



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

14-2005-132

На правах рукописи  
УДК 539.27

**СУМИН**  
Вячеслав Васильевич

**ИЗУЧЕНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ДЕФЕКТОВ  
В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ  
С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного  
состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Дубна 2005

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка  
Объединенного института ядерных исследований

Официальные оппоненты:

Б. Н. Гощицкий, член-корреспондент РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор,

В.Б. Приезжев, доктор физ.-мат. наук, профессор,

В. С. Хмелевская, доктор физ.-мат. наук, профессор

Ведущая организация:

Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)  
Министерства образования и науки РФ

Защита состоится “\_\_” \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_ часов  
на заседании диссертационного совета Д 720.001.06  
при Объединенном институте ядерных исследований  
по адресу: 141980, Дубна Московской области, Объединенный институт  
ядерных исследований

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук



Попеко А.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Дефекты в переходных металлах, особенно, примеси внедрения - кислород, азот, углерод, водород ( $\alpha$ -твердые растворы) играют исключительно важную роль в их физико-химических и, особенно, механических и радиационных свойствах. Наиболее интересно в этом смысле изучение таких металлов и сплавов, которые широко используются в современной технике: титан, цирконий, ванадий и другие. Что касается сталей, то понимание поведения широчайшего спектра сталей: аустенитного, мартенситного классов, дуплексных, инструментальных и т.д. вообще немислимо без изучения в них поведения углерода, а в последнее время, и азота. В цирконии предел прочности  $\sigma_B$  увеличивается со 100 до 550 МПа, предел текучести  $\sigma_{0,2}$  - с 95 до 430 МПа на 1 ат% азота и, в меньшей степени, для кислорода:  $\sigma_B$  с 98 до 300 МПа и  $\sigma_{0,2}$  с 40 до 200 МПа [1]. Твердость Ti и Zr возрастает значительно: почти в 5 раз при том же интервале насыщения металлов азотом или кислородом [1]. 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). Интересно отметить, что замена углерода на азот улучшает практически все свойства сталей. Этому актуальному вопросу металлургии посвящено уже шесть представительных международных конференций, однако однозначного понимания преимущества азота по сравнению с углеродом до сих пор нет [2]. Существенное влияние атомов внедрения, особенно азота, кислорода, углерода, связано, скорее всего, с их интенсивным торможением дислокаций в диапазоне температур, при которых коэффициенты диффузии внедренных атомов (ВА) низки. Это температуры порядка 400-500°C. Однако при взаимодействии ВА с легирующими элементами замещения эти температуры могут повышаться, приводя к дальнейшему росту механических и уменьшению пластических свойств материалов при повышенных температурах. Не менее важным свойством примесей внедрения является их способность образовывать комплексы с собственными межузельными атомами (СМА) и вакансиями [3]. Так как подвижность смешанной гантели СМА – ВА велика даже при низких температурах, то такая гантель уйдет на сток дефектов, например,

дислокацию. В тоже время энергия образования вакансии – ВА составляет 0,4 эВ, а ее подвижность существенно ниже, так что такая пара может существовать даже выше комнатной температуры. Комплекс вакансии – ВА служит ловушкой для СМА и способствует его аннигиляции с захваченной атомом внедрения вакансией. Такой механизм способствует увеличению радиационной стойкости материала.

**Основные задачи диссертационной работы включали:**

- Анализ литературных данных по описанию динамики кристаллической решетки с точечными дефектами и их комплексами с помощью функции Грина и методов машинного моделирования.
- Отработка методов приготовления образцов с *p*-элементами внедрения O, N, C (*p*-элементов) с максимальным содержанием их в твердых растворах путем закалки с высоких температур.
- Отработка оптимальных методик измерений спектров неупругого рассеяния нейтронов (НРН) на времяпролетных спектрометрах прямой и обратной геометрии с учетом функции разрешения и многофононного рассеяния.
- Получение экспериментальных спектров НРН бинарных твердых растворов переходной металл – *p*-элемент для металлов IIIb – VIIIb групп Периодической системы Д.И.Менделеева.
- Установление влияния растворенных *p*-элементов на металлическую связь в металлах – растворителях в зависимости от концентрации *p*-элементов.
- Определение локализации *p*-элементов и водорода по расщеплению энергии их локальных колебаний (ЛК).
- Экспериментальные исследования тройных твердых растворов с *i-i'* и *i-s* взаимодействием с преимущественным деформационным или химическим взаимодействием атомов внедрения разного сорта *i*, *i'* или атомов внедрения с атомами замещения *s*.
- Построение простейшей модели, учитывающей деформационное взаимодействие между *i-i'*, *i-i* и *i-s* парами с учетом релаксации решетки вокруг примеси внедрения методом машинного моделирования.

### На защиту выносятся:

- Полученные впервые экспериментальные данные по обобщенной функции фононного распределения  $\theta(\varepsilon)$  в двойных твердых растворах: V – O, V – N, Ti – O, Zr – O, Zr – N, Fe – C в зависимости от концентрации растворенного *p*-элемента.
- Полученные впервые экспериментальные данные НРН по влиянию кислорода и азота на ЛК водорода в Y, Ti, Zr, V и Ta в интервале температур от 300 до 10 К.
- Полученные впервые экспериментальные данные НРН по влиянию легирующих металлических компонент на ЛК *p*-элементов или водорода с преимущественно деформационным *i-s* взаимодействием в системах Ti – Zr<sub>x</sub> – O<sub>y</sub>, Nb – V<sub>x</sub> – O<sub>y</sub>, Ta – V<sub>x</sub> – N<sub>y</sub> и с преимущественно химическим *i-s* взаимодействием в системах Fe – Me<sub>x</sub> – C(N)<sub>y</sub> (Me = Cr, Mn, Ni).
- Впервые проведенная экспериментальная проверка методом НРН данных, полученных методом каналирования быстрых ионов, по низкосимметричной локализации внедренных атомов водорода, захваченных на различных ловушках, в системах VO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(D<sub>y</sub>), TaN<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(D<sub>y</sub>), NbMo<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(D<sub>y</sub>).
- Впервые выполненные на атомном уровне экспериментальные исследования, проведенные методом НРН, аустенитных и мартенситных углеродистых и азотистых сталей с целью выяснения преимуществ легирования сталей азотом перед углеродом на их механические и коррозионные свойства.
- Экспериментальные определения изменений плотности фононных состояний переходных металлов при легировании их *p*-элементами внедрения.
- Выявление определяющей роли сил отталкивания при возникновении ЛК *p*-элементов внедрения в переходных металлах.
- Первое экспериментальное обнаружение отщепленных мод в ОЦК и ГПУ – твердых растворах внедрения.
- Создание комплекса программ по определению влияния деформационного взаимодействия в *i-i'*, *i-i* и *i-s* тройных твердых растворах на ЛК атомов внедрения.
- Полученные впервые эмпирические зависимости силовых констант металл – *p*-элемент от расстояния металл – атом внедрения.

**Научная новизна** диссертации определяется решением перечисленных выше, поставленных впервые задач по определению ЛК атомов внедрения O, N, C, H в

двойных и тройных растворах внедрения на основе переходных металлов III – VIII групп. В диссертации показано, что силовые константы металл – *p*-элемент внедрения на порядок больше силовых констант металл – металл. *P*-элементы локализуются исключительно в октаэдрических междоузлиях переходных металлов. При их растворении усиливается металлическая связь за исключением растворов железа. Взаимодействие атомов внедрения между собой особенно велико в переходных металлах из-за деформационного взаимодействия и больших релаксаций металлических атомов вокруг атома внедрения. В плотноупакованных металлах такое взаимодействие существенно меньше, как и релаксация. В ОЦК и ГПУ решетках экспериментально обнаружены отщепленные бездисперсионные моды, предсказанные теоретически. Захват водорода на *p*-элементы в Ti и V приводит к изменению координации атомов водорода на октаэдрическую. Захват водорода на атомах внедрения азота в Ta и атомах замещения в сплавах Nb-20% Mo не приводит к изменению его координации на низкосимметричную, как это было показано методом рассеяния быстрых ионов. Учет релаксации кристаллической решетки и образование пар атом внедрения водорода расчетным путем позволил объяснить ряд расщеплений ЛК. В азотистых сталях доказано существование химически связанных пар Cr – N с энергией 0.34 эВ, которое является ключом к пониманию преимуществ азотистых сталей.

**Практическая польза:** в результате проведенных исследований азотистых и углеродистых сталей получено спектроскопическое доказательство на атомном уровне существования Cr – N пар в твердом растворе аустенита и мартенсита, которое позволило объяснить преимущество легирования сталей азотом вместо углерода, имеющее большие практические последствия. Полученные данные по локальным модам O, N, C имеют большое значение для построения соответствующих потенциалов взаимодействия металл – примесь, необходимых при описании на атомарном уровне диффузии этих элементов в металлах, взаимодействии их с дислокациями и радиационными дефектами, описания микронапряжений и термодинамики элементов внедрения.

**Достоверность и обоснованность** полученных результатов была достигнута благодаря использованию нескольких времяпролетных спектрометров по неупругому рассеянию нейтронов прямой и обратной геометрии с высоким разрешением,

экспериментальные данные на которых практически совпадали. Образцы готовились из высокочистых металлов после вакуумного переплава или иодидных Ti и Zr и чистых окислов и нитридов металлов. Данные по составу твердых растворов с N, O, C определялись по известным зависимостям параметров кристаллической решетки от концентрации элемента внедрения из рентгеновских и нейтронографических данных. Водород вводился в твердый раствор из газовой фазы на установке Сивертса с калиброванными объемом и манометром. Кроме того, метод НРН в части ЛК является, по существу, аналитическим методом, который служит независимым методом контроля состава твердого раствора.

**Апробация работы.** Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались на многих международных, всесоюзных и всероссийских конференциях: Proceedings of 3<sup>rd</sup> International Conference "High Nitrogen Steels, HNS-93" Kiev, Ukraine, Sept. 14-16, 1993; Proc. of 4<sup>th</sup> Intern. Conf. on High Nitrogen Steels, Kyoto, September 27-29, 1995, p 163; p.145; Proc. of 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on High Nitrogen Steels, Espoo-Stockholm, May 24-28, 1998. Materials Science Forum, 1999, v.318 - 320, p.31-40; Proceedings of International Conference on "Neutron Scattering", Bombay, India, 1991, January 21-25, Phys.B. 1991, v.174, pp.241 -245; Intern. Symp. "Metal Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications", Les Diablerets, Switzerland, August 25-30, 1996, F2, 070; 5<sup>th</sup> Intern.conference "Hydrogen materials Science and chemistry of metal hydrides", Ukraine, Katsiveli, September 2-8,1997, p. 51; The Fifth International Ural Seminar: "Radiation damaged physics of metals and alloys" Snezhinsk, Russia, 2003, p.2; Российская научная конференция: "Материалы ядерной техники", 6/0 Агой, Краснодарский край, 22-26 сентября 2003 г., стр. 125; XII ежегодная конференция «Исследовательские реакторы: наука и высокие технологии», г.Димитровград ГНЦ НИИАР, 25-29 июня 2001 г., стр 195 и др.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 51 печатная работа. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех частей, 11-ти глав, заключения и списка литературы, содержит 164 страниц текста, включая 80 рисунков, 26 таблиц и списка литературы из 172 наименований.

## Краткое содержание диссертационной работы

Во Введении обоснована актуальность темы и сформулирована основная цель работы.

**Часть I.** Получение экспериментальных данных по локальным модам и фононным спектрам в бинарных разбавленных твердых растворах внедрения переходных металлов с кислородом, азотом и углеродом. Часть I посвящена описанию наших экспериментальных работ по бинарным твердым растворам в зависимости от положения металла – растворителя в периодической системе, растворенного *p*-элемента и его концентрации. В заключении Части I приведены эмпирические зависимости силовых констант от расстояния металл – примесь внедрения и показана их связь с теорией погруженного атома.

**Глава I. Методы изучения локальных мод в металлах. Использование неупругого некогерентного рассеяния нейтронов для изучения локальных мод в металлах.** В этой Главе кратко описаны классические теоретические работы по определению условий возникновения ЛК и связанных с ними отщепленных и резонансных мод систем внедрения. Здесь рассмотрен теоретико-групповой анализ ЛК в зависимости от типа кристаллической решетки и типов межузлий в них. В Главе I приведен также обзор работ, использовавших метод функции Грина для описания ЛК и его ограничения.

На примере модернизации времяпролетного спектрометра УРНОФ, установленном на реакторе ВВР-Ц филиала НИФХИ им. Л.Я.Карпова показан способ измерения спектров НРН, разрешение спектрометра в зависимости от его параметров. Приведены также основные параметры спектрометра КДСОГ-М, на котором была выполнена основная часть работ автора. Разрешение и начальные энергии спектрометра с прямой геометрией ДИН – 2ПИ приведены в тексте диссертации по мере выполнения тех или иных задач. В тексте приведены расчеты многофононного рассеяния по мере их необходимости.



В конце Главы приведен общепринятый метод некогерентного приближения, используемый в диссертации для пересчета спектров НРН в обобщенную функцию плотности фононного распределения  $\theta(\epsilon)$ , которую для краткости будем называть далее фононным распределением. Так как атомы металла колеблются, в основном, при низких частотах и, соответственно, 95% колебаний легких атомов приходится на высокие частоты, то тем самым в системах внедрения достигается естественное разделение плотности фононных спектров на низкочастотную – металлическую и высокочастотную – ЛК атомов внедрения.

Однако сказанное выше существенно упрощается для растворов на основе ванадия, НРН которого, из-за чисто некогерентного рассеяния, с точностью до известных функций, дает плотность фононных состояний. Поэтому растворы на основе ванадия рассмотрены особенно подробно в Главе II.

