

МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Fe—V—H

Проведено рентгеновское исследование кристаллической структуры гидридов сплавов Fe с 10, 20 и 50 % ат. V, синтезированных при 325 °С и давлениях водорода до 7 ГПа. Показано, что гидриды представляют собой твердые растворы водорода с атомным отношением водород/металл $n \approx 1$ на базе ГПУ-решетки металла с дефектами упаковки, частично упорядоченными по типу 9R (структурный тип Sm). У гидридов сплавов с 10 и 20 % ат. V обнаружено ферромагнитное упорядочение и определены значения спонтанной намагниченности.

Развитие техники сжатия газообразного водорода до высоких давлений позволило синтезировать гидриды целого ряда *d*-металлов VI—VIII групп (в частности, всех 3*d*-металлов) и их сплавов [1, 2]. До последнего времени у этих гидридов высокого давления наблюдалось лишь два типа упаковки атомов металла [2]: ГЦК (3С) или ГПУ (2H). Исключением стали гидрид железа, у которого была обнаружена двойная ГПУ (4H)-подрешетка металла, и гидрид сплава Fe_{94,7}Cr_{5,3} с частично упорядоченными (предположительно по типу 9R) дефектами упаковки в ГПУ-подрешетке [3].

Данная работа посвящена выяснению вопроса, будут ли возникать политипные структуры у гидридов сплавов железа с другим 3*d*-элементом, ванадием, и каковы магнитные свойства этих гидридов.

Приготовление образцов и методика эксперимента. Слитки сплавов Fe—V, содержащих 50, 20 и 10 % ат. V, были выплавлены из арможелеза и электролитического ванадия в индукционной печи в вакууме и подвергнуты гомогенизирующему отжигу в вакууме при 1100 °С в течение 24 ч с последующей закалкой в воду. Слиток сплава с 50 % ат. V разрезали на пластины на электроискровом станке, сошлифовали с них поврежденный поверхностный слой $\approx 0,05$ мм и дополнительно сняли слой $\approx 0,03$ мм электрополировкой в H₂SO₄; окончательная толщина пластин составила 0,2 мм. Слитки сплавов с 20 и 10 % ат. V прокатали при комнатной температуре до толщины 0,2 мм, полученные пластины отожгли в вакууме при 1100 °С в течение 15 мин для снятия механических напряжений и закалили в воду. Проверка показала, что кристаллические структуры (типа σ -фазы для сплава с 50 % ат. V и ОЦК для сплавов с 20 и 10 % ат. V), их параметры, а также значения спонтанной намагниченности σ_s пластин (см. строки для $n=0$ в табл. 1) согласуются с литературными данными [4, 5]. Образцы, предназначенные для гидрирования, имели массу около 50 мг и набирались из кружков $\varnothing 4$ мм, вырезанных из пластин.

Гидрирование сплавов проводили путем выдержки в атмосфере молекулярного водорода при 325 °С и давлениях до 7 ГПа в течение 24 ч с последующей закалкой до -170 °С (метод описан в [2]). Точность определения давления составляла $\pm 0,3$ ГПа, температуры ± 10 °С. При атмосферном давлении термическая устойчивость синтезированных гидридов понижалась по мере уменьшения концентрации ванадия в сплавах от $T_{\text{разл}} \approx +20$ °С для сплава с 50 % ат. V до $T_{\text{разл}} \approx -80$ °С для сплава с 20 % ат. V. Содержание водорода в образцах оценивалось с относительной погрешностью 3 % по количеству водорода, выделившегося в процессе отжига в вакууме при температурах до 500 °С.

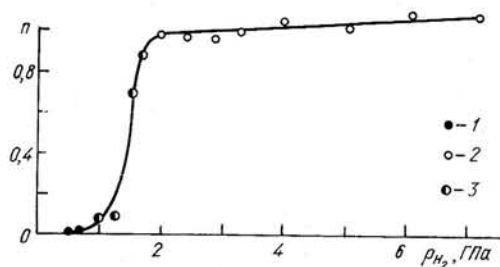
Рентгеновское исследование образцов велось при 90 К фотометодом на дифрактометре ДРОН-1 с использованием излучения FeK α . Намагниченность измеряли с погрешностью 5 % индукционным методом [6] в импульсных магнитных полях до 5 Тл в интервале температур 80...180 К, длительность импульса составляла $\approx 0,01$ с.

