

УДК 538.911

DOI: 10.15372/KhUR20180509

Описание полиморфных превращений в металлах на основе кластерной модели структурообразования

Ф. М. НОСКОВ, Л. И. КВЕГЛИС

*Сибирский федеральный университет,
Красноярск (Россия)**E-mail: fnoskov@sfu-kras.ru*

Аннотация

Рассмотрены процессы структурообразования в ходе полиморфных превращений в металлах. С позиций кластерного подхода выдвинута модель полиморфных переходов в металлах с ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-решетками. В основе ее лежит представление о сохранении объема октаэдрических кластерных элементов соответствующих решеток. Обнаружено, что расчетные данные хорошо согласуются с модельными представлениями, предложенными в работе.

Ключевые слова: полиморфный переход, кристаллические кластеры, ГЦК-, ГПУ-, ОЦК-решетки

ВВЕДЕНИЕ

Особенности полиморфных переходов в металлах уже не одно столетие привлекают внимание исследователей. Понимание и предсказание особенностей этих процессов имеет большое практическое значение, так как в равновесных условиях они реализуются более чем в десятке металлов [1–3]. Расширяется перечень металлов, способных испытывать полиморфные превращения в неравновесных условиях [4]. При исследовании полиморфных переходов особое внимание уделяется так называемому мартенситному превращению, которое играет определяющую роль в явлении закалки [5, 6].

В настоящее время для описания смены типа кристаллических решеток при полиморфных переходах в основном привлекаются модели относительных смещений плоских сеток [7–9]. Аналогично авторам ряда публикаций об особенностях структурных превращений мы столкнулись со сложностью описать эволюцию структуры из-за многообразия обозначений атомных плоскостей и векторов прямой и об-

ратной решеток для структур с различной симметрией.

Параллельно с моделью плоских сеток существовал подход геометрических объемов [10]. Известен метод моделирования кооперативного движения атомов в симметричных системах с сохранением их связности, основанный на представлении каждого структурного состояния в виде комбинации элементарных кристаллических кластеров [11–21]. Рассмотрим описание самых распространенных типов кристаллических решеток в металлах в рамках кластерной модели.

Пирсон [11] описывает структуру ОЦК-решетки как систему, состоящую из шести неправильных октаэдров (рис. 1, а). Такой октаэдр имеет высоту, равную ребру куба ОЦК-решетки a , и две другие высоты, равные $a\sqrt{2}$. Шесть неправильных октаэдров составляют додекаэдр с двенадцатью гранями, имеющими форму ромбов (ромбододекаэдр). Одна высота ромба равна ребру куба ОЦК-решетки a , а другая – $a\sqrt{2}$. Таким образом, описанный неправильный октаэдр можно описать как элементарный кластер ОЦК-решетки.

Согласно [13], ГЦК-решетку можно представить как комбинацию одного правильного октаэдра, окруженного правильными тетраэдрами, связанными общими треугольными гранями (см. рис. 1, б). Гексагональная плотно упакованная (ГПУ) решетка может быть представлена как комбинация связанных между собой пар правильных октаэдров, чередующихся с парами правильных тетраэдров (см. рис. 1, в). Таким образом, элементарными кластерами ГЦК- и ГПУ-решеток являются правильный октаэдр (все высоты которого равны ребру куба a , ребра равны $a/\sqrt{2}$) и правильный тетраэдр (все высоты которого равны $a/\sqrt{3}$, ребра – $a/\sqrt{2}$) [13].

ГЦК- и ГПУ-решетки отличаются порядком расположения тетраэдров и октаэдров. Таким образом, межплоскостное расстояние d_{200} ГПУ-решетки равно d_{111} ГЦК-решетки, поэтому одна решетка может легко переходить в другую при незначительных смещениях отдельных атомов. Максимальная величина таких смещений составляет $a/\sqrt{6}$, как это показано, например, в [22].

