

01.04.07

И468

На правах рукописи



Ильичев Владимир Леонидович

**ДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ ДЕФЕКТОВ
В МАРТЕНСИТНЫХ СТРУКТУРАХ**

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск
2007

Работа выполнена на кафедре физического металловедения и физики твёрдого тела Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
профессор
Рушиц Сергей Владимович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Бескачко Валерий Петрович;

кандидат физико-математических наук,
доцент
Русаков Герман Михайлович

Ведущая организация – Челябинский государственный
университет,
г. Челябинск.

Защита состоится 16 мая 2007 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, тел. (351) 267-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Ваш отзыв на автореферат в 2-х экземплярах, заверенных гербовой печатью организации, просим выслать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, учёный совет университета; тел. (351) 267-91-23.

Автореферат разослан « ___ » апреля 2007 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор



Гельчинский Б.Р.



Актуальность темы. Мартенситные превращения отвечают за формирование таких уникальных свойств материалов, как высокая прочность, эффект памяти формы, сверхпластичность и сверхупругость. По этой причине изучение природы и механизмов мартенситных превращений, а также структуры образующихся мартенситных фаз является одной из важнейших задач физического металловедения, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Как правило, мартенситные структуры содержат высокую концентрацию планарных дефектов. При превращениях между плотноупакованными структурами их появление связывают с нарушениями в регулярном образовании в исходной структуре дефектов упаковки, осуществляющих процесс перестройки решетки. В иных случаях, например, при превращении ОЦК-фазы в плотноупакованные структуры, планарные дефекты (дефекты упаковки или микродвойники) обеспечивают неискаженную плоскость сопряжения мартенситных кристаллов с окружающей матрицей.

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет отчетливо различить планарные дефекты по создаваемому ими характерному полосчатому контрасту, но далеко не во всех случаях удается однозначно определить тип обнаруженных дефектов упаковки. Более информативной является электронная микроскопия прямого разрешения, позволяющая непосредственно увидеть характер укладки атомных слоев в дефектных областях. Однако, несмотря на прогресс этого прямого метода изучения планарных дефектов, его возможности ограничены исследованием только самых тонких участков исследуемой фольги. Следует также учитывать недостаточную статистическую значимость электронно-микроскопических методов, а также технические проблемы, возникающие при изучении мартенситных структур, существующих исключительно в области отрицательных температур.

В связи с этим, помимо электронной микроскопии для изучения планарных дефектов широко привлекаются дифракционные методы исследования с использованием рентгеновского, электронного, нейтронного и синхротронного излучения. В дифракционных экспериментах присутствие планарных дефектов обнаруживается по закономерному размытию и смещению рефлексов вдоль нормали к плоскости дефектов. Однако дифракционные методы исследования относятся к непрямому методу. Для интерпретации наблюдаемых дифракционных картин сначала требуется построить адекватную модель дефектного кристалла, затем разработать метод расчета теоретических дифракционных картин, соответствующих выбранной модели, и только потом, «подгоняя» результаты модельных расчетов под экспериментальные профили интенсивности дифракции, можно найти свободные параметры модели и, соответственно, определить тип и концентрацию планарных дефектов.

Разработка традиционных методов моделирования дифракционных картин кристаллов с планарными дефектами, основанных на ранних работах Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшица, А. Вильсона и С. Хендрикса, была завершена к концу 60-х годов

прошлого века. Последующие работы в том же направлении лишь модифицировали методики расчета с использованием новых возможностей компьютерной техники. Однако в рамках традиционных подходов к расчету теоретических дифракционных картин удается рассмотреть лишь простейшие модели дефектных структур. В результате, интерпретация наблюдаемых дифракционных эффектов зачастую оказывается поверхностной и не обеспечивает получение достоверной информации о типе, концентрации и причинах образования планарных дефектов в ходе мартенситных превращений. В связи с этим, разработка более эффективных методов моделирования дифракционных картин кристаллов с планарными дефектами представляется весьма актуальной.

Новые, нестандартные методы моделирования дифракционных картин структур с планарными дефектами были предложены в работах Д.А. Мирзаева и С.В. Рушица [1, 2]. Эти методы впервые предоставили принципиальную возможность учитывать в расчетах корреляцию во взаимном расположении дефектов упаковки, рассматривать структуры со сколь угодно большим периодом укладки атомных слоев. Представленная работа является продолжением работ [1, 2].

