

УДК 539.1:546.3—19

### РАСЧЕТ ДЕФОРМАЦИОННОГО ВКЛАДА В ЭНЕРГИЮ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА В О. Ц. К. РИШЕТКЕ ЖЕЛЕЗА

В. М. Силонов, О. В. Крисько, С. Ю. Родин  
(кафедра физики твердого тела)

Особенности расположения атомов углерода в междуузлиях кристаллической решетки мартенсита Fe—C объясняются на основе расчета вклада деформационного взаимодействия в энергию C—C парного взаимодействия с помощью формулы М. А. Криволаза. Предложено рассматривать значения энергий парного взаимодействия, усредненные по соответствующим координационным сферам. Результаты проведенных расчетов помогают понять причину преимущественного расположения атомов углерода в Z-подрешетке октаэдрических междуузлий мартенсита железа.

Сплавы внедрения весьма широко используются в различных областях техники. Возникающие в этих сплавах поля статических смещений рассматриваются как основная причина эффективного взаимодействия атомов внедрения [1]. Наиболее известным сплавом внедрения является твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе. Установлено, что атомы углерода размещаются в междуузлиях вдоль оси [001], причем значительная доля их (до 20%) может размещаться в X- и Y-подрешетках [2—5]. Деформационное взаимодействие атомов углерода изучалось в ряде работ. В [6, 7] рассчитан потенциал деформационного взаимодействия с использованием упругих постоянных, а в [8] для его расчета был применен метод псевдопотенциала. Однако подходы, развитые в этих работах, не позволяют обосновать причину распределения атомов углерода по междуузлиям о.ц.к. решетки железа. Цель настоящей работы — объяснить расположение атомов углерода на основе расчета характеристик деформационного взаимодействия между внедренными атомами.

Расчет деформационного вклада в энергию взаимодействия  $E_{\alpha\alpha'}$  проводился согласно [9]:

$$E_{\alpha\alpha'}(R_{i i'}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'} - \bar{E}^{\alpha\alpha'}) \exp\{i\mathbf{k}R_{i i'}\}, \quad (1)$$

где

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'}, \quad E_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha'} = F_{ki}^{\alpha} D_{kij} F_{kj}^{\alpha'}; \quad i, j = 1 + 3,$$

$N$  — количество атомов растворителя,  $R_{i i'}$  — расстояние между атомами внедрения,  $F_{\mathbf{k}}$  определяет фурье-образ силы, которая действует со стороны дефекта, находящегося в положении  $i$ , на окружающие атомы матрицы,  $\hat{D}_{\mathbf{k}}$  — динамическая матрица «среднего» кристалла. Индексы  $\alpha$  и  $\alpha'$  характеризуют позиции внедрения. Для случая, когда атомы внедрения находятся в Z-подрешетке октаэдрических междуузлий, входящие в (1) функции  $F_{\mathbf{k}}$  и  $\hat{D}_{\mathbf{k}}$  рассчитывались с использованием выражений [10, 11]:

$$\begin{aligned} F_{k1}^2 &= a \left( [C_{11} + C_{12}] \frac{\partial a_1^3}{\partial c} + C_{12} \frac{\partial a_3^3}{\partial c} \right) \sin \frac{ak_1}{2} \cos \frac{ak_2}{2}, \\ F_{k2}^3 &= a \left( [C_{11} + C_{12}] \frac{\partial a_1^3}{\partial c} + C_{12} \frac{\partial a_3^3}{\partial c} \right) \sin \frac{ak_2}{2} \cos \frac{ak_1}{2}, \\ F_{k3}^3 &= a \left( 2C_{12} \frac{\partial a_1^3}{\partial c} + C_{11} \frac{\partial a_3^3}{\partial c} \right) \sin \frac{ak_3}{2}, \\ D_{k11} &= 4aC_{44} \left[ 1 - \cos \frac{ak_1}{2} \cos \frac{ak_2}{2} \cos \frac{ak_3}{2} \right] + a(C_{11} - C_{44})(1 - \cos(ak_1)), \end{aligned} \quad (2)$$

$$D_{R12} = 2a(C_{12} + C_{44}) \sin \frac{ak_1}{2} \sin \frac{ak_2}{2} \cos \frac{ak_3}{2},$$

где  $C_{ij}$  — упругие постоянные,  $da_i/dc$  — коэффициенты концентрационного расширения. Другие  $D_{nij}$  получаются циклической перестановкой индексов.

