на рис. 19 – 21. Равномерно распределенные атомы алюминия (рис. 19) формируют равномерное, изотропное распределение векторов атомных смещений. Характерно, что здесь нет областей локального расширения решетки вблизи отдельного атома Al. То есть, атом алюминия формирует поле смещений на расстоянии 4 – 6 Å от себя.

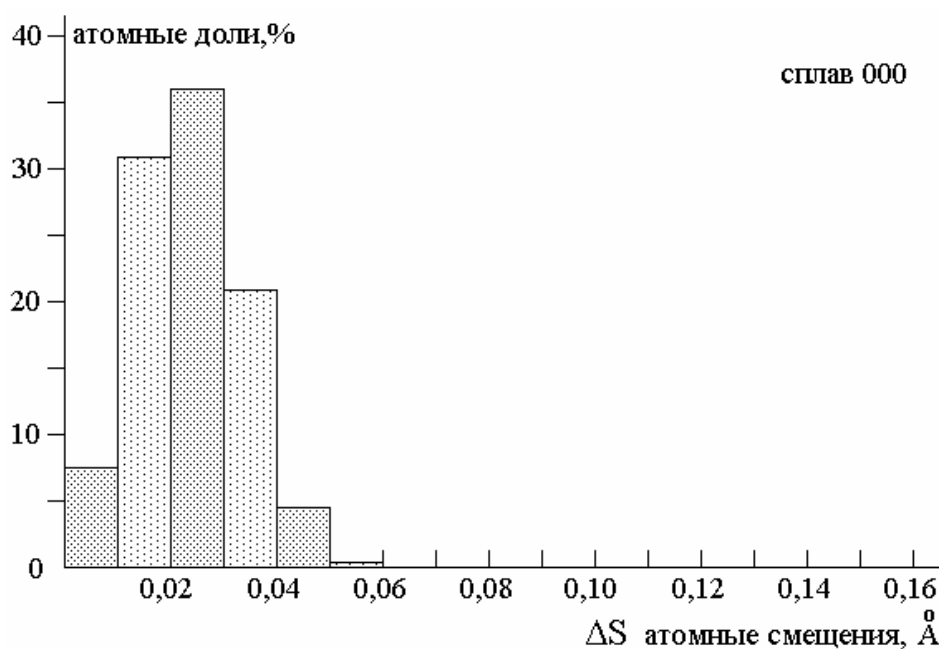


Рисунок 14. Распределение атомов по величине атомных смещений в сплаве 000.

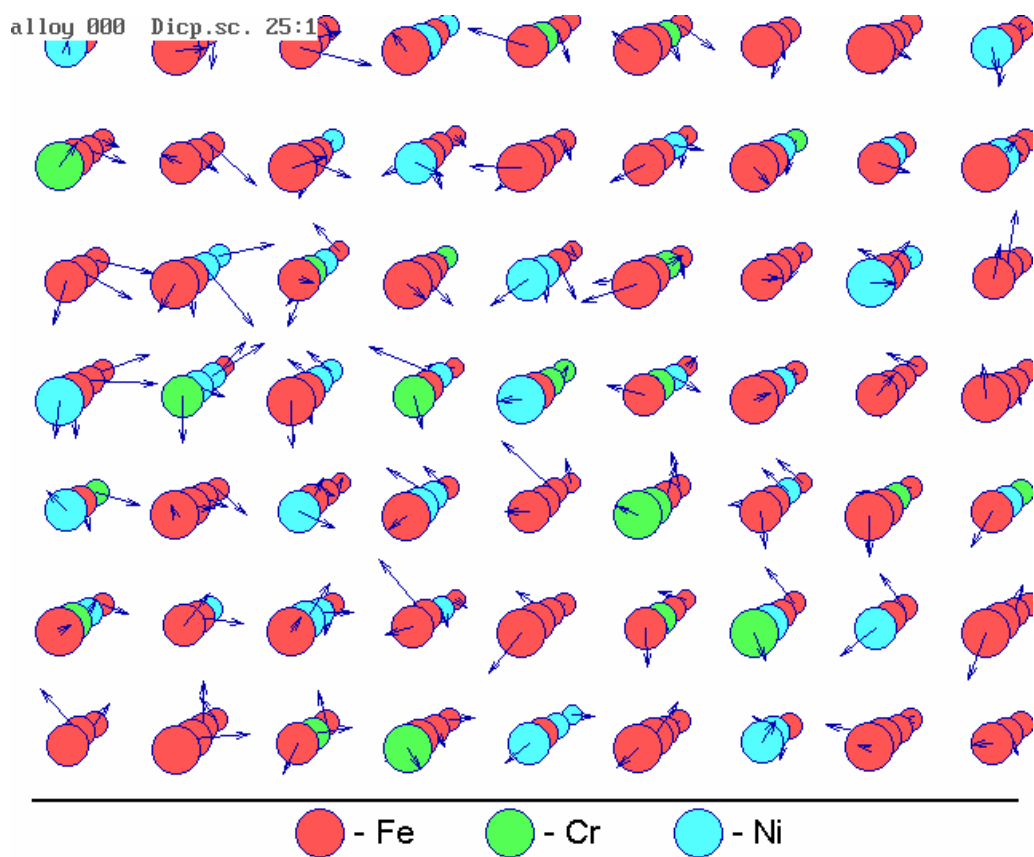


Рисунок 15. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 000.