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы являлось завершение разработки новых эффективных методов моделирования дифракционных картин кристаллов, содержащих планарные дефекты, и их практическое использование для анализа структуры мартенситных фаз ряда металлов и сплавов.

Были поставлены следующие задачи:

1. Завершить разработку методов [1, 2] созданием компьютерных программ для моделирования дифракционных картин структур, содержащих дефекты упаковки с различной статистикой их взаимного расположения.
2. Разработать метод расчета дифракционных картин кристаллов, представляющих собой пластинчатую смесь разных структурных компонентов с произвольными законами распределения толщины их пластин.
3. Использовать новые методы моделирования дифракционных картин для изучения длиннопериодных мартенситных структур, образующихся при ГЦК \rightarrow ГПУ превращении в сплавах кобальта, ОЦК \rightarrow 9R превращении в щелочных металлах Li и Na.
4. Проанализировать влияние на дифракционную картину микродвойников с различной величиной двойникового сдвига и применить полученные теоретические результаты для изучения структуры двойникового мартенсита в сплавах In-Tl, Ni-Al-Co и Fe-Mn-C.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту. Научная новизна заключается в разработке и использовании новых эффективных методов моделирования и анализа дифракционных картин кристаллов, содержащих планарные дефекты разных типов и с разной статистикой их распределения в кристаллах.

В работе впервые:

1. Предложен метод расчета дифракционных картин кристаллов, представляющих собой пластинчатую смесь разных структурных компонентов с произвольными законами распределения толщины их пластин.

2. Моделирование наблюдаемых дифракционных картин сплавов кобальта показано, что многочисленные длиннопериодные структуры с аномально большим периодом укладки, обнаруженные в этих сплавах, в действительности являются пластинчатой смесью мартенситной структуры 7Т и исходной ГЦК-структуры.

3. Определен тип и концентрация планарных дефектов в 9R-мартенсите лития и натрия. Кристаллографическими расчетами показано, что плотность сдвигов упаковки в 9R-мартенсите строго соответствует величине, необходимой для обеспечения неискаженной плоскости габитуса мартенситных кристаллов.

4. Показано, что гексагональный мартенсит натрия, трактовавшийся ранее как смесь длиннопериодных структур, имеет структуру ГПУ с высокой концентрацией дефектов упаковки.

5. Показано, что дисперсные двойники в тетрагональных мартенситных структурах не только уширяют отражения, но и могут приводить к их смещению, обуславливая кажущееся падение тетрагональности мартенситной решетки. Этим эффектом объяснено явление аномально низкой тетрагональности мартенсита ряда сплавов на основе железа.

Научная и практическая ценность. Эффективные методы моделирования и анализа дифракционных картин, предложенные в работе, открывают новые возможности в изучении структуры мартенситных фаз, уникальные свойства которых широко используются в практических целях. Полученные результаты позволяют глубже понять механизм сдвиговых превращений и причины образования в мартенситных структурах планарных дефектов разных типов.

Личный вклад соискателя. Приведенные в диссертации новые теоретические результаты получены соискателем в соавторстве С.В. Рушицем и Д.А. Мирзаевым. Соискателю принадлежит разработка программ для компьютерного моделирования дифракционных картин дефектных кристаллов, проведение экспериментов и анализа имеющихся экспериментальных данных. Соискатель принимал непосредственное участие в интерпретации и обсуждении полученных результатов.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на XII Европейской кристаллографической конференции, Москва, 1989 г., Втором Всесоюзном совещании по межвузовской целевой программе «Рентген», Черновцы, 1987 г., XV Уральской школе металловедов, Екатеринбург, 2000, XVI Уральской школе металловедов, Уфа, 2002 г.

Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 7 статьях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 114 наименований. Работа изложена на 124 страницах, содержит 64 рисунка и 14 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы: обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, приведены основные результаты, выносимые на защиту.

Первая глава, представляющая собой литературный обзор, посвящена кристаллографическому описанию мартенситных структур и изложению традиционных методов моделирования дифракционных картин, содержащих планарные дефекты. Указывается, что наиболее удобно представлять плотноупакованные структуры в виде укладки атомных слоев двух типов: (+) и (-), смещенных относительно предыдущего слоя на вектора δ_0 и $-\delta_0$, соответственно (рис. 1).