**Глава II. Экспериментальные данные НРН по твердым растворам внедрения ванадий – кислород.** В работе были изучены следующие составы системы ванадий – кислород:  $\alpha$ -VO<sub>0.03</sub>,  $\alpha$ -VO<sub>0.06</sub> при различных отпусках,  $\alpha$  и  $\alpha'$ -V<sub>0.9</sub>O<sub>0.1</sub>, и  $\beta$  и  $\beta'$  - VO<sub>0.17</sub> в неупорядоченном и упорядоченном состояниях.

В Главе II экспериментально изучена подробно плотность фононных состояний при увеличении концентрации растворенного в ней кислорода. В указанном выше ряду, несмотря на увеличение параметра ОЦК–решетки,  $a$ , начиная с 12%, и появления тетрагональности, металлическая связь V–V усиливается. При появлении тетрагональности решетки в  $\alpha'$ -V<sub>0.9</sub>O<sub>0.1</sub> продольные колебания матрицы расщепляются (Рис.1).

Интересные данные получены также в области локальных колебаний выше дебаевской границы матрицы. Во-первых, с очевидностью доказана октаэдрическая координация атомов внедрения по характеру расщепления ЛК: двукратно вырожденное низкочастотное колебание в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности  $\omega_{1,2}$  и невырожденное высокочастотное колебание вдоль оси тетрагональности  $\omega_3$ . При этом силовые константы V – O на порядок больше, чем V – V.

Впервые экспериментально наблюдалась отщепленная мода, возникающая из-за колебаний двух атомов ванадия, лежащих на оси тетрагональности, ближайших к

атому внедрения. Силовые константы этих атомов выше констант V–V из-за релаксации решетки вокруг атома внедрения. Они дают полосу за границей сплошного спектра ванадия. Положение отщепленной моды не зависит от концентрации растворенного кислорода. Расчеты, приведенные в Главе X, которые учитывают релаксацию кристаллической решетки вокруг атомов внедрения, правильно описывают положение этой моды (Рис.2).

В отличие от энергии дебаевской границы матрицы ванадия, которая становится жестче с увеличением концентрации растворенного кислорода, ЛК  $\omega_3$  уменьшаются с увеличением концентрации растворенного кислорода от 91 до 79 мэВ в интервале концентраций кислорода 3–17 ат%, а  $\omega_{1,2}$  слабо растут от 55,1 до 58 мэВ в этом же интервале концентраций. Такое изменение  $\omega_3$  указывает на его сильный отталкивательный характер вдоль оси тетрагональности.

Большая ширина ЛК свидетельствует о сильном деформационном взаимодействии внедренных атомов в ОЦК–структуре, которое приводит, как это показали и наши расчеты, к кластерообразованию, понижающему потенциальную энергию кристалла с дефектами. Это кластерообразование возникает уже при 3 ат%, поэтому ширины ЛК слабо зависят от концентрации атомов внедрения.

**Глава III Колебательные спектры атомов азота в ванадии и тантале.** Дебаевские границы V и Ta сдвигаются в сторону больших энергий при растворении азота. Азот, также как и кислород, усиливает металлическую связь в металлах Vb группы по причине, описанной выше.

ЛК азота в V на 10–12 мэВ выше, чем ЛК кислорода. Этот результат является следствием большого гольдшмидтовского атомарного радиуса азота (0.71 Å) по сравнению с радиусом кислорода (0.68 Å), так что отталкивание играет основную роль и в этом случае.

Энергии колебаний атомов азота в Ta ниже, чем в V. Для низкочастотного колебания  $\omega_{1,2}$  эти значения составляют 60 и 70 мэВ, соответственно. Эта разность вытекает из того факта, что параметр решетки Ta на 10% меньше, чем у V.

Отщепленная мода в  $VN_x$  выше, чем в  $VO_x$  на 10 мэВ, что связано с увеличением степени отталкивания внедренного атома азота по сравнению с

кислородным атомом. Кроме того, в  $VN_x$  наблюдается раздвоение этой моды. Возможная причина этого состоит в подключении к отщепленной моде еще одной, связанной с четырьмя атомами ванадия, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности.

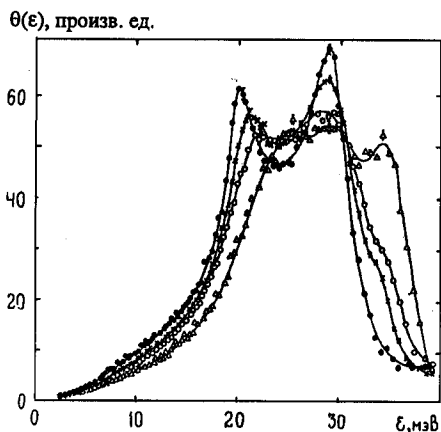


Рис.1 Фононные спектры ванадиевых матриц системы  $VO_x$ : • - V, x -  $VO_{0.03}$ , o -  $VO_{0.06}$ , Δ -  $VO_{0.11}$ .

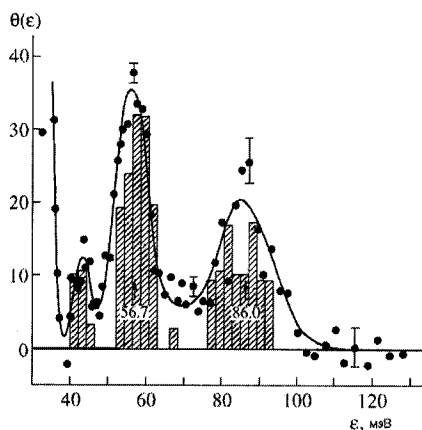


Рис.2. Вычисление методом машинного моделирования (гистограмма) локальных и отщепленной мод микрокристаллита  $V_{224}O_8$  с упорядоченными по x,y октаэдрическими позициями. Экспериментальные данные приведены для закаленного с  $1000^\circ\text{C}$  ОЦК -  $VO_{0.06}$ .

Энергия колебания отщепленной моды в фазе внедрения  $V_3N$  составляет 42 мэВ, а трехкратно вырожденное колебание азота - 80 мэВ. Понижение энергии колебания отщепленной моды также связано с меньшей релаксацией решетки вокруг атома внедрения в плотноупакованной структуре.

**Глава IV. Концентрационная зависимость энергий колебаний атомов кислорода в гексагональной решетке циркония и титана.** Наиболее подробно ГПУ твердые растворы изучены в системах  $TiO_x$  ( $x = 0.04 - 0.5$ )  $ZrO_x$  ( $x = 0.05 - 0.41$ ).

Твердые растворы кислорода в сплавах на основе Zr отличаются от растворов на основе Ti тем, что атом кислорода практически свободно входит в октаэдрические междоузлия. В твердых растворах  $ZrO_x$  параметры ГПУ-решетки слабо меняются с увеличением концентрации кислорода. В титане размер октапоры составляет  $0.6 \text{ \AA}$ , т.е. существенно меньше радиуса кислорода.

В соответствии с соотношением октапор с размерами атома кислорода его ЛК в Ti и Zr разнятся. В Zr энергия ЛК кислорода уменьшается всего лишь с 52.7 ( $x = 0.05$ ) до 52.3 мэВ ( $x = 0.29$ ). При этом ширина ЛК незначительно превышает функцию разрешения спектрометра ДИН-1М, так что собственная ширина ЛК увеличивается всего лишь с  $4.0 \pm 1.0$  до  $6.0 \pm 0.5$  мэВ. ЛК кислорода в титановой матрице падает по мере роста концентрации кислорода в растворе с 60.5 ( $x = 0.04$ ) до 54.4 мэВ ( $x = 0.33$ ) (Рис.3), а собственная ширина ЛК при этом возрастает с  $6.1 \pm 1.0$  до  $8.2 \pm 0.7$  мэВ. Налицо влияние размерного фактора октапоры и атомного радиуса на O-O взаимодействие и падение энергии ЛК в Ti и Zr.

В целом, отношение ширины ЛК к его энергии  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  для ГПУ твердых растворов составляет  $\sim 0,1$ , в то же время для ОЦК – твердых растворов оно составляет  $0,2 - 0,3$ .

Нейтронная спектроскопия демонстрирует роль симметрии решетки на  $i - i$  взаимодействия. Природа этого взаимодействия, в основном, носит деформационный характер. Действительно, по нашим расчетам, смещение ближайших к атому внедрения металлических атомов в ОЦК-V составляет  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ , а ГПУ-Ti –  $0,05 \text{ \AA}$ . Соответственно меняются поля деформаций.

На спектрах  $TiO_x$  систематически наблюдается слабая полоса с энергией  $\sim 40$  мэВ, которая может быть отнесена к отщепленному колебанию ближайших к атому внедрения атомов Ti. Расчеты, подробно описанные в Главе X, предсказывают и эту отщепленную моду.

Как это можно видеть из Рис.3, при возрастании концентрации растворенного кислорода плотность фононных состояний титана становится жестче, что свидетельствует об усилении металлической связи в Ti. То же относится и к цирконию. Ужесточение в ГПУ – металлах имеет тот же порядок и ту же природу, что и в ОЦК - Vb – металлах.

**Глава V. Изучение динамики решетки железа – углеродистого мартенсита методом ННРН.** Проблема локализации углерода в мартенсите до недавних пор вызывала в литературе оживленную дискуссию в связи с обнаружением аномальной тетрагональности в некоторых легированных Mn или Ni мартенситах, которая объяснялась, в частности, локализацией части углерода в тетрапорах.

Анализ спектров НРН железо–углеродистого мартенсита с помощью потенциалов Джонсона [4] показал единственно возможной октаэдрическую локализацию углерода. Действительно, характер ЛК углерода, наличие отщепленной моды указывают на его октаэдрическую локализацию. В то же время расчеты для тетраэдрической локализации показали неустойчивость углерода в ней.

Сильное размытие углеродных ЛК соответствует рентгеновским данным и происходит из-за сильного старения (кластеризации атомов углерода) мартенсита уже при комнатной температуре.

Плотность фононных состояний мартенсита лишь на 1 мэВ мягче плотности чистого железа, т.е. и в VIII группе таблицы Д.И.Менделеева атомы внедрения также компенсируют ослабление металлической связи за счет увеличения параметров решетки, хотя и не полностью, как это наблюдалось в IV и V группах.

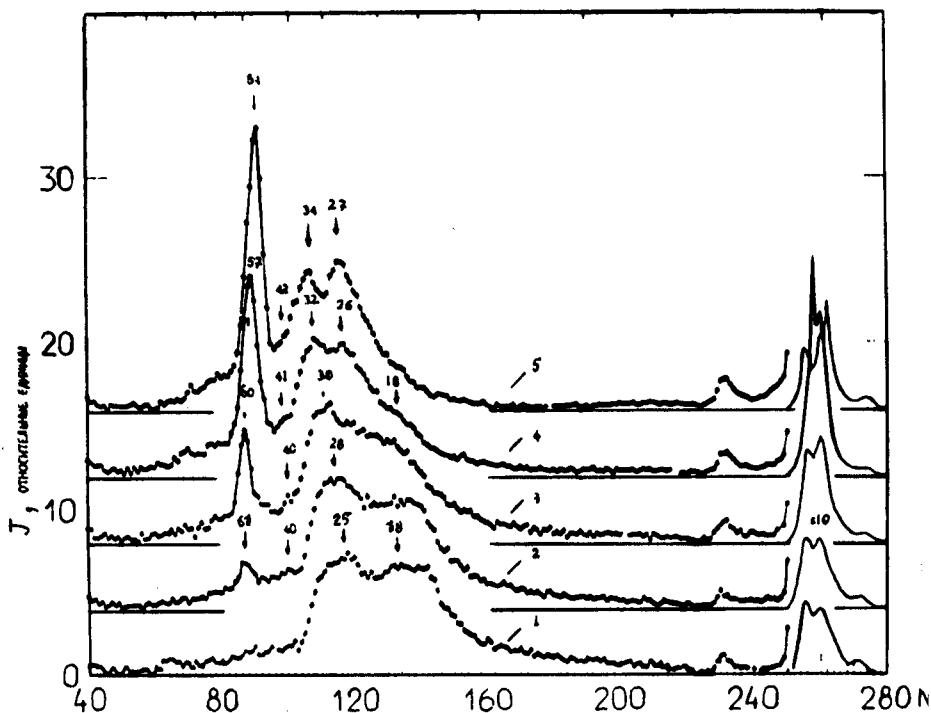


Рис. 3. Дважды дифференциальное сечение (ДДС) твердых растворов  $TiO_x$ . Концентрация кислорода 1 - 0; 2 - 4,0; 3 - 11; 4 - 20; 5 - 33 %. Стрелками обозначены особенности спектров в эВ.

**Глава VI. Обобщение результатов экспериментального изучения локальных мод межузельных атомов в бинарных растворах переходных металлов с O, N, C и H.** Легирование переходных металлов II-V групп элементами внедрения, как правило, приводит к усилению металлической связи, несмотря на увеличение параметров решетки. Экспериментальные данные по ужесточению металлической связи для твердых растворов с водородом приведены в [5], а для остальных элементов внедрения - в Главах II-V. Усиление металлической связи для металлов начала ряда вызвано понижением плотности состояний на уровне Ферми из-за элементов внедрения и уменьшения экранировки межионного притяжения. В конце

3d-ряда элементы внедрения либо ослабляют металлическую связь, как водород в Pd, либо не изменяют ее, как С и N в сплавах железа (Главы X-XI). Принято считать, что ослабление связи вызвано попаданием разрыхляющего уровня на уровень Ферми [6].

Силловые константы металл – водород в два раза меньше силовых констант металл – *p*-элемент в соответствии с гольдшмидтовскими радиусами атомов внедрения.