Подчеркнем, что ребра октаэдрических и тетраэдрических кластеров составляющих ГЦК- или ГПУ-решетки равны в пределах кристаллической решетки одного типа (см. рис. 1, б, в).

В литературе известно множество примеров переходов из ГПУ в ГЦК при повышении

температуры, которые легко объяснимы [13]. Известно, что плотность заполнения пространства атомами в ГЦК- и ГПУ-решетках одинакова и составляет 0.74. Сеточная модель кристаллических структур предполагает расположение треугольных сеток в ГЦК-решетке по системе $ABCABC$, а в ГПУ-решетке по системе $ABABAB$. Таким образом, чтобы перейти из ГЦК- в ГПУ-решетку, достаточно переместить одну плоскую треугольную сетку C из ряда ABC на величину $a/\sqrt{6}$. Однако в реальности эта операция невозможна, в то время как смещение отдельных атомов вполне вероятно.

Переход из ОЦК в ГПУ объясняется неоднозначно [11]. По нашему мнению [22], при фазовом превращении может произойти смещение атомов ОЦК-решетки на расстояние, равное $0.15 \times a$ ГЦК-решетки (расстояние показано стрелками на рис. 2).

Аналогичный подход можно предложить в случае перехода ОЦК-решетки в ГЦК. Для этого необходимо таким же образом перевести неправильный октаэдр ОЦК-решетки в правильный октаэдр ГЦК-решетки.

При больших напряжениях длины всех межатомных связей стремятся к “выравниванию”, что легко объяснить энергией отталкивания, которая обычно описывается потенциалами V/r^n , где r – межатомное расстоя-

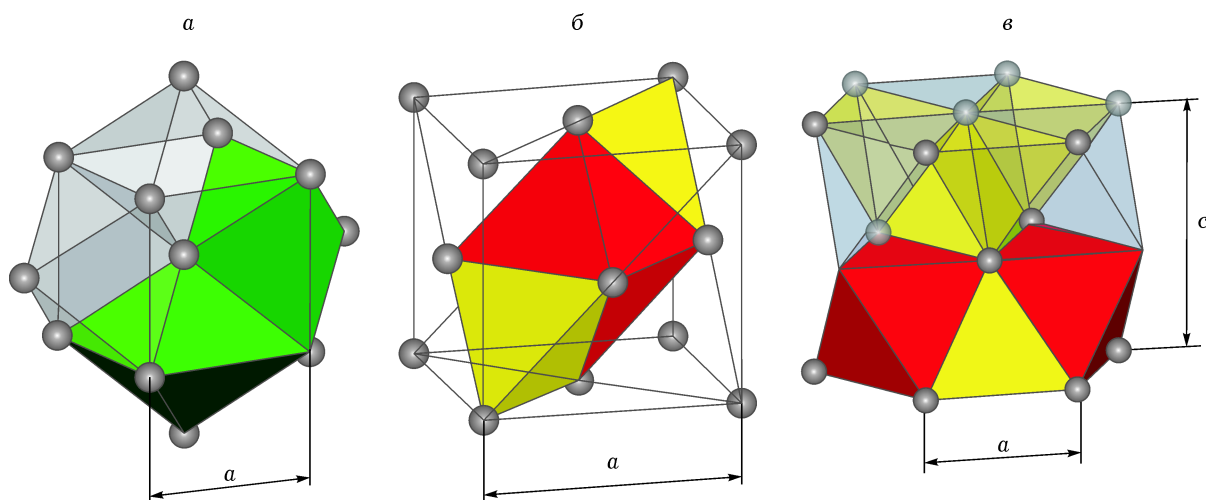


Рис. 1. Кластерное представление кристаллических структур: а – октаэдрические кластеры ОЦК-решетки [11]; б – ромбоэдрический кластерный агрегат ГЦК-решетки [13], состоящий из тетраэдрических и октаэдрического кластеров; в – кластерный агрегат ГПУ-решетки, состоящий из тетраэдрических и октаэдрических кластеров [11, 13].

