

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ПЕРИОД ОЦК  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ  $\alpha$ -Fe МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ  
ДИФРАКТОМЕТРИИ**

**Филиппова В.П., Жуков О.П., Макушев С.Ю., Пименов Е.В., Басов С.В.,  
Неумоин К.В., Головачёв С.Г.**

*ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной  
металлургии им.И.П.Бардина», г.Москва, Россия; [varia.filippova@yandex.ru](mailto:varia.filippova@yandex.ru)*

Согласно принципам равновесной термодинамики, в идеальном кристалле в состоянии теплового равновесия всегда присутствует определенное количество вакансий, концентрация которых экспоненциально увеличивается при повышении температуры, в соответствии с известной формулой Больцмана, полученной применением классической статистики молекулярного газа к металлам:

$$C_v = \frac{n}{N} = \exp(-E_v / kT) \quad (1),$$

где  $E_v > 0$  – энергия образования вакансии. Традиционно, вакансии, межузельные атомы и бивакансии рассматриваются как точечные дефекты, которые в чистом кристалле могут существовать одновременно. Причем, считается, что количество последних должно быть гораздо меньше первых. Традиционно рассматривают два механизма образования вакансии: как перенос атома из внутреннего объема кристалла на его поверхность, с образованием выступа (по Шоттки); или как перемещение из узла кристаллической решетки в междоузлие (по Френкелю). Механизм образования бивакансии рассматривают как результат взаимодействия двух вакансий (по Шоттки), по аналогии с общими правилами реакций в газовых смесях или разбавленных растворах:  $V + V \rightarrow V_2$ . Таким образом, согласно закону действующих масс концентрация вакансий  $[V]$  и бивакансий  $[V_2]$  связаны условием:

$$[V_2] = K[V]^2 \quad (2),$$

где  $K = \alpha \exp(U/kT)$ ;  $\alpha$  – число возможных ориентаций бивакансий в кристалле, равное половине координационного числа (то есть числа ближайших соседей для данного узла: 8 для ОЦК решетки, 12 для ГЦК и ГПУ решетки);  $U$  – энергия связи вакансий в бивакансию, которая равна разности энергии образования двух вакансий и одной бивакансии:  $U = 2E_v - E_{2v}$ . Величина  $U$  заметно меньше энергии образования одиночной вакансии, поэтому концентрация бивакансий не превышает концентрацию одиночных вакансий. Согласно приведенным утверждениям получается следующее выражение для концентрации бивакансий:

$$C_{2v} = (C_{1v})^2 \exp(-E_{2v} / kT), \quad (3),$$

Согласно (3),  $C_{2v}$  только при высоких температурах может достигать «заметного» значения, которое, однако, гораздо меньше концентрации вакансий. Концентрация межузельных атомов, создающих области локального растяжения кристаллической решетки, также существенно мала, так как они «поглощаются» вакансиями, которые являются областями локального сжатия. Поэтому, при обычных условиях (когда не слишком высокая температура и внешнее давление) влиянием на объем кристалла бивакансий и межузельных атомов пренебрегают по сравнению с вакансиями.

В настоящей работе, на основании данных о периоде ОЦК кристаллической решетке чистого  $\alpha$ -Fe и твердых растворов на его основе, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, анализируются концентрационные соотношения вакансий и бивакансий, образующихся при закалке из предплавленных температур.

Данные рентгеновской дифрактометрии ( $a_{спл}$ ,  $a_{Fe}$ ), получены с использованием установки типа «ДРОН-УМ1» по стандартной прецизионной методике [1]. При этом фиксировался рефлекс от большеугловой линии для плоскости (310) в рентгеновском излучении Fe  $K_\beta$ . В качестве единого эталона для каждой серии измерений рассматривали образец чистого отожженного железа ( $a_{Fe}$ ), что позволило исключить систематическую ошибку и обеспечить точность определения  $a_{спл}$  порядка 0,01%.

