

УДК 539.2

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ  
НЕУПРУГОГО НЕКОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ

*В. В. Сумин*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДЕФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	359
МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В КРИСТАЛЛАХ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ГРИНА	362
ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ С, N, O В ОЦК- И ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	367
СИСТЕМЫ ВАНАДИЙ–КИСЛОРОД	369
СПЕКТРЫ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ВАНАДИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $VO_x$	370
ШИРИНЫ ЛК $p$ -ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В ОЦК-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ	371
СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОЦК-СИСТЕМЫ С НЕЙТРОНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТОМ	374
ВЫЧИСЛЕНИЕ ШИРИН ЛК НА ОСНОВЕ МАШИННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	376
ШИРИНЫ ЛК $p$ -ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ	378
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБОБЩЕННОЙ ФУНКЦИИ ПЛОТНОСТИ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ $\Theta(\varepsilon)$ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ В СПЛАВЕ ВЫЧИТАНИЯ НА ОСНОВЕ $NiAl$	380

---

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РАЗНОИМЕННЫМИ ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ ИЛИ ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ И ПРИМЕСЯМИ ЗАМЕЩЕНИЯ	383
ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЗОТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТИСТОЙ СТАЛИ X22A1.3	387
ДЕФОРМАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	388
РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛК ВОДОРОДА В ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗА СЧЕТ ДЕФОРМАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	390
РАСЩЕПЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДА В V <sub>2</sub> N-ГИДРИДЕ	391
РАСЩЕПЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ–ВОДОРОД	392
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ V–N И Nb–N В СПЛАВЕ Nb <sub>1-x-y</sub> V <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	393
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	395
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	397

УДК 539.2

## ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО НЕКОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

*В. В. Сумин*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Высокопоточный реактор ИБР-2 позволяет измерять локальные колебания (ЛК)  $p$ -элементов (O, N, C) в переходных металлах с концентрацией  $\sim 1$  ат. % методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН). Большие размеры этих атомов обуславливают сильное отталкивание в междоузельных октаэдрах, что приводит к сильному искажению кристаллической решетки металла на месте внедрения, появлению отщепленных локальных колебаний металлических атомов — ближайших соседей атомов внедрения, кластеризации атомов внедрения и другим явлениям, характерным скорее для радиационных дефектов, чем для примеси водорода, изученной ранее. Взаимодействие  $p$ -атомов внедрения и атомов замещения также сильно отличается от аналогичного взаимодействия атомов замещения с водородом. Локальные колебания  $p$ -элементов практически не меняют свое положение и ширину при взаимодействии с подразмерными атомами замещения, т. е. при преимущественно деформационном взаимодействии. Чисто химическое взаимодействие  $p$ -элементов с легирующими элементами замещения удалось наблюдать только в твердых растворах Fe–Cr–N. Предложена модель, позволяющая оценить вклад деформационного взаимодействия в изменение ЛК атомов внедрения при образовании комплекса дефектов. Эта модель учитывает релаксацию решетки на месте внедрения и позволяет объяснить результаты, полученные ранее методом ННРН.

High flux pulsed reactor IBR-2 allows the study of local oscillations of  $p$  elements (O, N, C) in transition metal solid solutions by inelastic incoherent neutron scattering (IINS). In comparison with interstitial hydrogen atoms studied earlier, great sizes of interstitial  $p$  elements cause a strong repulsion around interstitials. A new type of metal atom local oscillations («splitting») arises from the nearest neighboring metal atoms due to increase of their force constants at the repulsion. Strong clustering of interstitials takes place in BCC-solid solutions. All this is close to radiation defects. Interactions of substitution ( $S$ ) and interstitial ( $I$ ) atoms differ strongly between  $p$  elements or hydrogen as interstitials. Local oscillations of  $p$  elements change weakly under such interactions for undersized substitution atoms. Only Fe-based alloys have strong  $S$ – $I$  chemical interaction in Fe–Cr–N solid solution. A new lattice dynamic model of defect crystal was proposed. It shows a contribution of deformation interaction in total (deformation plus chemical) interactions. The model takes into account the influence of relaxations around interstitials on local oscillations. Some IINS experiments were explained by this model for lattice dynamics of interstitial solid solutions.

**ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДЕФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Примеси внедрения — кислород, азот, углерод, водород ( $\alpha$ -твердые растворы) — играют исключительно важную роль в физико-химических и особенно механических свойствах переходных металлов. Наиболее интересно в этом смысле изучение таких металлов и сплавов, которые широко используются в современной технике: титана, циркония, ванадия и других. Что касается сталей, то понимание поведения широчайшего спектра сталей — аустенитного и мартенситного классов, дуплексных, инструментальных и т. д. — вообще немыслимо без изучения поведения в них углерода, а в последнее время и азота.

Приведем некоторые численные данные, подтверждающие вышесказанное. Так, в йодидном титане азот увеличивает предел прочности  $\sigma_v$  с 200 до 1100 МПа при 1 ат. % азота, а предел текучести  $\sigma_{0,2}$  со 180 до 800 МПа [1]. Кислород также увеличивает пределы прочности и текучести, но на  $\sim 20\%$  меньше, углерод — еще меньше. Водород из-за малой растворимости в титане при комнатной температуре практически не влияет на механические свойства [1], при этом охрупчивание титана при выпадении гидридов мы не рассматриваем. Твердость HV титана при насыщении 1 ат. % азота увеличивается с 1 до 3 ГПа, кислород влияет на 10 % меньше [1]. При этом ударная вязкость титана падает практически до нуля уже при содержании элементов внедрения  $\sim 0,5$  ат. % при комнатной температуре. Несмотря на очень большое увеличение пределов прочности и текучести при растворении азота и кислорода, модуль упругости возрастает всего лишь со 113 до 115 ГПа на 1 ат. %.

В цирконии  $\sigma_v$  увеличивается со 100 до 550 МПа,  $\sigma_{0,2}$  — с 95 до 430 МПа на 1 ат. % азота и, в меньшей степени, для кислорода:  $\sigma_v$  с 98 до 300 МПа и  $\sigma_{0,2}$  с 40 до 200 МПа. Твердость Ti и Zr возрастает значительно: почти в пять раз при том же интервале насыщения металлов азотом или кислородом [1].

В твердых растворах внедрения ванадия наблюдается примерно та же картина [1]:  $\sigma_v$  увеличивается с 60 до 588 МПа при насыщении его 1 ат. % азота и с 60 до 400 МПа при растворении такого же количества кислорода. В указанном обзоре [1] приводятся данные о том, что 0,2 ат. % азота и 1,0 ат. % кислорода повышают температуру перехода в пластическое состояние  $t_n$  выше комнатной, в то время как чистый ванадий имеет  $t_n$  ниже  $-200^\circ\text{C}$ .

Интересное явление наблюдается в ванадии. С повышением температуры  $\sigma_v$  и  $\sigma_{0,2}$  уменьшаются и при температуре выше  $500^\circ\text{C}$  влияние элементов внедрения на механические свойства исчезает. При этом, однако, уменьшение не носит линейный характер. Так, в случае ванадия и ниобия  $\sigma_v$  имеют максимумы при  $300^\circ\text{C}$  для ванадия и при  $500^\circ\text{C}$  для ниобия, а затем уменьшаются до нуля при возрастании температуры.

Растворимость углерода или азота в аустените также приводит к существенному росту (почти в три раза) твердости стали и ее пределов текучести и прочности, при этом существенно уменьшая его относительное удлинение и теплопроводность (почти в два раза).

Широкий спектр практически используемых сталей содержит от 0,1 до 5 ат. % углерода, которые в процессе термической обработки образуют разнообразные по форме и структуре карбиды, определяющие механические свойства материала.

Интересно отметить, что замена углерода на азот улучшает практически все свойства сталей [2]. Этому актуальному вопросу металлургии были посвящены уже шесть представительных международных конференций, однако однозначного понимания преимущества азота по сравнению с углеродом до сих пор нет [3]. Существенное влияние атомов внедрения, особенно азота, кислорода, углерода, связано, скорее всего, с интенсивным торможением ими дислокаций при таких значениях температуры, когда коэффициенты диффузии внедренных атомов (ВА) низки. Это температура порядка 400–500 °С. Однако при взаимодействии ВА с легирующими элементами замещения или радиационными дефектами с образованием устойчивых, энергетически выгодных дефектов эта температура может повышаться, приводя к дальнейшему росту прочности и уменьшению пластических свойств материалов при повышенных значениях температуры. Последнее обстоятельство может приводить как к полезному увеличению прочности материалов, так и к опасным разрушениям деталей в ядерных реакторах, авиации и др. ввиду их охрупчивания в процессе эксплуатации и увеличения примесей внедрения.

Особый интерес вызывает поведение атомов внедрения в реакторных материалах, т. е. поведение углерода, азота и водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях; кислорода, азота и водорода в ванадиевых и циркониевых сплавах. Главная причина этого интереса состоит в существенном взаимодействии примесей внедрения с радиационными точечными дефектами — вакансиями и собственными междоузельными атомами. Так, в работе [4] изучена термическая стабильность комплексов атомов внедрения кислорода и азота с радиационными дефектами в монокристаллическом ванадии. В частности, с помощью метода внутреннего трения показано, что пик Снука (210 °С) междоузельных атомов кислорода с концентрацией  $\sim 1$  ат. % исчезает при облучении в быстром реакторе БР-10 с флюенсом быстрых нейтронов  $1,14 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$  при температуре облучения 450 °С. Вместо него появляется сложный пик, который можно качественно разложить на два пика с положением максимумов при температурах 240 и 305 °С. При изохорных отжигах от 300 до 600 °С форма и положение этого пика не меняется, а, начиная с 700 °С, наблюдается резкое возрастание этого пика и смещение его в положение, соответствующее кислородному пику. При облучении падают значения модуля упругости  $E$ , которые также восстанавливаются при

700 °С. Авторы [4] считают, что пик при 240 °С может соответствовать комплексу кислород–радиационный дефект, а пик при 305 °С — комплексу азот–радиационный дефект. В зависимости от температуры облучения ванадия авторы [4] полагают, что в качестве радиационных дефектов могут быть кластеры, дислокационные петли, поры. Если считать в качестве радиационного дефекта одиночную вакансию, то можно определить из данных по изохорному отжигу энергию связи кислород–вакансия, равную 0,42 эВ, а для комплекса вакансия–азот — 0,65 эВ соответственно.

Интересно отметить, что пики внутреннего трения с положением при 240 и 305 °С появляются при существенно более низком флюенсе нейтронов  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при температуре облучения 60 °С [5], а также при взаимодействии вакансий, полученных закалкой с предплавильных температур с междоузельным кислородом [6].

Уход междоузельных атомов кислорода и азота наблюдался также с помощью метода внутреннего трения в монокристалле ниобия при облучении с флюенсом  $1,14 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-2}$  в реакторе БР-10 при температуре 460 °С [7]. Изохорный отжиг комплекса радиационный дефект–азот начинается при температуре 700 °С, а комплекса радиационный дефект–кислород — при 800 °С, причем энергия связи последнего комплекса составила 0,58 эВ.

В монографии [8] отмечается, что углерод в твердом растворе сдерживает набухание сталей, так как является ловушкой точечных дефектов. Оптимальная концентрация междоузельного углерода, по-видимому, близка к концентрации 0,05–0,07 вес.%, так как чрезмерное науглероживание сталей приводит к выпадению крупных преципитатов, которые ускоряют набухание. Очень важно удерживать углерод в твердом растворе для его эффективной работы по аннигиляции пар Френкеля.

Поскольку растворимость азота в аустените, в частности, в стали AISI 316, больше, чем углерода, к тому же, как будет показано ниже, в азотистых сталях существуют стабильные пары Сг–N в отличие от взаимодействия хрома с углеродом, которые таких пар не образуют, то становится понятной повышенная радиационная стойкость аустенитных и ферритно-мартенситных сталей с невысоким содержанием азота вместо углерода. Так, сталь AISI 316 LN с содержанием азота 0,11 и углерода 0,009 вес.% предлагается в качестве конструкционного материала для мишени нейтронного источника SNS. Она должна быть радиационно стойкой к большому потоку не только быстрых нейтронов, но и протонов с энергией 1 ГэВ, а также к потоку ионов He<sup>+</sup> с энергией 360 кэВ. Скорости образования смещенных атомов должны быть не меньше  $10^{-2}$  сна/с (сна — смещений на атом). Повреждающая доза до 80 сна, полученная на ускорителе протонов,  $\alpha$ -частиц и ионов Fe, привела к образованию петель Франка и «черных точек» — не разрешенных в электронном микроскопе петель и/или тетраэдрических дефектов упаковки [9]. Важно, что при таких высоких повреждающих дозах не происходит заметного по-

рообразования, которое бы ограничило применение этого конструкционного материала.

Несмотря на большое влияние примесей внедрения на радиационную прочность конструкционных материалов, детали взаимодействия атомов внедрения с радиационными дефектами фактически неизвестны из-за отсутствия в том числе и спектроскопических данных о динамике колебаний атомов внедрения. Из-за наличия в металлах скин-эффекта единственным экспериментальным методом для получения такого рода информации является спектроскопия медленных нейтронов. Изучение колебательных спектров точечных радиационных дефектов — вакансий и собственных междоузельных атомов (СМА) в металлах в ближайшее время вряд ли возможно из-за их крайне низкой ( $\leq 10^{-4}$ ) концентрации, к тому же точечные дефекты активно взаимодействуют с дефектами более высокой размерности, такими как дислокации, границы зерен и т. д. В то же время пара примесный междоузельный атом–радиационный дефект имеет, как это было отмечено выше, энергию связи порядка 0,4 эВ, т. е. является достаточно устойчивой, к тому же их концентрация может составлять порядка 1 ат.%. При этом, конечно, для описания радиационного комплекса дефектов необходимо получить по отдельности потенциалы взаимодействия вакансий, СМА, примесных атомов и других составляющих комплекса с учетом локального возмущения электронной плотности вокруг отдельных точечных дефектов, т. е. в многочастичном приближении. Такой теории, насколько известно автору, для переходных металлов нет. В настоящем обзоре в качестве первого этапа решения задачи исследования структуры и колебательных спектров радиационных комплексов были подробно изучены колебательные спектры различных примесей и их комплексов в металлах.

## МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В КРИСТАЛЛАХ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ГРИНА

Традиционно в описании колебательных спектров кристаллов с дефектами использовался формализм функции Грина, который подробно изложен во многих статьях и монографиях [10–16].