Для данного атома внедрения силовая константа зависит от положения металла – растворителя в периодической системе: силовые константы возрастают при движении вдоль периода слева направо от Pb Группы к VIIIb. В этом направлении уменьшается размер межузельных пор или расстояние металл – атом внедрения  $r_{Me-X}$ . Последние расстояния были выбраны без учета релаксации решетки на месте внедрения, так как независимых экспериментальных данных по определению релаксации металлических атомов вокруг дефекта мало.

Эмпирические зависимости силовых констант  $\gamma_i$  от  $r_{Me-X}$  приведены в диссертации. Они представляют собой кубические полиномы. В координатах  $\gamma_i$  от  $(r_{Me-X})^{-3}$  эти зависимости представляют собой линейную зависимость (Рис.4).

Для атомов внедрения водорода в октаэдрическом междоузлии имеет место экспоненциальная зависимость:  $\gamma_H = 0.819 + 6.18 \exp[-(r_{Me-H} - 1.57)/0.158]$ .

Величина  $r_{Me-X}^{-3}$  пропорциональна электронной плотности валентных электронов в переходных металлах. Это обстоятельство позволило связать зависимости, представленные на Рис.4, с теоретическими зависимостями, полученными в теории погруженного атома [8]. К сожалению, теория погруженного атома в последние годы получила лишь формальное развитие. К тому же в ней не рассмотрены системы внедрения.

**Часть II. Исследование поведения водорода в тройных твердых растворах переходных металлов Me – X – H методом НРН.** Вторая Часть диссертации посвящена экспериментальному изучению тройных твердых растворов переходной металл – *p*-элемент – водород, а также системам Nb – Mo – H и Ta – V – N. В этой части примеси внедрения или примесь замещения и примесь внедрения были подобраны так, чтобы взаимодействие между ними носило преимущественно

деформационный характер.

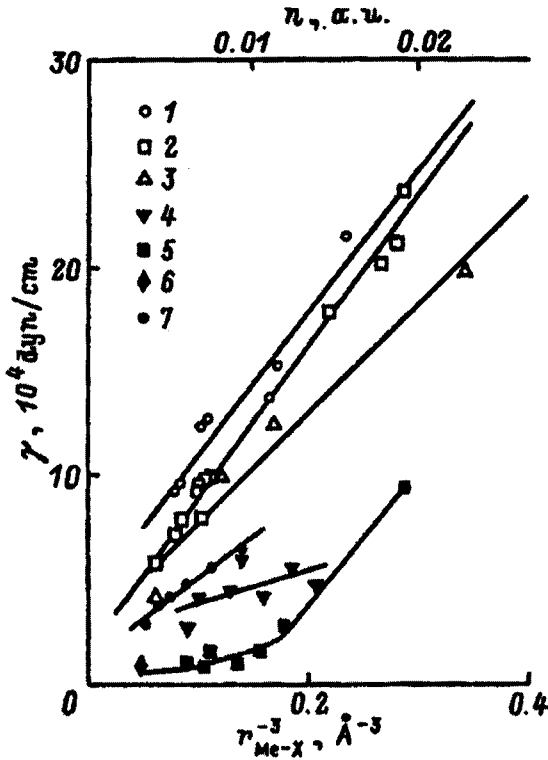


Рис.4 Зависимость силовых констант металл – X от  $r_{Me-X}^{-3}$ . Обозначения: для азота (1), кислорода (2), углерода (5), водорода в тетраэдрической позиции (4), водорода в октаэдрической позиции (5), водорода в октаэдрической позиции гидридов  $SeH_3$  и  $LaH_3$  (6) и водорода в тетраэдрической позиции гидридов (кривая Росса [7]) (7). На верхней шкале – электронная плотность для октаэдрических позиций в атомных единицах (a.u.).

Это достигалось либо выбором металла–растворителя и легирующего металла в позиции замещения из одной группы периодической системы элементов, например, Ta – V – N, либо легирующий металл выбирался из группы, стоящей правее металла – растворителя, как в случае Nb – Mo – H. В третьей Части диссертации будут



рассмотрены твердые растворы с минимальным деформационным взаимодействием и, в основном, химическим взаимодействием между растворенными элементами.

**Глава VII. Изучение взаимодействия N и O с водородом в твердых растворах Ti – N (O) – H группы методом НРН.** В этом разделе Главы VII подробно описаны нейтронографические, НРН эксперименты и термодинамические расчеты, описывающие взаимодействия межузельного кислорода или азота с межузельным водородом.

Изучение растворимости водорода в твердых растворах  $TiO_x$  показало, что растворимость водорода составляет примерно половину от растворенного кислорода, так что  $H/O \sim 0.5$  при  $0.1 < x < 0.5$ . Для  $x < 0.05$  количество растворенного водорода резко падает и составляет не более 7% от количества растворенного кислорода. Таким образом, взаимодействие кислорода с водородом, по-видимому, носит деформационный характер и проявляется тем сильнее, чем большие поля деформаций создаются кислородом. В пользу такого предположения свидетельствуют еще два таких факта: во-первых, в системе  $Ti_6OD_{0.45}$  методом нейтронографии показано, что дейтерий локализуется в октаэдрических слоях уже занятых кислородом.

Во-вторых, растворенный азот, который дает большие поля деформаций (см. Главу IV) при  $x = 0,05$  удерживает в твердом растворе титана 20% от количества растворенного азота.

При захвате водорода кислородом или азотом водород локализуется в октаэдрических позициях, о чем свидетельствует энергия ЛК  $\sim 95$  мэВ (Рис.6) в то время, как энергия ЛК водорода в тетраэдрической поре составляет 140 мэВ.

Этот захват подавляет образование гидридов в тройных растворах Ti-O(N)-H вплоть до гелиевых температур.

**Глава VIII.1-3. Взаимодействие p-элементов с водородом в твердых растворах Vb группы.** Эксперименты по каналированию быстрых ионов показали, что атомы внедрения кислорода в ванадии и атомы внедрения азота в тантале захватывают атомы внедрения дейтерия, причем последний меняет свою координацию с тетраэдрической в чистых V и Ta на октаэдрическую в захваченном состоянии.

Это утверждение было подтверждено для сплава  $\text{VO}_{0.11}\text{H}_{0.01}$ , где было обнаружено ЛК водорода с энергией 63 мэВ, характерное для октаэдрического водорода, например, в  $\beta\text{-V}_2\text{H}$ . Однако вопрос о подавлении гидридообразования был решен с помощью спектрометра с обратной геометрией КДСОГ–М в твердом растворе  $\alpha$  -  $\text{VO}_{0.06}\text{H}_{0.03}$  (Рис.5). При комнатной температуре в этом растворе лишь незначительная часть водорода локализуется в октапоре с энергией  $\sim 60$  мэВ. При понижении температуры интенсивность этого пика резко возрастает и смещается в сторону меньших энергий. Ниже температуры 190 К положение этого пика остается постоянным и равным 53 мэВ (Рис.6). Этот пик относится к  $\beta\text{-V}_2\text{H}$ . Это было доказано на примере охлаждения бинарного твердого раствора  $\text{VH}_{0.01}$ . При комнатной температуре в бинарном растворе октаэдрический водород отсутствует в соответствии с литературными данными. Затем, с понижением температуры, появляется пик с энергией меньше 53 мэВ, а именно,  $\sim 45$  мэВ. Этот пик при охлаждении бинарного раствора увеличивается в интенсивности и смещается в сторону более высоких энергий. При температуре 240 К, что по диаграмме состояний соответствует выпадению  $\beta\text{-V}_2\text{H}$  – гидрида, энергия этого пика становится равной 53 мэВ и больше не меняется, также, как и интенсивность. Эта энергия заметно ниже энергии 56 мэВ, известной из литературы для  $\beta\text{-V}_2\text{H}$  при комнатной температуре. Тем не менее, ясно, что при низких температурах она отвечает выпадению этого гидрида. Таким образом, наличие кислорода в ванадии лишь замедляет процесс выпадения гидрида более, чем на 50 К, но не подавляет его.

Наличие температурной зависимости низкочастотного пика  $\omega_{1,2}$  как в бинарной, так и в тройной системе, свидетельствует о сложном механизме формирования гидридной фазы. Возможно, что он идет по схеме  $T \rightarrow 4T \rightarrow O$ , где  $4T$  делокализованное по четырем тетрапорам состояние водорода, как это было предположено Фукаи [10].

В области акустических колебаний вклад водорода не подчиняется закону Дебая при температурах выше 80 К. Это «квазижидкостное» поведение водорода отражает факт высокой диффузионной подвижности водорода в ванадии.

**VIII.4 Изучение захвата водорода азотом и комплексом дефектов V – N в закаленных твердых растворах Ta – N – H и Ta – V – N – H. В сплавах  $\text{TaN}_{0.02}\text{H}_{0.045}$**

(Рис.7) и комплексе  $TaV_{0.03}N_{0.02}H_{0.02}$  (Рис.8) энергии колебаний водорода практически не меняются с понижением температуры вплоть до 20 К (Табл. 1). Этот факт свидетельствует о захвате водорода на азоте или комплексе азот-ванадий.

Напомним также, что методом каналирования была обнаружена несимметричная координация атомов дейтерия в твердом растворе  $TaN_{0.015}H_{0.005}$ , расположенная между октаэдрической и тетраэдрической позициями с координатами дейтерия  $(1/2, 1/2, s/a)$  с  $0 < s/a < 1/4$  [11].

Однако, по нашим данным, водород в тройном растворе  $TaN_{0.02}H_{0.045}$  остался в симметричной тетраэдрической позиции [12]. При захвате же водорода на комплексном дефекте V – N в четверном растворе  $TaV_{0.03}N_{0.02}H_{0.02}$ , по-видимому, происходит полное расщепление ЛК захваченного водорода, и он локализуется в несимметричной позиции.

**VIII.5 Система Nb – Mo – H** Примесь молибдена относится к подразмерным атомам по отношению к Nb, которые увеличивают растворимость водорода при комнатной температуре [13]. К тому же, по данным каналирования быстрых ионов [13], Mo захватывает водород, причем водород локализуется в необычных  $T'$ -позициях, в которых он смещается на 0.6 Å к атому Mo.

В сплаве Nb-Mo(20 at%)-H(8.6 at%)  $T'$ -позиция исчезает и водород переходит в октаэдрическую позицию [13], что также легко можно проверить методом нейтронной спектроскопии

Мы приготовили два сплава Nb-Mo(5 at%)-H(5 at%) и Nb-Mo(20 at%)-H(5 at%) из высокочистых монокристаллов Nb и Mo. Спектры НРН были измерены на установке КДСОГ-М при комнатной и низких температурах. Были измерены спектры металлических сплавов и сплавов с водородом. На Рис.9 представлены спектры ЛК водорода в сплаве с низкой концентрацией молибдена.

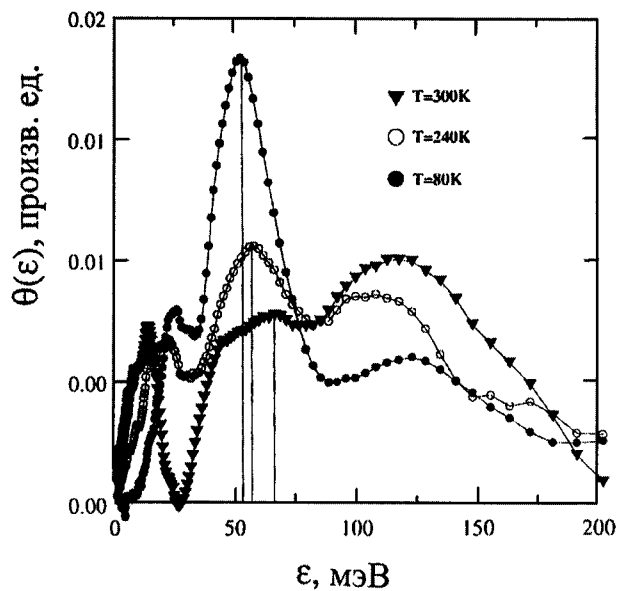


Рис.5. Парциальная плотность колебаний водорода в  $VO_{0.06}H_{0.03}$  при понижении температуры.

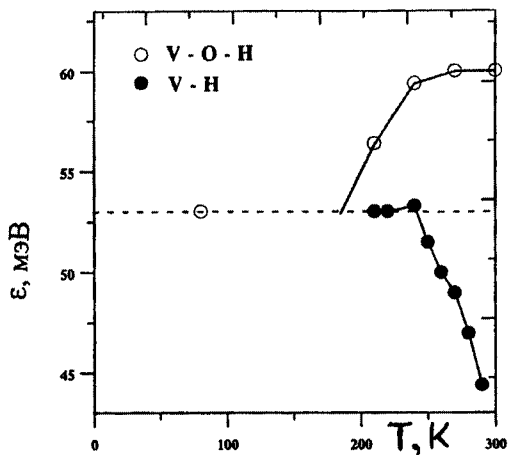


Рис.6. ЛК водорода в  $VO_{0.06}H_{0.03}$  (открытые кружки) и в  $VH_{0.01}$  (темные кружки).

Табл.1 Положение и ширины локальных мод водорода в чистом тантале, тантале с азотом и тантале с ванадием и азотом при различных температурах (в мэВ).

T°К	TaN <sub>0.02</sub> H <sub>0.045</sub>		TaV <sub>0.03</sub> N <sub>0.02</sub> H <sub>0.02</sub>			TaHo <sub>0.045</sub>	
	300	117(17)	163(47)		115(25)		116(28)
80	118(12)	168(20)	101(40)	116(12)	162(60)		
20	118(15)	168(15)	98(12)	116(8)	176(40)	125(12)	172(14)

В скобках приведены экспериментальные ширины локальных мод водорода.