В промежутках между измерениями образцы хранили в жидком азоте для предотвращения потерь водорода. Конструкция измеритель-

ных установок позволяла помещать в них образцы без промежуточного отогрева заметно выше температуры кипения азота.

Результаты и обсуждение. Основные результаты проведенного исследования представлены в табл. 1 и на рисунке, где приведена барическая зависимость растворимости водорода в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$ при 325°C .

Как видно из рисунка, при $p_{\text{H}_2} \leq 1$ ГПа концентрация водорода в сплаве с σ -фазой не превышает атомного отношения водород/металл $\approx 0,01$, а при более высоких давлениях происходит полиморфный переход и образуются гидриды на базе искаженной ГПУ-решетки металла. Содержание водорода в гидридах монотонно возрастает от $n \approx 0,97$ при



Значения атомного отношения водород/металл n для образцов $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}-\text{H}$, полученных при выдержке в течение 24 ч при 325°C и давлениях водорода, указанных на оси абсцисс: 1 — фазы с σ -решеткой металла; 2 — с искаженной ГПУ-решеткой; 3 — образцы, содержащие обе фазы

$p_{\text{H}_2} = 2$ ГПа до $n \approx 1,07$ при $p_{\text{H}_2} = 7$ ГПа, а параметры их металлической подрешетки (табл. 1) при этом практически не изменяются. Интересно отметить, что после удаления водорода из гидридов сплав приобретает ОЦК-структуру (строка в табл. 1, отмеченная звездочкой), а не исходную структуру σ -фазы¹.

В случае сплавов Fe с 20 и 10 % ат. V мы ограничились изучением образцов, синтезированных при $p_{\text{H}_2} = 7$ ГПа. Для каждого сплава было изготовлено по два образца, свойства которых совпали в пределах экспериментальной погрешности.

Общий характер расположения линий на рентгенограммах гидридов всех трех сплавов Fe—V свойствен поликристаллам с ГПУ-структурой, однако имеются существенные отличия, наиболее четко проявляющиеся для гидридов $\text{Fe}_{90}\text{V}_{10}-\text{H}$:

а) рефлексы (101) и (201) ГПУ-структуры расщеплены на два и уширены;

б) рефлексы (102) и (103) также уширены и имеют значительно меньшую интегральную интенсивность, чем следовало ожидать для ГПУ-структуры;

в) имеются слабые линии, не индицируемые в ГПУ-ячейке.

Уширение линий типа $(h0l)$ с $h \neq 3n$ характерно для ГПУ-металлов с хаотическими дефектами упаковки [7]. Появление дополнительных линий и раздвоение рефлексов (101) и (201) предполагает определенную степень упорядоченности в расположении этих дефектов, приводящую к образованию структуры (политипа) с большим числом плотноупакованных слоев в элементарной ячейке, чем у ГПУ-структуры. Исходя из положения дополнительных дифракционных линий и величины расщепления рефлекса (101) и в случае гидрида сплава $\text{Fe}_{90}\text{V}_{10}$ рефлекса (201), можно полагать, что в исследованных гидридах Fe—V—H реализуется девятислойный политип 9R, представляющий собой чередование плотноупакованных слоев гексагонального (g) и кубического (k) типов в последовательности $gkkgkkgk\dots$.

Результаты промера рентгенограмм гидридов Fe—V—H и их индицирования в рамках структуры 9R приведены в табл. 2. Обращает на

¹ Мы выполнили аналогичное исследование также и для сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ со структурой σ -фазы (использовался тот же сплав, что и в работе [3], переведенный в σ -фазу путем отжига при 700°C в течение 100 ч). В случае этого сплава растворимость водорода в σ -фазе тоже была очень мала и при термическом распаде гидридов образовывалась ОЦК-фаза.