В работе [11] приведен наиболее простой способ определения локальных и резонансных уровней колебаний примесных атомов в квазимолекулярном приближении. Дефект, представляющий собой примесь замещения или внедрения, и его окружение — одна или две координационные сферы — рассматриваются как молекула с перенормированными силовыми константами. Путем несложных вычислений, используя неприводимые представления соответствующей точечной группы данной квазимолекулы, находят энергии колебаний примесного атома и их симметрию. Этот подход позволяет оценить

влияние ангармонизма на ширину примесного колебания, а подход, развитый в [17], дает оценку влияния колебательного спектра матрицы на смещение примесных мод. В работе [11] даны неприводимые представления для наиболее часто встречающихся металлических решеток и соотношения между силовыми постоянными (СП) между примесным атомом и ближайшими соседями, с одной стороны, и энергиями колебаний примесных атомов — с другой.

Такой подход часто оказывается достаточным для описания экспериментов по измерению резонансных и локальных колебаний с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, который будет приведен ниже. Однако такой подход не описывает деформацию фононного спектра матрицы, в том числе и возникновение и отнесение к неприводимым представлениям околопримесных атомов матрицы при определенном соотношении СП примесь–матрица.

Более полное рассмотрение колебаний примесных атомов проведено в работе [10]. Данный подход описывает не только колебания примесных атомов, но и деформацию фононного спектра матрицы, а также возникновение дополнительных («отщепленных») колебаний околопримесных атомов матрицы. Авторы [10] описывают решение уравнений движения кристаллической решетки с примесью с помощью фурье-трансформированной функции Грина

$$G_{ij}^{mn} = \frac{1}{\sqrt{M^m M^n}} \sum_{\alpha} \frac{\xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha)}{\omega_{\alpha}^2 - (\omega + i\eta)^2}, \quad (1)$$

где  $\xi_i^m(\alpha)$ ,  $\xi_j^n(\alpha)$  — собственные векторы;  $\omega_{\alpha}$  — собственные значения динамической матрицы колебательного спектра кристалла с дефектом.

Для идеальной решетки собственные векторы становятся плоскими волнами, а параметры взаимодействия зависят только от разности  $(m-n)$ , собственные значения определяются волновым вектором  $\mathbf{k}$ , совпадающим с первой координационной зоной Бриллюэна с поляризацией  $\sigma$ .

Для бесконечного кристалла идеальная функция Грина представляет собой интеграл по первой зоне Бриллюэна следующей функции:

$$G_{ij}^{mn} = \sum_{\sigma} \frac{dk}{V_B} \frac{e_i(k\sigma) e_j^*(k\sigma) \exp\{ik(R^m - R^n)\}}{M(\omega_{\sigma}^2(k) - (\omega + i\eta)^2)}. \quad (2)$$

Несмотря на большую важность функций Грина при решении динамики решетки с дефектами, к сожалению, практически отсутствуют аналитические решения для их численного нахождения, за исключением одномерного случая.

Так как аналитические методы не существуют, то вычисления функций Грина кристаллов, подобно вычислению фононных спектров, производят численно. В монографии [10] приведены мнимые и действительные части функ-



ций Грина для различных ближайших соседей простейшей устойчивой ГЦК-решетки с одной центральной силовой константой. В [17] приведены аналогичные выражения для простейшей модели ОЦК-решетки. Мнимая часть функции Грина для центрального атома  $\text{Im } G_{xx}^{000}(\omega)$  представляет собой фонную плотность состояний кристалла, которая может быть проверена экспериментально с помощью метода ННРН.

Наличие примеси в решетке кристалла, например примеси замещения, приводит к локальному искажению СП и массы атома замещения:

$$\phi = \overset{\circ}{\phi} + \varphi, \quad M = \overset{\circ}{M} + \Delta M, \quad (3)$$

где  $\varphi$  и  $\Delta M$  — изменения в СП и массе, вносимые примесным атомом. Возмущение, вносимое примесным атомом, можно записать в виде

$$V(\omega) = \varphi - \Delta M \omega^2. \quad (4)$$

Условие существования локальных колебаний определяется уравнением

$$\text{Det} \left| 1 + \overset{\circ}{G}(\omega)V(\omega) \right| = 0, \quad (5)$$

$\overset{\circ}{G}(\omega)$  и  $V(\omega)$  распадаются на неприводимые представления, подробно описанные в [10, 11], благодаря чему решение уравнения (5) существенно упрощается [10].

Для модели ГЦК-решетки с взаимодействием с одним ближайшим соседом разложение полного представления с дефектом замещения имеет вид [10]:

$$\Gamma_{fcc} = A_{1g} + 2E_g + 2F_{1g} + 2F_{2g} + F_{2g} + 4F_{1u} + 2F_{2u} + A_{2g} + A_{2u}, \quad (6)$$

для ОЦК-решетки

$$\Gamma_{bcc} = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + A_{2u} + E_u + 3F_{1u} + F_{2u}. \quad (7)$$

Аналогичные выражения для примесных атомов внедрения приведены в [11]. Форма колебаний атомов квазимолекулы примесь внедрения–ближайшие атомы матрицы приведена на рис. 1, колебаниям атомов примеси соответствует представление  $F_{1u}$ , причем оно трехкратно вырождено для локального колебания, когда атом примеси колеблется в противофазе с атомами матрицы, а также трехкратно вырождено внутри сплошного спектра матрицы. Кроме того, перенормировка силовых констант вокруг примеси внедрения приводит к дополнительным локальным колебаниям — «отщепленным» локальным колебаниям при определенных соотношениях перенормированных СП околопримесных атомов матрицы [10] (рис. 3).

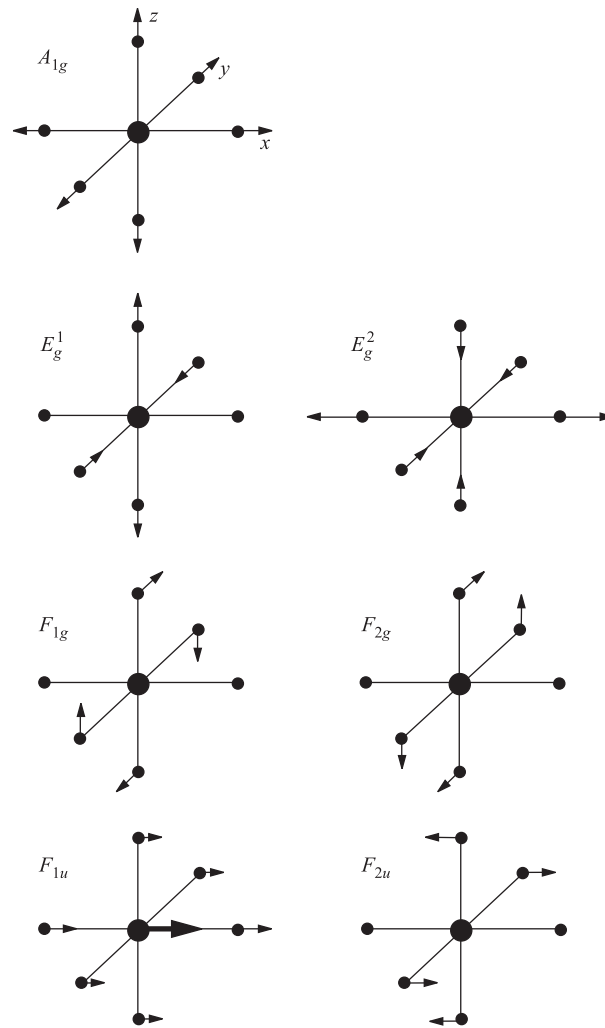


Рис. 1. Форма колебаний атомов ГЦК-решетки — ближайших соседей атома замещения для различных неприводимых представлений квазимолекулы. Колебание  $F_{1u}$  представлено только для случая, когда примесь-решетка колеблется в фазе [10]

Простейшие модели ГЦК-решетки решаются аналитически. Результаты вычислений приведены на рис. 2, 3.

Краткий обзор метода функции Грина показывает его важность для характеристики колебательных спектров кристаллов с примесями — наличии

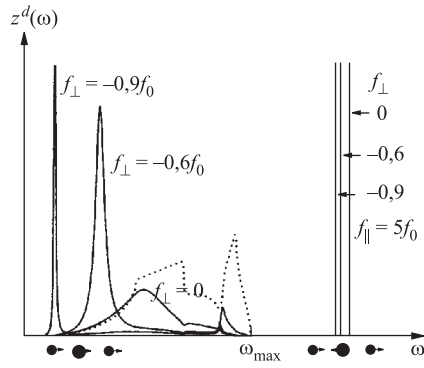


Рис. 2. Локальные колебания междоузельного примесного атома в ГЦК-решетке при различных соотношениях силовых констант:  $f_{\parallel} = 5f_0$ , где  $f_0$  — константа центрального взаимодействия ближайших соседей в матрице;  $f_{\parallel}$  и  $f_{\perp}$  — центральная и поперечная силовые константы примесь внедрения—ближайший атом матрицы. Их значения указаны на рисунке. Точечная кривая — фононный спектр идеальной ГЦК-решетки. Симметрия колебаний примеси  $F_{1u}$ : справа — локальное колебание в противофазе с атомами матрицы, слева — колебание внутри сплошного спектра матрицы в фазе с атомами последней [10]

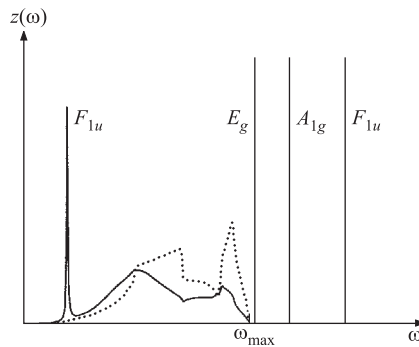


Рис. 3. Спектр колебаний околопримесных атомов ГЦК-решетки. Примесный атом дефекта остается неподвижным для неприводимых представлений  $A_{1g}$ ,  $E_g$ . Для неприводимого представления  $F_{1u}$  атомы внедрения колеблются в фазе или противофазе (см. рис. 1). «Отщепленные» колебания имеют симметрию, указанную на рисунке [10]

локализованных и резонансных колебаний, причем локализованные колебания могут быть как выше дебаевского сплошного спектра, так и внутри его. Особенно полезным этот метод оказался для описания точечных дефектов типа вакансии и собственного междоузельного атома в металлах, где экспериментальные методы (в основном нейтронные) пока не имеют достаточной чувствительности.

Что касается изучения других, не менее важных примесей внедрения — кислорода, углерода и азота, то предельная чувствительность нейтронного метода к обнаружению их колебаний в твердых растворах составляет реально не более 1 ат.%. Для выяснения целого ряда деталей, например влияния упорядочения, холодной пластической деформации, взаимодействия с другими примесями внедрения или замещения и т. д., необходимо растворить в металле или сплаве 3–5 ат.%. Такое количество можно растворить при комнатной температуре или закалить с высоких температур только в переходных

металлах. Однако такое количество растворенной примеси уже не является малым, поэтому применимость метода функции Грина ограничена.

### ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ С, N, O В ОЦК- И ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Примеси внедрения С, N, O с *s*-, *p*-электронными оболочками имеют атомные радиусы по Гольдшмиту [18] существенно большие, чем водород (табл. 1), поэтому искажения кристаллической решетки переходного металла на месте внедрения *p*-элементов, а это всегда октаэдрическое междоузлие, существенно больше, чем при внедрении атомов водорода; *p*-элементы по величине искажения приближаются к радиационному дефекту СМА.

Таблица 1

Элемент	H	O	N	C
<i>r</i> , Å	0,46	0,66	0,71	0,76

Следует, однако, подчеркнуть, что при этом существенную роль играет симметрия кристаллической решетки: искажения в ОЦК-решетке после релаксации атома внедрения существенно выше ( $\sim 0,5$  Å в направлении оси тетрагональности) из-за тетраэдрической симметрии октапоры, чем в плотноупакованных (ГПУ, ГЦК) решетках, где искажения на месте внедрения на порядок меньше и практически сферически-симметричны. Величины искажений решетки вокруг дефекта внедрения вычисляются из экспериментальных данных по диффузному рассеянию рентгеновских лучей и тепловых нейтронов [19], хуанговскому рассеянию [20], эффекту Снука [21], неупругому некогерентному рассеянию нейтронов и др. При увеличении концентрации атомов внедрения часто возникают упорядоченные по внедренным атомам фазы внедрения. Нейтронографическими и рентгеновскими методами установлены кристаллические структуры этих соединений, которые генетически связаны со строением твердых растворов: наличием в них кластеров, причинами их образования и т.д. На рис. 4, взятом из классической работы К. Х. Джека [22], показана структура  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>-упорядоченного мартенсита, на которой видны результаты больших искажений кристаллической решетки железа с 12,5 ат. % азота. Подобные эффекты наблюдались и в  $\alpha''$ -V<sub>16</sub>O<sub>2</sub>-фазе и аналогичных фазах на основе тантала. Из рис. 4 следует, что упорядочение атомов внедрения в ОЦТ-структуре энергетически выгодно из-за коллективной деформации ее вдоль оси *c*, т.е. из-за деформационного, в основном,

взаимодействия силовых диполей, образуемых атомами внедрения. Как показывают расчеты, такое взаимодействие было бы еще выгоднее, если бы атомы внедрения располагались на расстоянии не двух постоянных решетки  $2a$ , а одной постоянной решетки  $a$ , однако блокировка соседних октапоров, возможно, из-за кулоновского отталкивания, делает такое упорядочение менее выгодным.

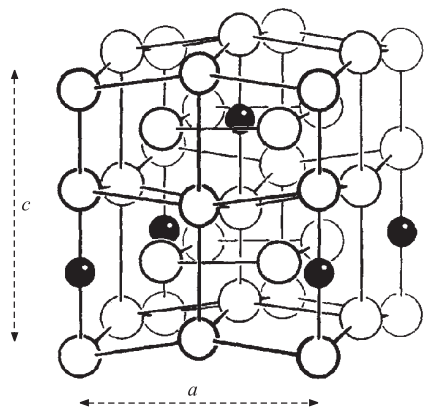


Рис. 4. Структура отпущенного азотистого мартенсита ( $\alpha''$ -фаза).  $\circ$  — атомы железа;  $\bullet$  — атомы азота.  $a = 5,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,29 \text{ \AA}$

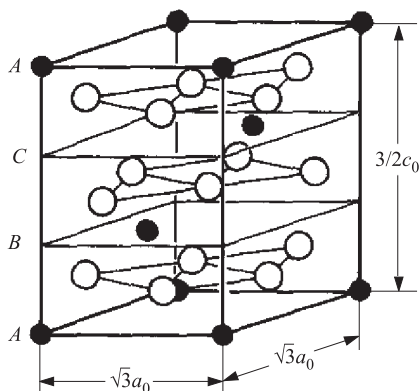


Рис. 5. Структура упорядоченной фазы  $\text{ZrO}_x$ .  $\circ$  — атомы циркония;  $\bullet$  — атомы кислорода

В структурах с плотной упаковкой искажение кристаллической решетки металла под влиянием атомов внедрения практически не происходит. В качестве примера на рис. 5 приведена фаза внедрения  $\text{ZrO}_x$  ( $\text{O}/\text{Zr} = 0,3$ ) [23]. Из рисунка видно, что гексагональные слои ГПУ-циркония практически остаются на своих местах при внедрении кислорода в октапоров. Для доказательства этого положения достаточно указать, что параметр  $c_0$  увеличился при внедрении указанного выше количества кислорода с  $5,169$  до  $5,183 \text{ \AA}$ , а  $a_0$  увеличился с  $3,247$  до  $3,254 \text{ \AA}$ .