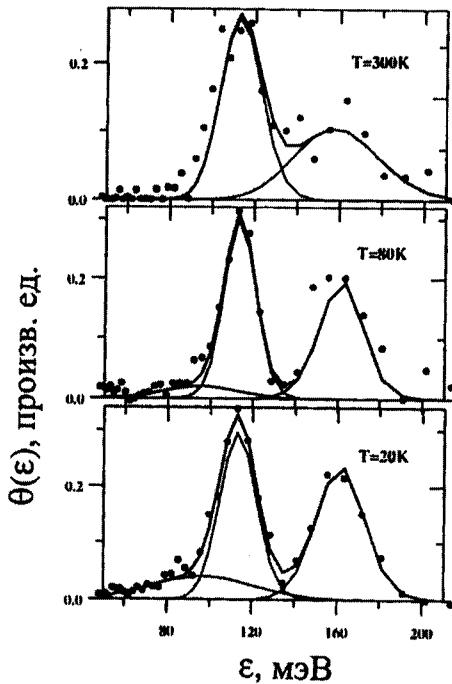


Рис. 7. ЛК водорода в твердом растворе TaN<sub>0.02</sub>H<sub>0.045</sub>

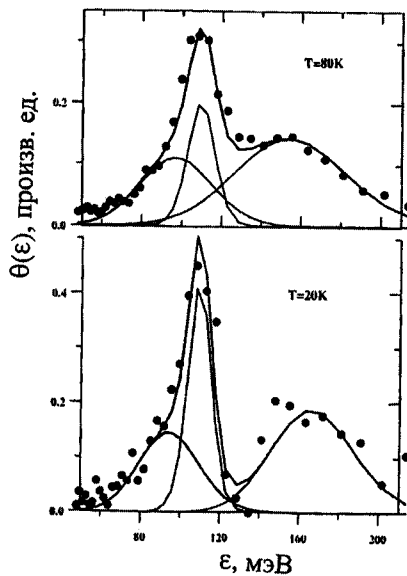


Рис.8. ЛК водорода в  $TaV_{0.03}N_{0.02}H_{0.02}$ .

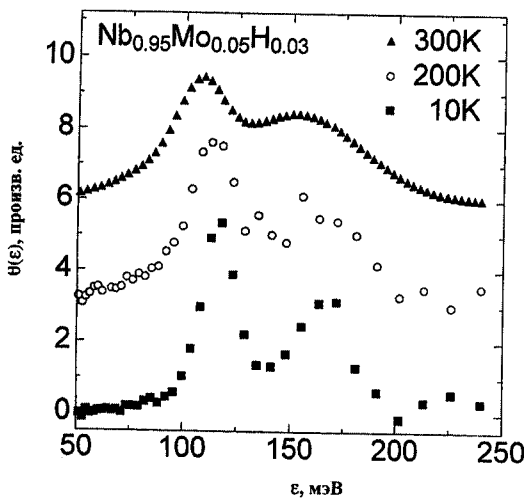


Рис.9. ЛК водорода сплава с 5% Мо для трех температур.

Сравнение литературных и полученных данных показывает, что при низком Мо водород находится в тетрапорах, также, как и для чистого Nb. При 150 К он выпадает в виде гидрида, также с обычной энергией 116 и 164 мэВ. Наши данные, во-первых, не подтверждают данные по рассеянию быстрых ионов (РБИ) о наличии  $T'$  поры, во-вторых, указывают на отсутствие заметного взаимодействия Мо – Н, которое бы сдвинуло в сторону низких температур процесс гидридообразования.

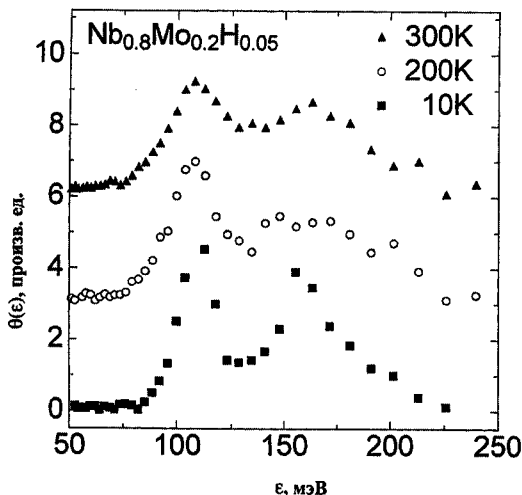


Рис.10. ЛК водорода сплава с 20% Мо для трех температур.

Иное дело сплав с высоким содержанием молибдена. Из Рис.10 следует, что 20% Мо подавляет процесс гидридообразования вплоть до 10 К. Однако водород, по-прежнему, находится в обычных тетрапорах, с обычными для ниобия энергиями, что снова противоречит данным по РБИ [13].

**Глава IX. Заключение Части II. Моделирование комплексов дефектов в твердых растворах внедрения переходных металлов.** При не очень низких концентрациях (~1ат.%) точечные дефекты кристаллической решетки начинают активно взаимодействовать друг с другом и другими дефектами.

В литературе имеется достаточно обширный экспериментальный материал по изучению  $i$ - $s$ ,  $i$ - $i$ ,  $i$ - $i'$  и т.д. взаимодействий экспериментальными методами: методом внутреннего трения [14], каналирования быстрых ионов [11], термодинамическими и т.д.

На наш взгляд, одним из наиболее информативных методов изучения точечных дефектов и их взаимодействия, особенно в металлах, является нейтронная спектроскопия [5]. К настоящему времени, как следует из настоящей диссертации, изучены колебательные спектры большого количества бинарных твердых растворов переходный металл - атом внедрения.

Целью настоящей Главы является разработка методики расчета колебательных спектров более сложных дефектов, например,  $i$ - $s$ -комплексов в переходных металлах с учетом релаксаций вокруг  $i$ -дефектов, сравнения их с экспериментальными данными, полученными с помощью нейтронной спектроскопии (НС). Для этих целей мы предлагаем использовать не обычные силовые константы, а парные эмпирические потенциалы (ЭПП), полученные, в основном, из нейтронных данных для бинарных систем. Главное их достоинство состоит в том, что они позволяют оценить релаксацию металлических атомов вокруг атомов внедрения, а по ней и деформационную часть взаимодействия точечных дефектов.

**IX.2. Получение эмпирических парных потенциалов из НС данных по бинарным системам.** Восстановление парных потенциалов из экспериментальных спектроскопических данных представляет собой типичную некорректную задачу.

Для более корректного восстановления потенциальной кривой необходимо использовать как можно больше информации, полученной разными методами. Так, например, для получения парного потенциала Fe-C, Джонсон [4] использовал данные по ковалентным радиусам атомов Fe и C, энергию активации диффузии углерода в  $\alpha$ -Fe, объем активации диффузии, энергию связи вакансии с атомом углерода. Этот потенциал без всяких подгонок удовлетворил экспериментальным ЛК, полученным методом нейтронной спектроскопии в системе Fe-C.

Однако проблема состоит в том, что такие величины, как энергия активации диффузии, силовой дипольный тензор и т.д., сами получаются из модельных расчетов, что осложняет их использование для получения ЭПП. Поэтому получение ЭПП,



описывающих сразу несколько физических свойств кристалла, - самостоятельная и сложная задача современной металлофизики.

Не претендуя на полное решение этой задачи, мы ограничиваемся простейшими парными потенциалами, описывающими экспериментальные локальные моды (ЛМ), расстояния  $Me-i$  ( $Me$ -переходный металл) и смещения металлических атомов из идеальных позиций в решетке вокруг атома внедрения. В качестве дополнительной информации мы используем данные по радиусам атомов в металлах [4].

Парные потенциалы для описания взаимодействия металл-металл были взяты из литературы [4]. Мы отбирали известные из литературы ПП путем вычисления колебательных спектров микрокристаллитов с помощью программы "Densy", описанной ниже. Таким образом, для чистого ванадия мы нашли наилучшие ПП [4], для Nb и Ta хорошо подходит этот же потенциал, скорректированный в соответствии с изменением постоянной решетки ванадия по сравнению с этой же величиной для Nb и Ta. Вычисленные и экспериментальные фонные спектры приведены в диссертации для этих трех металлов, ЭПП этих металлов приведены в Табл. 2.

ЭПП систем металл - H,O,N,C определялись в настоящей работе только на основании экспериментальных данных по локальным модам в бинарных системах. При этом, как правило, следили, чтобы минимум потенциальной энергии приходился на сумму ковалентных радиусов взаимодействующих атомов [4,15].

**IX.3. Моделирование комплексов дефектов с помощью ЭПП. Программы расчета динамики решетки микрокристаллита с дефектами.** Для подгонки ЭПП под экспериментальные данные, а также использования их в тройных системах для описания комплексов дефектов, нами был разработан комплекс программ "Relax" и "Densy" на ПК с использованием также стандартных программ по решению переопределенной системы линейных уравнений "LSQQR".

Основные идеи программ "Relax" и "Densy" были описаны ранее [16], однако их практические возможности существенно расширены на случай тройных систем  $M-i-i$  и  $M-i-s$ , где  $M$  - металлическая матрица. Для описания динамики решетки тройной системы, например,  $M-i-s$  необходимо задать шесть ПП:  $M-M$ ,  $i-i$ ,  $s-s$ ,  $M-i$ ,  $M-s$ ,  $i-s$ . При малых концентрациях потенциалами  $i-i$  и  $s-s$  можно, как правило, пренебречь.

Потенциалы  $M-i$ ,  $M-s$ ,  $i-s$  оцениваются из экспериментальных данных по двойным системам.

Размер кристаллита составлял  $10 \times 10 \times 10$  постоянных решетки металла  $a_0$ . Весь кристаллит разделен на внутреннюю часть и оболочку, в которой атомы матрицы фиксированы [16]. Радиус действия ЭПП ограничивался  $a_0$ .

Геометрия комплексов  $s-i$  рассчитывается из дополнительных физических соображений с учетом наиболее выгодной потенциальной энергии комплекса методом перебора комплекса дефектов на расстояниях не более  $5a_0$ . Предполагаемый дефектный комплекс сначала претерпевает процесс релаксации по программе "Relax", пока потенциальная энергия кристаллита с введенными дефектами не достигнет своего минимума или минимума сил, действующих внутри кристаллита.

Табл. 2 Коэффициенты сплайнов потенциалов межатомного взаимодействия

$$\varphi(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4 + a_5 r^5, r [\text{\AA}]$$

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	244.3	-20.99
	2.05 - 1.00	100.64	-145.4	69.40	-11.02	3	

После этого для микрокристаллита с релаксированным комплексом дефектов с помощью программы “Densy” находятся колебательные спектры, в частности, в области существования отщепленных и локальных мод и сравниваются с экспериментальными спектроскопическими данными, полученными для тройных систем. Метод расчета колебательных спектров основан на определении собственных значений динамической матрицы неупорядоченной системы с помощью метода Дина-Мартина [16].

**IX.4. Расщепление оптических мод водорода в  $V_2H$ -гидриде.** Гидрид  $V_2H$  существует в трех фазах. При температуре  $172^{\circ}C$  гидрид переходит в  $\epsilon$ -фазу, которая характеризуется тремя оптическими колебаниями водорода: 52.5; 112.5 и 210 мэВ, то есть водород занимает несимметричную позицию, для которой и характерно полное расщепление оптических мод.

На наш взгляд, единственный способ объяснения расположения водорода в несимметричной позиции - существование комплекса дефектов, внутри которого положение водорода в несимметричной позиции становится энергетически выгодным.

Простейшим таким комплексом может быть пара атомов водорода, расположенных в соседних октаэдрах и имеющих общий металлический атом (Рис.11, слева). 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.11, справа). Такой комплекс энергетически устойчив и имеет набор частот, соответствующий экспериментальному набору (Рис.11, тонкие линии - расчет, толстые - эксперимент).

Следует заметить, что существование таких пар в  $\epsilon$ -фазе пока не доказано дифракционными методами, возможно из-за высокого некогерентного фона. В дейтериде ванадия  $V_2D$   $\epsilon$ -фаза отсутствует.

**IX.5 Расщепление оптических мод в твердых растворах редкая земля-водород.** В ряде твердых растворов  $YN_x$ ,  $ScH_x$ ,  $LuH_x$  и других обнаружено сильное расщепление

оптической моды водорода на двукратно вырожденную с энергией  $\sim 100$  мэВ и однократно вырожденную с энергией  $\sim 140$  мэВ [9].

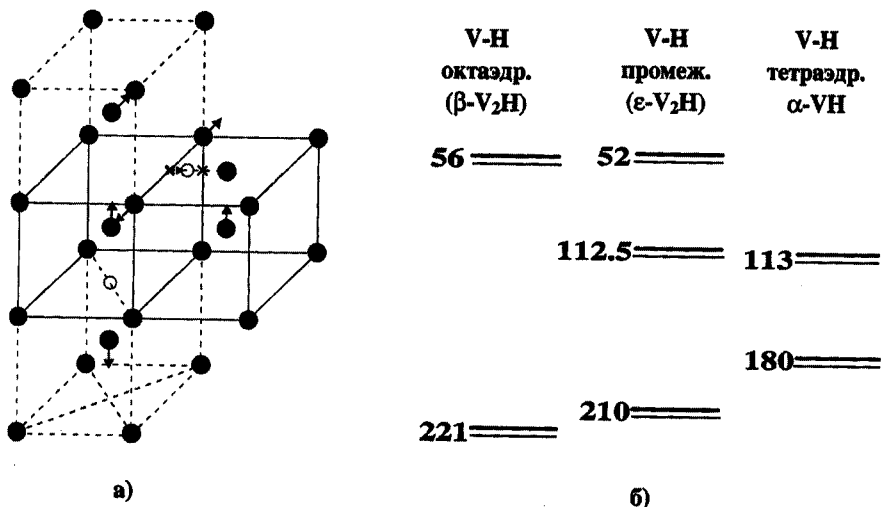


Рис.11. (а) Схема пары Н – Н в октаэдрической(х) и связанной с ней промежуточной порами (о), и (б) схема локальных мод водорода в  $\alpha$  –  $\beta$  -  $\epsilon$ - гидридах ванадия.

