

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ДИСКРЕТНОЙ МОДЕЛИ К ОПИСАНИЮ УПРУГОСТИ ФАЗ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $D0_{19}$

М.А. Баранов, Е.А. Дубов (г. Барнаул, Россия)

1. Введение

В процессе механической и термомеханической обработки деталей из металлических материалов в них возникают фазы сложные как по химическому составу, так и по строению кристаллической решетки. К числу таковых относятся фазы со сверхструктурой $D0_{19}$ на основе гексагональной решетки узлов и содержащие в своем составе ГПУ металлы – титан, кобальт, цирконий и др. Как правило эти фазы выделяются в виде мелкодисперсных частиц. Стабильные микрокристаллы могут выделяться в сталях [1], сплавах на основе алюминия [2], специальных титановых сплавах [3] и многих других материалах. С помощью измерения микротвердости, как правило, не удается выявить влияние отдельных частиц на механические свойства образца в целом. В этой связи разработка теоретических методов определения модулей упругости кристаллических фаз и их применение к конкретным материалам оказываются актуальными.

В настоящей работе выполнен расчет модулей упругости металлических кристаллов со сверхструктурой $D0_{19}$ на базе гексагональной решетки узлов. Примерами фаз со сверхструктурой $D0_{19}$ являются WCo_3 , $MoCo_3$, $AlTi_3$ и др. Как правило, такие фазы возникают в сплавах, содержащих в своем составе ГПУ металлы.

2. Описание устойчивого состояния кристаллов со сверхструктурой $D0_{19}$

Стехиометрическая формула сверхструктуры $D0_{19}$ – AB_3 . Ее строение можно представить в виде уложенных в стопку одинаковых базисных слоев гексагональной конфигурации в последовательности ...abababab.... То есть, решетка узлов сверхструктуры $D0_{19}$ полностью соответствует решетке узлов ГПУ металла. Каждый из базисных слоев заполнен атомами сортов А и В в стехиометрическом соотношении. При этом атомы сорта А образуют в базисном слое гексагональную сетку с размером ячейки вдвое превышающем расстояние между ближайшими атомами слоя.

Устойчивое состояние гексагональных кристаллов при экспериментально наблюдаемых размерах элементарных ячеек, во-

обще говоря, невозможно описать с использованием сферически-симметричных центральных парных межатомных потенциалов. Очевидно, что нецентральность межатомных взаимодействий обусловлена несферичностью электронных оболочек атомов и, в свою очередь, является причиной анизотропии гексагональных кристаллов.

В [4] для описания межатомных взаимодействий в ГПУ металлах предложена потенциальная функция, зависящая не только от длины вектора r межатомной связи, но и от его направления

$$\varphi(r) = (1 + \xi \cdot \cos^2 \theta) \cdot \varphi_M(r), \quad (1)$$

где θ – угол между вектором межатомной связи и главной осью кристалла,

$$\varphi_M(r) = D \beta \exp^{-\alpha r} (\beta \exp^{-\alpha r} - 2), \quad (2)$$

– потенциальная функция Морза, традиционно применяемая для моделирования дефектов кубических кристаллов; ξ , α , β , D – параметры.

Внутренняя энергия сплава в расчете на элементарную ячейку представлялась в виде суммы по узлам решетки

$$U_{\text{спл}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \varphi_{(p_i),(q_j)}(r_i - r_j), \quad (3)$$

где i – номер узла элементарной ячейки, а j – номер узла решетки из окружения i -го; p_i и q_j – сорта атомов, находящихся в i -ом и j -ом узлах. То есть, пара индексов p_i и q_j определяет сорт межатомного потенциала А-А, А-В или В-В. При этом в (3) учитывались взаимодействия вплоть до шестой координационной сферы, что в гексагональных кристаллах составляет 38 межатомных связей каждого атома с соседями из ближайшего окружения.

Значения параметров потенциалов, связывающих атомы одинакового сорта в сплаве, полагались такими же как и в чистом металле и находились из условий устойчивости решетки металла при экспериментально наблюдаемых размерах элементарной ячейки, энергии сублимации и модуля всестороннего сжатия [5].