Несмотря на то, что концентрация кислорода в ГПУ-циркониевой фазе в два раза больше, чем в железо-азотистом мартенсите, расстояние между атомами внедрения в циркониевой фазе сравнимо с расстояниями между азотом в ОЦТ-структуре. Ясно, что деформационное взаимодействие в плотноупакованной структуре существенно меньше и не приводит к кластерообразованию. К такому же выводу приводят прямые расчеты ширины ЛК  $p$ -атомов внедрения в микрокристаллитах, которые будут описаны ниже.

## СИСТЕМЫ ВАНАДИЙ–КИСЛОРОД

Изучению системы ванадий–кислород уделено пристальное внимание [24–29]. Объясняется это рядом научных и технических проблем. Как известно, сплавы на основе ванадия, легированные титаном и хромом, рассматриваются в качестве основного кандидата материала первой стенки термоядерного реактора. Кислород — неотъемлемый спутник технического ванадия, который попадает в него как при изготовлении изделий, так и в процессе эксплуатации из-за высоких геттерных свойств ванадия. Это же относится и к другим газам: азоту, водороду, тритию. Как при этом меняются механические свойства ванадия, говорилось выше.

Ванадий — чрезвычайно удобный металл для изучения его фононного спектра с помощью метода ННРН, так как, обладая простой решеткой, он к тому же является чисто некогерентным рассеивателем, что существенно упрощает обработку экспериментальных данных. Ванадий растворяет при комнатной температуре 3 % кислорода. Кроме того, методом закалки в жидкий азот нетрудно получить  $\alpha$ -твердый раствор до концентрации 6 %. При концентрации 11 % ниже 500 °С система ванадий–кислород упорядочивается по октаэдрическим междоузлиям  $O_x$  и  $O_y$  вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  (фаза  $\alpha'$ ) на расстояниях  $2\sqrt{2}a$ , где  $a$  — постоянная решетки [23]. При увеличении концентрации кислорода выше 17 % происходит другой тип фазового превращения по  $O_z$ -подрешеткам так, что фаза  $\beta'$  становится тетрагональной. Таким образом, изучая одну систему, мы можем выяснить ряд явлений: влияние концентрации кислорода, закалки и отпуска, различных типов упорядочения в фазах внедрения.

Как показали электронографические данные [23], в  $\alpha$ -твердом растворе появляется дополнительное диффузное рассеяние, свидетельствующее о кластеризации атомов кислорода. При отжиге при 150 °С это диффузное рассеяние усиливается, а выше 200 °С происходит распад первичного твердого раствора на  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фазы [30].

В наших работах были изучены следующие составы системы ванадий–кислород:  $\alpha$ -VO<sub>0,03</sub> [25, 28, 29],  $\alpha$ -VO<sub>0,06</sub> [27–29] при различных отпусках,  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -V<sub>0,9</sub>O<sub>0,1</sub> [26, 28] и  $\beta$ - и  $\beta'$ -VO<sub>0,17</sub> [24] в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. Образцы были приготовлены путем многократной переплавки металлического ванадия с запрессованной в ванадиевую стружку пятиокисью ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. После установления состава лигатуры химическим путем, а также с помощью рентгенограммы сплавы переплавлялись неоднократно с металлическим ванадием до нужных составов, которые тоже контролировались указанными выше методами. Приготовленные слитки отжигались в высоком вакууме, в присутствии титановой стружки, после чего закаливались в жидком азоте. Параметры решетки сплавов после закалки и отпуска для VO<sub>0,06</sub> и  $\beta$ - и  $\beta'$ -VO<sub>0,17</sub> также устанавливались рентгенографически.

### СПЕКТРЫ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ВАНАДИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $VO_x$

Спектры колебаний атомов ванадия в твердых растворах и  $\alpha'$ -фазе приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что увеличение концентрации растворенного кислорода приводит к ужесточению фононного спектра: кислород в пределах существования ОЦК-решетки (11 %), как это видно на рис. 6 [25],

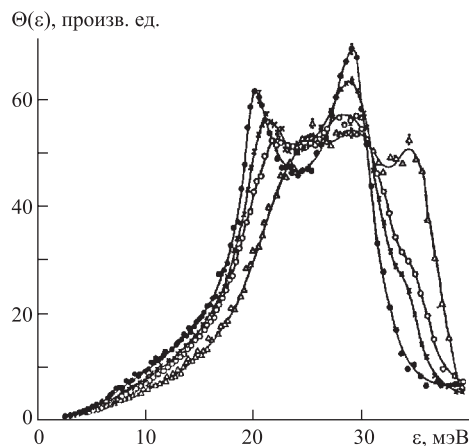


Рис. 6. Фононные спектры ванадиевых матриц системы  $VO_x$ : ● — V; × —  $VO_{0,03}$ ; ○ —  $VO_{0,06}$ ; △ —  $VO_{0,11}$

существенно деформирует фононный спектр ванадия. Фононный спектр ванадия с кислородом идет ниже спектра чистого ванадия, что свидетельствует об усилении силовых констант металл–металл и упругих модулей соответственно. Выход на границу зоны Бриллюэна поперечных мод на 2,5 мэВ выше для твердого раствора, то же и для дебаевской границы раствора. Следует заметить, что уже при 3% кислорода в области максимальной энергии твердого раствора наблюдается плечо (рис. 6), которое усиливается с ростом концентрации кислорода и превращается в самостоятельный пик с энергией 35 мэВ для тетрагональной фазы ОЦТ- $VO_{0,11}$ . Наличие этого плеча,

по-видимому, свидетельствует об образовании кластеров уже при 3% кислорода, что подтверждается данными по эффекту Снука в этой системе [21].

Количественно средний квадрат энергии ванадия  $\langle \varepsilon^2 \rangle$ , пропорциональный межатомным силовым константам, возрастает с 475 мэВ<sup>2</sup> для чистого ванадия до 536 мэВ<sup>2</sup> для твердого раствора для 3% и до 569 мэВ<sup>2</sup> для 6%. В  $\alpha$ -фазе  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  еще выше: 633 мэВ<sup>2</sup>. И это происходит несмотря на увеличение параметра ОЦК-решетки и увеличение расстояния металл–металл. По-видимому, данное явление можно объяснить наличием двух конкурирующих процессов: ослаблением металлической связи металл–металл за счет увеличения расстояния между металлическими атомами при возрастании концентрации твердого раствора и образованием связывающей орбитали  $s-d$ -типа, которое было показано для систем Ti–X [31].

Действительно, образование такой связи приводит к уменьшению электронной плотности на уровне Ферми, что, в свою очередь, приводит к уменьшению экранировки металлической связи и усилению ее [32, 33]. Для твер-

дых растворов  $\text{VO}_x$  последний процесс превалирует, что и приводит к усилению металлической связи.

### ШИРИНЫ ЛК $p$ -ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В ОЦК-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Проиллюстрированная выше ситуация по упорядочению атомов внедрения в ОЦК- и плотноупакованных кристаллических структурах находит свое отражение в ширинах оптических мод фаз внедрения и ширинах ЛК неупорядоченных твердых растворов внедрения.

$\alpha$ - $\text{VO}_{0,03}$ . Данный твердый раствор находится в пределах растворимости кислорода в ванадии при комнатной температуре, имеет ОЦК-структуру с параметром  $3,03 \text{ \AA}$ . Спектры ННРН были измерены дважды: сначала на времяпролетном спектрометре прямой геометрии с холодным замедлителем на реакторе ИВВ-8 ИАЭ им. И. В. Курчатова [25], а позднее на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ реактора ИБР-2 [28].

Таблица 2. Энергии и ширины локальных и отщепленных колебаний в системе V–O (в мэВ)

Фаза	$\epsilon_{12}$	$\Delta\epsilon_{12}$	$\epsilon_3$	$\Delta\epsilon_3$	$\epsilon_{\text{отщ}}$	Ссылки
$\alpha$ - $\text{VO}_{0,03}$	$55,1 \pm 0,9$	$7,5 \pm 1,1$	91	—	$45 \pm 0,5$	[25]
$\alpha$ - $\text{VO}_{0,03}$	$56 \pm 1,4$	$10,2 \pm 0,6$	$90,2 \pm 3,0$	$25,2 \pm 0,5$	$44 \pm 1,0$	[27]
$\alpha$ - $\text{VO}_{0,06}$ закалка	$57,3 \pm 0,9$	$9,9 \pm 0,5$	$86 \pm 2$	$17 \pm 2$	$43,4 \pm 0,5$	[27]
$\alpha$ - $\text{VO}_{0,06}$ отпуск $200^\circ\text{C}$	$57,7 \pm 0,9$	$8,3 \pm 0,6$	$87 \pm 3$	$10 \pm 2$	$43,6 \pm 0,5$	[27]
$\alpha$ - $\text{VO}_{0,06}$ отпуск $320^\circ\text{C}$	$57,9 \pm 0,9$	$7,1 \pm 0,5$	$87 \pm 2$	$14,6 \pm 1,6$	$44,2 \pm 0,5$	[27]
$\alpha'$ - $\text{VO}_{0,11}$	$57,9 \pm 1,1$	$7,7 \pm 0,4$	$84 \pm 2$	$9 \pm 1$	$43,2 \pm 0,5$	[28]
$\beta$ - $\text{VO}_{0,2}$ неупорядочен	59	—	82	—	—	[24]
$\beta'$ - $\text{VO}_{0,2}$ упорядочен	$58,4 \pm 2,0$	$12 \pm 1,0$	$79 \pm 7$	—	$\sim 44$	[24]
$\alpha$ - $\text{VN}_{0,04}$	$70,0 \pm 1,4$	$9,4 \pm 0,5$	$97 \pm 2,0$	$12,0 \pm 1,5$	$\sim 45, \sim 55$	[29]
$\alpha$ - $\text{TaN}_{0,03}$	60,0		$\sim 95,0$		$\approx 35$	[40]
ОЦТ- $\text{FeC}_x$	$\sim 68$		$\sim 96$		$\sim 42$	[41]



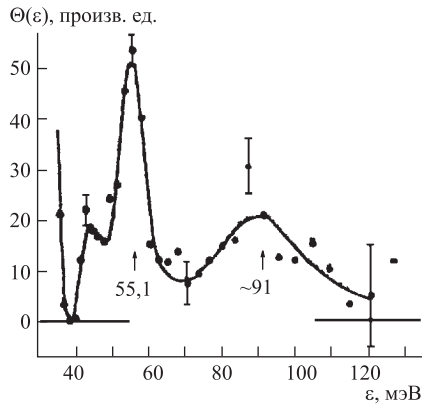


Рис. 7. Локальные колебания твердого раствора  $\text{VO}_{0,03}$

в пределах погрешности обоих спектрометров (табл. 2).

**ОЦК- и ОЦТ- $\text{VO}_{0,06}$ .** Закаленный ОЦК-сплав со сверхравновесным значением по кислороду даже при мягком отжиге, подобно маргенситу стали, испытывает значительные превращения: при  $100^\circ\text{C}$  (1 ч) линии ОЦК-решетки

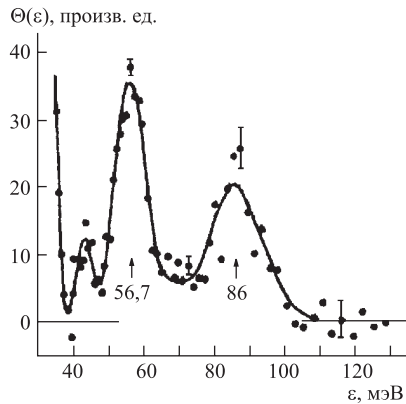


Рис. 8. Локальные колебания атомов кислорода в закаленном с  $1000^\circ\text{C}$  твердом растворе  $\text{VO}_{0,06}$

уширяются и смещаются в сторону больших  $d_{hkl}$ ; при отпуске 1 ч и  $200^\circ\text{C}$  появляется тетрагональность с  $c/a = 0,98$ , которая увеличивается при изохорном отпуске при  $320^\circ\text{C}$ , и, наконец, при  $400^\circ\text{C}$  происходит полный распад данного твердого раствора с появлением двух  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фаз.

Локальное колебание с энергией  $55,1$  мэВ представляет собой двукратно вырожденное колебание в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности, а высокоэнергетическое ЛК  $91$  мэВ — колебание вдоль оси тетрагональности [11].

Важно также, что отщепленное колебание при энергии  $44$  мэВ (см. табл. 2, рис. 7), которое было предсказано в работах, выполненных методом функции Грина, впервые наблюдалось в растворах внедрения экспериментально на обоих спектрометрах и имело одну и ту же энергию. Энергии ЛК практически совпадают и в пределах

Из табл. 2 видно, что при отпуске сплава с  $6\%$  кислорода почти не меняются энергии ЛК, но значительно уменьшаются ширины  $\omega_1, 2$  с  $(9,9 \pm 0,5)$  до  $(7,1 \pm 0,5)$  мэВ для  $\omega_{1,2}$  и с  $(17 \pm 2)$  до  $(9 \pm 1)$  мэВ для  $\omega_3$ . Отщепленное колебание практически не меняет свою энергию при отпуске или увеличении концентрации кислорода (табл. 2, рис. 8). Интенсивность же отщепленного колебания увеличивается с увеличением концентрации кислорода. Это вполне естественно, потому что, как будет показано по динамике решетки кристаллов с примесями, отщепленные колебания практически бездисперсионны и определяются только разрешением спектрометра ( $5$  мэВ). Природа

этих колебаний связана с перенормировкой силовых констант металлических атомов, расположенных вблизи атомов внедрения.

Из табл. 2 следует, что упорядочение в  $\beta$ - $\text{VO}_{0,2}$ -фазе мало сказывается на спектрах ЛК, кроме  $\varepsilon_3$ -колебания, поляризованного вдоль оси  $Z$ . Из-за большой тетрагональности вдоль этой оси атомов внедрения с  $c/a = 1,11$  локальные колебания кислорода сильно отличаются от  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фаз.

Описание ЛК концентрированных твердых растворов с большими смещениями (ангармонизмом) на месте внедрения с помощью функции Грина весьма затруднительно. Реально остается только один метод — метод машинного моделирования. Но для его реализации необходимо знание межчастичных потенциалов, которые, как показал опыт использования различных потенциалов, особенно  $\text{Me-X}$ , полученных из данных по термодинамике, внутреннему трению и других физических методов, не описывают данные, полученные методом нейтронной спектроскопии.