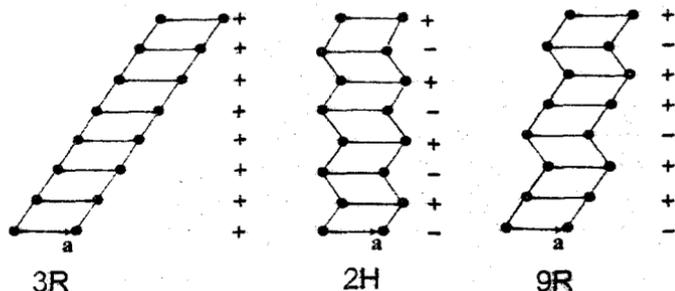


Рис. 1. Последовательность укладки плотноупакованных слоев в структурах ГЦК (3R), ГПУ (2H) и 9R с символами Жданова $(1\bar{0})_3$, $(1\bar{1})$ и $(2\bar{1})_3$, соответственно

Закон чередования слоев (+) и (-) в совершенных структурах задается их символами Жданова и нарушается планарными дефектами. Из такого представления непосредственно следует, что любую плотноупакованную структуру можно представить как гипотетическую ГЦК-структуру с регулярными сдвиговыми дефектами упаковки, трансформирующими слои (+) в слои (-). Слои (-) в образующихся структурах принято называть сдвигами упаковки (СУ).

В обзоре традиционных методов моделирования дифракционных картин кристаллов с планарными дефектами показано, что во всех указанных методах используется один и тот же формализм вероятностных цепей Маркова: для расчета интенсивности дифракции считается, что положение произвольного слоя зависит от порядка укладки s предыдущих слоев. Отмечено, что с ростом периода укладки рассматриваемой структуры, а также в случае упорядоченного образования дефектов упаковки дальность корреляции s , требуемая для вероятностного описания структуры, катастрофически растет, так что на практике расчет интенсивности дифракции традиционными методами превращается порой в неразрешимую проблему.

Вторая глава, посвященная разработке новых методов расчета и анализа дифракционных картин, состоит из двух частей.

В первой части изложен подход работ [1, 2], в которых для статистического описания дефектных структур вместо вероятностей перехода от одной s -слоевой конфигурации к следующей конфигурации из s слоев используются параметры корреляции во взаимном расположении СУ, что существенно упрощает последующие расчеты. Используя подход [1, 2], получено выражение для интенсивности дифракции в виде, удобном для компьютерных вычислений:

$$I(\xi) = \frac{f_{CY} \sin^2(\varphi_0/2)}{\sin^2[(\xi + \varphi_0)/2]} \left[2\text{Re} \left[\text{tr} \left[\mathbf{W}(\mathbf{I} - \mathbf{P}\mathbf{S})^{-1} \right] \right] - 1 \right]. \quad (1)$$

Здесь ξ – переменная обратного пространства вдоль нормали к плотноупакованным слоям; f_{CY} – плотность СУ, определенная как величина, обратная среднему расстоянию между соседними СУ; $\varphi_0 = \mathbf{g} \cdot \delta_0$ – фазовый сдвиг, зависящий от вектора обратной решетки \mathbf{g} ; $(\mathbf{S})_{ij} = \exp[i(\xi + \varphi_0)j] \cdot \exp[i\varphi_j] \cdot \delta_{ij}$ – вспомогательная матрица; $(\mathbf{W})_{ij} = w_j$ – матрица, элементами которой являются относительные доли соответствующих конфигураций СУ. Элементами основной матрицы $(\mathbf{P})_{ij} = p_{ij}$ служат вероятности перехода от i -й конфигурации СУ к следующей j -й конфигурации.

Предложен алгоритм, по которому расчет интенсивности дифракции сводится к заданию элементов матрицы \mathbf{P} , исходя из рассматриваемой модели дефектной структуры.

Если структурная модель предполагает случайное образование «дефектных» пар СУ, то выражение (1) значительно упрощается. Действительно, в этом случае вероятность появления СУ в некотором слое зависит только от расстояния j между ним и предыдущим СУ: $p_{ij} = p_j = f_j$. Соответственно матрица \mathbf{P} состоит из одинаковых строк. В этом случае легко привести (1) к следующему виду:

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_0/2)}{\sin^2[(\xi + \varphi_0)/2]} \left[2\text{Re} \left(\frac{1}{1 - A \exp[i\varphi_0]} \right) - 1 \right], \quad (2)$$

где

$$A = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \exp[i(\xi + \varphi_0)j] \quad (3)$$

представляет собой характеристическую функцию случайной величины j . В данном приближении для расчета интенсивности дифракции требуется лишь задать закон p_j распределения расстояний j между ближайшими СУ. Показано, что Фурье-анализ экспериментального профиля интенсивности позволяет определить все неизвестные величины p_j .

