

РОЛЬ ВАКАНСИЙ И РАСТВОРЕННЫХ АТОМОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ α -Fe ПРИ КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ В НАКОВАЛЬНЕ БРИДЖМЕНА

**Жуков О.П., Филиппова В.П., Томчук А.А., Басов С.В., Неумоин К.В.,
Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Головачёв С.Г.**

ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П.Бардина», г.Москва, Россия; zhukov.op@yandex.ru

Методом рентгеновской дифрактометрии анализировалось изменение периода кристаллической решетки твердых растворов на основе α -Fe, подвергнутых деформации кручением под высоким давлением (КВД), с применением наковальни Бриджмена. Исследуемые сплавы, закаленные в воду с предплавильных температур для растворения всех компонентов, содержали элементы, являющиеся основными легирующими (Ni, Cr, Mo, Al, B) или примесями (P, S, Sn) в конструкционных сталях. Деформирование осуществлялось кручением на 1 оборот при внешнем вертикальном давлении 40 Гпа, в изотермических условиях, при комнатной температуре, на воздухе. Параметр ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α -Fe, $a_{зак}$, определяли по угловому положению максимума пика Cu-излучения $K\alpha_1$ дифракционной линии (310) α -Fe, по стандартной методике, описанной в [2], с усреднением результатов измерений по площади образца около 12 мм².

В Таблице представлены средние значения изменения периода ОЦК кристаллической решетки α -Fe для исследованных образцов в деформированном состоянии по сравнению с недеформированным, ($a_{деф}-a_{зак}$), и отлчию периода ОЦК кристаллической решетки твердого раствора от чистого α -Fe, ($a_{спл}-a_{Fe}$), для недеформированных сплавов, а также приведены данные о концентрации основных элементов и примесей в исследованных сплавах.

Таблица - Результаты исследования концентрационного, $a_{зак}-a_{Fe}$, и деформационного, $a_{деф}-a_{зак}$, изменения периода кристаллической решетки твердых растворов на основе α -Fe

Сплав	Химический состав сплава, ат. %					Изменение периода решетки	
	P	S	N	C	Другие элементы	$a_{зак}-a_{Fe}$, 10 ⁻⁶ нм	$a_{деф}-a_{зак}$, 10 ⁻⁶ нм
Fe-0,13P	0,13	0,007	0,02	0,03	0,06Al; 0,05Si	-59	-13
Fe-0,02S	0,005	0,016	0,01	0,01	0,07Ni; 0,04Si	-66	-877
Fe-0,02B-0,07P	0,07	0,005	0,03	0,02	0,2 Ni; 0,02B; 0,1Si	37	-315
Fe-0,2Sn-0,01P	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01Cr; 0,1Ni; 0,17Sn	171	-693
Fe-2Cr-0,05P	0,05	0,005	0,05	0,01	2,6 Cr	186	200
Fe-2Cr-0,2P	0,20	0,003	0,04	0,03	2,3 Cr	68	770
Fe-3Ni-0,03P	0,03	0,005	0,003	0,01	3,1 Ni	90	333
Fe-3Mo-0,15P	0,15	0,004	0,10	0,01	3,1 Mo; 0,1 Si	909	710
Fe-3Mo-0,03P	0,03	0,006	0,06	0,01	3,0 Mo; 0,1 Si	1002	500
Fe-3Al-0,06P	0,06	0,007	0,01	0,02	3,4 Al	708	443

Полученные экспериментальные данные показывают, что изменения периода кристаллической решетки деформированного образца по сравнению с недеформированным ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}}$) имеют разный знак для сплавов различного состава, что свидетельствует об уменьшении, ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}} < 0$), или увеличении, ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}} > 0$), периода кристаллической решетки под действием приложенной интенсивной пластической деформации. Заметим, что остаточные напряжения должны тоже изменять период кристаллической решетки деформированных сплавов, но поскольку, согласно проведенным оценкам, деформация для всех сплавов была одинаковая, то вклад остаточных напряжений считаем постоянным. Далее рассмотрим возможные причины наблюдаемых изменений периода кристаллической решетки в зависимости от состава сплава и деформации.

Наблюдаемое изменение периода кристаллической решетки по сравнению с чистым α -Fe, ($a_{\text{спл}} - a_{\text{Fe}}$), согласно результатам работы [3], пропорционально концентрации растворенных атомов, с соответствующим знаком у коэффициента пропорциональности (минус - для сжимающих искажений, плюс - для растягивающих), т.е. P, S, Si – уменьшают период кристаллической решетки α -Fe, а Ni, Cr, Mo, Al, Sn, В, С, N – увеличивают.

В соответствии с принципом Ле-Шателье, воздействие на равновесную систему сжимающей деформации должно вызывать процессы, уменьшающие межатомные расстояния, а следовательно и период кристаллической решетки. Можно предложить как минимум четыре механизма деформационного уменьшения периода кристаллической решетки, ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}} < 0$), при КВД.

1) Под действием приложенной сжимающей нагрузки КВД в квазигидростатических условиях наковальни Бриджмена происходит увеличение концентрации вакансий, которые влияют на период кристаллической решетки аналогично «сжимающим» атомам, т.е. уменьшают его.

2) Согласно принципу Ле-Шателье, при сжатии, создаваемой деформацией КВД, должна повышаться растворимость элементов, атомы которых вносят сжимающие искажения в решетку α -Fe (это: P, S и Si), что может привести к уменьшению периода кристаллической решетки.