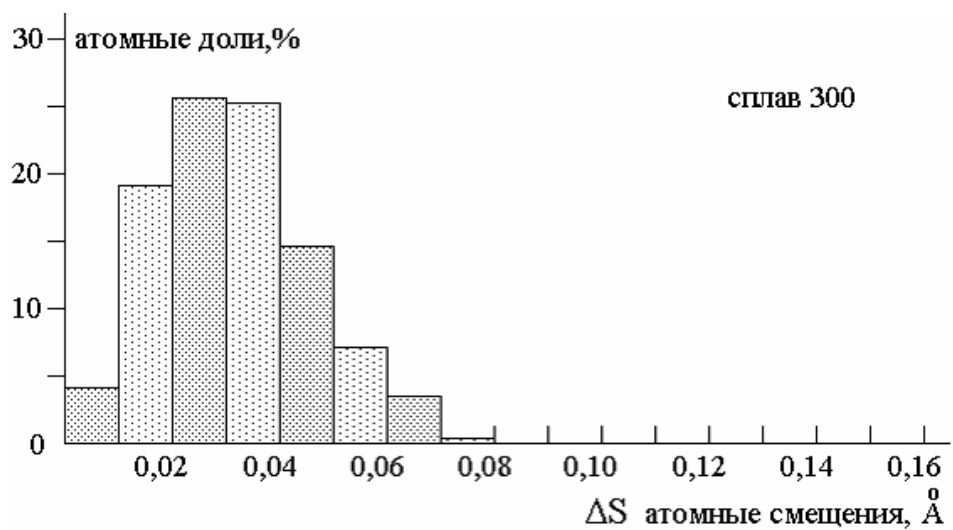


Рисунок 16. Распределение атомов по величине атомных смещений в сплаве 300.



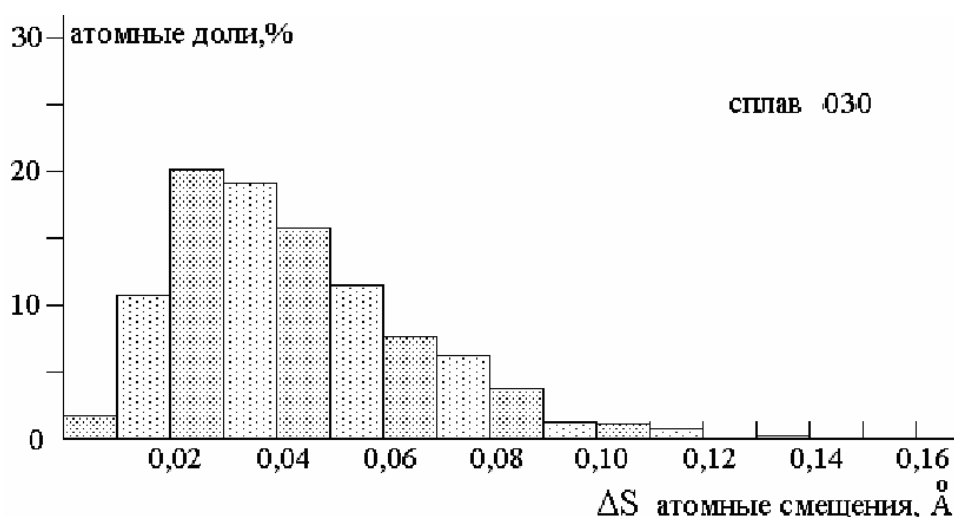


Рисунок 17. Распределение атомов по величине атомных смещений в сплаве 030.

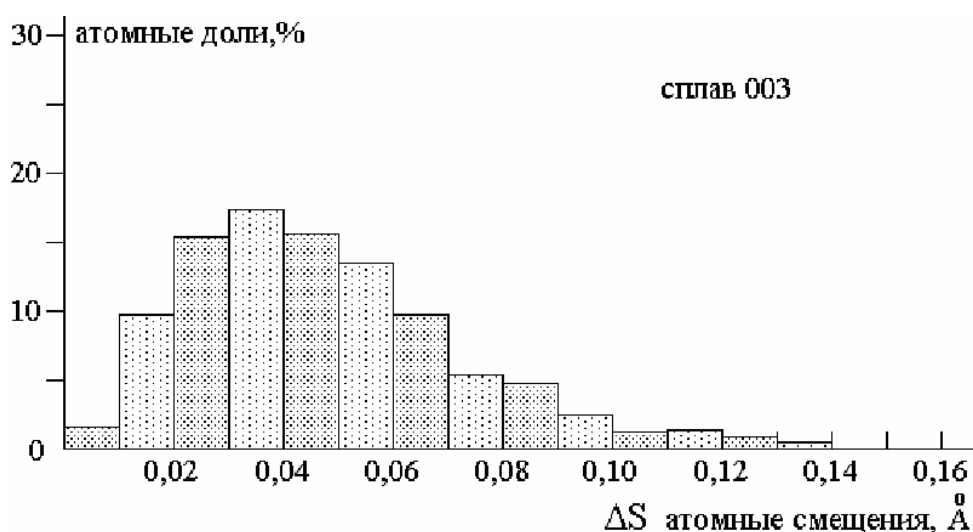


Рисунок 18. Распределение атомов по величине атомных смещений в сплаве 003.

Это приводит к взаимному перекрытию полей от отдельных атомов и компенсации величин смещений. Напротив, поля смещений, вызываемые атомами титана (рис. 20), более локализованы. Это приводит к формированию «взрывообразных» областей как вокруг отдельных атомов титана, так и вокруг случайно образованных ими групп, как это имеет место в левом нижнем углу рис. 20. Здесь же прослеживается эффект взаимного отталкивания атомов титана. Гораздо большие смещения по сравнению с теми, которые имеют место вблизи атома титана вызываются атомом вольфрама (рис. 21). Например, одиночный атом W, расположенный в середине третьего слева вертикального ряда окружен веером расходящихся векторов атомных смещений и, следовательно, формирует вокруг себя локализованную область растяжения решетки. Столь существенное различие в атомных конфигурациях, вызываемое одиночными атомами алюминия и вольфрама, обусловлено видом потенциалов их взаимодействия с другими атомами (рис. 1 – 4). Атомные радиусы Al и W почти одинаковы. Однако глубины «ямки» потенциалов, связывающих эти атомы с другими, существенно различаются. Поэтому силы отталкивания, проявляющиеся на расстояниях 1 – 2 Å, оказываются для атома W в несколько раз большими, как, впрочем, и силы притяжения на расстояниях 3– 5 Å.