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

В работе [3] получены аналогичные данные по периоду ОЦК решетки  $\alpha$ -Fe в зависимости от концентрации Р для сплавов  $\alpha$ -(Fe, Р). При этом записывалась спектральная линия (310) рентгеновского излучения Си  $K_{\alpha 1\alpha 2}$ , которая для ОЦК железа расположена в прецизионной области дифракционного спектра и является самой интенсивной в данном диапазоне. Расчёт периода кристаллической решетки в работе [3] проводился по положению середины дифракционной спектральной линии Си  $K_{\alpha 1}$  для плоскости (310). Результаты [3], представлены на рис.2.

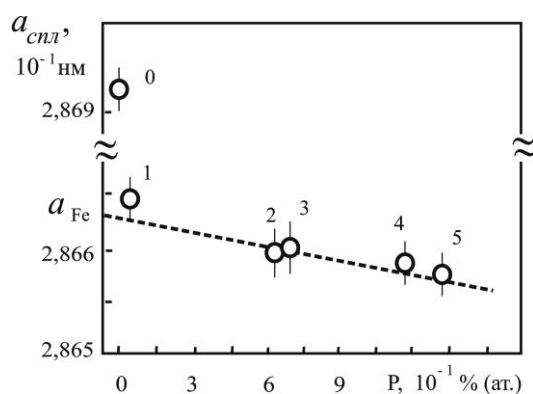


Рисунок 1 - Экспериментальные данные, полученные методом рентгеновской дифрактометрии, по периоду ОЦК кристаллической решетки ( $a_{\text{спл}}$ ) сплавов на основе  $\alpha$ -Fe в зависимости от Р.

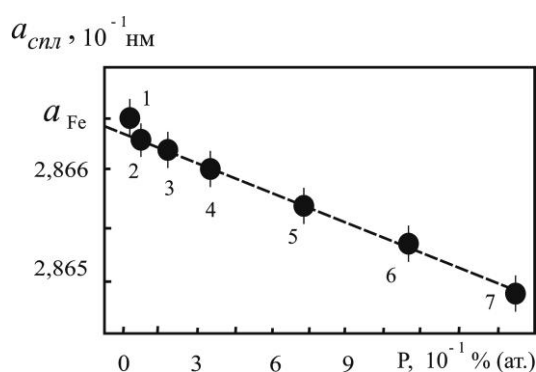


Рисунок 2 - Зависимость периода кристаллической решетки твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe от концентрации Р для двухкомпонентных сплавов Fe<sub>α</sub>-Р по данным работы [3].

Как показано на рис.1 и рис.2: фосфор (Р) уменьшает период решетки  $\alpha$ -Fe: ( $a_{\text{спл}} < a_{\text{Fe}}$ ), что согласуется с полученными ранее данными [2]. Однако, для образцов с малым содержанием Р (№0 и №1), наблюдается отклонение от линейной концентрационной зависимости в сторону увеличения периода решетки. Причем, чем меньше концентрация Р, тем больше отклонение ( $a_{\text{спл}} > a_{\text{Fe}}$ ).

Результаты компьютерного моделирования, выполненного в работе [4] с использованием потенциала парного взаимодействия атомов Fe-Fe, показывают, что вакансии вносят сжимающую деформацию в ОЦК кристаллическую ячейку  $\alpha$ -Fe, а бивакансии – растягивающую (рис.3, а, б).

Согласно (рис.3, а, б), вакансии должны приводить к уменьшению периода решетки, а бивакансии – к увеличению (в зависимости от их количественного соотношения). Следовательно, возможным механизмом увеличения периода кристаллической решетки,  $a_{\text{спл}} > a_{\text{Fe}}$ , наблюдаемого методом рентгеновской дифрактометрии, в образцах чистого  $\alpha$ -Fe и сплавах с малыми концентрациями Р после закалки в воду из предплавильных температур (рис.1 и рис.2) является образование бивакансий, приводящее к растягивающим упругим искажениям кристаллических ячеек (рис. 3б).