Насколько велико влияние характера распределения дефектов упаковки на дифракционную картину демонстрируют результаты расчетов по (2) для исходного ГЦК-кристалла с постоянной концентрацией ДУ $f_s = 1/6$ и различными зако-

нами распределения расстояний между соседними дефектами упаковки (рис. 2). Видно, как с уменьшением дисперсии распределения происходит формирование дифракционного спектра новой длиннопериодной структуры $18R$ с символом Жданова $(5\bar{1})_3$ и шестью рефлексами на периоде обратной решетки.

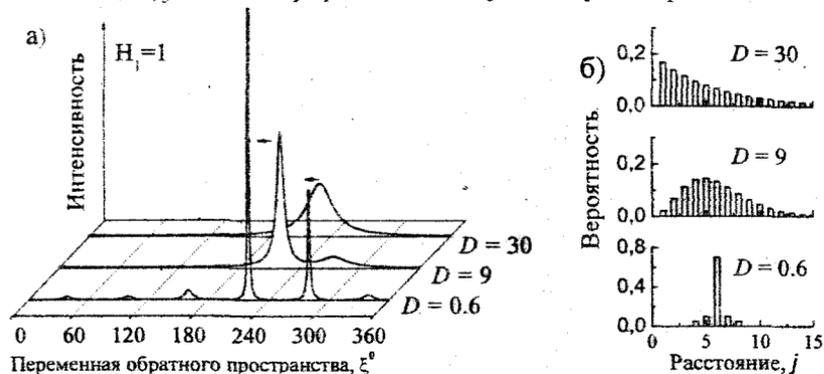


Рис. 2. Влияние на дифракционную картину характера распределения дефектов упаковки в ГЦК-кристалле с концентрацией деформационных ДУ $f_{CV} = 1/6$ (а); законы распределения расстояний между дефектами (б)

Для расчета дифракционных эффектов, обусловленных присутствием многослойных дефектов таких, как микродвойники или прослойки иных структур, изложенный выше метод неудобен, так как требует учета корреляции в расположении большого количества СУ. Поэтому во второй части главы получено выражение для интенсивности дифракции в рамках новой модели, в которой кристалл представляет собой пластинчатую смесь двух структурных компонент:

$$I(\xi) = \frac{2}{\langle n_1 T_1 + n_2 T_2 \rangle} \left| \frac{F_1}{1 - \exp(ix_1)} - \frac{F_2}{1 - \exp(ix_2)} \right|^2 \operatorname{Re} \left[\frac{(1 - A_1)(1 - A_2)}{1 - A_1 A_2} \right] \quad (4)$$

В (4) F_α – структурные факторы элементарных прослоек (т.е. прослоек толщиной в один период укладки T_α) структурных компонент; x_α – фазовые сдвиги, обусловленные элементарными прослойками; n_α – число элементарных прослоек, образующих пластину структурного компонента; A_α – характеристические функции распределений $P_\alpha(n_\alpha)$ толщины пластин:

$$A_\alpha = \sum_n P_\alpha(n_\alpha) \cdot \exp(ix_\alpha n_\alpha). \quad (5)$$

Таким образом, для компьютерного расчета интенсивности дифракции по (4) достаточно задать величины F_α и x_α , исходя из символов Жданова структурных компонент, и законы $P_\alpha(n_\alpha)$ распределения толщины их пластин.

В третьей главе рассмотренные выше модели дефектного кристалла (модель упорядочения СУ и модель гетерогенных пластинчатых структур) использованы для интерпретации наблюдаемых дифракционных картин мартенситных структур сплавов кобальта.