Единственная пара потенциалов  $\text{V-V}$  и  $\text{V-N}$  приведена в работе Джонсона [34]. Она неплохо описывает фононный спектр ванадиевой матрицы, но неудовлетворительно описывает колебания атомов азота для низкоэнергетического уровня — 84,5 вместо 70 мэВ, полученных в эксперименте (см. выше).

Из-за отсутствия межчастичных потенциалов металл-примесь внедрения  $X$  ничего не остается лучше, чем получить потенциалы  $\text{Me-X}$  из нейтронных спектроскопических данных, а проверять их по данным об отщепленном колебании, смещениях металлических атомов вокруг атомов внедрения, сравнении экспериментальных и расчетных ширин ЛК, сравнении экспериментального деформационного взаимодействия с машинными расчетами и т. д.

Метод расчета подробно описан в [35]. Здесь мы только укажем, что при расчетах релаксации металлических атомов вокруг ванадия использовался микрокристаллит из 637 атомов ванадия, окруженный двумя слоями неподвижных атомов (всего 1377 металлических атомов). Спектр энергий микрокристаллита с дефектом или дефектами вычислялся для  $224 + n$  атомов, где  $n$  варьировалось от 1 до 6%. Потенциалы  $\text{Me-X}$  приведены в табл. 3 в виде сплайнов, на границах которых приравнивались их значения, а также их первые и вторые производные. Подобно тому, как это было сделано в работе Джонсона, минимум потенциала задавался суммой полинговских радиусов, например, для раствора  $\text{V-O}$   $r_{\text{V-O}} = r_{\text{V}} + r_{\text{O}} = (1,338 + 0,65) = 2 \text{ \AA}$ . Радиус обрезания потенциала брался на середине между второй и третьей координационными сферами металла. Для расчета колебательных спектров глубина потенциальной ямы не имеет значения, так как важны силы вокруг атома внедрения (первые производные от потенциала) и силовые константы (вторые производные от потенциала). Условия минимума, сшивки сплайнов и граница обрезания давали еще несколько уравнений, так что система линейных уравнений часто была даже переопределенной. Решение ее было нулевым

приближением, а далее строились сетки для того, чтобы добиться совпадения расчетных и экспериментальных значений энергии колебаний.

Таблица 3. Коэффициенты сплайнов потенциалов межатомного взаимодействия  $\varphi(r) = a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4 + a_5r^5$ ,  $r$  (Å)

Взаимодействие	Интервал $r$ , Å	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
V–V	3,63–3,17	53,218	–48,16	14,42	–1,43		
	3,17–2,53	4,612	–2,174	–0,087	0,096		
	2,53–0,1	32,09	–3,408	12,26	–1,496		
Nb–Nb	4,00–0,1	15,99	–11,86	2,780	–0,201		
Ta–Ta	3,96–0,1	21,42	–16,51	4,085	–0,323		
Nb–H	2,60–1,00	24,440	–33,147	14,91	–2,213		
Ta–H	2,65–1,00	6,470	–10,81	4,360	–0,517		
V–H	2,60–1,00	28,03	–39,49	18,60	–2,921		
Y–H	3,00–1,00	7,630	–8,313	1,630			
Ta–N	2,64–2,14	73,577	–95,258	40,42	–5,656		
	2,14–1,00	72,432	–93,52	39,61	–5,500		
V–O	2,80–2,05	1374,6	–3002,0	2611,9	–1132,0	244,33	
	2,05–1,00	100,64	–145,4	69,40	–11,02		–20,99

### СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОЦК-СИСТЕМЫ С НЕЙТРОННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Опуская детали расчетов, подробно описанные в [35], остановимся на выводах.

1. Проявление в расчетах, выполненных с помощью машинного моделирования, отщепленного колебания. На рис.9 приведен один из многих примеров расчета неупорядоченных по октаэдрическим позициям кислородных атомов внутри ванадиевого кристаллита. Из рисунка следует, что этот потенциал автоматически и достаточно точно воспроизводит отщепленное колебание с энергией 44 мэВ. Расчетное значение отщепленного колебания в  $\alpha$ -VN<sub>0,04</sub> составило 54 мэВ, что также совпадает с экспериментальными данными. Наличие второго отщепленного колебания при ~ 45 мэВ обусловлено, по-видимому, смещением ванадиевых атомов в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности. Расчетный метод правильно описывает отщепленное колебание в железо-углеродном мартенсите и даже ГПУ-V<sub>3</sub>N, где смещения

вокруг атома внедрения существенно меньше. Такое совпадение отщепленных колебаний свидетельствует о полезности эмпирического потенциала и метода машинного моделирования в целом. Заметим также, что отщепленное колебание в растворе  $\alpha\text{-TaN}_{0,03}$  на 10 мэВ ниже, чем в ванадии. Это вполне объясняется тем, что параметр решетки Ta на 10 % больше, чем V.

2. С приведенным в табл. 3 потенциалом были получены смещения ближайших атомов ванадия вдоль оси тетрагональности 0,51 Å и в перпендикулярной плоскости — смещение  $-0,1$  Å в направлении к внедренному атому. Из структурных данных [23] имеем для  $\alpha'$ -фазы 0,28 Å, а для  $\beta'$ -фазы 0,53 Å, что находится в разумных пределах, если учесть общую релаксацию решеток фаз внедрения. Методом решеточной статистики в [36] получены значения, соответственно равные 0,49 и  $-0,02$  Å. В работе [37] данные несколько выше: 0,56 и 0,01 Å. Последние данные несколько отличаются от остальных, так же, как и энергии связи пар атомов кислорода, взаимодействующих за счет полей деформаций (табл. 4).

3. С полученным потенциалом ванадий–кислород были рассчитаны энергии связи кислородных атомов, расположенных на различных расстояниях,

Таблица 4. Энергия деформационного взаимодействия пар атомов внедрения кислорода в ванадии (в эВ)

Конфигурация	0–3	0–4	0–5
Настоящая работа	–0,18	–0,17	–0,12
[36]	–0,21	–0,03	–0,07
[36] по потенциалу [34]	–0,08	–0,03	–0,06
[37]	–0,25	–0,03	0,11
[34]	–0,13	–0,13	–0,08
[37] по потенциалу [34]	–0,31	–0,18	0,07

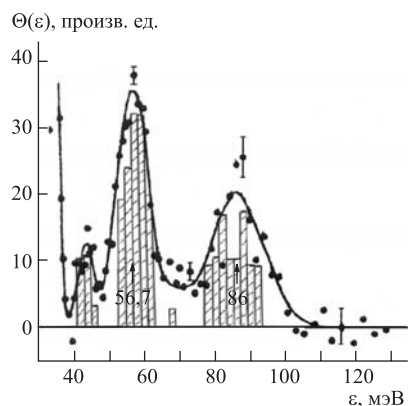


Рис. 9. Вычисление методом машинного моделирования (гистограмма) локальных и отщепленного колебаний микрокристаллита  $V_{224}O_{12}$  с упорядоченными по  $x, y$  октаэдрическими позициями. Экспериментальные данные приведены для закаленного с 1000 °С ОЦК- $VO_{0,06}$

согласно классификации [37]. Прямое взаимодействие кислород–кислород не вводилось, учитывалось только деформационное взаимодействие. Смещение атомов матрицы из идеальных положений вокруг внедренного атома исчезает, по данным машинного моделирования, уже за третьей координационной сферой по металлическим атомам (не путать с координационными сферами по октаэдрическим междоузлиям!). Поэтому взаимодействие за третьей координационной сферой металлических атомов принималось за нулевую точку отсчета. Половина упругой энергии такой пары отличается от упругой энергии единичного атома только на 0,003 эВ. Все эти расчеты берутся, конечно, после релаксации кристаллической решетки на месте внедрения. Все данные приведены в табл. 4.

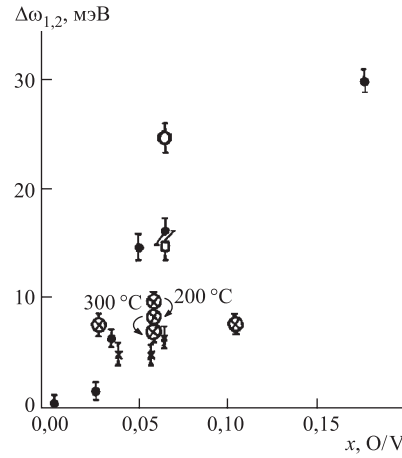
Из табл. 4 видно, что расчеты величины деформационного взаимодействия, выполненные различными методами, близки, хотя существует и заметная разница в вычислениях. Основная причина, по-видимому, состоит в разных исходных экспериментальных данных. Так, в работах [36, 37] за основу берутся данные по силовому дипольному тензору, который спадает значительно медленнее, чем локальные смещения от атомов внедрения. Поэтому не следует ожидать совпадения результатов, полученных различными методами, да еще на основе различных экспериментальных данных.

#### **ВЫЧИСЛЕНИЕ ШИРИН ЛК НА ОСНОВЕ МАШИННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Как следует из предыдущего раздела, твердые растворы  $\text{VO}_{0,03}$  и закаленный твердый раствор  $\text{VO}_{0,06}$  имеют большие ширины ЛК. Методом машинного моделирования были рассчитаны ширины ЛК для случая неупорядоченного расположения атомов ванадия при изменении концентрации от 0,5 до 16 %. Эти данные приведены на рис. 10, из которого следует быстрое нарастание ширины ЛК от концентрации кислорода.

Экспериментальные спектры, особенно для отпущенных сплавов  $\text{VO}_{0,06}$  и упорядоченной  $\alpha'$ -фазы, дают значения ширин значительно меньшие. Отсюда можно сделать вывод, что упорядоченная фаза внедрения существенно понижает свою потенциальную энергию и ширину ЛК. Значительно выше расчетного значения лежит ширина ЛК твердого раствора с 3 % кислорода. Как уже обсуждалось выше, по данным внутреннего трения при таких концентрациях наблюдается интенсивное взаимодействие кислород–кислород. Следовательно, можно предположить, что в ОЦК-решетке подобное взаимодействие с образованием кластеров кислорода сопровождается уширением ЛК. Это уширение возникает из-за отсутствия дальнего порядка по атомам внедрения, а также, возможно, из-за наличия нескольких типов кластеров внедрения.

Рис. 10. Расчетные и экспериментальные ширины ЛК атомов кислорода в ванадии  $\Delta\omega_{1,2}$  в зависимости от концентрации кислорода и упорядочения внедренных атомов: ● — атомы кислорода расположены неупорядоченно в  $O_x$ -позициях ОЦК-решетки; ○ — неупорядоченно в  $O_x$ - и  $O_y$ -подрешетках; □ — неупорядоченно в  $O_x$ - и  $O_y$ -подрешетках при  $c/a = 0,96$ ; × — упорядоченно в  $O_x$ - и  $O_y$ -подрешетках по типу  $\alpha'$ -фазы при  $c/a = 0,96$ ; ⊗ — экспериментальные данные, приведенные в табл. 2. Стрелками показаны изменения ширины ЛК в  $VO_{0,06}$  при отпуске 200 и 300 °С



Кроме машинного моделирования, для ОЦК-твердых растворов полезно провести вычисление отталкивающей короткодействующей части потенциала  $U(r)$ , согласно работам [36, 38], из данных по смещению ближайших металлических атомов и значений силовых констант, оцененных из энергий ЛК (табл. 2):

$$U(r) = A \exp(-\alpha r). \quad (8)$$

Тогда для потенциала в форме (8) получим значения, приведенные в табл. 5.

Таблица 5. Значения короткодействующей отталкивающей части потенциалов твердых растворов

Раствор	$VO_{0,03}$	$VN_{0,04}$	$TaN_{0,03}$	$VH_x$	$NbH_x$	$TaH_x$
$\alpha$	$24/a$	$13/a$	$18/a$	$40/a$	$40/a$	$40/a$

Примечание.  $a$  — соответствующая постоянная решетки твердого раствора.

Таким образом, из табл. 5 видно, что в системах с водородом отталкивающая часть спадает гораздо быстрее, поэтому водород, в основном, локализуется в малых тетраэдрических позициях, а тяжелые примеси внедрения — исключительно в октаэдрических позициях.

Из вышеизложенного для ОЦК-твердых растворов можно заключить, что большие ширины ЛК твердых растворов с  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 0,2$ , отщепленные колебания, величины смещений ближайших к атому внедрения металлических атомов, взаимодействие атомов внедрения удовлетворительно описываются методом машинного моделирования, учитывающим только деформационное взаимодействие в микрокристаллите с дефектами. Таким образом, можно

сказать, что взаимодействия атомов кислорода в ванадии носят, в основном, *деформационный* характер.

### ШИРИНЫ ЛК *p*-ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Типичным примером систем внедрения в плотноупакованных металлах являются твердые растворы цирконий–кислород и титан–кислород. Zr и Ti имеют ГПУ-решетку с отношением  $c/a$ , близким к идеальному, и кислород занимает в ней октаэдрические позиции. Оба металла образуют с кислородом  $\alpha$ -твердый раствор до концентрации 30 ат. % [42].

Размер октаэдрической поры в Zr таков, что кислород помещается, по-видимому, без значительных искажений матричной решетки [43]. Введение же кислорода в Ti приводит к большим локальным искажениям вокруг внедренного атома, которые, однако, много меньше, чем, например, в системе V–O (см. предыдущий раздел).

Высокая растворимость кислорода в цирконии и титане и различие размеров октаэдрических междуузлий в этих металлах позволяют исследовать зависимость динамики примесных атомов от концентрации и степени их «обжатия» в матричной решетке.

Как видно из рис. 11, полосы в спектрах сплавов Zr–O, отвечающие колебаниям кислорода, представляют собой узкие пики, положение которых ( $\varepsilon \sim 52$  мэВ) остается в пределах ошибки неизменным при увеличении концентрации примеси [44]. Отметим, что параметры решетки сплавов Zr–O довольно слабо меняются в зависимости от содержания кислорода, и диапазон изменений расстояния Me–O в диапазоне 0–29 % составляет  $< 0,5$  %. В то же время в сплавах Ti–O наблюдается заметная зависимость положения пика примесных колебаний от концентрации внедренного атома (рис. 12) [44]. Частота колебаний атомов кислорода закономерно падает с ростом его содержания в титане.