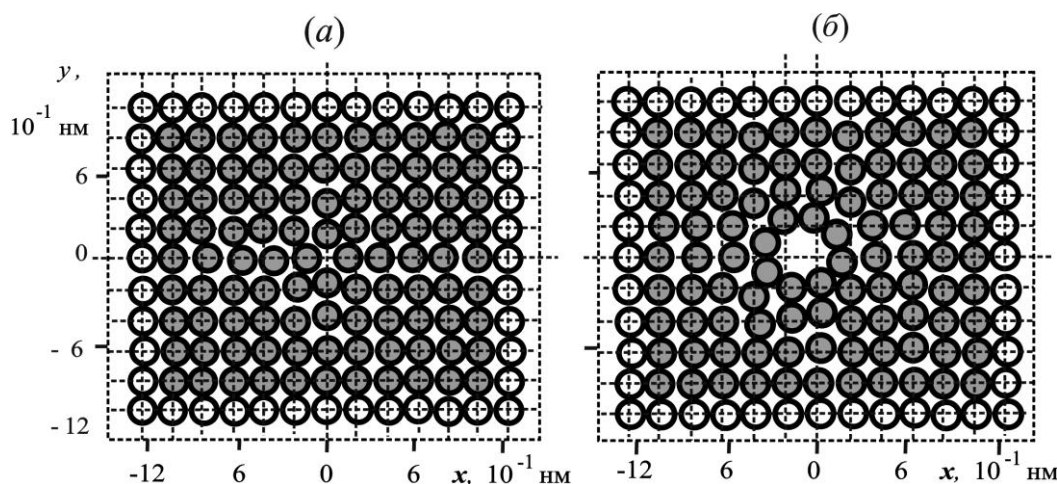


Рисунок 3 - Равновесные атомные конфигурации точечных дефектов в плоскости (100) ОЦК кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe, смоделированные методом молекулярной динамики в [4]: (а) – вокруг одиночной вакансии; (б) – вокруг бивакансии.

По данным рентгеновской дифрактометрии и компьютерного моделирования получается, что количество бивакансий в исследованных образцах чистого  $\alpha$ -Fe и сплавах, содержащих малое количество растворенных атомов P, выше, чем вакансий, что приводит к отклонению концентрационной зависимости от линейного соотношения в сторону увеличения периода решетки (№ 0 и № 1 на рис.1 и рис.2).

На основании полученных результатов, механизм образования бивакансий в чистом металле можно описать как объединение вакансий внутри кристаллической решетки. При увеличении концентрации вакансий внутри объема с повышением температуры (1), вероятность их объединения в бивакансии гораздо выше, чем вероятность двух соседних атомов одновременно переместиться из объема на поверхность кристалла, поэтому механизм Шоттки для образования бивакансии – менее вероятен.

В сплавах, в отличие от чистых металлов, невозможно наблюдать влияние точечных дефектов на период кристаллической решетки, потому что возрастает вероятность их взаимодействия с растворенными атомами. В результате последнего, количество точечных дефектов уменьшается, так как при каждом акте взаимодействия: вакансия или бивакансия исчезает, а примесный атом, занимая ее место, остается в твердом растворе. Таким образом, с увеличением объемной концентрации растворенных элементов наблюдается линейная зависимость периода кристаллической решетки от состава твердого раствора, что согласуется с [2, 3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, в рамках гранта РФФИ № 19-08-00959.*

Список литературы.

1. Тэйлор А. Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965, 663 с.
2. Филиппова В.П., Макушев С.Ю. Анализ зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe от концентраций растворенных элементов. //Проблемы черной металлургии и материаловедения. - 2015.- №4. - С.74-81.
3. Hattendorf H., Buchner A.R., Inden G. An investigation of the lattice parameters of  $\alpha$ -(Fe, P) alloys. // Materials Technology, Steel Research. 1988. V. 59. №6. P.279-280.
4. Жуков О.П., Филиппова В.П., Томчук А.А., Неумоин К.В., Басов С.В., Глезер А.М., Перлович Ю.А., Крымская О.А., Мурадимова Л.Ф. Влияние кручения под высоким давлением на параметры кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe и твердых растворов на его основе //Деформация и разрушение материалов. 2018.№5.С.25-31.