Потенциалы, связывающие атомы различного сорта, определялись из условий устойчивости решетки сплава (4),

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ДИСКРЕТНОЙ МОДЕЛИ К ОПИСАНИЮ УПРУГОСТИ ФАЗ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ D0₁₉

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{спл}}(a_0, \eta) &= -(n_A E_A + n_B E_B + H_{\text{спл}}) = -E_{\text{яч}} \\ \frac{dU_{\text{спл}}(a_0, \eta)}{da_0} &= 0 \\ \frac{dU_{\text{спл}}(a_0, \eta)}{d\eta} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $E_{\text{яч}}$ – энергия связи сплава в расчете на ячейку, определяемая как сумма энергий сублимаций E_A и E_B металлов А и В и теплоты сплавления $H_{\text{спл}}$, составляющая для различных сплавов 3–6% от энергии связи; n_A и n_B – числа атомов сорта А и В в элементарной ячейке; $\eta = c_0/a_0$ – соотношение высоты c_0 и ребра a_0 элементарной ячейки сплава. Критерием устойчивости кристалла относительно перехода в разупорядоченное состояние или

состояние с другим расположением атомов являлась приемлемость значений энергий образования антифазных границ ориентированных в базисных плоскостях. Значения параметров потенциалов в сплавах WCo₃, MoCo₃, CdMg₃, AlTi₃, определенные в соответствии с изложенной схемой, приводятся в таблице 1.

Поведение межатомных потенциалов на примере сплава AlTi₃ демонстрируется на рис. 1. с помощью линий постоянных значений. По оси Z отложена проекция вектора $\mathbf{r}$ межатомной связи на главную ось, а по оси ρ – проекция на базисную плоскость.

Как видно из рисунка, направление вектора межатомной связи далеко не всегда совпадает с нормалью к эквипотенциальной линии в точке, определяемой этим вектором. Данное обстоятельство свидетельствует о нецентральности потенциалов вида (1).

Таблица 1 – Экспериментальные размеры элементарных ячеек и параметры межатомных потенциалов вида (1, 2) для сплавов со сверхструктурой D0₁₉

Сплав	Исходные данные, источник		Сорт связи	Параметры потенциала			
	$a_0, \text{\AA}$	η		ξ	$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	β	D, eV
WCo ₃	5,13 [6]	1,61014 [6]	Co-Co	-0,25480	1,41228	45,8561	0,53795
			Co-W	-0,30481	1,77388	115,6713	0,93372
			W-W	0,0	1,40873	62,6848	1,13016
MoCo ₃	5,13 [7]	1,60624 [7]	Co-Co	-0,25480	1,41228	45,8561	0,53795
			Co-Mo	-0,36151	1,84795	137,4457	0,84389
			Mo-Mo	0,0	1,45763	69,7440	0,90043
CdMg ₃	6,31 [6]	1,61014 [6]	Mg-Mg	-0,28759	1,16757	54,2811	0,19633
			Mg-Cd	-0,37352	1,86371	369,5869	0,22746
			Cd-Cd	5,12969	1,50880	147,4930	0,05527
AlTi ₃	5,793 [8]	1,60711 [8]	Ti-Ti	-0,46777	1,04914	30,1143	0,58133
			Ti-Al	-0,09798	1,82980	212,2137	0,58968
			Al-Al	0,0	1,02635	27,4642	0,31789

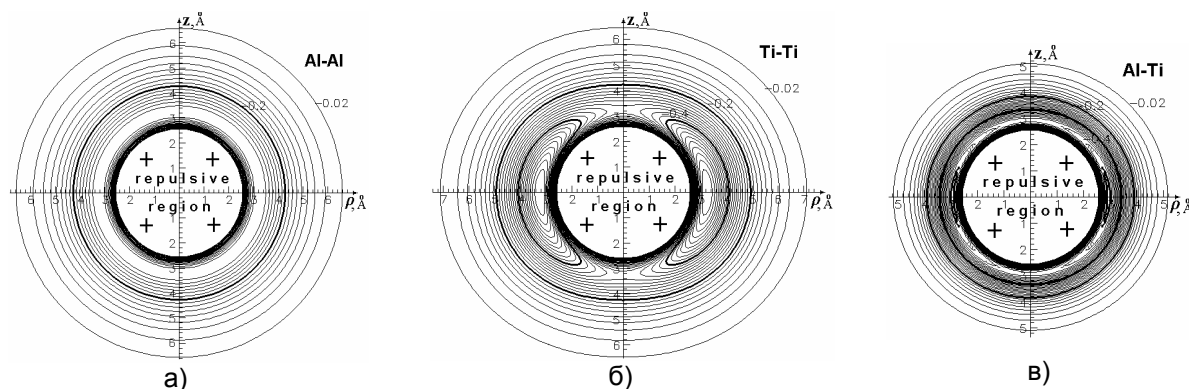


Рисунок 1 – Линии постоянных значений (eV) потенциалов в плоскости, содержащей направление <0001> (ось Z), в алюминии – а), в титане – б), в сплаве AlTi₃ – в); ρ – проекция вектора связи на главную плоскость кристалла