Частоты колебаний атомов кислорода в Zr и Ti зависят от радиуса октапоры  $r_{op} = R_{O-Me} - R_{Me}$ , где  $R_{O-Me}$  — расстояние металл–кислород, а  $R_{Me}$  — радиус металлического атома. Радиус октапоры решетки чистого циркония  $r_{op} \sim 0,67$  Å. Поэтому кислород, радиус которого близок к  $0,66$  Å [18], практически свободно помещается в октаэдрическое междуузлие Zr. В титане же октаэдрическая позиция существенно меньше ( $r_{op} = 0,6$  Å) и, таким образом, отталкивание Ti–O сильнее. Это приводит к большей частоте колебаний кислорода в титановой матрице ( $\varepsilon = (60,5 \pm 1,0)$  мэВ в  $TiO_{0,04}$ ) по сравнению с циркониевой ( $\varepsilon = (52,7 \pm 0,5)$  мэВ в  $ZrO_{0,05}$ ). Релаксация значительных напряжений, возникающих при введении кислорода в Ti, ведет к увеличению параметров решетки по мере роста содержания кислорода, при

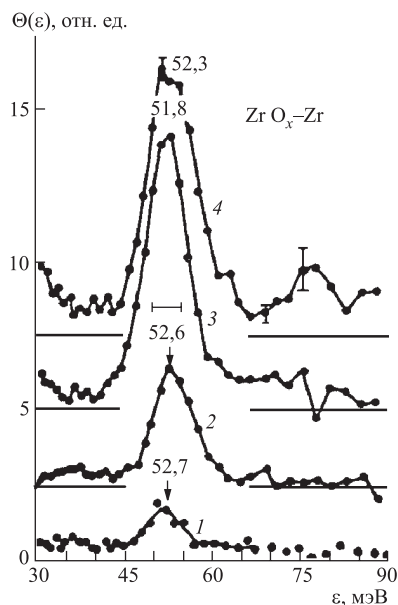


Рис. 11. Локальные колебания внедренных атомов кислорода в  $ZrO_x$  [44]. Концентрация кислорода: 1 — 5,0; 2 — 14; 3 — 26; 4 — 29 %

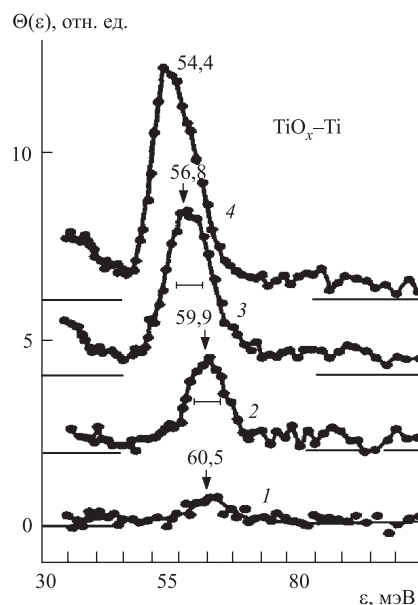


Рис. 12. Локальные колебания внедренных атомов кислорода в  $TiO_x$  [44]. Концентрация кислорода: 1 — 4,0; 2 — 11; 3 — 20; 4 — 33 %

этом увеличивается характерное расстояние  $Me-O$ , что, в свою очередь, приводит к понижению энергии колебаний атомов внедрения. Как указывалось выше, статические смещения вокруг кислородных атомов в Zr незначительны по величине и имеют довольно сложный характер [43].

На рис. 13 показана зависимость собственных ширин линий колебаний примеси на половине высоты после учета разрешения ( $\Delta E_c$ ) в сплавах Zr-O и Ti-O. Для Zr-O ширина пика увеличивается по мере роста содержания примеси от  $\Delta E_c = (3,6 \pm 1,0)$  мэВ для  $x = 0,05$  до  $\Delta E_c = (6,0 \pm 0,5)$  мэВ для  $x = 0,41$ . В сплавах  $TiO_x$  собственная ширина несколько больше, чем в Zr-O и возрастает от  $\Delta E_c = (6,1 \pm 1,0)$  мэВ для  $x = 0,04$  до  $\Delta E_c = (8,2 \pm 0,7)$  мэВ для  $x = 0,33$ . Ширины примесных колебаний кислорода в циркониевой и титановой матрицах существенно меньше,  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 0,1$ , чем значения для ОЦК-матриц.

Метод машинного моделирования для сплава  $TiO_{0,1}$  дал расчетное значение ширины ЛК кислорода для неупорядоченных атомов  $\sim 6$  мэВ, что близко к эксперименту. Из-за отсутствия потенциала Zr-Zr такие расчеты для твердых растворов Zr-O не проводились. Из литературных данных для



твердого раствора  $\text{ThC}_x$  [45] следует, что ширина ЛК углерода близка к нулю из-за свободного вхождения его в октапору ГЦК-решетки тория. Для подробно изученной тройной ГЦК-системы Fe–Mn–C [46] показано, что ширины ЛК углерода составляют 5 мэВ. Этот экспериментальный факт свидетельствует о близости силовых констант Fe–C и Mn–C, а также о слабом C–C-взаимодействии, которое, правда, заметно возрастает при холодной пластической деформации сплавов этой системы и при взаимодействии ЛК углерода с магнитной подрешеткой в антиферромагнитном сплаве  $\text{FeMn}_{0,75}\text{C}_x$  [46].

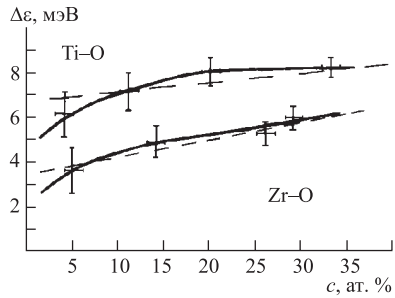


Рис. 13. Зависимость собственной ширины ЛК в спектрах колебаний Ti–O, Zr–O от концентрации кислорода

виду вышеуказанный экспериментальный факт. Так как промышленные сплавы всегда содержат некоторое количество примесей внедрения, то ясно, что в ОЦК-металлах они будут себя вести более активно, в смысле деформационного взаимодействия с парами Френкеля, увеличивая вероятность их аннигиляции. Кроме того, примеси внедрения в ОЦК-металлах в полях излучений могут более активно декорировать дислокационные петли, дислокации, мелкие поры и другие кристаллические дефекты, препятствуя тем самым стоку вакансий и замедляя образование крупных пор.

Из перечисленных выше примеров изучения взаимодействия атомов внедрения в плотноупакованных переходных металлах видно, что ширины их ЛК также удовлетворительно описываются деформационным взаимодействием, как и в случае ОЦК-металлов. Величина этого взаимодействия существенно меньше, так как  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 0,1$ , т. е. в два раза меньше, чем в ОЦК-металлах, а величина релаксации металлических атомов вокруг примеси внедрения на порядок меньше, чем в ОЦК-металлах.

В связи с тем, что ОЦК-металлы и сплавы, как правило, более радиационно стойки к распуханию, следует иметь в

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБОБЩЕННОЙ ФУНКЦИИ ПЛОТНОСТИ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ $\Theta(\varepsilon)$ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ В СПЛАВЕ ВЫЧИТАНИЯ НА ОСНОВЕ NiAl

Структура интерметаллида NiAl представляет собой кристаллическую решетку B2, которая является ОЦК-решеткой с атомом Ni в позиции (000) и атомом Al в позиции (1/21/21/2). При стехиометрическом составе атомы Ni и

Al на 100 % занимают свои подрешетки, так что вакансии в обоих подрешетках отсутствуют. При отклонении состава интерметаллида в сторону, богатую никелем, избышек никелевых атомов замещает атомы в Al-подрешетке. Поскольку атомы Ni меньше по размеру и больше по массе атомов Al, то такое отклонение приводит к увеличению плотности при одновременном уменьшении параметра решетки сплава  $Ni_{1+x}Al_{1-x}$ . При отклонении стехиометрии в сторону Al, т. е. для сплавов  $Ni_{1-x}Al_{1+x}$  при  $0 < x < 0,05$ , избышек атомов Al переходит в никелевую подрешетку, но в количестве меньшем, чем  $x$  [47]. При этом плотность сплава падает, как и положено, но при этом уменьшается и параметр решетки, так как часть мест в Ni-подрешетке остаются вакантными, т. е. вакансиями, а не Al-замещенными атомами. Это и есть сплавы вычитания, в которых вакансии образуются из-за природы сплава, а не вследствие, скажем, облучения. Количество вакансий может достигать в подрешетке Ni  $\sim 7\%$ , что может вызвать ослабление решетки интерметаллида из-за отсутствия части химических связей Ni–Al и Ni–Ni (рис. 14). Такое ослабление плотности фоновых состояний рассчитано в [10] для ГЦК-решетки (рис. 15).

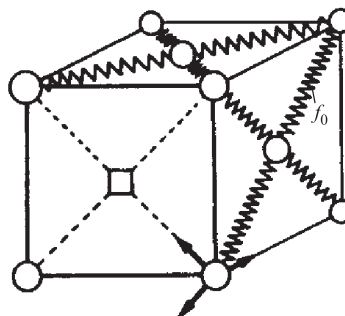


Рис. 14. Схематическое изображение вакансии в ГЦК-решетке. Отсутствующие связи показаны пунктирными линиями

Для экспериментальной проверки вышесказанного в Институте металлургии и металловедения РАН были выплавлены сплавы  $Ni_{1-x}Al_{1+x}$  с  $x = 0; 0,03$  и  $0,05$ , которые затем были подвергнуты отжигу при  $700^\circ\text{C}$  в течение 8 ч и охлаждены с печью. Сплавы были измельчены и подвергнуты нейтронографическому анализу на предмет определения содержания атомов алюминия и вакансий в Ni-подрешетке, а также никеля в Al-подрешетке по соотношениям [47]. В табл. 6 приведены нейтронографические данные по нашим сплавам, а также приведены данные [47]. Наши данные по параметрам решеток практически совпадают с данными [47], как и количество Al и вакансий в Ni-подрешетке для  $x = 0,05$ .

Однако, как показали экспериментальные данные по  $\Theta(\varepsilon)$ , полученные методом ННРН, реальная картина прямо противоположна ожидаемой. Действительно, из рис. 16 видно, что  $\Theta(\varepsilon)$ , пропорциональная плотности фоновых состояний, ведет себя таким образом, что с увеличением концентрации излишка Al и соответственно увеличением количества вакансий (табл. 6) плотность фоновых состояний становится жестче, особенно в области поперечных колебаний никелевой подрешетки. Этот результат свидетельствует об определяющей роли валентных электронов в металле, которые опреде-

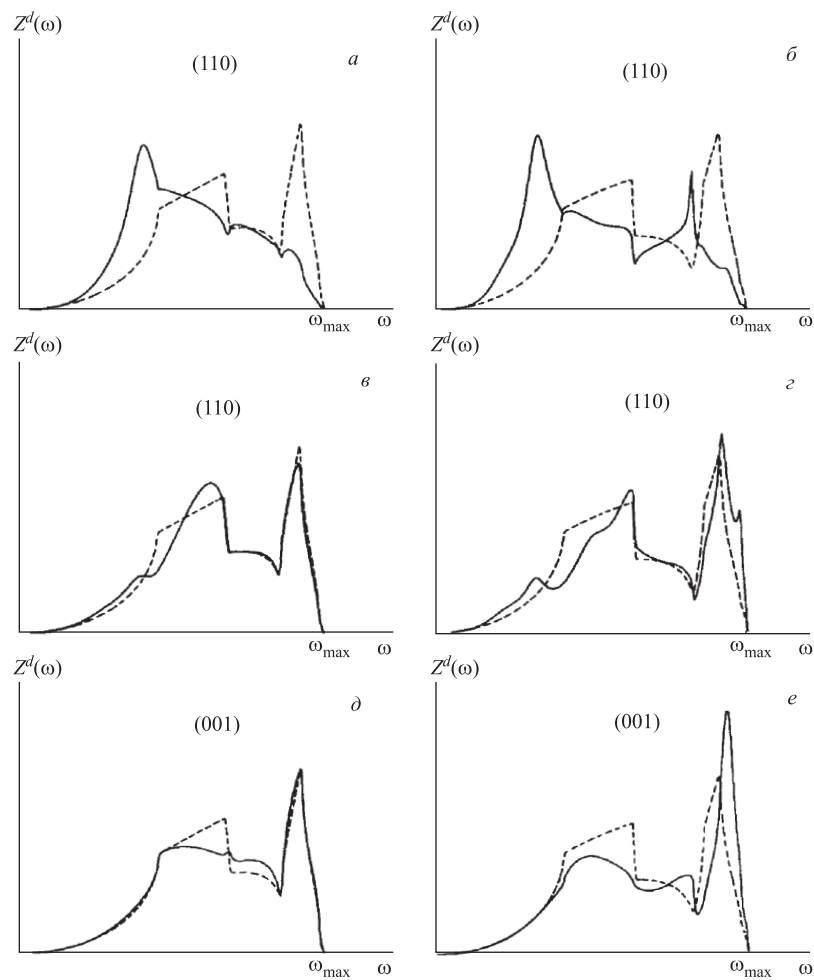


Рис. 15. Ослабление плотности фононных состояний в ГЦК-решетке за счет присутствия вакансий. Особенно велико это ослабление для направления (110) [10]

ляют в том числе и жесткость металлической решетки. Эта ситуация подобна ужесточению переходных металлов III-V группы Периодической системы Д. И. Менделеева при растворении в них кислорода или азота [48] (см. также рис. 6). Эти результаты свидетельствуют о важности учета электронной плотности на месте дефекта решетки, как это делает многочастичный потенциал [49].

Таблица 6. Параметры решетки сплавов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$  для  $x = 0; 0,03$  и  $0,05$  и заселенность Al и вакансий в Ni-подрешетке и Ni в Al-подрешетке

$x$	$a$ , Å	Al в Ni-подрешетке	Вакансии в Ni-подрешетке	Ni в Al-подрешетке	Al в Ni-подрешетке [47]	Вакансии в Ni-подрешетке [47, 48]
0	2,8790	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	0	0
0,03	2,8775	$2,5 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,4$	0		
0,05	2,8769	$7,0 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,4$	0	7,0	6,0

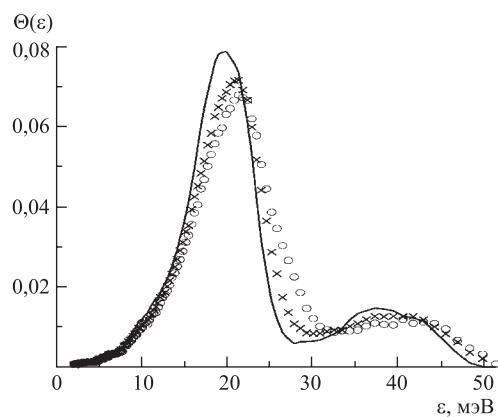


Рис. 16. Обобщенная функция плотности фонных состояний  $\Theta(\varepsilon)$  для сплавов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$ ; сплошная кривая —  $x = 0$ ; крестики —  $0,03$ ; кружки —  $0,05$

Таким образом, в бинарных системах твердых растворов внедрения химическая связь осуществляется, главным образом, за счет  $(s, p)$ - $d$ -гибридизации  $p$ -элемента с  $d$ -электронами металла.

### ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РАЗНОИМЕННЫМИ ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ ИЛИ ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ И ПРИМЕСЯМИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Как говорилось во введении, удержание примеси внедрения — весьма желательный фактор, как правило, способствующий радиационной стойкости материала. В тройных твердых растворах взаимодействие между примесями может носить не только деформационный, но и химический характер. В растворах внедрения такое химическое взаимодействие было установлено методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов в твердых растворах

на основе  $\text{NbO(N)}_x\text{H}_y$  [50] и  $\text{NbMe}_x\text{H}_y$  [51] (табл. 7). Было показано, что взаимодействие атомов внедрения N и O с водородом в ниобии может приводить к захвату водорода на этих ловушках и препятствовать выпадению гидридной фазы вплоть до гелиевых температур, причем захваченные примесью атомы водорода в  $\text{NbN}_{0,004}\text{H}_{0,003}$  и  $\text{NbO}_{0,011}\text{H}_{0,01}$  находятся в междоузельных положениях, близких к тетраэдрическим, как и у ниобия без примеси кислорода или азота при комнатной температуре.

Природа этого дефектного комплекса не выяснена, так как сильное химическое и/или деформационное взаимодействие через поля искажений вокруг  $i$  и  $i'$  атомов внедрения должны неизбежно привести к смещению атома водорода из симметричной позиции в центре тетраэдра, что, в свою очередь, должно вызвать расщепление или, по крайней мере, смещение ЛК водорода.

Таблица 7. Локальные колебания водорода в тройных твердых растворах переходных металлов

	$T$ , К	$\varepsilon_1$ , мэВ	$\varepsilon_2$ , мэВ	Ссылка
$\text{NbN}_{0,004}\text{H}_{0,003}$	295	$106 \pm 2,0$ (15)	$159 \pm 3,0$ (30)	[50]
	150	$106 \pm 1,5$ (12)	$163 \pm 3,0$ (29)	
$\text{NbO}_{0,011}\text{H}_{0,01}$	295	$107 \pm 1,5$ (15)	$160 \pm 3,0$ (35)	[50]
	240	$107 \pm 1,5$ (18)	$163 \pm 3,0$ (35)	
	150	$112 \pm 1,5$ (22)	$162 \pm 3,0$ (30)	
$\text{NbV}_{0,008}\text{H}_{0,05}$	295	$108 \pm 3,0$	$\approx 164$	[50]
	190	$112 \pm 2,0$ (25)	$165 \pm 3,0$ (23)	
	150	$116 \pm 1,5$ (14)	$167 \pm 2,5$ (20)	
$\text{NbTi}_{0,01}\text{H}_{0,009}$	295	$104 \pm 1,0$ ( $8,0 \pm 3,0$ )	$153,0 \pm 2,0$ ( $29,0 \pm 6,0$ )	[51]
	77	$105 \pm 0,5$ ( $9,0 \pm 1,0$ )		
$\text{NbCr}_{0,009}\text{H}_{0,009}$	295	$106 \pm 1,5$ ( $16,0 \pm 3,0$ )	$167,1 \pm 0,5$ ( $14,8 \pm 1,2$ )	[51]
	80	$118 \pm 0,2$ ( $4,6 \pm 0,7$ )		

Интересно отметить, что примеси азота, кислорода и титана полностью подавляют гидридообразование, в то время как примеси V, Cr лишь частично замедляют этот процесс, причем в случае хрома авторам [51] удалось установить, что процесс протекает как двухфазный: захваченный на атомах хрома водород при понижении температуры переходит в гидридную фазу.

Природа взаимодействия водорода с примесями замещения и внедрения не обсуждается. Известно только по данным ННРН, что энергия взаимодействия водорода с Cr [51] составляет 0,105 эВ, а с V — 0,1 эВ [50]. Обе эти примеси замещения относятся к подразмерным по отношению к Nb элементам, т. е. размеры их атомов заметно меньше атомов ниобиевой матрицы ( $R_{\text{Cr}} = 1,267 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{V}} = 1,338 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Nb}} = 1,456 \text{ \AA}$ ). В этом случае водород

может взаимодействовать с примесями замещения как по деформационному, так и по химическому типу взаимодействия.

Титан не фиксирует кислород в твердом растворе ванадия и ниобия, так как в этом случае, как показали наши нейтронографические исследования, выпадает фаза  $TiO_2$ .

Если говорить о химическом взаимодействии примеси внедрения и примеси замещения, то для ее реализации в твердом растворе примесь замещения должна стоять левее металла-растворителя в Периодической таблице. Для металлов-растворителей IV–V группы сделать это не удалось из-за выпадения соответствующих оксидов и нитридов, так что наши усилия были направлены на сплавы на основе железа.

Для Fe-растворителя наиболее подходящими легирующими металлами являются Mn и Cr, так как металлы, стоящие еще левее — V, Ti, Y, являются

Таблица 8. Экспериментальные и расчетные данные по энергиям ЛК азота и углерода и их ширинам (в мэВ) в тройных аустенитах и нитридах

Система	Сплав	Эксперимент		Расчеты		
		$\varepsilon$	$\Delta\varepsilon$	Формула (1)	Модель I	Модель II
Fe–Cr–N	X15A	80,5 ± 1	16,0 ± 2	82,9	77,2	73,2
	X18A1.3	78,1 ± 1	30,0 ± 2	82,9	77,4	73,0
	X24A1	78,7 ± 1	14,4 ± 2	82,9	79,0	74,0
	X24A2	78,0 ± 1	Широк.	82,9	77,7	74,0
	Cr <sub>2</sub> N*	74,0 ± 1	13,4 ± 2			
	Cr <sub>2</sub> N	73,4 ± 1	11,0 ± 1			
Fe–Mn–N	Г22А	69,6 ± 1	5,0 ± 2	80,4	76,8	72,0
	Г5А	69,9 ± 1	7,0 ± 2	80,4	79,2	73,1
	Mn <sub>4</sub> N	73,8 ± 1	11,8 ± 2			
Fe–Cr–C	80X12	76,1 + 0,5	10,7 ± 1			
Fe–Mn–C	110Г6	78,4 ± 0,5	4,7 ± 1	79,0		
	160Г2	76,0 ± 1	5,0 ± 1	78,5		
	110Г4	76,0 ± 1	6,5 ± 1	79,0		
	110Г13	78,0 ± 1	6,5 ± 1	79,0		
	100Г75	78,0 ± 1	11,0 ± 1	78,0		
Fe–Ni–C	110Н10	75,8 ± 1				
	60Н19	76,0 ± 2	5,3 ± 1			
	100Н19	78,0 ± 2				
	100Н25	75,0 ± 1	8,0 ± 2			

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

сильными нитридо- и карбидообразующими, которые удаляют N, C из твердого раствора. Никель, как это следует из термодинамических данных [1], наоборот, имеет меньшее сродство к углероду и азоту, чем железо. Поэтому, далее, ГЦК-твердый раствор (аустенит) системы Fe–Ni–C примем за начало точки термодинамического отсчета, и ЛК атомов внедрения аустенитов Fe–(Mn, Cr)–(C, N) будем сравнивать с железо-никелевым углеродистым аустенитом. Отметим сразу, что  $\Theta(\varepsilon)$  металлических матриц всех перечисленных выше аустенитов практически совпадают и вносят одинаковый вклад в термодинамические функции. Локальные колебания азота всех изученных сплавов и нитридов хорошо описывались одиночными гауссианами, энергии и полные ширины которых приведены в табл. 8. На рис. 17 приведены типичные ЛК азота для хромистого и марганцовистого аустенитов.

Энергии колебаний и их ширины (рис. 17, табл. 8) сильно различаются в зависимости от атома внедрения и легирующего металлического компонента.

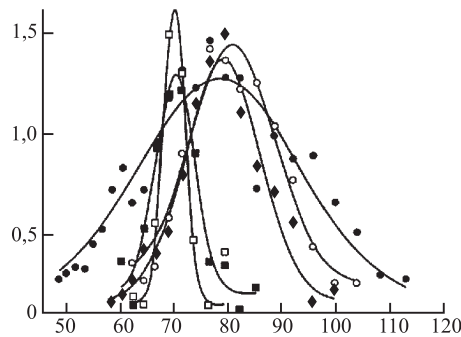


Рис. 17. Локальные колебания азота в тройных Fe–Me–N (Me = Cr, Mn)-аустенитах: □ — Г22А; ■ — Г35А; ◆ — X24А1; ○ — X15А1; ● — X18А1.3

системах с азотом и углеродом. Силовая константа связи Cr–N на 30 % выше остальных связей металл–примесь внедрения. Эти экспериментальные факты и позволили прийти к выводу об особой сильной связи Cr–N.

в) Ширина ЛК для сплавов Fe–Cr–N системы (14–30 мэВ) существенно больше, чем ЛК азота в сплавах Fe–Mn–Ni углерода во всех изученных тройных аустенитах, в которых она составляет 5–7 мэВ, что находится на уровне разрешения спектрометра (рис. 17, табл. 8).

г) Энергия ЛК азота в аустенитах с хромом (78–80,5 мэВ) заметно выше энергии колебания азота в Cr<sub>2</sub>N (73,4 мэВ). Для остальных систем, наоборот,

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

б) Энергия ЛК углерода практически не зависит от легирующего металла (Cr, Mn, Ni) в железе. Если учесть, что углерод легче азота, то в пересчете на атомную массу азота в изотопическом приближении средняя энергия 77,0 мэВ для углерода соответствует 71,3 мэВ для азота, т. е. приближается к энергии ЛК азота в марганцовистом аустените. Таким образом, энергии ЛК азота в системе Fe–Cr–N существенно выше, чем в остальных изученных

энергия колебания азота в  $Mn_4N$  выше, чем в марганцовистых аустенитах на 4 мэВ (табл. 8).

Подробный анализ экспериментальных и расчетных данных, в том числе и обсуждение моделей заполнения октаэдров с различным числом атомов Cr или Mn, приведен в [52]. 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 азота и углерода с Mn, Fe и Ni. Особая роль этой связи приводит к целому ряду последствий, которые тесно связаны с преимуществом азотистых сталей над углеродистыми по стабильности твердого раствора внедрения, механических и коррозионных свойств азотистых сталей. Эти данные особенно актуальны сегодня, когда азотистые аустенитные стали типа AISI 316LN, а также ферритно-мартенситные азотистые стали начали изучаться на предмет высокой радиационной стойкости.

### **ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЗОТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТИСТОЙ СТАЛИ X22A1.3**

В работе [53] процесс распада высокоазотистой стали X24A1.1 исследовался методами рассеяния нейтронов. В частности, в этой работе показано, что при отпуске высокоазотистого аустенита при температуре ниже  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и временах отжига несколько суток параметр решетки аустенита не меняется с точностью до нескольких единиц в четвертом знаке. Это означает, что весь азот находится в ГЦК-решетке. Однако данные малоуглового рассеяния нейтронов, приведенные в этой же работе, показали наличие кластеров азота внутри кристаллической решетки после нескольких часов отпуска. Для отжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  достаточно 3 ч для того, чтобы аустенит распался на ОЦК-железо и пластины  $Cr_2N$  (перлитную фазу).

Было интересно проверить влияние кластерообразования на механические свойства азотистых аустенитов и перлита с помощью нейтронографии под напряжением. На рис. 18 представлены диаграммы растяжения — зависимости деформации от внешнего напряжения, причем деформация определялась нейтронографическим методом высокого разрешения на дифрактометре ФСД для трех образцов стали X22A1.3: образец № 1, закаленный в воде с температуры  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ; образец № 2, закаленный, как в предыдущем случае, и отпущенный при  $480\text{ }^\circ\text{C}$  в течение суток; образец № 3 закален так же и отпущен при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  до перлитной фазы. Из рис. 18 видно, что наилучшие свойства показывает образец, где прошло кластерообразование при отпуске. У него модуль Юнга выше, чем у двух других образцов. Следует, однако, заметить, что образцы № 1, 2 разрушились хрупко, не переходя в пластическую



область. Образец №3 не был доведен до разрушения и при 500 МПа перешел в пластическую область.

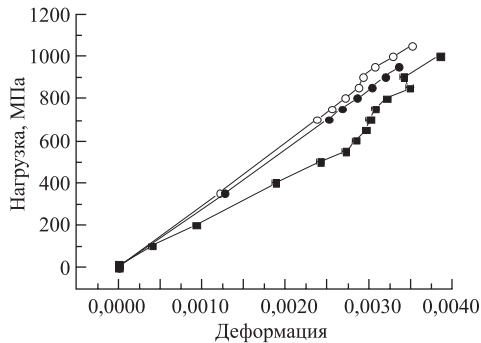


Рис. 18. Механические свойства стали X22A1.3 в зависимости от термообработки: ● — закаленный образец; ○ — закаленный образец + отпуск до образования кластеров азота; ■ — образец, отпущенный до образования перлитной фазы

### ДЕФОРМАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В наших работах уделено значительное внимание экспериментальному изучению и описанию методом машинного моделирования тройных твердых растворов с преимущественно деформационным взаимодействием. Такое взаимодействие, по-видимому, наиболее вероятно при легировании металла-растворителя металлом из одной подгруппы периодической таблицы. Сюда относятся, например, растворы  $Zr_{1-x-y}Ti_xO_y$ ,  $Ta_{1-x-y}V_xN_y$  с  $x \approx y = 0,03$ . Так как легирующие элементы в этих растворах Ti и V имеют атомный радиус меньший, чем у металла-растворителя (подразмерные атомы), то элемент внедрения должен образовывать с этими подразмерными элементами замещения энергетически выгодные пары по типу деформационного взаимодействия. Такие пары были обнаружены методом внутреннего трения в [21], однако в этой монографии приводятся только энергии активации диффузии.

Метод ННРН оказался малочувствительным к такого рода дефектам, так как  $p$ -элементы внедрения изменяют свои колебательные моды незначительно. Так, введение 3 ат. % ванадия в тантал приводит к сдвигу локального двукратно вырожденного колебания  $\omega_{1,2}$  азота на 3,5 мэВ в сторону высоких частот и приводит к его уширению на 4 мэВ [54].

Таких небольших изменений, по-видимому, и следует ожидать, так как из-за большего размерного несоответствия  $p$ -элементов внедрения и октаэдрических позиций большинства переходных металлов атом внедрения туго сдавлен окружающими металлическими атомами и появление в его ближайшем окружении  $s$ -атома в принципе мало меняет упругое взаимодействие  $i$ - и  $s$ -атомов. Для уточнения влияния атома ванадия в ближайшем окружении

атома азота на его колебательный спектр были проведены расчеты различных V–N-комплексов.

Потенциалы взаимодействия Ta–N и V–N были установлены, как говорилось выше, на основании данных по бинарным системам. Слабым местом таких расчетов является потенциал Ta–V. При невысокой концентрации V влияние его на фоннный спектр, как это видно из экспериментальных данных, незначительно. В этом случае расчеты дают следующую картину.