Это расщепление кажется весьма странным, так как водород в элементах IIIA группы находится в центре тетраэдров с полной кубической симметрией. Прямые расчеты с привлечением эмпирических зависимостей энергий колебаний от расстояния металл-водород (см. Главу VI), 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 кажется нефизичным, так как не наблюдается в гексагональных металлах в соседней IVA группе и не укладывается в общее эмпирические зависимости энергии колебаний водорода от расстояния металл-водород (Глава VI).

Однако из дифракционных данных хорошо известно, что в этих твердых растворах водород формирует пары и цепочки вдоль оси  $c$  [9]. Наличие таких пар и взаимодействие их деформационных полей вызывает взаимное упругое расталкивание

Н-Н атомов, которого оказывается достаточным для объяснения существующего расщепления на основании одного изотропного потенциала IIIA-Н элементов.

К сожалению, пока неизвестна энергия колебания изолированного атома водорода в IIIA металлах. Исходя из эмпирической зависимости частота-расстояния, мы оценили её как 125 мэВ. Тогда изотропный потенциал Y-H (табл.1) дает для пары Н-Н атомов, имеющих общий металлический атом вдоль оси *c*, расщепление 100 и 135 мэВ (Рис.12). 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, возникающую из-за формирования комплекса Н-Н в редких землях.

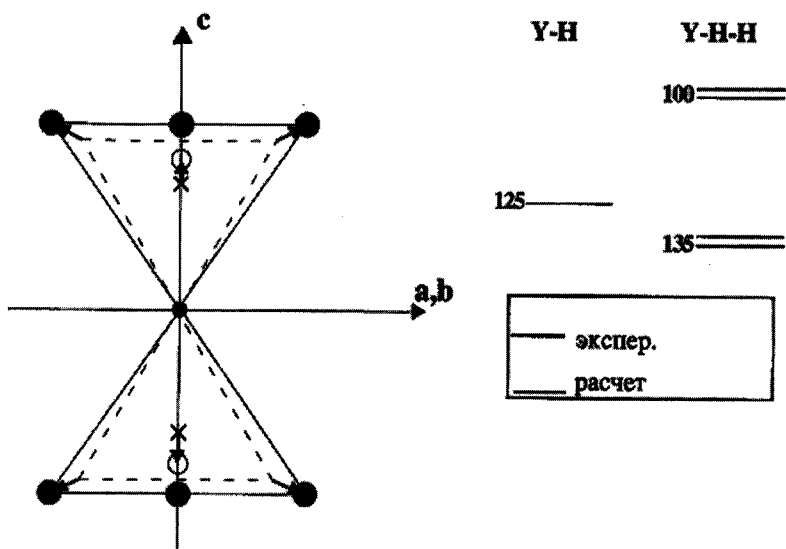


Рис.12. Y – Н – Н комплекс в твердом растворе  $\alpha$ -YH<sub>x</sub>.

**IX.7. *i-s* взаимодействие в системе Ta-V-N.** В отличие от водорода, который под воздействием *i-i*, *i-i'* и *i-s* взаимодействия может сменить тип локализации или перейти в несимметричную позицию, р-элементы внедрения, по-видимому, изменяют свои колебательные моды незначительно. Так введение 3 ат.% ванадия в тантал приводит к сдвигу локальной двукратно вырожденной моды  $\omega_{1,2}$  азота на 3.5 мэВ в сторону высоких частот и приводит к её уширению на 4 мэВ.

Для уточнения влияния атома ванадия в ближайшем окружении атома азота на его колебательный спектр были проведены расчеты различных V-N комплексов.

Максимальное смещение в сторону высоких частот дает атом ванадия в позиции ближайшего соседа на оси тетрагональности (Рис.13). По-видимому, эта позиция больше соответствует экспериментальным данным, так как статистически достоверно в эксперименте установлена только нижняя двукратно вырожденная частота.

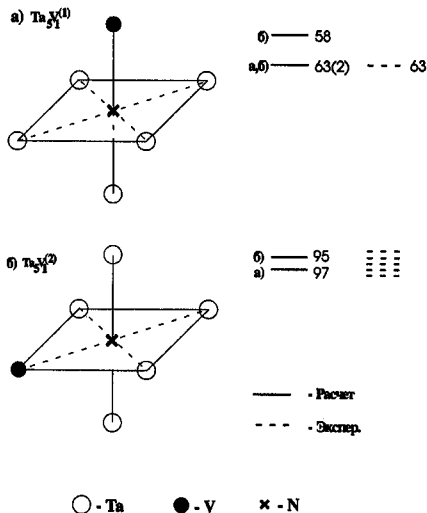


Рис.13. Сравнение расчетных и экспериментальных локальных мод азота в сплаве  $Ta_{1-x}V_x$  ( $x=0.03$ ) для двух моделей: а) атом ванадия на оси тетрагональности, б) ванадий в плоскости, перпендикулярной к этой оси.

## Часть III Изучение ЛК углерода и азота в аустенитах

### Глава X. Изучение ЛК углерода в аустенитах

#### Х.3. Влияние концентрации никеля и углерода на положение и ширину его ЛК.

Целью настоящего эксперимента было изучение влияния концентрации углерода на величины и положение ЛК углерода в никелевом аустените с большим содержанием никеля. Мы выбрали два состава аустенита (60Н19 и 100Н19), которые при фиксированном значении легирующего компонента - никеля имеют различное содержание углерода.

Спектры ННРН были обработаны до уровня дважды дифференциальных сечений и функции  $\theta(\epsilon)$ , (см. Табл. 3).

Насколько позволяет судить статистика, ширина локального уровня и его положение (см. Табл.3) практически не меняются при увеличении концентрации углерода. Расчетные данные, напротив, показывают сильную концентрационную зависимость ширины локального уровня. Учитывая, что разрешение спектрометра ДИН-2ПИ при передачах 80 мэВ составляет 5,2 мэВ, а полные измерения ширины - 7,1 и 7,2 мэВ для сталей 60Н19 и 100Н19 соответственно, можно высказать предположение о несоответствии экспериментальных и расчетных ширин локальных колебаний.

Табл.3 Основные параметры спектров ННРН никелевых аустенитов

Сталь	a, Å	$\epsilon_{\text{поп}}$	$\epsilon_{\text{пр}}$	$\epsilon_{\text{гр}}$	$\langle \epsilon^2 \rangle$	$\epsilon_c$	$\epsilon_c^{\text{P}}$	$\Delta \epsilon_c$	$\Delta \epsilon_c^{\text{P}}$
60Н19	3,59	24	32	34	541	76±2	75	5±3	0.4
100Н19	3,61	24	32	34	545	78±2	75	5±2	2

Примечание.  $\epsilon_{\text{поп}}$ ,  $\epsilon_{\text{пр}}$ ,  $\epsilon_{\text{гр}}$  - поперечная, продольная и граничная энергии колебаний акустики;  $\langle \epsilon^2 \rangle$  - средний квадрат энергии;  $\epsilon_c$ ,  $\Delta \epsilon_c$  - энергия и полуширина энергии локальных колебаний углерода;  $\epsilon_c^{\text{P}}$ ,  $\Delta \epsilon_c^{\text{P}}$  - расчетные энергии и полуширины локальных колебаний.

**Х.4. Изучение влияния концентрации марганца на положение и ширины ЛК углерода в системе Fe – Mn – C.** В настоящей работе мы изучили тройную систему с широким диапазоном концентраций марганца - от 2 до 75%, при этом концентрацию углерода старались сильно не менять. В работе изучались стали марки 160Г2, 110Г4, 100Г13, 120Г6, 100Г75. Информация о спектрах тепловых возбуждений была получена из измерений НРН на спектрометре по времени пролета с холодным источником нейтронов и с прямой геометрией, установленном на реакторе ИР-8 Института атомной энергии имени И. В. Курчатова (Глава I).

Нейтронogramмы сталей 160Г2, 110Г4, 100Г4, 100Г13 типичны для металлов с ГЦК решеткой. Детальный анализ интенсивностей нейтронных рефлексов установил октаэдрическую локализацию углерода.

**Х.6. НРН на сплавах системы Fe – Mn – C.** Положения особенностей, а также граничная энергия сплошного спектра (~34 мэВ) практически не зависят от концентрации атомов Mn и C. Положение локального пика слабо зависит от концентрации марганца, что свидетельствует о близости величин силовых констант Fe - C и Mn - C.

#### **Х.7. Модельные расчеты марганцовистых аустенитов.**

Из Рис.16, на котором показан расчетный спектр частот  $\gamma$ -FeC<sub>x</sub> для x=0,055 (1,2 вес.% C), видно удовлетворительное согласие расчетных и экспериментально измеренных спектров плотности состояний.

В области локальных колебаний углерода (Рис.14) также наблюдается удовлетворительное согласие модельных расчетов и экспериментальных данных. Всего было рассмотрено четыре модели, отличающиеся распределением атомов углерода в микрокристалле. Изолированный внедренный атом углерода (Рис. 15(1)) дает трехкратно вырожденную бездисперсионную линию с энергией 75 мэВ. Следующая модель представляла собой хаотическое распределение восьми атомов углерода в микрокристаллите из 256 атомов. Гистограмма локальных колебаний углерода при этом представляет собой сплошной спектр (Рис. 15(2)) с полушириной 4 мэВ. Свертка этой гистограммы с функцией разрешения спектрометра, аппроксимированной гауссианом с полушириной 5 мэВ, также представлена на этом



рисунке. Для сравнения точками показана экспериментально полученная плотность колебательных состояний углерода в аустените 160Г2 (она же приведена на Рис. 15(1,3)). Ее собственная полуширина 5 мэВ несколько превышает расчетную - 4 мэВ.

Процесс кластерообразования углерода, согласно расчетам (Рис. 15(3,4)), приводит к расщеплению и дальнейшему уширению локальной моды. Кластер из четырех атомов углерода; расположенных друг от друга на расстоянии, равном параметру решетки (Рис. 15(4)), дает двукратно выраженную моду с энергией 74,5 мэВ в плоскости дефекта и невырожденную с энергией 78,5 мэВ - в перпендикулярной. Как свертка гистограммы функцией разрешения, так и экспериментальные данные имеют асимметричный вид с практически одинаковой полушириной.

Таким образом, рассмотрение первых трех простых моделей указывает, что уширение локальной полосы и появление ее асимметрии может быть связано с тенденцией кластерообразования. Расчеты подтверждают такие рассуждения.

**Глава XI. Изучение ЛК азота в аустенитных сталях.** Одним из эффективных путей создания высокопрочных немагнитных сталей является легирование аустенита азотом [2]. Однако в литературе крайне мало данных о влиянии этих элементов на межатомное взаимодействие в твердом растворе.

**XI.2. Исследование влияния концентрации азота на фоновые спектры сложно легированной аустенитной стали.** В первых работах по аустенитным азотистым сталям при изменении содержания азота в них и для сохранения структуры  $\gamma$ -фазы приходилось менять содержание хрома и марганца, что создавало большие трудности при анализе полученных данных. Поэтому исследовался специальный состав аустенитной стали X18H15AГ10 (С -0,07 % , Mn -9.64%, Si - 0.45%, S - 0.004%, P - 0,008%, Cr – 18.48%, N1 - 16,13%, все проценты в сталях весовые), которая в области концентраций азота от 0,06 до 0,6 % вес. имеет ГЦК структуру.

Для данной стали, несмотря на сложный состав, появляется возможность проследить за изменениями в спектрах частот и межатомном взаимодействии при изменении только содержания атомов азота. Кроме того, данный состав использовался для приготовления монокристаллов с азотом и без него (см.ниже).

Были приготовлены образцы сталей X18H15AG10 с содержанием азота 0,06; 0,13; 0,17; 0,30; 0,34 и 0,50 % вес.

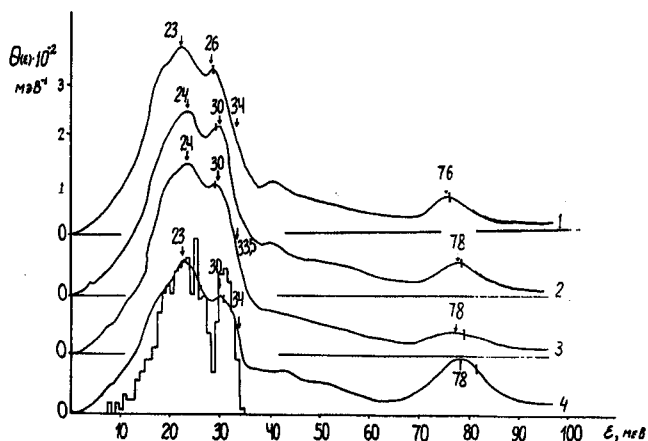


Рис. 14.  $\Theta(\epsilon)$  сплавов: 1 - 160Г2; 2 - 100ГЗ; 3 – холодно деформированного 120Г16; 4 - 100Г75. Гистограммой показана плотность фоновых состояний, рассчитанная на ЭВМ для  $\gamma$  - Fe. Особенности  $\Theta(\epsilon)$  даны в мэВ.

Спектры НРН были измерены на спектрометре по времени пролета ДИН-2ПИ при  $E_0 = 10$  мэВ. Плотности фононов сложнолегированной матрицы приведены на Рис. 16.