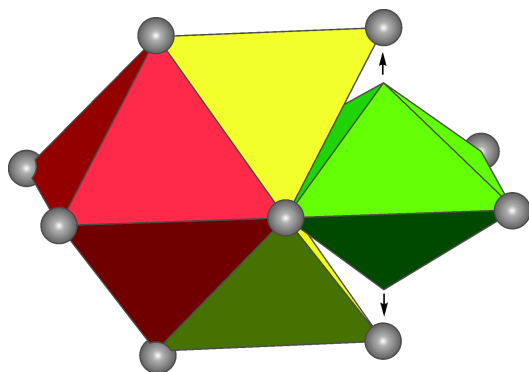


Рис. 2. Образование ГЦК-решетки из октаэдрического кластера ОЦК-решетки (стрелками помечено смещение атомов ОЦК в позицию атомов ГЦК) [22].

ние; n – натуральный ряд чисел; B – константа [23]. Автор [23] показал, что отталкивание в симметричных структурах, как, например, кластеры ГЦК-решетки, играет значительно меньшую роль. При высоких давлениях, ког-

да энергия системы преимущественно определяется силами отталкивания, наиболее стабильны структуры с примерно одинаковой длиной связей [23].

На рис. 2 показано, что зеленый октаэдрический кластер ОЦК существенно уступает по своему объему красному октаэдрическому кластеру ГЦК. Однако в соответствии с нашей гипотезой объемы этих двух кластерных элементов должны быть одинаковыми. Это может быть достигнуто небольшими смещениями атомов кластеров из своих идеализированных позиций (см. рис. 2).

Для анализа возможности такого перехода сделан расчет геометрических параметров для правильного октаэдра ГЦК- или ГПУ-решетки и для неправильного октаэдра ОЦК. На рис. 3 приведены зависимости объема правильного и неправильного октаэдра ОЦК-решетки от длины ребра, а также параметр кристаллической решетки ГЦК, сложенной из правильных октаэдров и тетраэдров с заданной длиной ребра.