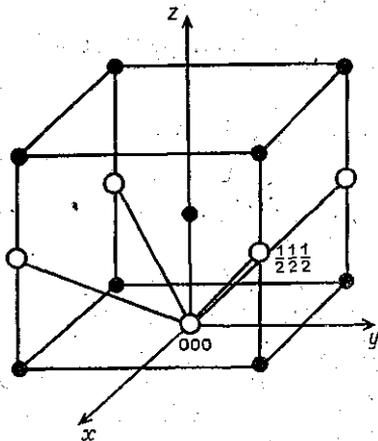
Для расчета использовались следующие значения упругих постоянных и производных  $da_i^3/dc$  [11]:  $C_{11}=2,37 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $C_{12}=1,41 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $C_{44}=1,16 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $da_1^3/dc = -0,117$ ,  $\{da_3^3/dc = 0,917$ . Суммирование по  $k$  проводилось методом специальных точек [12].

Будем анализировать усредненные по соответствующей координационной сфере значения энергии парного взаимодействия  $V_i^{\alpha\alpha'}$ :

$$V_i^{\alpha\alpha'} = \frac{1}{n} \sum_{R_{ii}^i} E^{\alpha\alpha'}(R_{ii}^i), \quad (3)$$

где  $i$  — номер, координационной сферы,  $n$  — количество междоузлий одного типа в данной сфере. Это выражение получается посредством усреднения (1) по всем возможным положениям атомов внедрения, принадлежащих данной подрешетке и удаленных от начала координат на одинаковое расстояние. Набор междоузлий  $Z$ -подрешетки для первой координационной сферы изображен на рисунке. Аналогично разбивается на координационные сферы набор междоузлий других типов.

Расчитанные по формуле (3) для первой координационной сферы значения деформацион-



Первая координационная сфера вокруг атома углерода из  $Z$ -подрешетки, образованная междоузлиями этой же подрешетки с координатами типа  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , черные кружочки — атомы железа, светлые — атомы углерода

ных вкладов в энергию взаимодействия приведены в таблице. Расчеты проводились для атомов углерода, один из которых находится в подрешетках  $\alpha$ — $X$ ,  $Y$  или  $Z$ , а другие, образующие первую координационную сферу, — в подрешетках  $\alpha'$ — $X$ ,  $Y$  или  $Z$ .

Значения  $V^{\alpha\alpha'}$  при  $\alpha, \alpha' = 1, 2$  соответствуют случаям, когда атомы углерода располагаются в  $X$ - и  $Y$ -подрешетках. Видно, что эти значения положительны и не обуславливают минимального значения полной энергии. В третьей строке таблицы приведены величины  $V^{\alpha\alpha'}$ , соответствующие случаю, когда первую координационную сферу образуют атомы углерода, находящиеся в  $Z$ -подрешетке. Все три значения энергии оказались отрицательными. При этом  $V^{13}$  и  $V^{23}$ , соответствующие парам  $X$ — $Z$  и  $Y$ — $Z$ , близки по величине, а  $V^{23}$  ( $-0,91$  эВ) существенно ниже энергий  $V^{13}$  и  $V^{23}$ . В третьем столбце таблицы приведены результаты расчетов для случаев, когда первую координационную сферу образуют атомы углерода, находящиеся соответственно в  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ -подрешетках, а начальный атом располагается в  $Z$ -подрешетке. Отрицательные значения  $V^{13}$  и  $V^{23}$ , равные соответственно  $-0,21$  и  $-0,16$  эВ, показывают, что не исключено расположение атомов углерода в  $X$ - и  $Y$ -подрешетках, хотя и менее предпочтительно. Отметим, что значение  $V^{23}$  существенно меньше всех других значений.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что атомам углерода энергетически выгодно располагаться в октаэдрических междоузлиях  $Z$ -подрешетки  $\alpha$ -железа; это качественно согласуется с данными [4, 5].