себя внимание отклонение значений $d_{\text{эксп}}$ для линий типа ($h0l$) от расчетных значений, заметно выходящее за пределы экспериментальной погрешности. Отклонение происходит в сторону рефлексов ГПУ и связано с неполным упорядочением дефектов по типу 9R. Оценка по методике, описанной в [8], по смещению наиболее сильных рефлексов (104) и (105) от их «правильного» положения дает для плотности дефектов упаковки так называемого гексагонального типа в структуре 9R значения $\approx 0,7 \dots 0,9$ в случае гидрида сплава с 50 % ат. V и $\approx 0,5 \dots 0,6$ для гидридов сплавов с 20 и 10 % ат. V. Высокой плотностью дефектов упаковки объясняется, по-видимому, и отсутствие некоторых дифракционных линий структуры 9R на рентгенограммах гидридов Fe—V—H.

Таким образом, в системе Fe—V—H наблюдается следующее: структура 4H металлической подрешетки гидрида железа [3] сменяется на 9R у гидрида сплава с 10 % ат. V и сохраняется у гидридов сплавов с 20 и 50 % ат. V, но при этом по мере увеличения концентрации ванадия в сплавах степень разупорядочения политипа 9R монотонно возрастает

Таблица 1. Давление синтеза при 325 °С, состав, спонтанная намагниченность при 80 К, структура и параметры решетки металла при 90 К для сплавов Fe—V и их гидридов

V, % ат.	P_{H_2} , ГПа	n	σ_s , $\mu_B/\text{ат.}$	Решетка металла	a , нм	c , нм	c/a	v_a , нм ³ /ат.	Δv_a , нм ³ /ат.
10	—	0	1,87	ОЦК	0,2875	—	—	0,01188	—
	7	0,95	1,14	$\approx 9R$	0,2686	1,966	7,3	0,01365	0,00177
20	—	0	1,61	ОЦК	0,2884	—	—	0,01199	—
	7	0,97	0,61	$\approx 9R$	0,2698	1,972	7,3	0,01381	0,00182
50	—	0	0	σ	0,895	0,4629	0,52	0,01235	—
	2 ... 7	0,97 ... 1,07	0	$\approx 9R$	0,273	2,000	7,3	0,01434	0,00199
	*	0	0	ОЦК	0,2917	—	—	0,01241	0,00006

* Образец из предыдущей строки после отжига в вакууме при 500 °С в течение 10 мин. Значения σ_s даны в единицах отношения магнетон Бора/атом металла. Периоды решетки структуры 9R даны в гексагональной упаковке.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний d и интегральных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов I для гидридов сплавов Fe—V

hkl	I/I_{max} , % (расчет)*	10 % ат. V			20 % ат. v			50 % ат. V		
		$d_{\text{расч.}}$, нм	$d_{\text{эксп.}}$, нм	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч.}}$, нм	$d_{\text{эксп.}}$, нм	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч.}}$, нм	$d_{\text{эксп.}}$, нм	$I_{\text{эксп}}$
101	42	0,231	0,232	Ср.	0,232	0,233	Ср.	0,234	0,235	Ср.
102	16	0,2264	0,225	Сл.	0,227	0,225	Сл.	0,229	—	—
009	54	0,2184	0,2185	Ср. с.	0,2191	0,2192	Ср. с.	0,2222	0,2225	Ср. с.
104	100	0,2102	0,2073	Ср. ш.	0,2111	0,2094	Ср. ш.	0,2131	0,2096	Ср. ш.
105	86	0,2002	0,2020	Ср. ш.	0,2010	0,2030	Ср. ш.	0,2050	0,2076	Ср. ш.
107	7	0,1792	—	—	0,1798	0,1787	О. сл.	0,1817	—	—
108	13	0,1689	—	—	0,1696	—	—	0,1714	—	—
10.10	9	0,1501	—	—	0,1507	—	—	0,1525	—	—
10.11	3	0,1417	—	—	0,1422	—	—	0,1439	—	—
110	35	0,1343	0,1343	С.	0,1349	0,1349	С.	0,1360	0,1360	Ср. с.
10.13	22	0,1268	0,1264	О. сл.	0,1272	—	—	0,1288	—	—
10.14	22	0,1202	—	—	0,1206	—	—	0,1221	—	—
119	30	0,1144	0,1144	С.	0,1149	0,1149	Ср. с.	0,1160	0,1160	Ср. с.
204	55	0,1131	0,1129	Сл. ш.	0,1137	0,1135	Сл. ш.	0,1146	—	—
205	45	0,1115	0,1116	Сл. ш.	0,1120	—	—	0,1130	—	—
00.18	40	0,1092	0,1093	Сл.	0,1096	—	—	0,1111	—	—

* Расчет проведен для сплава с 10 % ат. V. Обозначения: с.— сильная, ср.— средняя, сл.— слабая, о. сл.— очень слабая, ш.— широкая. В расчетах использовали значения параметров структуры 9R из табл. 1.