а) Если атомы N и V разнесены на несколько постоянных решетки, то энергии колебаний атомов азота практически не отличаются от таковых в чистом тантале и составляют 61 и 95 мэВ. Эксперимент для  $\text{TaN}_{0,03}$  дает  $60 \pm 0,9$  и  $\sim 95$  мэВ.

б) Если атом V находится на оси тетрагональности октаэдрической позиции как ближайший сосед атома азота, то энергии колебаний составят 63

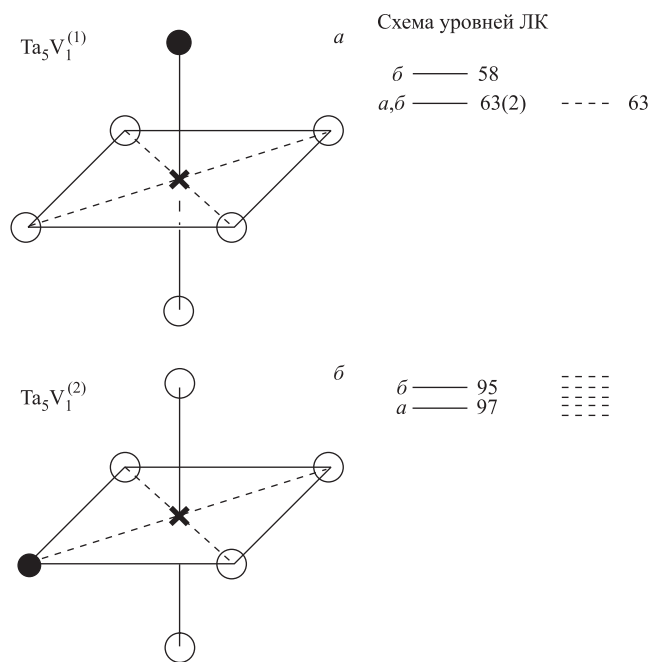


Рис. 19. Сравнение расчетных (сплошные линии) и экспериментальных (штриховые) локальных колебаний азота в сплаве  $\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x$  ( $x = 0,03$ ) для двух моделей: а) атом ванадия на оси тетрагонального искажения октаэдра; б) ванадий в плоскости, перпендикулярной к этой оси.  $\circ$  — Ta;  $\bullet$  — V;  $\times$  — N

и 97 мэВ (рис. 19, *a*). Разность потенциальных энергий микрокристаллита с таким дефектом и дефектами в первом случае  $\Delta E = -0,63$  эВ.

в) Если атом V поместить в плоскость, перпендикулярную оси тетрагональности, то энергии колебаний составят 58; 63 и 95 мэВ (рис. 19, *b*). Разность потенциальных энергий с первым случаем составляет  $-0,006$  эВ. Эксперимент дает 63 и  $\sim 95$  мэВ.

Таким образом, максимальное смещение в сторону высоких частот дает атом ванадия в позиции ближайшего соседа на оси тетрагонального искажения октаэдра. По-видимому, эта позиция больше соответствует экспериментальным данным, так как статистически достоверно в эксперименте установлена только нижняя двукратно вырожденная частота.

При расположении атома ванадия в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности, снимается вырождение этого колебания таким образом, что связь V–N дает усиление частоты этого колебания до 63 мэВ, а Ta–N — ослабление до 58 мэВ. Реально, в эксперименте, это означало бы, что линия только уширяется и остается в положении 60 мэВ, как для бинарной системы TaN<sub>0,03</sub>, в отличие от экспериментальных данных.

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 [21] характеризуется энергией связи  $\sim 0,55$  эВ. Такой большой выигрыш потенциальной энергии происходит из-за того, что подразмерный атом V по отношению к Nb и Ta снимает часть деформационной энергии, возникающей около атома внедрения.

Аналогично в системе Zr<sub>1-x-y</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> введение 3 ат. % титана в раствор Zr<sub>1-y</sub>O<sub>y</sub> с  $y = 3$  ат. % увеличило энергию ЛК кислорода всего лишь на  $\sim 1$  мэВ в силу тех же причин, которые были приведены для Ta.

### РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛК ВОДОРОДА В ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗА СЧЕТ ДЕФОРМАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

По сравнению с азотом наблюдался существенно бóльший эффект сдвигов и расщепления ЛК водорода. Действительно, в случае в основном деформационного взаимодействия водород может изменить свою координацию из тетрапоры на октапору, как это наблюдалось экспериментально в тройных растворах Ti–O–H [55], V–O–H [56]. Деформационное взаимодействие в системе Nb–20 %Mo–3 %H и TaN<sub>0,02</sub>H<sub>0,045</sub> привело к подавлению гидридообразования вплоть до 10 К. Взаимодействие H–H-пар может приводить к полному снятию вырождения его ЛК, которое также удалось объяснить в рамках деформационного взаимодействия.

### РАСЩЕПЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДА В $V_2H$ -ГИДРИДЕ

Гидрид  $V_2H$  существует в трех фазах [57]. Высокотемпературная  $\alpha$ -фаза, существующая до  $187,5^\circ C$ , имеет двукратно вырожденную полосу колебаний при 180 мэВ и однократную при 113 мэВ. Эти полосы характерны для водорода, локализованного в центре тетраэдрической позиции ОЦК-решетки металла. При температуре  $172^\circ C$  гидрид переходит в  $\varepsilon$ -фазу, которая характеризуется тремя оптическими колебаниями водорода: 52,5; 112,5 и 210 мэВ, т. е. водород занимает несимметричную позицию, для которой и характерно полное расщепление оптических колебаний. Наконец, при понижении температуры гидрид переходит в  $\beta$ -фазу с энергией колебаний водорода 56 и 221 мэВ, характерной для октаэдрической позиции в ОЦК-металле.

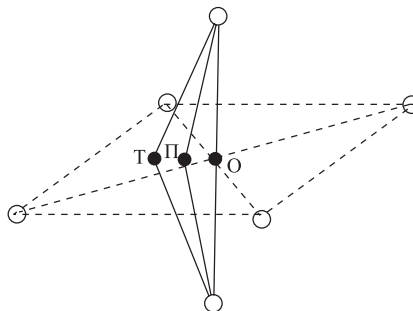


Рис. 20. Модель промежуточного междоузлия (П) между тетраэдрической (Т) и октаэдрической (О) порами в  $\varepsilon$ - $V_2H$

Авторы [57] интуитивно отнесли расположение водорода в  $\varepsilon$ -фазе в несимметричную позицию между тетраэдрической и октаэдрической позициями (рис. 20). Проблема, однако, состоит в том, что потенциальный профиль между центрами тетраэдрической и октаэдрической позиций представляет собой треугольник с вершиной в том месте, где авторы предполагают локализацию водорода в  $\varepsilon$ -фазе. На наш взгляд, единственное объяснение расположения водорода в несимметричной позиции — это существование комплекса дефектов, внутри которого положение водорода в несимметричной позиции становится энергетически выгодным. Таким простейшим комплексом может быть пара атомов водорода, расположенных в соседних октаэдрах и имеющих общий металлический атом (рис. 21, а). Тогда в процессе релаксации первого атома водорода общий металлический атом толкает второй атом водорода с оси тетрагональности в несимметричную позицию, где он и останавливается к концу процесса релаксации между окта- и тетрапозициями (рис. 21, а). Такой комплекс энергетически устойчив и имеет набор частот, соответствующий экспериментальному набору (рис. 21). Следует заметить, что существование таких пар в  $\varepsilon$ -фазе пока не доказано дифракционными методами, возможно,

из-за высокого некогерентного фона. В дейтериде ванадия  $V_2D$   $\varepsilon$ -фаза отсутствует.

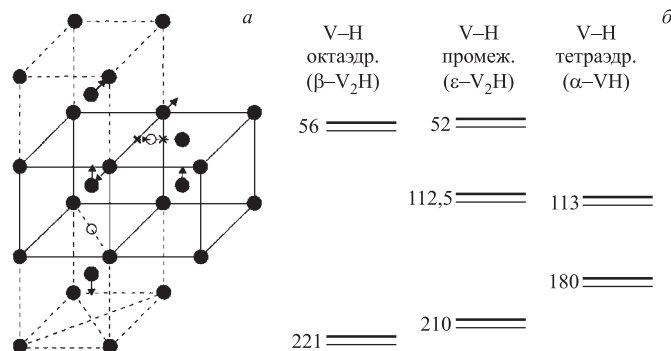


Рис. 21. *a*) Схема пары Н–Н в октаэдрической и связанной с ней промежуточной по-рами (○); *б*) схема локальных колебаний водорода в  $\alpha$ - $\beta$ - $\varepsilon$ -гидридах ванадия. Тонкие линии — расчет; толстые — эксперимент

### РАСЩЕПЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ–ВОДОРОД

В ряде твердых растворов  $YN_x$ ,  $ScN_x$ ,  $LuN_x$  и других обнаружено сильное расщепление оптического колебания водорода на двукратно вырожденное с энергией  $\sim 100$  мэВ и однократно вырожденное с энергией  $\sim 140$  мэВ [58].

Это расщепление кажется весьма странным, так как водород в элементах группы IIIA находится в центре тетраэдров с полной кубической симметрией. Прямые расчеты с привлечением эмпирических зависимостей энергий колебаний от расстояния металл–водород [59] показывают, что отклонение от идеальности  $c/a$  гексагональных решеток IIIA-металлов может вызвать расщепление 3–4 мэВ, но никак не 30–50 мэВ. Предположение о сильной анизотропии потенциала Me–H в базисной плоскости и перпендикулярном направлении [59] кажется нефизичным, так как не наблюдается в гексагональных металлах в соседней группе IVA и не укладывается в общие эмпирические зависимости энергии колебаний водорода от расстояния металл–водород [59].

Однако из дифракционных данных хорошо известно, что в этих твердых растворах водород формирует пары и цепочки вдоль оси  $c$  [61]. Наличие таких пар и взаимодействие их деформационных полей вызывает взаимное упругое расталкивание атомов Н–Н, которого оказывается достаточным для объяснения существующего расщепления на основании одного изотропного парного потенциала IIIA-металл–Н.

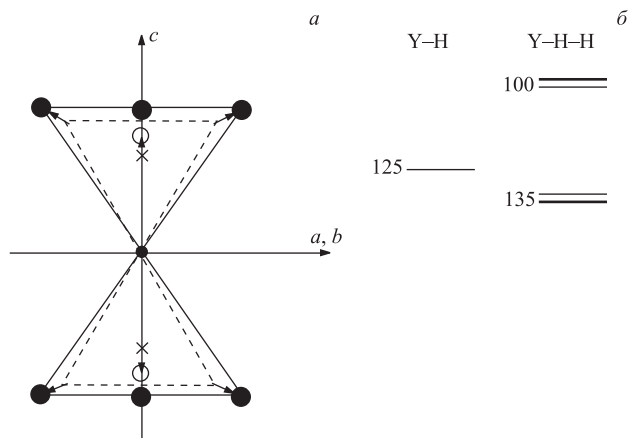


Рис. 22. Комплекс Y–H–H в твердом растворе  $\alpha$ -YH<sub>x</sub>. Толстые линии — эксперимент; тонкие — расчет

К сожалению, пока неизвестна энергия колебания изолированного атома водорода в ША-металлах. Исходя из эмпирической зависимости частота–расстояние, мы оценили ее как 125 мэВ [59]. Тогда изотропный потенциал Y–H (табл. 3) дает для пары атомов H–H, имеющих общий металлический атом вдоль оси *c*, расщепление 100 и 135 мэВ (рис. 22).

Уточнение энергии колебания изолированного атома водорода, которое можно попытаться измерить при высоких температурах или на образцах, закаленных с высоких температур, поможет уточнить и величину расщепления, возникающего из-за формирования комплекса H–H в редкоземельных металлах.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ V–H И Nb–H В СПЛАВЕ Nb<sub>1-x-y</sub>V<sub>x</sub>H<sub>y</sub>

При низких концентрациях ванадия в ниобии NbV<sub>0,008</sub>H<sub>0,005</sub> ванадий и водород слабо взаимодействуют друг с другом, снижая температуру выпадения гидридов ~30 К [62].

В сплавах Nb<sub>50</sub>V<sub>50</sub>H<sub>y</sub> и Nb<sub>10</sub>V<sub>90</sub>H<sub>y</sub> (*y* = 5–10 %) водород находится в октаэдрической позиции с энергией ~50 мэВ [62], а также имеет широкую полосу 115–135 мэВ, которую авторы относят к нескольким тетраэдрическим позициям с различным соотношением V:Nb атомов.

В сплавах, богатых ниобием, атом ванадия действует как ловушка для атомов водорода, мешая выпадению  $\epsilon$ -NbH<sub>0,7</sub>. Спектр водорода очень сложен в области 100–150 мэВ, но везде присутствует линия 36–38 мэВ, относительная интенсивность которой возрастает с уменьшением ванадия и водорода

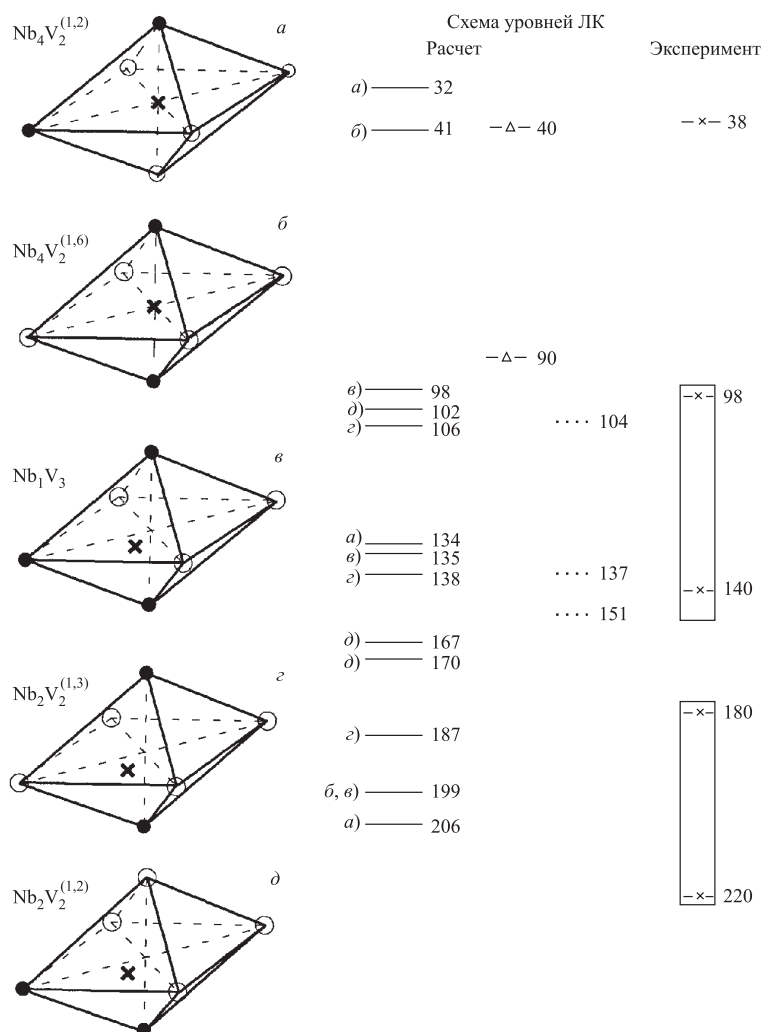


Рис. 23. Экспериментальные [63–65] значения локальных колебаний водорода в  $Nb_{1-x-y}V_xH_y$  и расчеты: сплошные линии — наши расчеты; штриховые — [64]; точки — [63]

с  $Nb_{90}V_{10}H_{10}$  до  $Nb_{95}V_5H_1$ . Авторы [63] относят ее к колебаниям атомов водорода в октаэдре  $Nb_4V_2^{(1,6)}$  (рис. 23), у которого ванадиевые атомы расположены вдоль оси тетрагональности. В сплаве  $Nb_{95}V_5H_1$  примерно 0,6 % водорода находится в этой позиции, остальные 0,4 % в тетраэдрах  $Nb_1V_3$  и  $Nb_2V_2^{(1,2)}$ , для которых предсказываются энергии колебаний водорода 100,8;

137,1 и 154,7 мэВ и 104,3; 153,3 и 156,2 мэВ соответственно [63]. Экспериментальные данные для низких концентраций водорода в области 90–180 мэВ следующие: 95; 117 и 129 мэВ.