Отсутствие концентрационной зависимости спектральных характеристик в сталях X18H15AG10, на наш взгляд, связано с тем, что кроме дилатации решетки атомы азота вызывает изменения в электронной экранировке взаимодействия атомов металла.

**XI.3. Область колебаний атомов азота.** Спектры локальных колебаний атомов азота в сталях X18H15AG10 с содержанием азота от 0,13 до 0,50 % вес. приведены на Рис. 16. Интенсивность локальных мод (Рис.16) можно оценить по площади локального пика. Она растет при увеличении концентрации азота линейно, что указывает на то, что атомы азота находятся в твердом растворе.

Как видно из Рис.17, частота локальных колебаний атомов азота в

исследованной области концентраций уменьшается. Относительное изменение составляет  $\delta\epsilon/\delta c = 0,043$ , что близко к значению  $-0,05$ , полученному по соотношению Грюнайзена для этих сталей.

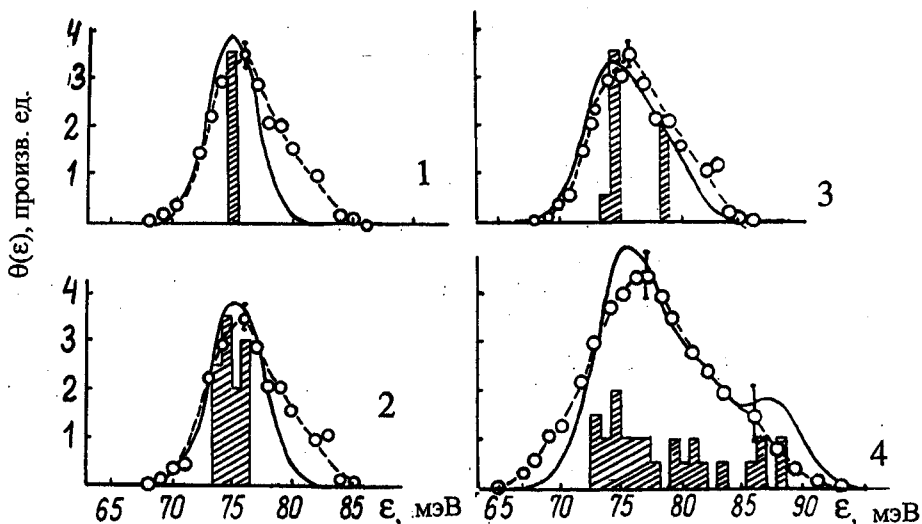


Рис.15. Сравнение локальных мод углерода в сплавах Fe – Mn – C с некоторыми расчетными моделями: гистограммы - расчет, сплошные кривые - свертка гистограмм с функцией разрешения спектрометра, точками и пунктирной линией показаны экспериментальные ЛК (1,2,3 - для стали 160Г2, 4 – холодно деформированная сталь 120Г16).

Уширение локальных мод в исследованных сталях обусловлено различием силовых констант взаимодействия Fe-N, Cr-N и Mn-N и взаимодействием N-N, причем в фазах внедрения существенно как прямое взаимодействие атомов азота, так и деформационное взаимодействие, связанное с искажениями решетки вблизи внедренных атомов. Из-за сложности состава установить однозначно причину уширения ЛК азота в этих экспериментах не удалось. Это стало возможным только в тройных системах Fe – Cr – N (см. заключительный параграф этой главы).

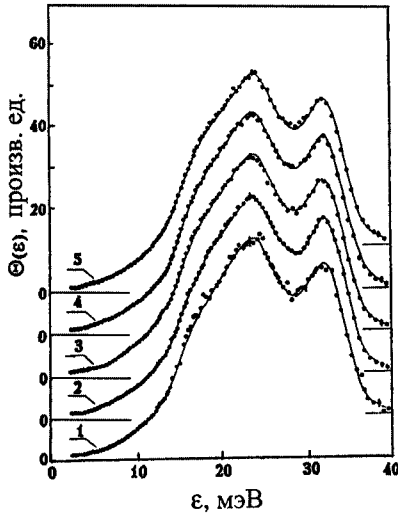


Рис.16. Спектры колебаний атомов металла азотистых аустенитных сталей с содержанием азота: 1 – 0,135 %; 2 – 0,170%; 3 – 0,300%; 4 – 0,345 %; 5- 0,500 %. Сплошной линией показан фоновый спектр стали с содержанием азота 0,060%.

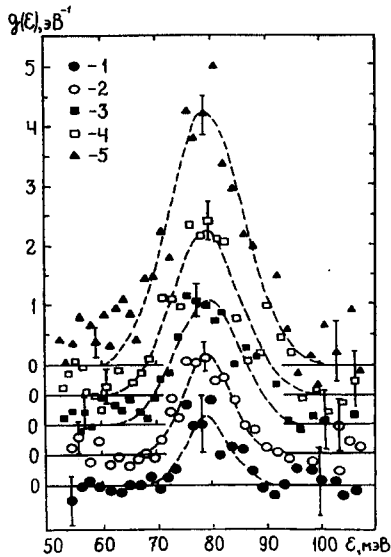


Рис.17. ЛК азота в стали X18H15AG10. Обозначения те же, что и на Рис16.

Еще более детальная информация получается при измерении фоновых дисперсионных кривых, проведенных на монокристалле с тем же базовым составом и содержанием азота 0.17% (Рис.18). Как видно из Рис. 18, дисперсионные кривые, измеренные в продольном и поперечном направлениях базового монокристалла без азота и монокристалла с 0.17% азота, совпадают между собой.

На Рис.19 приведена локальная мода (ЛМ) азота аустенита базового состава с 0.17% N. Ее энергия 80 мэВ практически совпадает с энергией ЛМ поликристаллического образца того же состава, рассмотренного выше, равной  $79.5 \pm 0.9$  мэВ. Последнее обстоятельство свидетельствует об одинаковом состоянии азота в поли- и монокристалле, а именно, что в обоих случаях азот находится в твердом растворе, а не на дислокациях, которых в поликристалле существенно больше.

**XI.5. Нейтроноскопическое доказательство сильного Cr – N взаимодействия в азотистых сталях.** Легирование сталей азотом вместо углерода приводит к улучшению механических и коррозионных свойств сталей, а также большей стабильности азотистого аустенита и других фаз. Однако, несмотря на большой интерес к азотистым сталям, в настоящее время все еще нет общепризнанного объяснения этих преимуществ.

Ранее в [18] было высказано предположение о существовании сильной химической связи Cr-N в азотистых сталях, что, по мнению авторов [18], должно приводить к образованию кластеров из этих атомов, сильно тормозящих, в частности, планарное скольжение дислокаций.

В настоящей работе были изучены НРН спектры тройных систем Fe-Cr-N и Fe-Mn-N, а также бинарных соединений: нитридов хрома  $Cr_2N$  и марганца  $Mn_4N$ , что позволило сделать выводы об отличии поведения азота от углерода в сталях на атомном уровне.

**XI.8. ЛМ азота в различных тройных аустенитах и сравнение их с ЛМ углерода.**

ЛМ азота всех изученных сплавов и нитридов хорошо описывались одиночными гауссианами, энергии и полные ширины которых приведены в Табл. 4. На Рис.22

приведены типичные ЛМ азота для хромистого и марганцовистого аустенитов.

Энергии колебаний и их ширины (Рис.20, Табл.4) сильно различаются в зависимости от атома внедрения и легирующего металлического компонента:

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

б) Энергия ЛМ углерода практически не зависит от легирующего металла Сг, Мп, Ni в железе. Если учесть, что углерод легче азота, то в пересчете на атомный вес азота в изотопическом приближении средняя энергия 77.0 мэВ для углерода соответствует 71.3 мэВ для азота, то есть приближается к энергии ЛМ азота в марганцовистом аустените. Таким образом, энергии ЛМ азота в системе Fe-Cr-N существенно выше, чем в остальных изученных системах с азотом и углеродом. Силовая константа связи Сг-N на 30% выше остальных связей металл-примесь внедрения. Эти экспериментальные факты и позволили прийти к выводу об особой сильной связи Сг-N в аустените.

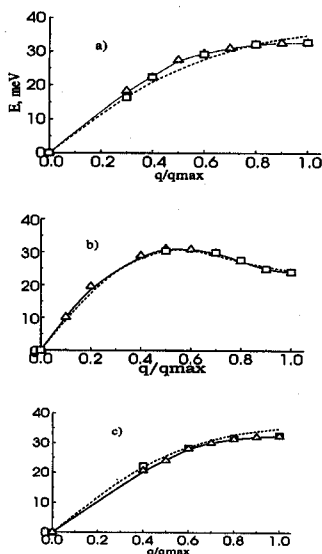


Рис.18. Дисперсионные соотношения для а) [100]LA; б) [110]LA; в) [110]T<sub>2</sub>A мод. Δ - аустенит базового состава без азота; □ - аустенит базового состава с 0.17% азота; пунктир - сплав Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>[17].

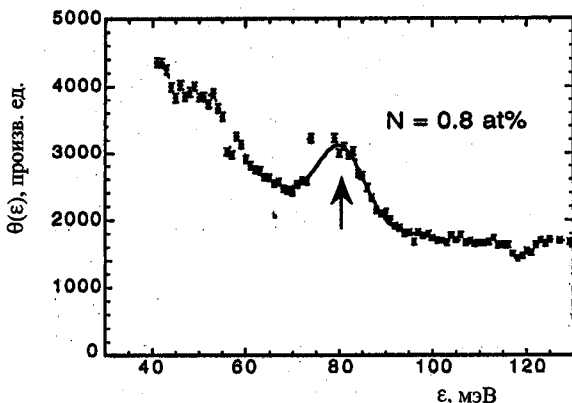


Рис.19. Локальная мода азота в монокристалле базового состава с 0.17% N.

в) Ширина ЛМ для сплавов Fe-Cr-N системы, 14-30 мэВ, существенно больше, чем для ЛМ азота в сплавах Fe-Mn-N и углерода во всех изученных тройных аустенитах, в которых она составляет 5-7 мэВ, что находится на уровне разрешения спектрометра (Рис.20, Табл.4).

г) Энергия ЛМ азота в аустенитах с хромом (78-80.5 мэВ) заметно выше энергии колебания азота в  $\text{Cr}_2\text{N}$  (73.4 мэВ). Для остальных систем, наоборот, энергия колебания азота в  $\text{Mn}_4\text{N}$  выше, чем в марганцовистых аустенитах на 4 мэВ (Табл. 4), а колебание углерода в сплаве 100Г75, богатом марганцем, равно или несколько выше (78 мэВ), чем для марганцовых и других аустенитов на основе железа (Глава XI.1, XII.4, Табл. 4)

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 Мп, Fe, и Ni. Особая роль этой связи приводит к целому ряду последствий, которые мы обсудим ниже.

**XI.9. Обсуждение результатов. Существование Cr-N кластеров.** На основании экспериментальных данных НРН по нитридам можно оценить энергию ЛМ азота в октапоре аустенита, состоящей целиком из шести атомов хрома, то есть в

микрочластере. Из эмпирической зависимости энергии ЛМ азота  $\epsilon_i$  от расстояния металл-атом внедрения (см. Главу X) в различных переходных металлах известно, что она обратно пропорциональна  $r_{Me-N}^{3/2}$ , где  $Me - N$  - расстояние металл-азот. Отсюда следует:

$$\epsilon_i = \epsilon_{Cr_2N} * (r_{Cr_2N}/r_i)^{3/2}. \quad (1)$$

Зная эти расстояния в  $Cr_2N$  и хромистом аустените ( $a=3.620\text{\AA}$ ), а также энергию колебания азота в  $Cr_2N$ , равную 74 мэВ, получаем значение энергии ЛМ в микрочластере хрома  $\epsilon_i$ , в аустените, равное 82.9 мэВ. Аналогичные расчеты для ЛМ азота в кластере марганца в марганцовистом аустените дают значение 80.4 мэВ. Экспериментальные значения ЛМ азота в хромистом аустените ниже рассчитанных на 3 мэВ, что можно понять, учитывая, что при хаотическом распределении атомов хрома в растворе железа, количество кластеров с шестью атомами хрома мало, а кластеры с 5, 4 и т.д. атомами должны иметь меньшие энергии ЛМ азота.

На основании анализа экспериментальных данных были предложены две модели. По модели I предполагалось, что атомы азота заполняют сначала октапоры с шестью атомами Cr, как наиболее энергетически выгодные, затем с пятью и т.д., пока все количество азота, заданное его концентрацией, не будет размещено. Модель II предполагала хаотическое заполнение всех пор, пропорциональное их количеству в биномиальном распределении. Средние значения энергий, рассчитанные по обеим моделям, приведены в Табл. 4.

Модель I явно лучше описывает экспериментальные данные для системы Fe-Cr-N. Это означает, что азоту энергетически выгодно заполнить октапоры с максимальным количеством хрома, но при этом азот, в отличие от расчетов [18], основанных только на термодинамических данных, не собирает вокруг себя большую часть атомов хрома, который остается хаотически распределенным. В противном случае энергия ЛМ азота была бы близка к 82.9 мэВ.

Важно отметить, что в системе Fe-Mn-N рассчитанные по модели I значения энергии колебания азота существенно выше наблюдаемых экспериментально (Табл. 4), то есть, хаотическое распределение азота по Fe-Mn сплаву гораздо лучше соответствует эксперименту.



Выводы, к которым мы приходим в результате анализа спектроскопических данных, вообще говоря, не противоречат модельным расчетам, основанным на термодинамических данных [18], и самим этим данным. Многочисленные измерения коэффициентов активности азота и углерода в аустените и жидком железе [1] показывают, что добавки хрома и марганца делают логарифмы коэффициентов активности азота и углерода отрицательными. Это значит, что взаимодействие их с хромом и марганцем сильнее, чем с железом. В случае добавок никеля, наоборот, логарифмы коэффициентов активности азота и углерода положительны, то есть они сильнее взаимодействуют с железом, чем с никелем (см. Табл.5).