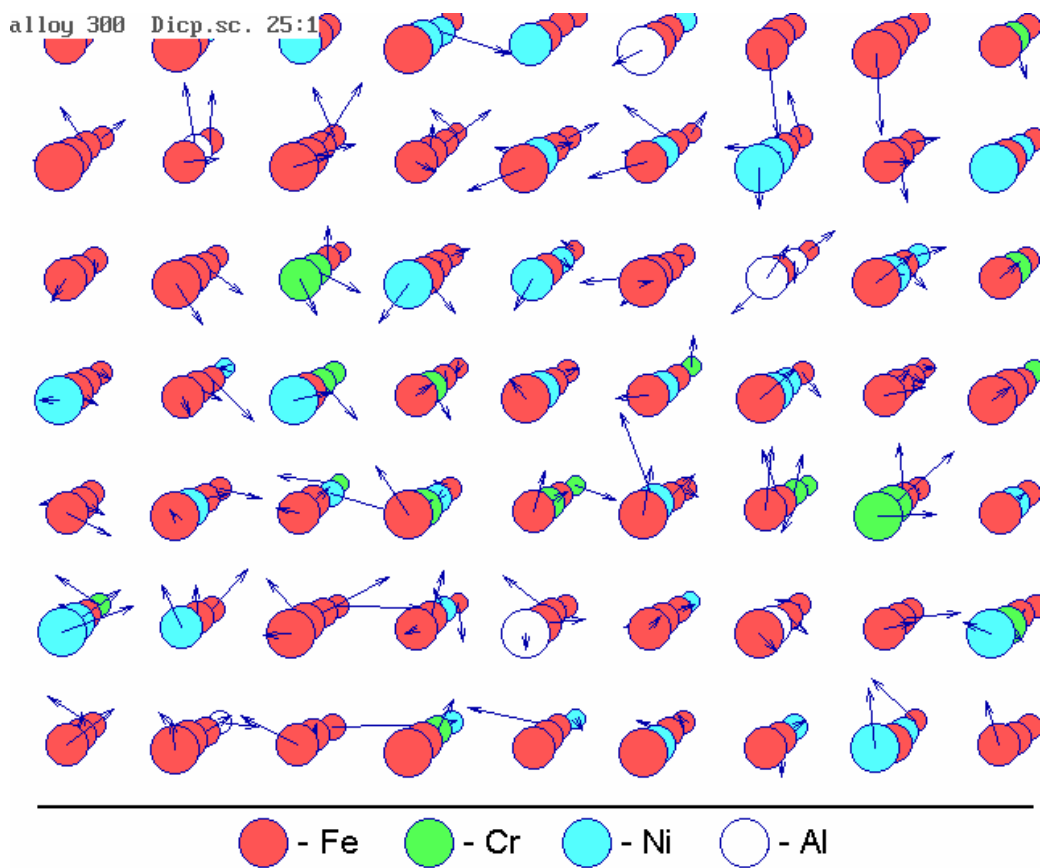


Рисунок 19. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 300.

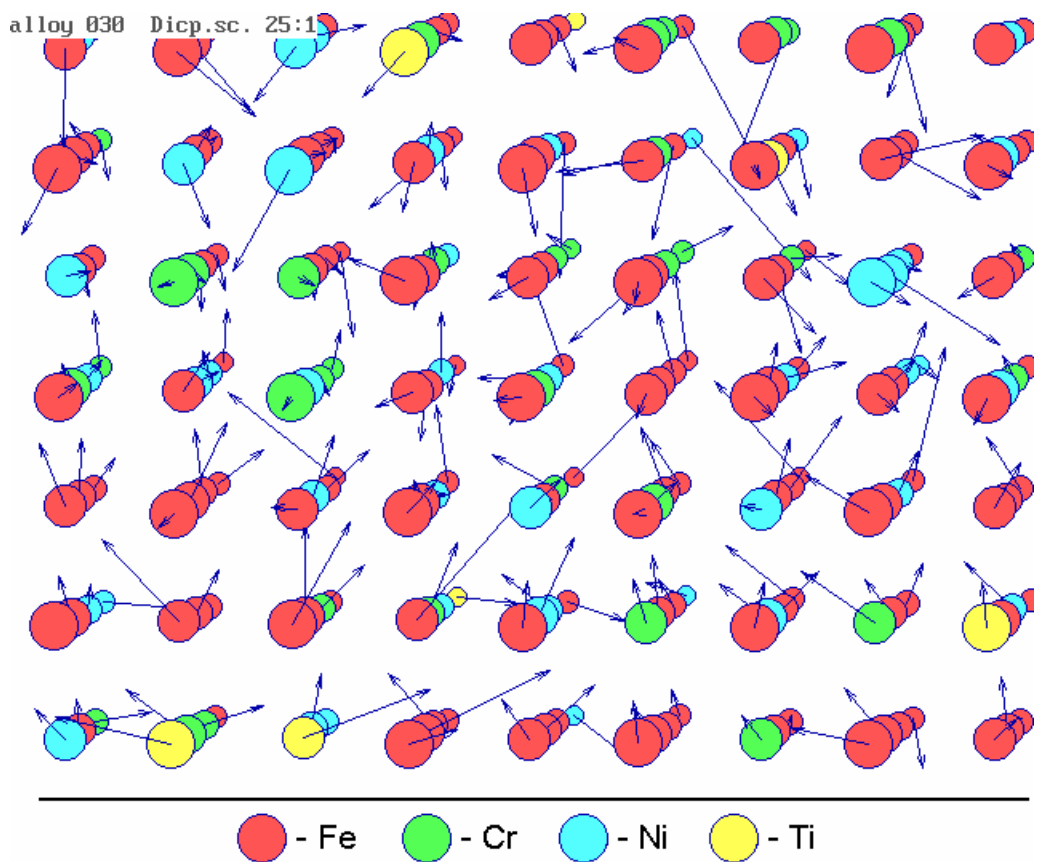


Рисунок 20. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 030.