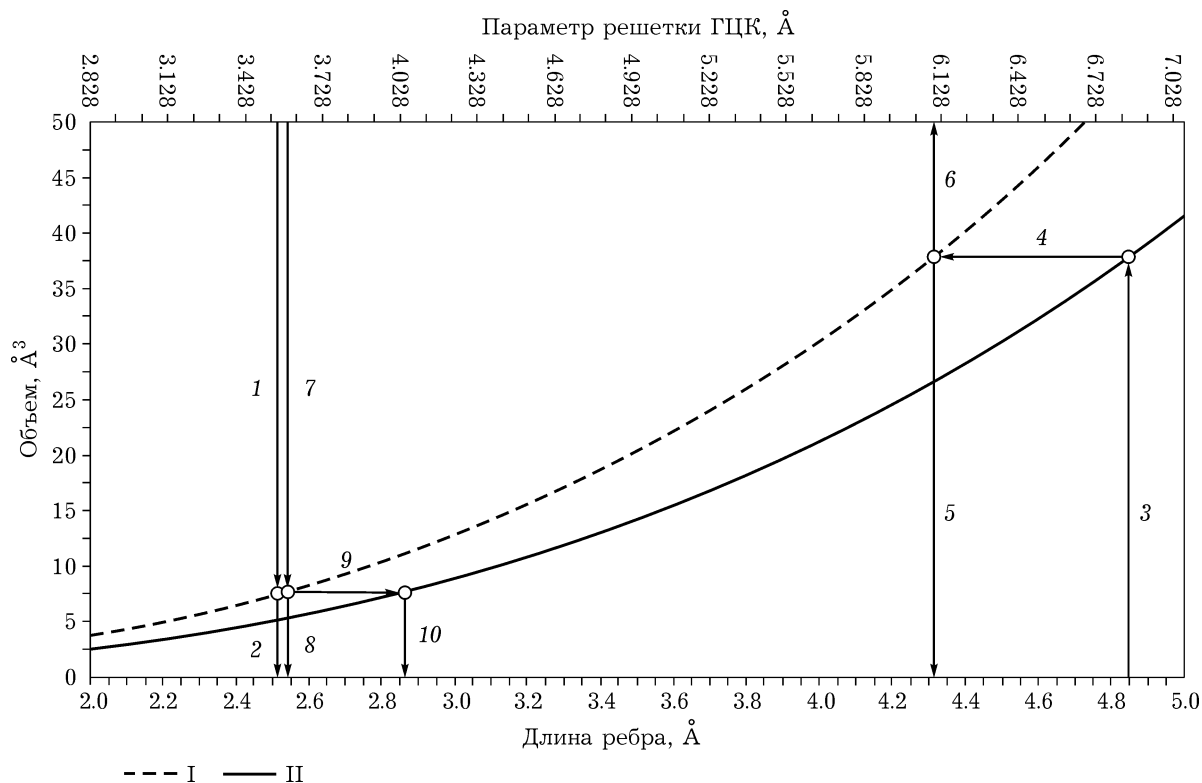


Рис. 3. Номограмма для определения параметров кристаллических решеток при полиморфных переходах в металлах. I, II – объем правильного октаэдра ГЦК- или ГПУ-решетки (I) и неправильного октаэдра ОЦК (II) с заданным ребром. 1–10 – вспомогательные линии (см. текст).

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные и расчетные параметры кристаллических решеток фаз, испытывающих полиморфные превращения

Превращение	Тип решетки		Параметр кристаллической решетки фазы a , Å			
	Исходная	Конечная	Исходная	Конечная		Разность, %
				Эксперимент	Расчет	
β -Co \rightarrow α -Co	ГЦК	ГПУ	3.554	2.514	2.513	0.04
δ -Fe \rightarrow γ -Fe	ОЦК	ГЦК	2.93	3.671	3.692	-0.56
γ -Fe \rightarrow α -Fe	ГЦК	ОЦК	3.65	2.89	2.897	-0.24
δ -Mn \rightarrow γ -Mn	ОЦК	ГЦК	3.08	3.862	3.881	-0.48
β -Ca \rightarrow α -Ca	ГПУ	ГЦК	3.94	5.56	5.572	-0.22
β -Li \rightarrow α -Li	ОЦК	ГПУ	3.5093	3.086	3.126	-1.31
β -Th \rightarrow α -Th	ОЦК	ГЦК	4.12	5.0843	5.191	-2.10
γ -Sr \rightarrow β -Sr	ОЦК	ГПУ	4.85	4.32	4.321	-0.02
β -Sr \rightarrow α -Sr	ГПУ	ГЦК	4.32	6.085	6.109	-0.40
γ -La \rightarrow β -La	ОЦК	ГЦК	4.26	5.296	5.367	-1.35
β -La \rightarrow α -La	ГЦК	ГПУ	5.296	3.754	3.745	0.24
β -Tl \rightarrow α -Tl	ОЦК	ГПУ	3.882	3.456	3.458	-0.07
β -Ti \rightarrow α -Ti	ОЦК	ГПУ	3.28	2.951	2.922	0.98
β -Zr \rightarrow α -Zr	ОЦК	ГПУ	3.62	3.232	3.225	0.21
β -Hf \rightarrow α -Hf	ОЦК	ГПУ	3.615	3.195	3.221	-0.80
δ -Ce \rightarrow γ -Ce	ОЦК	ГЦК	4.12	5.143	5.191	-0.93
γ -Ce \rightarrow β -Ce	ГЦК	ГПУ	5.143	3.65	3.637	0.37

Примечание. Данные первых пяти столбцов приведены по [24].