и структура все меньше отличается от политипа $2H$ (ГПУ). Чередувание структур $4H \rightarrow 9R \rightarrow 2H$ наблюдалось нами и в системе Fe—Cr—H с увеличением концентрации хрома [3]. Сравнивая результаты изучения систем Fe—V—H и Fe—Cr—H, следует отметить, что замещение железа хромом быстрее стабилизирует структуру $2H$ у металлической подрешетки гидридов, чем замещение ванадием. В частности, уже у гидридов сплава $Fe_{94,7}Cr_{5,3}$ степень дефектности структуры $9R$ была существенно выше, чем у гидрида сплава $Fe_{50}V_{50}$, а гидриды сплавов $Fe_{75}Cr_{25}$ и $Fe_{50}Cr_{50}$, также исследованные в [3], имели $2H$ -подрешетку металла без заметного упорядочения дефектов упаковки.

Несмотря на значительную степень разупорядочения многослойной структуры металлической подрешетки в гидридах как сплавов Fe—V, так и сплава $Fe_{94,7}Cr_{5,3}$, что обуславливает определенную неоднозначность в индентировании полученных рентгенограмм, принадлежность этой структуры к типу $9R$ представляется нам наиболее вероятной. Во всяком случае именно последовательность структур $4H$ (гкгкгк ...) $\rightarrow 9R$ (гккгкк ...) $\rightarrow 2H$ (гггг ...) характеризуется монотонным увеличением отношения числа гексагональных и кубических слоев, и именно эта последовательность реализуется в ряду редкоземельных металлов [4].

Отметим, что многослойные политипные структуры свойственны ряду с редкоземельными металлами также металлическим сплавам замещения с низкой энергией дефектов упаковки (сплавы железо—марганец, сплавы на базе кобальта и благородных металлов) [9]. Политипия в сплавах внедрения, к числу которых принадлежат и гидриды, ранее наблюдалась лишь в системе кобальт—углерод [10].

Что касается результатов изучения магнитных свойств гидридов Fe—V—H, то при $80 \leq T \leq 180$ К гидрид сплава с 50 % ат. V был парамагнитен, а гидриды сплавов с 20 и 10 % ат. V — ферромагнитны, причем значения их спонтанной намагниченности σ_s в пределах погрешности эксперимента не зависели от температуры. Последнее означает, что температуры Кюри гидридов $Fe_{80}V_{20}$ —H и $Fe_{90}V_{10}$ —H существенно превышают 180 К и, следовательно, приведенные в табл. 1 значения при 80 К без заметной погрешности можно принять за значения σ_0 при $T=0$ К.

Наличие ферромагнитного упорядочения в гидридах сплавов Fe—V с 10 и 20 % ат. V и полученные значения их σ_0 согласуются с предсказаниями модели жесткой d -зоны [2]. Обоснование этого утверждения полностью аналогично проведенному и подробно описанному в [3] для гидридов сплавов Fe—Cr, поэтому здесь мы ограничимся лишь формулировкой вытекающих из наличия такого согласия выводов:

а) магнитные свойства виртуальных сплавов Fe—V с подрешеткой металла типа $9R$ удовлетворительно описываются моделью жесткой зоны [5] по меньшей мере при концентрациях ванадия до 20 % ат.;

б) свойства их гидридов определяются в основном степенью заполнения электронами, поставляемыми водородом, d -зоны сплавов, причем, как и у всех изученных ранее гидридов переходных металлов VI—VIII групп и их сплавов, водород отдает в d -зону металла-растворителя дробное число электронов порядка 0,5 эл/атом H.