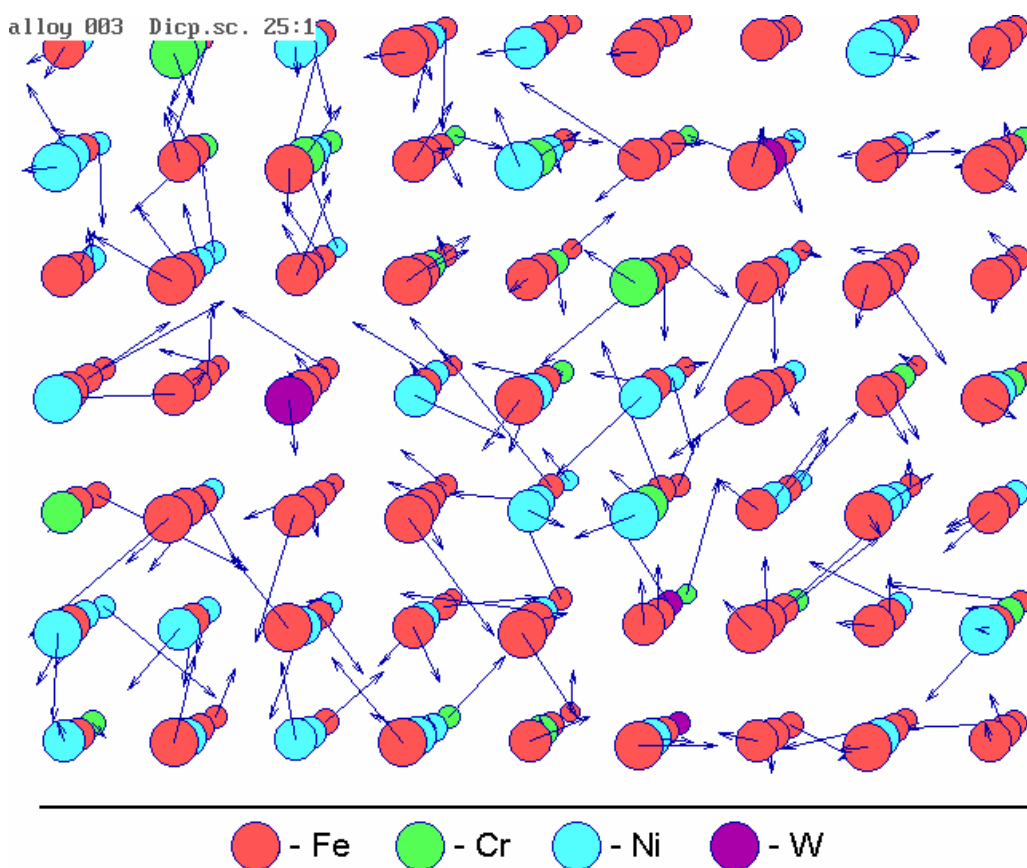


Рисунок 21. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 003.

Наибольшие искажения решетки наблюдаются для сплава 333, содержащего по 3 ат.% каждого из легирующих элементов. Гистограмма распределения атомов по смещениям для этого сплава (рис. 22) очень пологая. Несмещенных атомов почти нет. Величина среднеквадратичных смещений наибольшая –  $\langle S \rangle = 0,085 \text{ \AA}$ . Атомная конфигурация и поле естественных искажений решетки сплава 333 приведены на рис. 23. Шесть атомов титана, два атома вольфрама и один атом алюминия, случайно сгруппировавшиеся в области кристалла, видимой в левом верхнем углу рис. 23 создают мощное поле выталкивания атомов Fe, Cr, Ni из этой области. Вне её наблюдается сжатие решетки, обусловленное как действием отмеченной группы атомов, так и других подобных ей групп, но не попавших в зону компьютерного снимка. сплавом 333 ( $S_{\max} = 0,221 \text{ \AA}$ ) величины максимальных атомных смещений. Если судить только по величине атомных смещений, то максимальная она, конечно же, у сплава 333, в то время как у других сплавов наблюдаются большие, по сравнению со сплавом 333 ( $S_{\max} = 0,221 \text{ \AA}$ ) величины максимальных атомных смещений. Таковыми, например, являются сплавы 213, 223, 232, 313 с содержанием вольфрама в каждом из них 3 ат.%. Что касается гистограмм (рис. 24 – 27), то все они имеют незначительные различия, но в целом их центры тяжести смещены в область величин 0,06 – 0,09  $\text{\AA}$  и имеют довольно пологий вид. Для атомных конфигураций тех же сплавов (рис. 28-31) принципиальных различий нет. Максимальные смещения могут испытывать атомы различных сортов. В сплаве 213 и 223 – это атомы Fe и W; в 232 – Al и Fe; в 313 – Fe и Cr. Большие смещения атомов Fe обусловлены, по-видимому, вероятностным фактором, то есть, тем, что железа в этих сплавах содержится больше всех других элементов. Максимальные из максимальных величин атомных смещений следует понимать как удачное соотношение между взаимным усилением и взаимной компенсацией полей от отдельных атомов для данного состава.

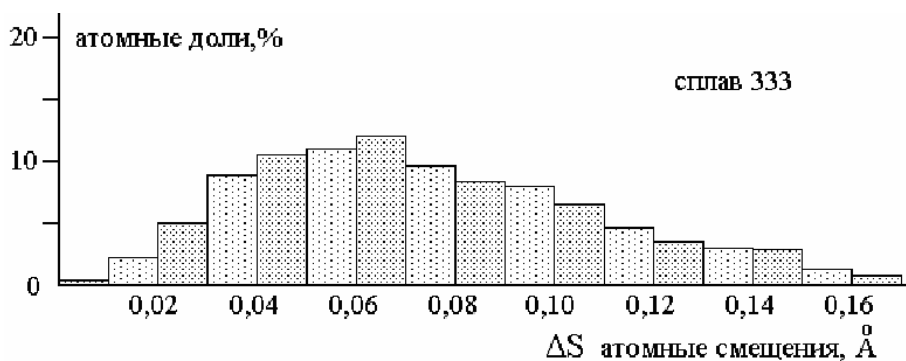


Рисунок 22. Распределение атомов по величине атомных смещений в сплаве 333.