Приведем пример использования номограммы. Кобальт испытывает β -Co \rightarrow α -Co переход при 450 °С (табл. 1). β -Co обладает кристаллической решеткой ГЦК с параметром $a = 3.554$ Å, α -Co – решеткой ГПУ с параметром $a = 2.514$ Å. Если исходить из кластерной модели структурообразования, то переход β -Co \rightarrow α -Co представляет собой небольшое смещение атомов элементарных кристаллических кластеров на расстояние менее межатомного таким образом (см. рис. 1, б, в), что изменяется порядок следования октаэдров и тетраэдров в исходной ГЦК- и конечной ГПУ-решетках. Важно то, что в соответствии с нашей гипотезой элементарные октаэдрические и тетраэдрические кластеры должны в процессе превращения сохранить свой объем.

Для анализа этого перехода воспользуемся номограммой на рис. 3. Находим параметр кристаллической решетки ГЦК, соответствующий β -Co, и проводим стрелку 1 на линию, описывающую объем исходного октаэдра ГЦК-фазы. Зная, что объемы октаэдров исходной

и конечной фазы должны совпадать, а следовательно, должны совпадать и ребра этих правильных октаэдров, мы проводим стрелку 2 на ось, описывающую длину ребра октаэдра ГПУ-фазы. Параметр a ГПУ-фазы равен длине ребра правильного октаэдра (и тетраэдра) ГПУ-решетки (см. рис. 1, в), поэтому стрелка 2 укажет его значение. Действительно, эта характеристика равна 2.514 Å (см. рис. 3 и данные табл. 1).

Рассмотрим другой пример работы с номограммой. Известно, что стронций претерпевает два равновесных фазовых превращения при охлаждении: γ -Sr \rightarrow β -Sr при 605 °С и β -Sr \rightarrow α -Sr при 215 °С. Характеристики соответствующих фаз представлены в табл. 1. Исследуем параметры кристаллических решеток стронция при фазовых переходах. Переход γ -Sr (ОЦК) \rightarrow β -Sr (ГПУ) можно проследить, взяв за основу гипотезу о равенстве объемов исходного неправильного октаэдра ОЦК и конечного, правильного октаэдра ГПУ. Для этого найдем параметр, соответствующий

длине ребра неправильного октаэдра ОЦК-решетки (он совпадает с параметром a кристаллической решетки ОЦК, см. рис. 1, a). Определим объем неправильного октаэдра ОЦК-решетки по стрелке 3 на рис. 3. По стрелке 4 определим объем правильного октаэдра ГПУ-решетки, соответствующего по объему исходному неправильному октаэдру ОЦК, а по стрелке 5 – длину ребра правильного октаэдра ГПУ-решетки (совпадающего с параметром a). Как и в случае с кобальтом, наблюдается хорошее совпадение параметров реального фазового перехода и описания, сделанного на основании кластерной модели. Переход β -Sr (ГПУ) \rightarrow α -Sr (ГЦК) прослеживается по стрелке 6 и показывает хорошее совпадение с экспериментом (см. рис. 3 и табл. 1).

На основании данной модели сделаны расчеты параметров кристаллических решеток элементов, испытывающих фазовые переходы в равновесном состоянии (см. табл. 1). Здесь же приведены экспериментальные данные о типах и параметрах кристаллических решеток, заимствованные из [24].

Видно, что предложенный метод позволяет с погрешностью, не превышающей 1 % для большинства чистых металлов, моделировать параметры кристаллических решеток фаз, образующихся при полиморфных превращениях.

Хорошие результаты получены при анализе не только чистых металлов, но и некоторых сплавов. В качестве примера рассмотрим фазовый переход в железомарганцевых сплавах с содержанием марганца 15 %. Согласно данным [25], в нем могут присутствовать твердые растворы марганца в кристаллических решетках на основе α - (ОЦК), γ - (ГЦК) и ϵ - (ГПУ) железа, с параметрами a , равными 2.868, 3.586 и 2.535 Å соответственно. Проследить переход ГЦК \rightarrow ГПУ \rightarrow ОЦК в этом сплаве можно по линиям 7–10 (см. рис. 3).