1. Baranowski B. Metal-hydrogen systems in the high pressure range // Z. phys. Chem. (BRD).— 1979.—114.— P. 59—81.
2. Ponyatovsky E. G., Antonov V. E., Belash I. T. High hydrogen pressures Synthesis and properties of new hydrides // Probl. in Solid-State Phys. / Ed. A. M. Prokhorov, A. S. Prokhorov.— Moscow: Mir Publ., 1984.— P. 109—172.
3. Crystal structure and magnetic properties of high-pressure phases in the Fe—H and Fe—Cr—H systems / V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva et al. // Int. J. Hydrogen Energy.— 1989.—13.
4. Pearson W. B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys.— Oxford: Pergamon press, 1964.—1044 p.
5. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука, 1971.—1032 с.
6. Jacobs I. S., Lawrence P. E. Measurements of magnetization curves in high pulsed magnetic fields // Rev. Sci. Instrum.— 1968.—39, N 9.— P. 1360—1365.

7. Christian J. W. A note of deformation stacking faults in hexagonal close-packed lattices // Acta crystallogr.—1954.—7, N 5.—P. 415—416.
8. Nishiyama Z., Kakinoki J., Kajiwara S. Stacking faults in the martensite of Cu—Al alloy // J. Phys. Soc. Jap.—1965.—20, N 7.—P. 1192—1211.
9. Николин Б. И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах.— Киев: Наук. думка, 1984.—239 с.
10. Рудь А. Д., Устинов А. И., Чуистов К. В. Влияние углерода на кристаллическую структуру α -фазы, формирующейся в сплаве Co—C при полиморфизме превращении // ДАН СССР.—1986.—286, № 6.—С. 1395—1399.

ИФТТ, Черноголовка

Получено 07.09.88

В. Ю. Новиков, Е. А. Залем, И. С. Гавриков

УДК 548.53

**ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
ПРИ ПЕРВИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ.
ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ
И НЕОДНОВРЕМЕННОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ**

Проведена компьютерная имитация первичной рекристаллизации в двухмерной структуре с учетом возникновения новых кристаллитов по границам и внутри деформированных зерен, характеризующегося разными скоростями зарождения. Получены данные о влиянии условий зарождения на вид образующейся микроструктуры, распределение зерен по размерам и кинетику рекристаллизации.

Структурообразование при первичной рекристаллизации в последние годы интенсивно исследуют методом компьютерной имитации. При этом решают две основные задачи. Во-первых, стремятся установить корреляцию между условиями возникновения новых зерен и образующейся микроструктурой и по экспериментально наблюдаемой микроструктуре составить представление о закономерностях образования центров рекристаллизации [1]. Во-вторых, исследуют влияние условий зарождения на кинетику процесса рекристаллизации и образующуюся структуру [2, 3]. Общим для всех этих исследований является предположение о гомогенном зарождении при первичной рекристаллизации, что находится в явном несоответствии с многочисленными экспериментальными данными.

В настоящей работе представлены предварительные результаты моделирования формирования микроструктуры и кинетики первичной рекристаллизации в более реальных условиях, когда центры рекристаллизации возникают в определенных участках деформированной матрицы, причем интенсивность зарождения в разных участках неодинакова. В качестве таких участков с разной скоростью образования центров рассматривали границы и внутреннюю часть зерен в деформированном поликристалле.

Методика. Исследование проводили на двухмерной модели структуры методом компьютерной имитации.

Исходную структуру деформированного поликристалла создавали путем деформации модельного поликристалла, который генерировали с помощью подпрограммы, описывающей кристаллизацию по Мейлу—Джонсону. Различные варианты закристаллизованной структуры отличались друг от друга взаимным расположением зерен разных размеров. Полученный таким образом поликристалл, состоящий из равноосных зерен, подвергали растяжению в одном направлении и сжатию в другом. Вытянутость зерен в деформированном поликристалле соответствовала степени деформации $\sim 60\%$. При отжиге металла с такой степенью деформации образование центров рекристаллизации происходит как на границах, так и внутри деформированных зерен [4].

Согласно разработанной модели образование центров рекристаллизации на границах и внутри деформированных зерен происходит независимо. Точно так же считалось некоррелированным расположение мест