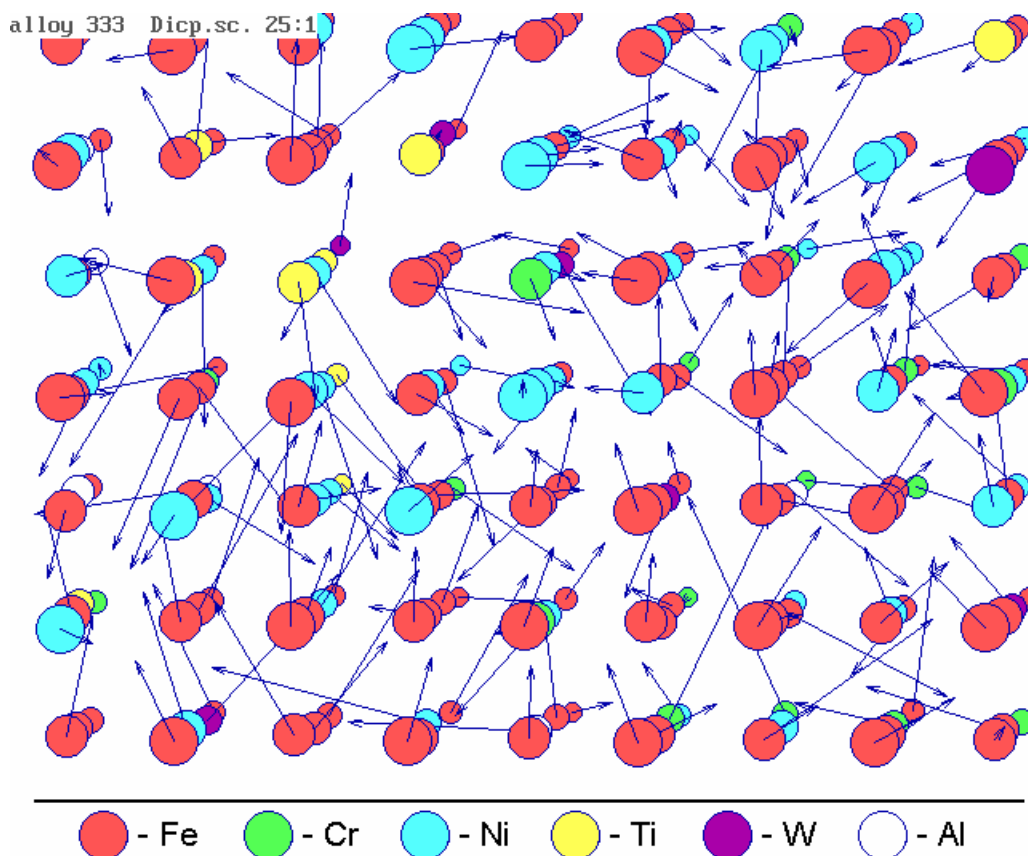


Рисунок 23. Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 333.

На основании данных таблицы 4, рассмотрения гистограмм и картин атомных конфигураций некоторых модельных сплавов и при условии отсутствия дополнительных (технических, экономических) ограничений на состав сплава «оптимальным», с позиций рассмотрения лишь степени искаженности решетки и ожидаемого комплекса механических свойств, конечно же, является сплав 333. Качественно это было очевидно с самого начала – чем больше содержание легирующих элементов, тем прочнее сплав. Однако излишнее легирование, по-видимому, не оправдано, поскольку, например, пятый процент вольфрама приводит к существенно меньшему эффекту, чем первый.

Таким образом, присутствие в решетке  $\gamma$ -фазы неупорядоченного сплава легирующих элементов, безусловно, приводит к возникновению полей атомных смещений, а это, в свою очередь, к её упрочнению. С другой стороны, поскольку наиболее легкое скольжение дислокаций имеет место ГЦК кристаллах, то среди других фаз в стали или сплаве  $\gamma$ -фаза оказывается наиболее склонна к пластической деформации, и, следовательно, является наименее прочной. С учетом этого обстоятельства, а также того, что  $\gamma$ -фаза, по определению, превалирует в  $\gamma$ -сплавах, её упрочнение должно приводить к упрочнению сплава в целом. Однако,

поскольку легирующие элементы, и, в частности Ti, W, зачастую являются карбидообразующими, то при малом их содержании велика вероятность того, что почти все их количества окажутся связаны в карбиды, а  $\gamma$ -фаза будет сформирована атомами основных элементов. Упрочнение в этом случае будет незначительным. Дальнейшее повышение содержания легирующих элементов до определенных пределов (~10 ат.%) в сплаве приведет к увеличению их концентрации и в  $\gamma$ -фазе, искажению её решетки и быстрому упрочнению. При этом вступает в действие фактор взаимного наложения полей, о котором говорилось выше и легирование становится нецелесообразным.

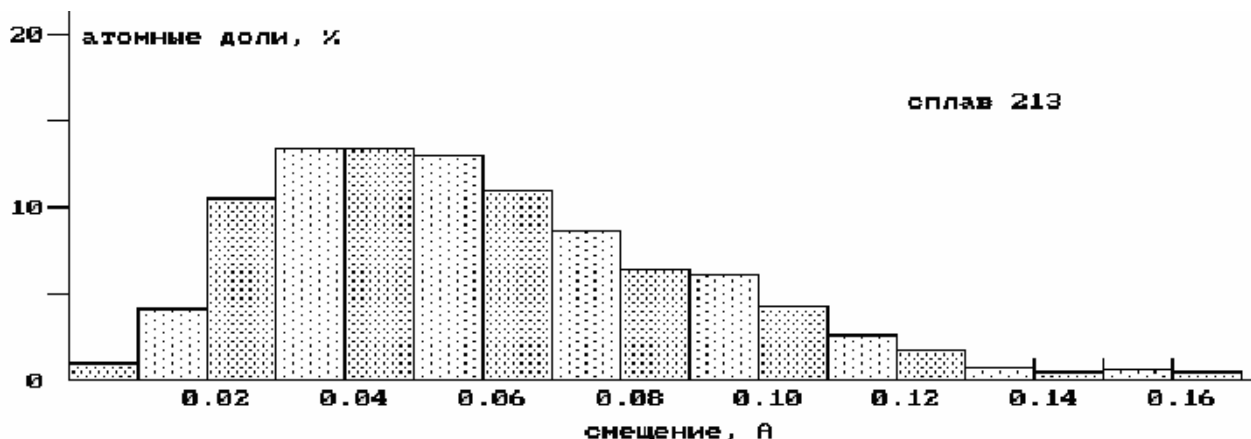


Рисунок 24. Распределение атомов по величинам атомных смещений в сплаве 213.