Однако есть определенные различия между выводами, которые можно сделать из термодинамических и спектроскопических данных. Из Табл. 5 видно, что парциальная энергия взаимодействия  $W_{iij}$  более плавно меняется от Cr к Ni, чем энергия ЛМ или  $\Delta E$ , полученная из спектроскопических измерений. По-видимому, ЛМ определяются, в основном, взаимодействием азота или углерода с ближайшими соседями, и эта особенность взаимодействия на месте внедрения делает на микроскопическом уровне еще большим отличие взаимодействия Cr - N от остальных (Рис.21).

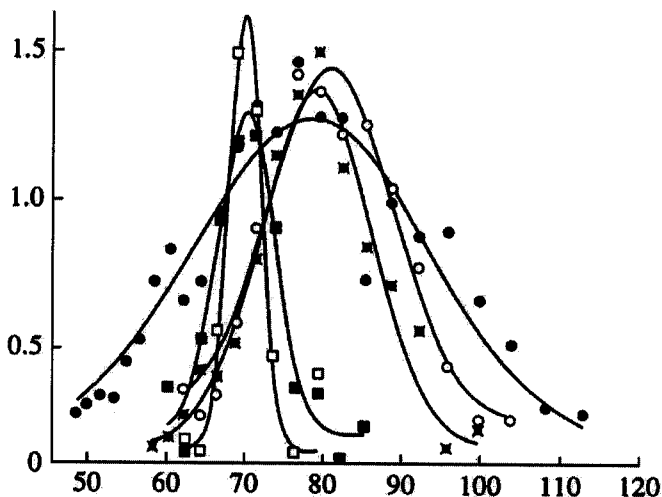


Рис. 20. ЛМ азота в тройных Fe-Me-N (Me=Cr,Mn) аустенитах: □ - Г22A; ■ - Г35A; □ - X24A1; ○ - X15A1; ● - X18A1.3

Табл. 4. Экспериментальные и расчетные данные по энергиям ЛМ азота и углерода и их ширинам (в мэВ) в тронных аустенитах и нитридах

Система	Сплав	Эксперимент		Расчеты		
		$\varepsilon$	$\Delta\varepsilon$	Формула(1)	Модель I	МодельII
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
	Мп <sub>4</sub> N	73.8±1	11.8±2			
Fe-Cr-C	80X12	76.1+0.5	10.7±1			
Fe-Мп-С	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.

Табл. 5 Термодинамические и спектроскопические энергетические данные  
для азота и углерода в тройных аустенитах

Система	Wiu , [1]		Wiu , [18]		[19], эВ/св	$\epsilon_i$ , мэВ	$\Delta E$ , эВ/св
	$\text{kJmol}^{-1}$	эВ/св	$\text{kJmol}^{-1}$	эВ/св			
Fe-Cr-N	-128	-0.17	-332	-0.43	-0.24	78.7	-0.34
Fe-Mn-N	-56	-0.07	-104	-0.19	-0.076	69.7	
Fe-Ni-N	0	0	48	0.07			
Fe-Cr-C	-68	-0.09	-129	-0.23		70.4*	-0.06
Fe-Mn-C	-30	-0.04	-51	-0.08		71.3*	-0.06
Fe-Ni-C	30	0.04	44	0.06		70.4*	

\*- энергии колебаний углерода приведены к энергиям колебаний азота в изотопическом приближении.  $\Delta E$  - разница между глубиной потенциальной ямы взаимодействия Cr-N и Fe-N (Fe-C).

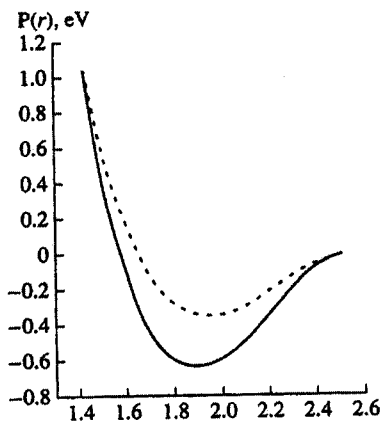


Рис. 21. Потенциальные кривые для пар Cr-N (сплошная кривая)  
и Fe-N (штриховая кривая).

**XI.10. Изучение распада азотистого аустенита X24A методами рассеяния нейтронов.** При  $T \cong 500^\circ\text{C}$  диффузионной подвижностью обладают только атомы азота. При этой температуре, согласно рассмотренным выше исследованиям, атомы

азота будут двигаться к октаэдрам с повышенным содержанием хрома, чтобы уменьшить свою потенциальную энергию. Расчеты, приведенные выше, показывают, что при этом энергия колебаний азота должна возрастать на несколько миллиэлектронвольт (мэВ). Отпуск при 500°C в течение 60 часов не привел к изменению параметров кристаллической решетки аустенита, т.е. азот остался полностью в растворе. При этом, однако, энергия ЛК азота не увеличилась, согласно приведенному выше предположению, а даже немного уменьшилась – на 2 мэВ ниже ЛК азота в закаленном аустените. Как показал анализ ширины дифракционных нейтронных рефлексов, при этом отжиге немного уменьшаются остаточные напряжения III рода, что и послужило причиной уменьшения энергий ЛК азота.

Сложность картины предраспадных явлений в аустените заставило нас измерить МУРН образцов аустенита, температуры и время отпуска которых приведены на Рис.22.

Значения интенсивностей рассеянных нейтронов  $I(Q)$  в зависимости от вектора рассеяния нейтронов  $Q$  приведены в логарифмических координатах. Из показания степени  $Q$  видно, что только сильное рассеяние практически подчиняется закону Порода: показатель степени равен практически  $-4$ , что означает гладкую поверхность между новыми сформировавшимися фазами: нитридом хрома и ферритом. Показатель степени  $-3$  для отжига 500°C, 60 часов, может означать завершение формирования фрактала с гладкой поверхностью. Отпуск 23 часа занимает промежуточное значение, а свежезакаленный и отпущенный 1 час образцы с показателем около  $-2$  указывают, скорее, на отсутствие фракталов.

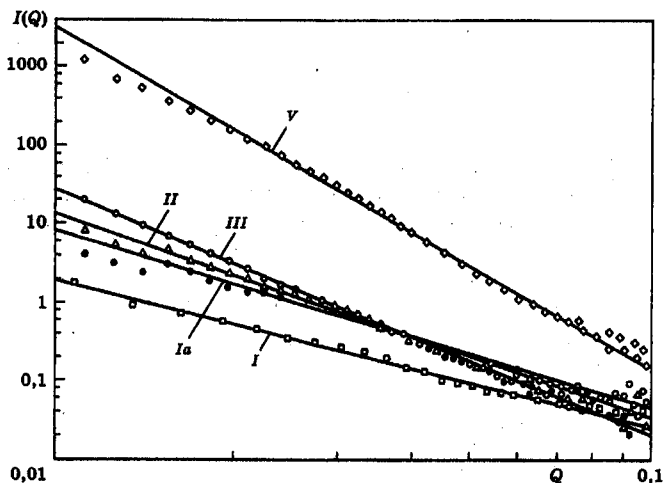


Рис.22. МУРН свежезакаленного и отпущенных образцов: I - закалка, 1230° С; Ia – отпуск 500° С, 1 час; II - отпуск 500° С, 23 часа; III- отпуск 500° С, 60 часов; V - отпуск 500° С, 60 часов + отпуск 600° С, 2 часа.

### Основные результаты и выводы

1. На времяпролетных спектрометрах ДИН-2ПИ и КДСОГ-М высокопоточного реактора ИБР-2 могут быть изучены ЛК кислорода, азота и углерода в твердых растворах переходных металлов с минимальной концентрацией  $\sim 0.5$  ат. %.
2. Ширины ЛК велики ( $\Delta\omega/\omega \sim 0.2$ ) для всех изученных твердых ОЦК-растворов  $\text{MeO}(\text{N,C})_x$  ( $\text{Me}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Fe}$ ). Это свидетельствует о сильном взаимодействии внедренных атомов с образованием кластеров в ОЦК-решетке.

Ширины локальных колебаний кислорода в Ti и Zr в два раза меньше, чем в ОЦК-металлах, что объясняется высокой симметрией октапоры в ГПУ-металле и увеличением ее размеров, особенно в цирконии. Величина релаксационных смещений металлических атомов в ГПУ-решетке

составляет  $0.05 \text{ \AA}$ , что на порядок меньше смещений двух ближайших атомов металлов вдоль оси тетрагональности в ОЦК-металлах.

3. В  $\text{TaN}_x$ ,  $\text{VO}_x$  и  $\text{VN}_x$  экспериментально обнаружены отщепленные бездисперсионные моды, которые принадлежат к колебаниям ближайших к атому внедрения атомов металла. С возрастанием степени отгалкивания атома внедрения в октапоре  $\alpha$ -растворов в ряду  $\text{TaN}_x$ ,  $\text{VO}_x$  и  $\text{VN}_x$  энергия бездисперсионной отщепленной моды растет: 37.0; 44.0 и 58.0 мэВ, соответственно.
4. Силовые константы металл –  $p$ -элемент внедрения определяется, в основном, полинговским отгалкиванием, что соответствует теоретическим расчетам, выполненным методом погруженного атома. Этот 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 НРН, существенно уточняют экспериментальные результаты по каналированию быстрых ионов о захвате водорода на атомах кислорода (азота) в V, Nb, и Ta.
6. Разработан комплекс программ “Relax” и “Densy” по изучению динамики решетки микрокристаллита с кластерами точечных дефектов для учета деформационного взаимодействия атомов внедрения друг с другом, а также с другими примесями в тройных твердых растворах.

Расчетная методика по указанным выше программам была успешно использована для описания кластеров в гидридах и твердых растворах  $\text{V}_2\text{H}$ ;  $\text{YN}_x$ ; и  $\text{Nb}_{1-x-y}\text{V}_x\text{H}_y$ .

Деформационное взаимодействие  $p$ -дефектов с атомами замещения оказывает слабое влияние на их ЛК для случая изовалентных металлических сплавов: Ti – Zr –  $\text{O}_x$ , Nb – V –  $\text{O}_x$ , Ta – V –  $\text{N}_x$ , несмотря на возможную высокую энергию связи в подобных комплексах.

7. Анализ спектров НРН 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.

Рассматривая диссертационную работу в целом можно сделать вывод о том, что она составила основу нового научного направления – нейтронную спектроскопию кластеров  $p$  – элементов внедрения с другими дефектами в переходных металлах.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

**Список публикаций по  
теме диссертационной работы**

1. В.В.Сумин, Ш.И.Пейзулаев, Л.К.Попова. Определение активности малолетучих примесей в цирконии. Изв. АН СССР, Металлы, № 6, стр.71 - 73, 1973.
2. Р.П.Озеров, В.П.Смирнов, С.П.Соловьев, В.В.Сумин, Л.Е.Фыкин. Нейтронографическое исследование упорядочения в субоксидах титана и циркония. Металлиды - строение, применение, свойства. Изд. "Наука", М. Стр.80 -87, 1971.
3. В.В.Сумин, О.Л.Кухто, С.П.Соловьев. Неупругое рассеяние нейтронов в упорядоченных сплавах  $Ti_2ZrO_x$ . ФТТ, т.17, стр.1829-1880, 1975.
4. С.А.Данилкин, С.И.Морозов, В.В.Сумин. Изучение динамики решетки сплавов внедрения системы ванадий - кислород. ФТТ. т.20, стр. 1731 -1736, 1978.
5. С.А.Данилкин, М.Г.Землянов, С.И.Морозов, В.В.Сумин. Изучение примесных колебаний в  $\alpha$  - твердом растворе ванадий - кислород методом неупругого рассеяния нейтронов. ФТТ. Т.21, №12, стр. 3614 - 3617, 1979.
6. А.Г.Максимов, И.Г.Каплан, О.Н.Ефимович, С.П.Соловьев, В.В.Сумин. Расчет динамики решетки сплава АзВ по экспериментальным дисперсионным кривым. Численные методы механики сплошной среды. т.11, №3, стр. 89 - 108, 1980.

7. В.В.Сумин, В.Н.Канепит, С.П.Соловьев. Улучшение разрешения времяпролетного нейтронного спектрометра с обратным фильтром с помощью кристалл - анализатора из пирографита. Приборы и техника эксперимента, № 5, стр. 15 -18, 1983.
8. С.А.Данилкин, В.В.Сумин, М.Г.Землянов, П.П.Паршин. Исследование твердых растворов ниобий – кислород и ванадий – азот методом ННРН. Препринт ФЭИ-1741, г. Обнинск, 6 стр., 1985.
9. С.А.Данилкин, В.В.Сумин В., П.Минаев. Исследование колебаний атомов водорода в V -O методом рассеяния медленных нейтронов. ФТТ, т. 28, № 9, стр.2843 - 2845, 1986.
10. С.А.Данилкин, В.В.Закуркин, С.И.Морозов, В.В.Сумин. Изучение примесных колебаний в  $\alpha$  - твердом растворе  $V_{0,9}O_{0,1}$  методом неупругого рассеяния нейтронов. ФТТ. Т.22, №11, стр. 3327- 3331, 1980.
11. А.В.Белушкин, С.И. Морозов, И. Натканец, В.В.Сумин. Концентрационные зависимости энергий колебаний кислорода в решетке циркония и титана. ФТТ, т. 29, № 6, стр.1653 - 1659, 1987.
12. С.А.Данилкин, В.В.Сумин, М.Г.Землянов, П.П.Паршин, В.П.Минаев. Исследование колебательных спектров твердых растворов внедрения ванадий-азот и ниобий-кислород методом рассеяния медленных нейтронов. ФТТ, т.29, в.7, стр. 2112-2118, 1987.
13. В.В.Сумин, С.И. Морозов, И Натканец, Д.Петру. Изучение локальных колебаний атомов углерода в сплавах Fe - Mn - C и Fe -Ni - C методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. ФММ. Т.65, №1, стр. 168 - 171, 1988.
14. В.В.Сумин, В.М. Блинов, И. Натканец, С.И.Морозов, Д. Петру, И.Л. Пойменов. Изучение локальных колебаний ионов азота и углерода в аустенитных сталях. Металлы, №2, стр.160 - 164, 1988.
15. Б.М. Могутнов, В.В.Сумин. Оценка парциальной избыточной энтропии азота и углерода в  $\gamma$ -Fe. Журнал физической химии, т.62, стр. 1692 - 1693, 1988.
16. В.В.Сумин. Изучение соединения NbO методом нейтронографии и неупругого рассеяния нейтронов. Кристаллография, т.34, №3, стр. 655 - 657, 1989.