3) Аналогично, при сжимающей деформации должна понижаться растворимость элементов, атомы которых вносят растягивающие искажения в решетку α -Fe, это: Mo, Cr, Ni, Al, Sn (образующие твердый раствор замещения) и В, N, С (образующие твердый раствор внедрения). Атомы твердого раствора, вызывающие растягивающие искажения (Mo, Cr, Ni, Al, Sn, В), могут образовывать микро выделения фаз или сегрегации на дислокационных скоплениях и внутренних поверхностях, что снимает внутренние искажения кристаллической решетки и приводит к уменьшению периода, по сравнению с недеформированным состоянием.

4) Следующий механизм уменьшения периода кристаллической решетки при деформации КВД связан с тем, что атомы твердого раствора внедрения (В, N, С) могут взаимодействовать с образующимися вакансиями, занимая их место, и в результате такого замещения «растягивающие» искажения внедренных атомов превращаются в «сжимающие», поэтому ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}} < 0$) при наличии В, N, С в составе сплава.

В свете вышесказанного, возможна следующая интерпретация полученных экспериментальных результатов, представленных в Таблице для ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}} < 0$).

В сплавах Fe-0,13P и Fe-0,02S при деформации КВД образуется большое количество вакансий по сравнению с недеформированным состоянием. Поэтому период кристаллической решетки при деформировании – уменьшается (см. Таблицу).

В сплаве Fe-0,02В-0,07Р, по-видимому, растягивающие искажения, вносимые атомами внедрения (главным образом В) в кристаллическую решетку α -Fe, поглощаются образующимися в результате деформации вакансиями, количество которых относительно больше, по сравнению с атомами В. Растворимость последнего в α -Fe гораздо меньше, чем Mo, Cr, Ni, Al. Кроме того, согласно принципу Ле-Шателье, растворимость В, увеличивающего период решетки, должна уменьшаться при сжимающей деформации. Поэтому период решетки деформированного Fe-0,02В-0,07Р, по сравнению с недеформированным образцом, уменьшается, ($a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}} < 0$).

В сплаве Fe-0,2Sn-0,01P, несмотря на наличие компонента Sn, увеличивающего межатомные расстояния в α -Fe, наблюдается деформационное уменьшение периода кристаллической решетки, $(a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}}) < 0$. В деформированном образце Fe-0,2Sn-0,01P, по-видимому, происходит выделение атомов Sn в виде микро-фаз или сегрегаций на внутренних поверхностях и скоплениях дефектов, образующихся при деформации, т.к. растворимость этого элемента в α -Fe при комнатной температуре очень мала, и должна уменьшаться при сжимающей деформации. Поэтому по сравнению с недеформированным образцом наблюдается уменьшение периода решетки.

Далее, рассмотрим механизм деформационного увеличения периода кристаллической решетки, $(a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}}) > 0$, для сплавов Fe-Me-P (Me: Mo, Ni, Cr, Al),

Равновесное взаимное расположение атомов в исходном (недеформированном) твердом растворе, содержащем одновременно «растягивающие», и «сжимающие» атомы, таково, что атомы, вызывающие растягивающие искажения кристаллической решетки (Mo, Cr, Ni, Al), располагаются в некоторой близости от атомов, создающих области сжатия (P, S). Таким образом, при достаточно большой концентрации растворенных элементов происходит ощутимая взаимная компенсация упругих искажений, по сравнению с двойными сплавами, содержащими растворенные атомы только одного сорта. Взаимная компенсация растягивающих и упругих искажений приводит к уменьшению отличия периода кристаллической решетки от чистого металла. Это экспериментально подтверждается в [3] для тройных твердых растворов на основе α -Fe. Происходит обмен местами растворенных атомов замещения, вызывающих растягивающие искажения (Mo, Cr, Ni, Al), с образующимися при деформации КВД вакансиями, которые вносят сжимающие искажения в кристаллическую решетку. При этом, вакансии исчезают, и в кристаллической решетке остаются искажения только от растворенных атомов. Однако, по сравнению с недеформированным материалом, не успевает происходить сближение растягивающих и сжимающих атомов, т.к. в процессе деформации генерируются новые вакансии. Отсутствие взаимной компенсации искажений, вносимых сжимающими и растягивающими растворенными компонентами приводит к деформационному увеличению периода кристаллической решетки сплавов Fe-Me-P (Me: Mo, Ni, Cr, Al), по сравнению с недеформированным состоянием: $(a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}}) > 0$ (см. Таблицу). На справедливость описанного механизма указывает возрастание величины $(a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}})$ при относительном увеличении количества P, наблюдаемое для сплавов Fe-Me-P (Me: Mo, Ni, Cr, Al). Объясняется это тем, что несмотря на сжимающие искажения кристаллической решетки атомами P, при увеличении их концентрации возрастает доля потерянной компенсации растягивающих искажений, вносимых атомами Me, поэтому $(a_{\text{деф}} - a_{\text{зак}}) > 0$.

Полученные результаты указывают на то, что изменения параметра кристаллической решетки при деформации КВД контролируются взаимодействиями между растворенными атомами, вызывающими сжимающие (P, S) и растягивающие (Mo, Ni, Cr, Al, Sn, B) искажения, и между атомами и вакансиями, образующимися в процессе деформации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 17-08-01250).

Список литературы

1. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using High-pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications. // Progress in Metals Science, 53 (2008), p.893-979.
2. Тэйлор А. Рентгеновская металлография, пер. с англ. В.Г. Лютцау и др./ под редакцией проф. Б.Я. Пинеса – М.: Металлургия, 1965. - 663с.
3. Филиппова В.П., Макушев С.Ю. Анализ зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора на основе α -Fe от концентраций растворенных элементов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2015. №4. С.74-81.