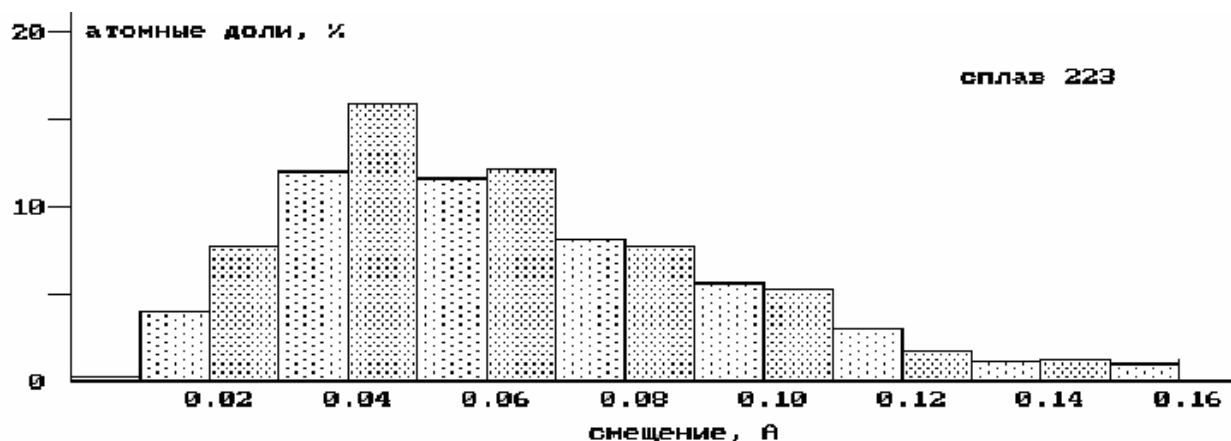


Рисунок 25. Распределение атомов по величинам атомных смещений в сплаве 223.

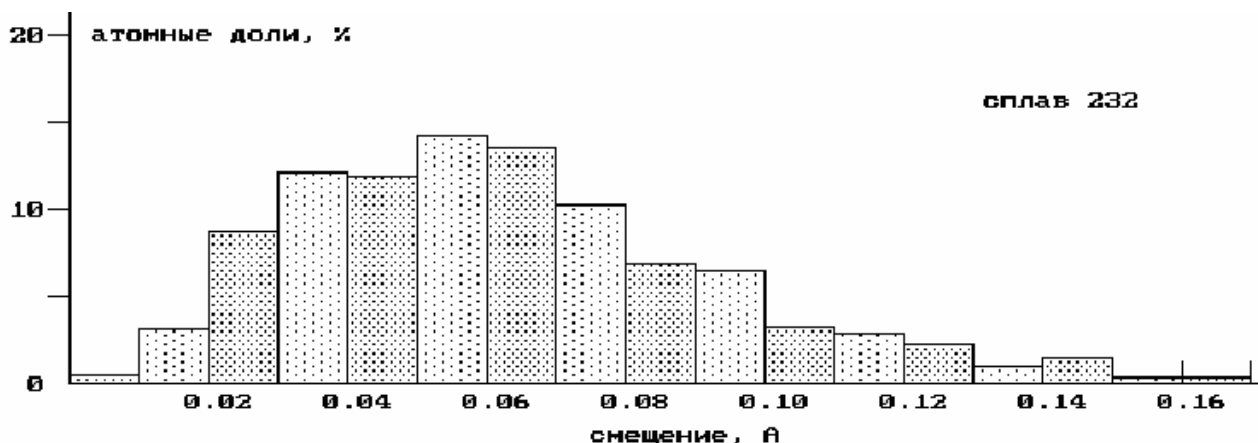


Рисунок 26. Распределение атомов по величинам атомных смещений в сплаве 232.

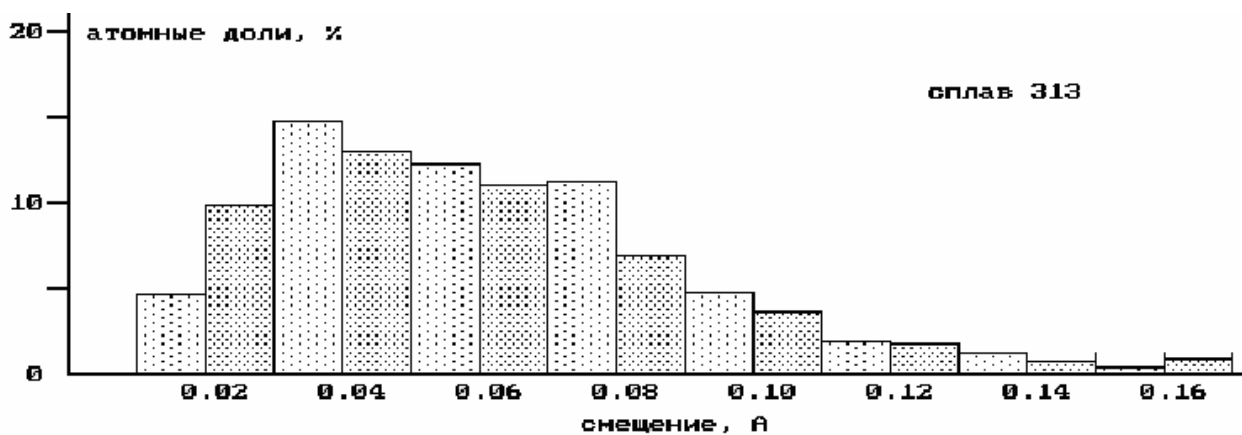


Рисунок 27. Распределение атомов по величинам атомных смещений в сплаве 313.