Расчитанные значения  $V^{\alpha\alpha'}$  (в эВ) для первой координационной сферы

| $\alpha'$ | $\alpha$ |       |       |
|-----------|----------|-------|-------|
|           | 1(X)     | 2(Y)  | 3(Z)  |
| 1(X)      | 0,001    | 0,30  | -0,11 |
| 2(Y)      | 0,01     | 0,01  | 0,03  |
| 3(Z)      | -0,21    | -0,16 | -0,91 |

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zener C. // Phys. Rev. 1948. 74. P. 639. [2] Fink W. L., Campbell E. D. // Trans. Amer. Soc. Steed. Treat. 1926. 9. P. 717. [3] Селяков Н. Я., Курдюмов Г. В., Гудцов Н. Г. // Журн. прикл. физики. 1927. № 2. С. 51. [4] Курдюмов Г. В., Коминский Э. Р. // Журн. прикл. физики. 1929. 6. С. 47. [5] Курдюмов Г. В. // ФММ. 1976, 42, № 3. С. 527. [6] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974. [7] Flöcken J. W. // Phys. Rev. 1971. В 4. Р. 1187. [8] Беленький А. Я. // ФММ. 1977. 44, № 4. С. 737. [9] Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов в флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев, 1984. [10] Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев, 1983. [11] Кривоглаз М. А., Тихонова О. О. // Укр. физ. журн. 1960. 5, № 1—2. С. 174. [12] Chádi D. J., Cohen L. // Phys. Rev. 1973. В 8. P. 5747.

Поступила в редакцию  
15.12.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 3

УДК 669.788:669.017.3

### ОБНАРУЖЕНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Pd—W (11,3 ат.% W) ПРИ РЕЛАКСАЦИИ ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

А. А. Кацнельсон, А. И. Олемской, И. В. Сухорукова, Г. П. Ревкевич  
(кафедра физики твердого тела)

Проведено изучение изменения интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов отожженного сплава PdW (11,3 ат.% W) после наводороживания и в процессе релаксации. Показано, что в данном сплаве, релаксирующем после насыщения водородом, существуют автоколебательные процессы. Предложены вероятные модели, характеризующие этот процесс.

Недавно [1] нами было обнаружено, что при релаксации насыщенного водородом сплава Pd—W (7 ат.% W) происходит сначала сужение, а затем расширение дифракционных максимумов. Было показано, что эти явления могут быть связаны с изменениями дефектной структуры, вызванными взаимодействием водорода с дефектами. Была высказана гипотеза, что релаксация после наводороживания сплавов может иметь автоколебательный характер.

Если наша гипотеза верна, то более яркие автоколебательные процессы должны наблюдаться в сплавах с большим содержанием дефектов. К таким должны относиться сплавы, в которых наблюдается сильный К-эффект [2]. Поэтому дальнейшие наши исследования были проведены на сплаве Pd—W (11,3 ат.% W), для которого ранее было установлено существование К-эффекта [3] и выявлено наличие гетерогенного ближнего (локального) порядка [4].

Целью настоящей работы было выявление самого факта существования автоколебательных процессов в релаксирующем после насыщения водородом сплаве Pd—W (11,3 ат.% W) и установление основных характеристик этого процесса. Для реализации этой цели нами проводились измерения интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов (200) и (400) для предварительно отожженного поликристаллического плоского образца сплава указанного выше состава после его насыщения водородом в электролите (4% водный раствор соли NaF) в течение 15 мин при плотности тока 80 мА/см<sup>2</sup>. Измерения проводились на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с монохроматизированным Си K<sub>α</sub> излучением в режиме автоматической записи. Непостоянство интенсивности первичного пучка исключалось путем сравнения с рассеянием излучения эталоном.

Наиболее характерной чертой обнаруженного явления оказалось квазипериодическое изменение отношения интенсивностей линий (200) и (400). На рис. 1 представлен фрагмент графика изменения со временем величины  $\ln(I_{400}/I_{200})$  в течение первых 2,5 недель после насыщения водородом. Видно, что непосредственно после насыщения  $\ln(I_{400}/I_{200})$  отрицателен и это указывает на преобладающий вклад в рассеяние дефек-