3. Модули упругости

В [9] получены выражения для расчета модулей упругости ГПУ металлов с использованием межатомных потенциалов вида (1). Здесь необходимо лишь обобщить соответствующие выражения на случай упорядоченных сплавов. Модули упругости кристалла сплава в соответствии с их определением [10] могут быть найдены из соотношений

$$C_{mn} = \frac{1}{V_0} \frac{d^2 U_{\text{спл}}}{de_m de_n}, \quad (5)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки сплава; e_m, e_n – компоненты тензора деформаций; $m, n = 1, 2, \dots, 6$. Внутренняя энергия $U_{\text{спл}}$ в расчете на ячейку находится из соотношения (3). Обозначим через $\mathbf{r}_{ij} = (x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) = ((x_i - x_j), (y_i - y_j), (z_i - z_j))$ – вектор, связывающий i -й и j -й узлы в упругодеформированном кристалле, а через $\mathbf{r}_{0ij} = (x_{0ij}, y_{0ij}, z_{0ij})$ – вектор, связывающий те же узлы в недеформированном кристалле. В дальнейшем, для упрощения записей, имеет смысл опускать индексы « i, j » как у знака суммирования по узлам решетки так и в соответствующих выражениях. Тогда соотношения между координатами векторов межатомных связей в упругодеформированном и недеформированном кристалле могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} x &= (1 + e_1)x_0 + \frac{e_6}{2}y_0 + \frac{e_5}{2}z_0; \\ y &= \frac{e_6}{2}x_0 + (1 + e_2)y_0 + \frac{e_4}{2}z_0; \\ z &= \frac{e_5}{2}x_0 + \frac{e_4}{2}y_0 + (1 + e_3)z_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Переходя в (5) от дифференцирования по деформациям к дифференцированию по координатам, с учетом соотношений (6), получим

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{2V_0} \sum x_0^2 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dx^2}; \\ C_{12} &= \frac{1}{2V_0} \sum x_0 y_0 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dx dy}; \\ C_{13} &= \frac{1}{2V_0} \sum x_0 y_0 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dx dz}; \\ C_{33} &= \frac{1}{2V_0} \sum z_0^2 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dz^2}; \\ C_{44} &= \frac{1}{8V_0} \sum \left[z_0^2 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dy^2} + 2x_0 y_0 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dy dz} + y_0^2 \frac{d^2 \varphi_{pq}}{dz^2} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Производные в (7) определяются в точке равновесия кристалла.

4. Результаты и их обсуждение

Рассчитанные значения модулей упругости для ряда сплавов со сверхструктурой $D0_{19}$ и ГПУ металлов – компонент сплавов приведены в таблице 2.

Формальная замена в программе расчета модулей упругости сплавов потенциалов типа А-А, А-В и В-В на потенциалы типа В-В для одного из ГПУ металлов приводила, как и ожидалось, к получению расчетных значений его модулей, что свидетельствовало об отсутствии программной ошибки. Прямое сопоставление рассчитанных значений модулей упругости с экспериментом невозможно из-за отсутствия, в силу указанных выше причин, экспериментальных данных. В этой связи приходится ограничиться лишь сравнением рассчитанных значений C_{mn} для сплавов с соответствующими экспериментальными значениями для металлов – компонент сплавов (таблица 3).

Таблица 2– Рассчитанные значения модулей упругости (10^{11} Па) для сплавов со сверхструктурой $D0_{19}$ и ГПУ металлов.

Фаза	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
WCo ₃	6,406	2,136	1,412	6,546	1,415
MoCo ₃	6,158	2,053	1,333	6,165	1,337
CdMg ₃	1,144	0,381	0,251	1,111	0,252
AlTi ₃	3,408	1,136	0,804	3,700	0,806
Cd	0,615	0,205	0,234	1,732	0,239
Co	3,870	1,290	0,724	4,008	0,726
Mg	0,718	0,239	0,135	0,733	0,136
Ti	2,193	0,731	0,365	2,151	0,371

Таблица 3 – Экспериментальные значения модулей упругости (10^{11} Па) металлов [11].