В другой работе авторы [64] приходят к выводу, что часть водорода в сплаве  $Nb_{93}V_7H_7$  выпадает в виде  $\varepsilon$ -гидрида, а небольшая доля его захватывается ванадием в октапорах  $Nb_4V_2^{(1,2)}$ , у которых, однако, один атом ванадия находится на оси тетрагональности, а другой — в плоскости, перпендикулярной ей (рис. 23). По данным [64], экспериментальные значения энергии водорода в октапоре составляют 40 и 90 мэВ, а их теоретические оценки — 40 и 99 мэВ.

И, наконец, в последней известной нам работе [65] для сплава  $Nb_{95}V_5H_y$  ( $y = 0,5; 0,8$ ) авторы при 4 К находят узкую полосу при 38 мэВ, широкую полосу при  $\sim 200$  мэВ, которые они относят к  $Nb_4V_2^{(1,6)}$ , октаэдру (рис. 23, б). Полосы в области 90–160 мэВ (100; 117; 180 мэВ) они относят как к тетраэдрически координированному водороду в позиции  $Nb_1V_3$  (рис. 23, в), так и к комбинированным модам низкоэнергетического колебания водорода с энергией 38 мэВ в сочетании с решеточными колебаниями матрицы.

Проблема отнесения этих колебаний по приближенным оценкам [63–65] затруднена тем, что она не учитывает изменений расстояний металл–водород в процессе релаксации решетки на месте атома внедрения, а эти изменения, особенно в октапоре, не являются малыми величинами. Поэтому, видимо, авторы [63] не дают теоретической оценки колебаний водорода в октапоре.

В наших расчетах получены следующие значения энергии колебаний водорода в октапорах  $Nb_4V_2^{(1,6)}$  (рис. 23, б): двукратно вырожденное колебание 41 мэВ и невырожденное, поляризованное вдоль оси тетрагональности 199 мэВ, что хорошо совпадает с известными экспериментальными данными [63–65].

В тетрапоре  $Nb_2V_2^{(1,2)}$  с ближайшими атомами ванадия (рис. 22, д) наш расчет дает 102; 167 и 170 мэВ. В тетрапоре  $Nb_2V_2^{(1,3)}$  с атомами ванадия вдоль оси тетрагональности (рис. 23, з) наш расчет дает 106; 138 и 187 мэВ. В совокупности эти данные хорошо описывают экспериментальные данные [63–65]. В отличие от приближенных расчетных данных [63] наш расчет показывает, что в широкую полосу 180–200 мэВ высокочастотных колебаний водорода могут вносить вклад и колебания в тетрапоре, а также предсказывает значения частот в октапоре, исходя только из двух ЭПП для V–H и Nb–H (табл. 3).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показана возможность изучения локальных колебаний  $p$ -элементов азота, кислорода и углерода в твердых растворах переходных металлов с помощью метода некогерентного неупругого рассеяния нейтронов. На время-



пролетных спектрометрах ДИН-2ПИ и КДСОГ-М высокопоточного реактора ИБР-2 могут быть изучены ЛК перечисленных выше элементов в твердом растворе с минимальной концентрацией 0,5 ат. %.

2. Ширины локальных колебаний остаются практически одинаковыми для всех изученных твердых растворов  $\text{VO}_x$ . Это свидетельствует о сильном взаимодействии внедренных атомов кислорода друг с другом и о существовании кислородных кластеров в изученной системе.

Ширина локальных колебаний кислорода в Ti и Zr в два раза меньше, чем в ОЦК-металлах. В Ti она возрастает с 6 до 8 мэВ, а в Zr с 4 до 5 мэВ в указанном выше интервале концентраций кислорода. Такое уменьшение ширины локальных колебаний объясняется высокой симметрией октаэдра в ГПУ-металле и увеличением ее размеров, особенно в цирконии. Величина релаксационных смещений металлических атомов в металлах с плотной упаковкой по нашим и литературным данным составляет 0,05 Å, что на порядок меньше смещений двух ближайших атомов металлов вдоль оси тетрагонального искажения октаэдра в ОЦК-металлах.

3. В  $\text{VO}_x$  экспериментально обнаружено отщепленное бездисперсионное колебание с энергией 44 мэВ. Оно принадлежит к колебаниям ближайших к атому внедрения атомов ванадия с перенормированными силовыми константами V–V. С возрастанием степени отталкивания атома внедрения в октаэдре  $\alpha$ -растворов в ряду  $\text{TaN}_x$ ,  $\text{VO}_x$  и  $\text{VN}_x$  энергия бездисперсионного отщепленного колебания растет: 37,0; 44,0 и 58,0 мэВ соответственно. В последнем случае появляется дополнительное бездисперсионное колебание с энергией 42 мэВ, возможно, относящееся к колебаниям четырех атомов ванадия в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности.

4. Анализ экспериментальных данных по измерению ЛК *p*-элементов в твердых растворах переходных металлов показывает определяющую роль полигонического отталкивания в формировании силовых констант металл–атом внедрения, что соответствует теоретическим расчетам, выполненным методом погруженного атома. Такой вывод, а также данные по сплавам с вакансиями в  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$  указывают на важность учета многочастичных взаимодействий в металлах.

5. Данные, полученные методом ННРН, подтверждают экспериментальные результаты по каналированию быстрых ионов, которые показывают, что захват водорода на атомах кислорода в ванадии происходит с изменениями координации водорода с тетраэдрической в бинарном растворе ванадий–водород на октаэдрическую в тройном твердом растворе V–O–H.

Водород в растворе тантал–азот не меняет свою координацию при его захвате. В системе Ta–N–H данные ННРН не подтверждают нахождение захваченного водорода в несимметричной позиции, которые были получены методом каналирования в растворе Ta–N–D. Однако при захвате водорода на комплексе дефектов V–N он локализуется в несимметричной позиции.

В растворе Nb–20 %Mo–H<sub>x</sub> методом ННРН подтвержден захват водорода на атомах молибдена. Водород при этом остается в *T*-позициях обычного типа в отличие от данных, полученных методом каналирования, указывающих на несимметричную *T'*-позицию. Благодаря наличию ловушек диффузии водорода в этом сплаве на четыре порядка ниже диффузии водорода в чистом Nb.

6. Разработан комплекс программ «Relax» и «Densy» по изучению динамики решетки микрокристаллита с комплексами точечных дефектов, в основном, для учета деформационного взаимодействия атомов внедрения друг с другом, а также с другими примесями в тройных твердых растворах.

7. Расчетные данные хорошо описывают влияние деформационного взаимодействия на ЛК атомов внедрения в комплексах дефектов кристаллической решетки. Сравнение влияния деформационного взаимодействия с нейтронными экспериментальными данными позволяет оценить роль химического взаимодействия в комплексе дефектов. Расчетная методика по указанным выше программам успешно была использована для описания комплексных дефектов в гидридах и твердых растворах V<sub>2</sub>H; YH<sub>x</sub>; и Nb<sub>1-x-y</sub>V<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

Показан существенно меньший эффект влияния деформационного взаимодействия дефектов *p*-атомов внедрения (*p* = C, O, N) с атомами замещения на их ЛК для случая изовалентных металлических сплавов Ti–Zr–O<sub>x</sub>, Nb–V–O<sub>x</sub>, Ta–V–N<sub>x</sub> несмотря на высокую энергию связи в подобных комплексах.

8. Анализ спектров ННРН тройных аустенитов Fe–Me–N(C) (Me = Ni, Mn, Cr) показал, что спектр колебаний азота в хромистом аустените на 9 мэВ выше, чем в остальных системах. Это означает наличие сильного химического Cr–N-взаимодействия, которое на 0,34 эВ выше всех других парных взаимодействий. Силовая константа Cr–N на ~30 % выше силовой константы в других парах, например Fe–N. Наличие этих пар играет определяющую роль в преимуществах азотистых сталей над углеродными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М., 1980. С. 390.
2. Stein G. et al. Current and future applications of High Nitrogen Steels // Materials Sci. Forum. 1999. V. 318–320. P. 151.
3. Gavriljuk V. G. // Ibid. P. 3.
4. Захарова М. И. и др. Препринт ФЭИ-1040. Обнинск, 1980. 18 с.
5. Eto M. et al. // J. Nucl. Materials. 1974. V. 52, No. 2. P. 309.
6. Аракелов А. Г. и др. // Физика металлов и материаловедение. 1975. Т. 40. С. 71.
7. Захарова М. И. и др. // Вопр. атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1985. Вып. 4(37). С. 1.
8. Зеленский В. Ф. и др. Радиационные дефекты и набухание металлов. Киев, 1988. С. 202.

9. *Lee E. H. et al.* // J. Nucl. Materials. 2000. V. 280. P. 18.
10. *Dederichs P. et al.* // Springer Tracts Mod. Phys. 1980. V. 87. P. 262.
11. *Жернов А. П., Черноплеков Н. А., Мразан Э.* Металлы с немагнитными примесями. М., 1992. С. 363.
12. *Лифишиц И. М.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 3–4. С. 157.
13. *Lifshits I. M., Kosevich A. M.* // Rep. Prog. Phys. 1966. V. 29, No. 1. P. 217–254.
14. *Каган Ю. М.* Физика кристаллов с дефектами. Тбилиси, 1968. Т. 2. С. 93.
15. *Лебфрид Г. и др.* Точечные дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1981.
16. *Марадудин А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 432 с.
17. *Vlaesser G. et al.* // Phys. Rev. 1968. V. 171. P. 665.
18. *Гольдшмидт Х. Дж.* Сплавы внедрения. М.: Мир, 1971. 425 с.
19. *Кривоглаз М. А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 407 с.
20. *Dosch et al.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 623.
21. *Новик А. и др.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
22. *Jack K. H.* // Proc. Roy. Soc. A. 1951. V. 208. P. 216.
23. *Hirabayashi M. et al.* // phys. stat. sol. A. 1974. V. 23. P. 331.
24. *Сумин В. В. и др.* // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1731.
25. *Землянов М. Г. и др.* // ФТТ. 1979. Т. 21, № 12. С. 3614.
26. *Данилкин С. А. и др.* // ФТТ. 1980. Т. 22, № 11. С. 3327.
27. *Данилкин С. А. и др.* Препринт ФЭИ-2125. Обнинск, 1990. 13 с.
28. *Сумин В. В. и др.* Препринт ФЭИ-2173. Обнинск, 1991. 19 с.
29. *Sumin V. V. et al.* // Phys. B. 1991. V. 174. P. 241.
30. *Hiraga K. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. P. 397.
31. *Ивановский А. Л. и др.* // ЖСХ. 1989. Т. 22. С. 29.
32. *Comtensal I. R. et al.* // Phys. Rev. Lett. B. 1974. V. 3. P. 1286.
33. *Сырых Г. Ф. и др.* // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 308.
34. *Johnson R. A. et al.* // Acta Met. 1964. V. 12. P. 1215.
35. *Сумин В. В. и др.* // Физика металлов и материаловедение. 2002. Т. 94, № 2. С. 41.
36. *Laciana C. E. et al.* // phys. stat. sol. A. 1978. V. 45. P. 315.
37. *Blanter M. et al.* // Metall. Trans. 1978. V. 9A. P. 753.
38. *Fucsi Y. et al.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1981. V. 11. P. L137.
39. *Чокло А. И. и др.* // ФТТ. 1991. Т. 33, вып. 1. С. 3.
40. *Землянов М. Г. и др.* // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 8.
41. *Сумин В. В. и др.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310, № 5. С. 1126.
42. *Hirabayashi M. et al.* // Reine Angew Metallkunde Ainseldretell. 1974. V. 24. P. 266.
43. *Hashimoto S. et al.* // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7. P. 67.
44. *Морозов С. И., Сумин В. В., Белушкин А. В.* // ФТТ. 1970. Т. 28. С. 1014.

45. Kamitakahara W. A. *et al.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 4500.
46. Сумин В. В. *и др.* // Физика металлов и материаловедение. 1990. № 11. С. 122.
47. Xiao H. *et al.* // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. P. 1535.
48. Sumin V. V. // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 230. P. 63.
49. Adams J. B. *et al.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 3316.
50. Magerl A. *et al.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 2093.
51. Richter D. *et al.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 6227.
52. Sumin V. V. *et al.* // Materials Sci. Forum. 1999. V. 318–320. P. 31.
53. Сумин В. В. *и др.* // Металлы. 2002. № 5. С. 55.
54. Данилкин С. А. Препринт ФЭИ-2349. Обнинск, 1994. 13 с.
55. Морозов С. И. *и др.* // ФТТ. 1985. Т. 27, вып. 9. С. 2751.
56. Сумин В. В. // Физика металлов и материаловедение. 1996. Т. 82, № 5. С. 115.
57. Klauder D. *et al.* // Solid State Commun. 1979. V. 32. P. 617.
58. Udovic T. J. *et al.* // Z. Physikalisches Chemie. 1993. V. 179. P. 349.
59. Сумин В. В. // ФТТ. 1997. Т. 39, № 1. С. 23–27.
60. Anderson I. S. *et al.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2822.
61. Udovic T. J. *et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 3696.
62. Magerl A. *et al.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 927.
63. Hempelmann R. *et al.* // J. Less-Common Metals. 1991. V. 172–174. P. 281.
64. Pick M. A. *et al.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1986. V. 16. P. 961.
65. Hempelmann R. *et al.* // J. Alloys Compounds. 1995. V. 231. P. 144.