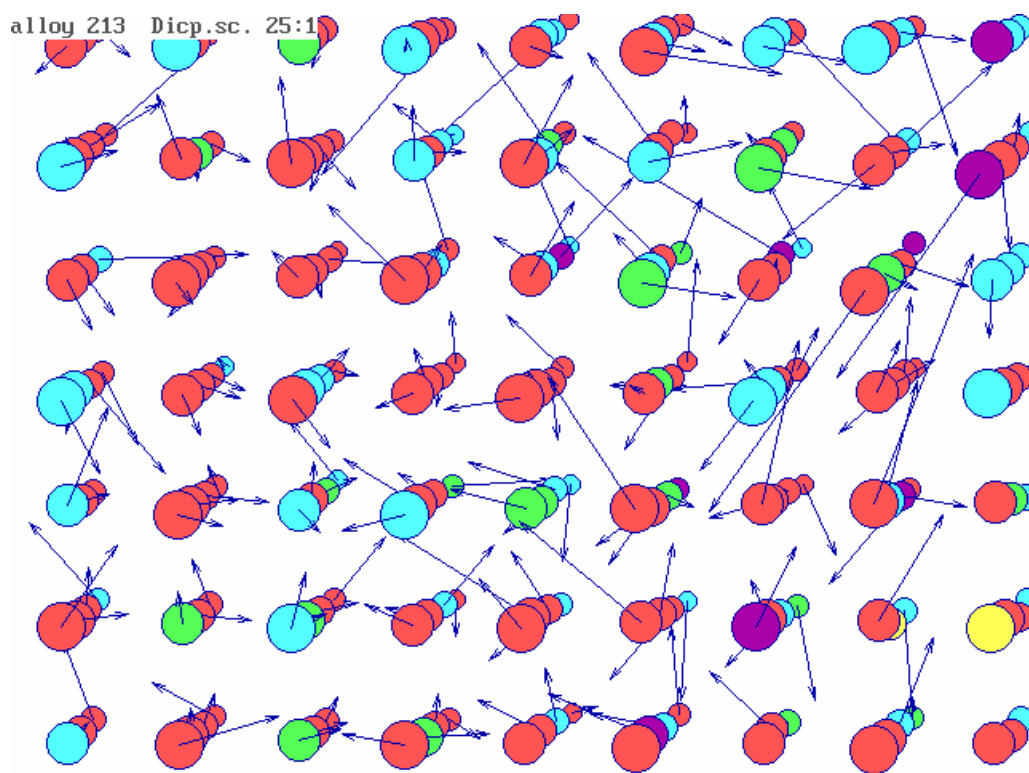


Рис. 28 Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 213.

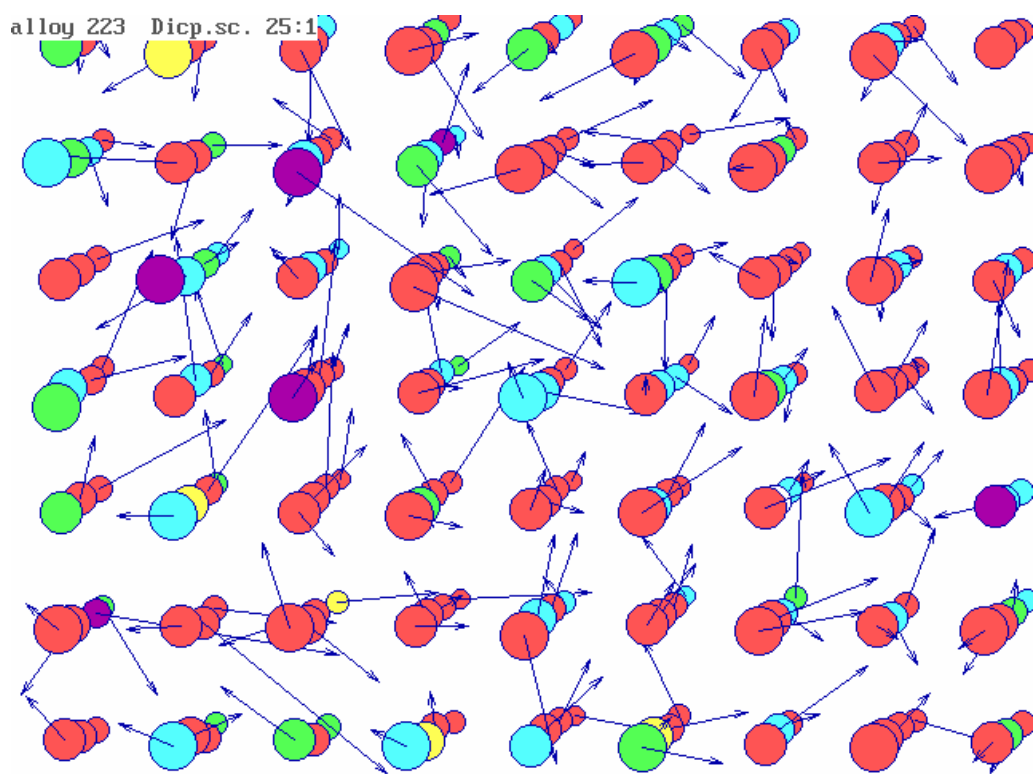


Рис. 29 Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 223.