В работе [26] при расшифровке картины электронной дифракции, полученной от шейки растянутого до разрыва образца никелида титана, определены следующие фазы с параметрами a : аустенит с ОЦК-структурой B2 3.28 Å, мартенсит с ГПУ-структурой B19' 2.89 Å и фаза с ГЦК-структурой 4.10 Å. В работе [22] подтверждена возможность осуществления мартенситного перехода в никелиде титана через промежуточную фазу с ГЦК-

структурой с параметром 4.10 Å. Взаимные переходы указанных фаз можно проследить по номограмме (см. рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в рамках кластерного подхода к структурообразованию впервые изложенного в работах Лавеса и Пирсона и продолженного в трудах Бульенкова, Крапошина и др., возможно разработать кластерные схемы, позволяющие адекватно моделировать параметры кристаллических решеток фаз при полиморфных превращениях как в чистых металлах, так и в некоторых металлических сплавах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кинг Х. У. // Физическое металловедение / под ред. Р. Кана. Пер. с англ. Вып. I. М.: Мир, 1967. С. 11–52.
- 2 Верма А. Р., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 274 с.
- 3 Кристиан Дж. У. // Физическое металловедение / под ред. Р. Кана. Пер. с англ. Вып. II. М.: Мир, 1968. С. 227–340.
- 4 Бланк В. Д., Эстрин Э. И. Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении. М.: Физматлит, 2011. 410 с.
- 5 Лободюк В. А., Эстрин Э. И. Мартенситные превращения. М.: Физматлит, 2009. 351 с.
- 6 Кащенко М. П. Волновая модель роста мартенсита при γ - α превращении в сплавах на основе железа. М.-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. 280 с.
- 7 Билби Б. А., Христиан И. В. // Усп. физ. наук. 1960. № 70. С. 515–564.
- 8 Кан Р. У., Хаазен П. Т. Физическое металловедение. Т. 2 Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
- 9 Пушин В. Г., Кондратьев В. В., Хачин В. Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 367 с.
- 10 Лавес Ф. // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970. С. 244–258.
- 11 Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Т. 2. С. 308–314.
- 12 Бульенков Н. А. // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Сер. Физика тв. тела. 1998. Вып. 1. С. 19–30.
- 13 Бульенков Н. А., Тытик Д. Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 2–19.
- 14 Крапошин В. С., Талис А. Л., Ван Я. // МиТОМ. 2005. № 9. С. 18–22.
- 15 Крапошин В. С., Талис А. Л. // Природа. 2014. № 11. С. 3–15.
- 16 Крапошин В. С., Талис А. Л. // Природа. 2014. № 12. С. 3–12.
- 17 Мясниченко В. С., Старостенков М. Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8, № 2. С. 49–52.

- 18 Крапошин В. С., Талис А. Л., Панкова М. Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 8. С. 23–28.
- 19 Frank F. S., Kasper J. S. // Acta Cryst. 1958. Vol. 11. P. 184–189.
- 20 Крапошин В. С., Талис А. Л., Панкова М. Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 8. С. 23–28.
- 21 Kraposhin V. S., Talis A. L., Dubois J. M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 8987–8996.
- 22 Квеглис Л. И., Носков Ф. М., Волочаев М. Н., Джес А. В. // Физ. мезомех. 2016. Т. 19, № 2. С. 100–107.
- 23 Бердетт Дж. Химическая связь. М.: Мир, 2008. 245 с.
- 24 Металловедение и термическая обработка стали: справ. в 3 т. / под ред. М. Л. Бернштейна и А. Г. Рахштадта. Т. 1. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
- 25 Гудремон Э. Специальные стали: в 2 т. 2-е изд., сокр. и перераб. Т. 1. М.: Металлургия, 1966. 736 с.
- 26 Абылкалькова Р. Б., Тажибаева Г. Б., Носков Ф. М., Квеглис Л. И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73, № 11. С. 1642–1644.