17. С.А.Данилкин, М.Г.Землянов, В.П.Минаев, П.П.Паршин, В.В.Сумин. Исследование динамики решетки  $\alpha$ -твердого раствора внедрения тантал – азот методом НРН. ФТТ, т.31, стр. 8-12, 1989.
18. В.В.Сумин, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошкин, В.П.Минаев. Нейтронографическое исследование мартенсита в высокоуглеродистых сталях. ФММ, т.67, №5, стр. 1034 - 1035, 1989.
19. В.В.Сумин, С.А.Данилкин, В.П.Минаев, А.И.Чокло. Изучение локальных колебаний в железоникелевом аустените методом неупругого рассеяния нейтронов. Металлофизика, т. 12, №1, стр.100 - 103, 1990.
20. В.В.Сумин, М.Г.Землянов, Л.М. Капуткина, П.П.Паршин, С.Д. Прокошкин, А.И.Чокло. Изучение структуры и динамики кристаллической решетки сплавов Fe - Mn - C методом рассеяния медленных нейтронов. ФММ, №11, стр.122 -127, 1990.
21. В.В.Сумин. Исследование особенностей взаимодействия водорода с кислородом в  $\alpha$ -Ti методом неупругого рассеяния нейтронов Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т.26, стр.439 - 440, 1990
22. В.В.Сумин, М.Г.Землянов, Л.М. Капуткина, П.П.Паршин, С.Д. Прокошкин, А.И.Чокло. Изучение динамики решетки железа - углеродистого мартенсита методом рассеяния медленных нейтронов. ДАН, т. 310, №5, стр.1126 -1128, 1990.
23. С.А.Данилкин, В.П.Минаев, В.В.Сумин. Влияние концентрации и упорядочения кислорода на спектры колебаний сплавов ванадий - кислород. 1. Экспериментальные результаты. Препринт ФЭИ, ФЭИ-2125, 13 стр., Обнинск, 1990.
24. В.В.Сумин, С.А.Данилкин, В.П.Минаев. Влияние концентрации и упорядочения кислорода на спектры колебаний сплавов ванадий - кислород. Расчеты спектров частот. Препринт ФЭИ, ФЭИ-2173, 19 стр., Обнинск, 1991.
25. С.А.Данилкин, В.В.Сумин, В.П.Минаев. Изучение локальных колебаний азота и углерода в аустените методом НРН. Препринт ФЭИ-2221, Обнинск, 20 стр., 1991.
26. S.A.Danilkin, V.P.Minaev, V.V.Sumin. Slow neutron scattering study of oxygen and nitrogen interstitial atoms vibration in vanadium. Phys.B. v.174, pp.241 -245, 1991.

27. В.Г.Гаврилюк, С.А.Данилкин, В.В.Сумин, В.П.Минаев, Ю.Н.Ягодзинский. Изучение локальных колебаний азота в железо-марганец-никелевом аустените методом НРН. Металлофизика, т.13, стр. 29-34., 1991.
28. С.А.Данилкин, В.П.Минаев, В.В.Сумин, А.И.Чокло. Колебательный спектр атомов азота в твердом растворе внедрения ванадий-азот. ФТТ, т.33, в.1, стр. 3-6, 1991.
29. С.А.Данилкин, В.П.Минаев, В.В.Сумин, Г.Чимид. Возможность изучения состояния водорода в аустенитных сталях методом нейтронной спектроскопии. Препринт ФЭИ, ФЭИ-2334, 10 стр., Обнинск, 1993.
30. В.И. Гоманьков, В.Г.Федотов, В.В.Соснин, О.М.Жигалина, В.П. Макаров, В.В.Сумин. Атомное упорядочение в микро- и нанокристаллических сплавах. ФММ, т.75, № 2, стр. 106 -111, 1993.
31. В.Г.Гаврилюк, С.А.Данилкин, С.П.Ефименко, В.В.Сумин, В.П.Минаев. Исследование влияния азота на спектры частот аустенитных сталей методом НРН. Препринт ФЭИ-2304, Обнинск, 9 стр., 1993.
32. С.А.Данилкин, В.П.Минаев, В.В.Сумин, Исследование динамики решетки и фазового состава сплава Та - V - N методом нейтронной спектроскопии // Препринт ФЭИ-2349, Обнинск, 13стр., 1994.
33. V.G. Gavriluk, V.M. Nadutov, S.A. Danilkin, V.P. Minaev, S.P. Efimenko, G.G.Lishkevich, V.V. Sumin. Study of the nitrogen or carbon and metal - component Influence on interatomic interaction in austenitic steels by INS. Material Sci.& Eng, v. A203, pp. 300 - 304, 1995.
34. В.В.Сумин, В.К.Федотов. Препринт ОИЯИ, № Е14-96-193, 17 стр., 1996.
35. В.В.Сумин. Изучение локальных мод межузленных атомов в переходных металлах методом нейтронной спектроскопии. ФТТ, т. 39, № 1, стр.23 - 27, 1997.
36. Ч. Андреев, Ц. Рашев, В.В.Сумин, Г. Чимид. Изучение межатомного взаимодействия в азотистом хромомарганцевом аустените методом нейтронной спектроскопии. ФММ, № 6, стр.150 - 153, 1997.
37. V.V.Sumин, Ch. Gantulga. The interaction of oxygen (nitrogen) with hydrogen in Ti,V, and Ta. J. Of Alloys and Compounds. V. 253 -254, pp.275 -278, 1997.
38. Ч.Андреев, Ц.Рашев, В.В.Сумин, Г.Чимид. Изучение межатомного взаимодействия в азотистом хромомарганцевом аустените методом НРН, ФММ, т.84, стр. 150-153, 1997.

39. V.V.Sumin. Local modes of interstitial atoms i transition metals. Mater.Sci.& Eng. V.A230, pp.63 -67, 1997.
40. V.K.Fedotov, V.E.Antonov, G.Grosse, A.I.Kolesnikov, V.V.Sikolenko, V.V.Sumin, F.E.Wagner, and H.Wipf. Neutron scattering studies of the structure and lattice dynamics of a solid solution of hydrogen in  $\alpha$ -Mn. J.Phys. Condens. Matter, v.10, pp. 5255-5266, 1998
41. В.В.Сумин, А.Ю. Музыка, Г. Чимид, Ц.Рашев, Л. Саръиванов, Л.Е.Фыкин. Нейтроноспектроскопическое доказательство сильного взаимодействия в азотистых сталях. ФММ, т.87, № 3, стр. 65 - 71, 1999.
42. V.V.Sumin, G.Chimid, Ts.Rashev, and L. Saryivanov. The neutron-spectroscopy proof of the strong Cr-N interaction in nitrogen stainless steels. Proc. of 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on High Nitrogen Steels, Espoo-Stockholm, May 24-28, 1998. Materials Science Forum, v.318 - 320, pp. 31-40, 1999.
43. V.V.Sumin, H.Wipf, B. Coluzzi, A. Biscarini, R. Campanella, G. Mazzolai, F.M. Mazzolai. A neutron-spectroscopy study of the local vibrations, the interstitial sites and the solubility limit of hydrogen in niobium-molybdenum alloys. J. Of Alloys and Compounds, v.316, pp. 189 - 192, 2001.
44. B. Coluzzi, A. Biscarini, R. Campanella, G. Mazzolai, F.M. Mazzolai, H. Wipf, V.V.Sumin. Long range diffusion and deuterium reorientation effects in Nb<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub> alloy. Mass and charge transport in inorganic materials. Fundamentals to devices. Ed. P.Vincenziti, V. Buscaglia. Pp. 533 - 542, 2001.
45. V.V.Sumin, H.Wipf, B. Coluzzi, A. Biscarini, R. Campanella, G. Mazzolai, F.M. Mazzolai. A neutron-spectroscopy study of the local vibrations, the interstitial sites and the solubility limit of hydrogen in niobium-molybdenum alloys. J. Of Alloys and Compounds, v.316, pp. 189-192, 2001.
46. B.Leu, H.Wipf, B. Coluzzi, A. Biscarini, R. Campanella, G. Mazzolai, F.M. Mazzolai, V.V.Sumin. Low-temperature Snoek-type relaxation of hydrogen interstitial atoms in Nb<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>. J. of Alloys and Compounds, v.356-357, pp. 322-325, 2003.
47. О.А. Банных, В.М. Блинов, А.И Куклин, В.А. Семенов, В.В. Сумин, А.В. Тамонов. Изучение распада азотистого аустенита сплава X24A методами рассеяния нейтронов. Металлы, №5, стр.55 - 59, 2002.

48. В.В.Сумин, А.Ю.Музыка. Моделирование комплексов дефектов в твердых растворах внедрения переходных металлов. ФММ, т.94, №2, стр.41 – 48, 2002.
49. В.В.Сумин, И.В.Папушкин. «Исследование азотистых сталей с помощью рассеяния тепловых нейтронов». ВАНТ, Материаловедение и новые материалы. Вып. 2(63), стр. 367 -375, 2004.
50. В.В.Сумин. Изучение твердых растворов внедрения переходных металлов с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, ЭЧАЯ, т.36, вып.2, стр.358 - 399, 2005.
51. I. Padudeanu, D.Aranghel, R. Kahn, A.Radulescu, V.V.Sumин. Neutron scattering investigation of the hydrogen dynamics in transition metals, Physica B, v.350, pp.e553-e555, 2004.

#### **Использованная в автореферате литература**

1. Е. Фромм, Е. Гехардт. Газы и углерод в металлах. М. "Металлургия", 1980, стр.390 – 454.
2. Proc. of 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on High Nitrogen Steels, Espoo-Stockholm, May 24-28, 1998.Ed. H.Hanninen, S. Hertzman, J. Romu Materials Science Forum, 1999, v.318 - 320, p. 1 – 569.
3. P. Dederichs, K. Schroeder, and P. Zeller. Dynamical properties of point defects in metal. Springer Tracts in Modern Phys.1980, v. 87, Springer-Verlag, Berlin, pp.262 - 357.
4. R.A.Johnson, A.G.Damask, G.I.Dienes. Acta Met.,1964, v.12, pp1215-1224.
5. Т.Шпрингер. Изучение колебательного спектра гидридов металлов с помощью нейтронной спектроскопии. Водород в металлах /под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля, Изд."Мир", 1981, т.1, с.125-146.
6. H.Adashi, S.Imoto. J. Phys. Soc. Jap., 1979, v.46, N4, pp.1194-1201.
7. D.K.Ross, E.L., Bokhenkov V.E.Antonov, S.M.Bennington. ISIS Experimental Rep.1994, A263.
8. M.J.Puska, R.M.Nieminen, M.Manninen. Phys.Rev.1981, v. B24, pp.3037-3045.

9. T.J.Udovic, J.J.Rush, N.F.Berk, I.S.Anderson, J.N.Daou, P.Vajda, and O.Blaschko. Z. fur Physikalische Chemie, 1993, V.179, pp 349 -355.
10. H.Sigimoto, Y.Fukai. Phys.Rev., 1980, v.B22, pp. 670-680.
11. R.Hempelmann, D.Richter, A.Kollmar. Z. Phys.B, Condens.Matter, 1981, v.44, pp.159-165.
12. H.-D.Carstanjen. Phys.St.Sol.(a), 1980, v.59, pp.13-26.
13. E.Yagi and Koike. Site occupancy change in Nb on alloying with undersized Mo atoms. Intern. Symp. "Metal Hydrogen systems. Fundamentals and Applications", Les Diablerets, 1996, F2:20p.
14. А.Новик, Б.Берри. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, 472 стр.
15. Х.Дж.Гольдшмидт. Сплавы внедрения М.: Мир, 1971, 425стр.
16. В.П. Жуков, В.Г. Капинос, Ю.В. Кеворкян, Г.Б.Федеров. Расчет колебаний атомов углерода в  $\alpha$ -Fe // ФТТ, 1977, т. 19, стр. 3126-3135.
17. Sadhana Garg, H.C.Gupta, T.K.Bansal, B.B.Tripathi. J.Phys.F.; Met.Phys., 1985, v. 15, pp. 1895-1899.
18. M.Grujicic, W.S.Owen. Nitrogen induced ordering in FCC Fe-Ni-Cr-N solid-solution alloys. Proc. of 3<sup>th</sup> Intern. Conf. on High Nitrogen Steels, Kiev, 1993, pp.686-702.
19. C. Ko, R.B.McLellan. Acta Met., 1983, pp.1821-1827.

Получено 6 сентября 2005 г.

Отпечатано методом прямого репродуцирования  
с оригинала, предоставленного автором.

Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 07.09.2005.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 3,19. Уч.-изд. л. 3,28. Тираж 100 экз. Заказ № 55001.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@pds.jinr.ru](mailto:publish@pds.jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)