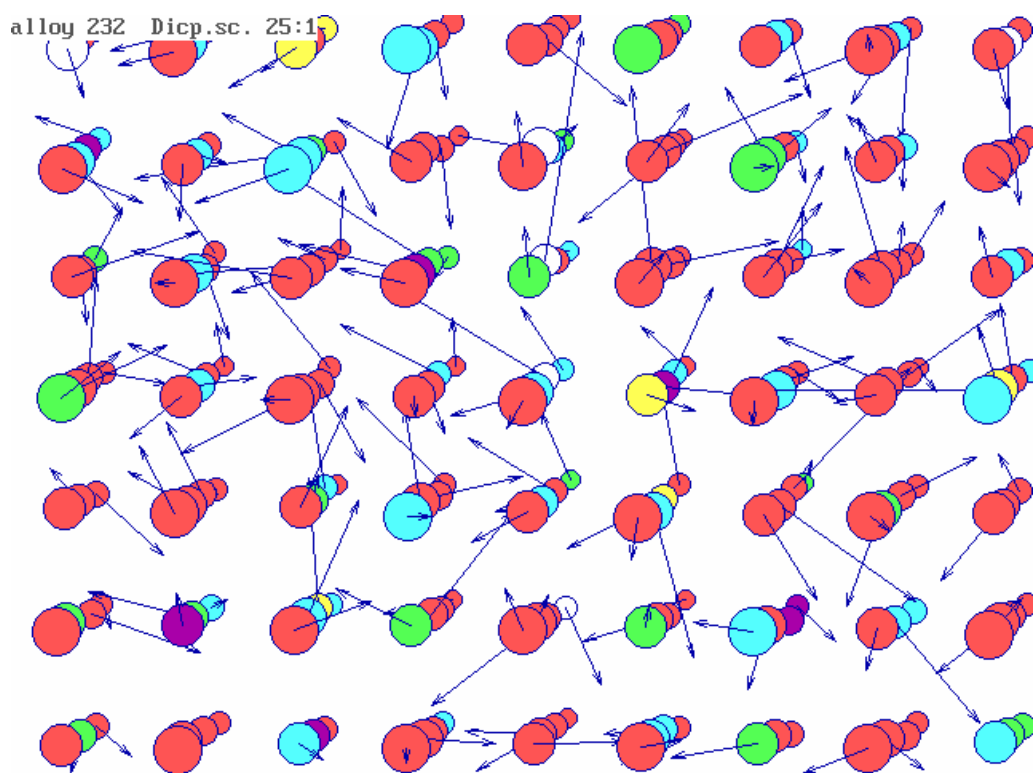


Рис. 30 Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 232.

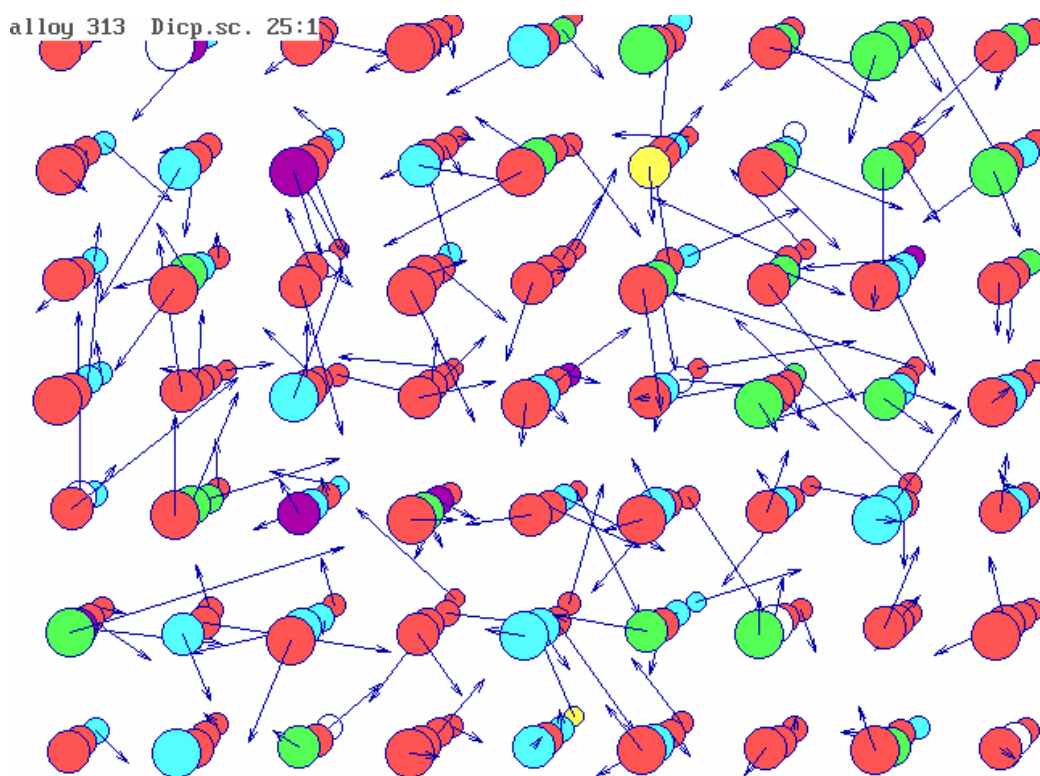


Рис. 31 Атомная конфигурация и поле атомных смещений в сплаве 313.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант 06–08–00263.

### Литература

1. Фридель Ж. Дислокации.- М.: Мир, 1967.- 644 с.
2. Дударев Е.Ф. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов.- Томск: ТГУ, 1988.- 255 с.
3. Ганеев А.А., Нургаянова О.С. Подходы к автоматизации проектирования новых литейных жаропрочных никелевых сплавов.- Вестник АлтГТУ. 2005, № 3-4.- С.112-115.
4. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 366 с.
5. Шульце Г. Металлофизика.- М.: Мир, 1971.- 503 с.
6. Баранов М.А. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов // ЭФТЖ. 2006. Т.1. С 34-48. <http://eftj.secna.ru/0501/06013r.pdf>.
7. Гуляев А.П. Металловедение.- М.: Металлургия, 1977.- 647 с.
8. Сорокин В.Г, Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 1989.- 640 с.
9. Справочник металлста. В 5-и т. Т 2. Под ред. Рахштадта А.Г. и Брострема В.А. М.: Машиностроение. 1976.- 720 с.
- 10 Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник.- М.: Машиностроение. 1979.- 133 с.
11. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ.- М.: Металлургия, 1970.- 647 с.

Получено Редакцией 19.12.06