Металл	Тип решетки	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Al	ГЦК	1,068	0,607	–	–	0,282
Mo	ОЦК	4,408	1,724	–	–	1,217
W	ОЦК	5,233	2,045	–	–	1,607
Cd	ГПУ	1,152	0,397	0,405	0,712	0,203
Co	ГПУ	3,070	1,650	1,030	3,581	0,753
Mg	ГПУ	0,585	0,250	0,208	0,610	0,166
Ti	ГПУ	1,624	0,920	0,690	1,807	0,467

Как видно из таблиц 2 и 3, наибольшие различия между рассчитанными и экспериментальными значениями C_{mn} наблюдаются для кадмия – модель показывает заниженные значения всех модулей кроме C_{33} . Данное обстоятельство объясняется высокой степенью направленности межатомных связей в кадмии. Следствием этого является большое значение осевого отношения для этого металла ($\eta_{Cd}=1.886$).

Наибольший интерес, безусловно, вызывают более высокие значения модулей упругости сплавов по сравнению с соответствующими рассчитанными и экспериментальными значениями C_{mn} для металлов, входящих в состав сплавов. Так, для сплава WCo₃ рассчитанные значения C_{11} и C_{33} примерно в 1,5 раза выше рассчитанных и примерно вдвое выше экспериментальных значений для кобальта. Отчасти это объясняется присутствием в сплаве тугоплавкого металла – вольфрама с более высокими упругими характеристиками. Однако таким образом невозможно объяснить большие значения C_{mn} в сплаве AlTi₃ по сравнению с титаном. Основная причина увеличения показателей упругих характеристик сплавов по сравнению с металлами, по-видимому, состоит в том, что при образовании стабильной фазы для каждого из атомов сплава происходит разрыв набора связей, характерного для решетки металла и восстановление другого «более жесткого» набора, характерного для решетки сплава. При этом важную роль играет фактор атомных размеров и фактор жесткости потенциалов. То есть, решетка сплава как бы находится в упруго-напряженном состоянии подобно двум пружинам различной жесткости и длины и образующим параллельное соединение.

Косвенным подтверждением больших значений модулей упругости упорядоченных сплавов по сравнению с металлами являются многочисленные экспериментальные данные о механических свойствах (модуле Юнга, пределе прочности, твердости) поликристаллических материалов, содержащих упорядоченные фазы. Так, соотношение модулей Юнга для сплава AlTi₃ [12], и металлов Ti и Al составляет $E_{Ti}=105$ GPa; $E_{Al}=60-70$ GPa; $E_{AlTi_3}=150$ GPa.

Таким образом, расчет, проведенный в рамках модели, обеспечивающей устойчивое состояние решетки сплавов со сверхструктурой D0₁₉, показывает, что показатели их упру-

гих характеристик оказываются выше по сравнению с таковыми для металлов – компонент сплавов. Это обстоятельство, по-видимому, является одним из основных факторов, обеспечивающих более высокие показатели механических свойств образцов, имеющих в своем составе упорядоченные фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуистов К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 230 с.
2. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
3. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в машиностроении. – Л.: Машиностроение, 1977. – 248 с.
4. Проверка устойчивости кристаллических решеток сплавов со сверхструктурой D0₁₉ вблизи плоских дефектов. / М.А. Баранов, Е.В. Черных, В.В. Романенко, М.Д. Старостенков // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2002. – № 6. – С.63-65.
5. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочное руководство. – М.: Металлургия, 1980. – 447с.
6. Хансен М., Андроко К. Структуры двойных сплавов: Справочник: В 2 т.: Пер. с англ. – 2-е изд перераб. – М.: Металлургиздат, 1962.
7. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: Справочник: В 2 т.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1970.
8. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов: Справочник. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
9. Атомно-дискретное описание влияния анизотропных межатомных взаимодействий на упругие свойства ГПУ металлов. / М.А. Баранов, Е.В. Черных, Е.А. Дубов, И.В. Дятлова // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46, – №2. – С. 212-217.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
11. Шульце Г. Металлофизика. – М.: Мир, 1971. – 504 с.
12. Корнилов И.И. Состояние и перспективы исследования в области металлохимии титана // Титановые сплавы для новой техники: Сборник. – М.: Наука, 1968. – С. 24-34.