ГЦК→ГПУ переход, реализуемый в кобальте и его сплавах, можно представить как результат прохождения в каждой второй плоскости исходной ГЦК-структуры частичных дислокаций Шокли (рис.1). Однако в действительности отражения ГПУ-мартенсита уширены и смещены из своих правильных позиций, что свидетельствует о присутствии в нем планарных дефектов. С ростом содержания второго компонента температура превращения и его полнота падают, а уширение и смещение рефлексов, наоборот, возрастают. Кроме того, в ряде сплавов, например, Co-Nb, Co-Ta, появляются слабые дополнительные отражения, характерные для иной плотноупакованной фазы 15R с символом Жданова $(2\bar{1}\bar{1})_3$. В ней пары СУ располагаются на расстоянии в три слоя друг от друга: $(++--)(++--)$. В сплавах Co-C и Co-Cu с повышенным содержанием второго компонента образуется структура 7T с символом Жданова $(4\bar{1}\bar{1})_3$ и последовательностью слоев $(++++--)(++++--)$. Обе длиннопериодные структуры характеризуются высокой степенью одномерного разупорядочения. Его анализу был посвящен целый ряд работ, использующих различные модели дефектной структуры и разные методы расчета дифракционных картин [3 – 6].

В главе показано, что все ранее использованные модели дефектной структуры сплавов кобальта являются частным случаем нашей модели упорядочения СУ. Выполнено моделирование наблюдаемых в [3 – 6] дифракционных картин. Подтверждено, что 15R-мартенсит в сплавах Co-Ta в действительности представляет собой гетерогенную смесь чрезвычайно тонких (в два-три периода укладки) прослоек двух мартенситных структур 2H и 15R, а в сплавах Co-C и Co-Cu между тончайшими пластинами структуры 7T (со средней толщиной в два периода укладки) сохраняются протяженные (в три и более слоев) прослойки исходной ГЦК-структуры.

Причины образования структур 15R и 7T до конца не ясны. Можно лишь предположить, что, в условиях близости энергий всех плотноупакованных структур, длиннопериодные структуры формируются только потому, что для их образования требуется зарождение и движение меньшего числа частичных дислокаций.

На рентгенограммах ряда сплавов, подверженных старению, многократным фазовым переходам, а также сплавов с повышенным содержанием углерода наряду с отражениями, характерными для мартенситной структуры 7T, возникают дополнительные рефлексы, свидетельствующие, по мнению ряда авторов, об образовании новых мартенситных фаз с аномально большим периодом укладки (до 48 слоев).

Расчеты, выполненные в рамках модели гетерогенных структур по выражению (4), показали, что появление дополнительных рефлексов – результат специфических эффектов, обусловленных дифракцией на дисперсной пластинчатой

смеси исходной ГЦК-структуры и длиннопериодной мартенситной структуры 7Т, когерентно рассеивающих излучение.

Следуя общей теории мартенситных превращений, в расчетах полагалось, что существует минимальный (критический) размер n_{\min} пластин образующейся фазы 7Т, причем доля пластин толщиной $l > n_{\min}$ падает с ростом l по геометрическому закону. Считалось, что сами пластины-зародыши структуры 7Т распределены в ГЦК-матрице случайным образом. Рассчитанное по (4) распределение интенсивности дифракции для разных n_{\min} и постоянной средней толщине $\langle n_{jR} \rangle = 14$ прослоек ГЦК-фазы представлены ниже (рис. 3). В случае пластин структуры 7Т толщиной $n_{\min} \leq 2$ на теоретическом дифракционном спектре присутствует узкое отражение остаточной ГЦК-фазы и уширенные в полном соответствии с экспериментальными наблюдениями, отражения структуры 7Т (рис. 3, а). При минимальной толщине $n_{\min} = 3$ между основными отражениями фазы 7Т отчетливо проявляются по одному дополнительному максимуму интенсивности, создавая впечатление удвоения периода укладки мартенситной структуры (рис. 3, б). При минимальной толщине пластин $n_{\min} = 4$ между соседними отражениями 7Т-фазы появляются по два дополнительных рефлекса. С позиций [7] вместо структуры 7Т возникли длиннопериодные структуры 14Т и 21Т, соответственно.

Однако во всех рассмотренных примерах говорить об образовании новых структур, на наш взгляд, ошибочно. В действительности, структура, для которой рассчитывались теоретические профили интенсивности, представляет собой тонкие пластины (фактически зародыши) фазы 7Т, случайным образом расположенные в исходной ГЦК матрице. Легко убедиться, что дополнительные рефлексы в количестве $(n_{\text{mod}} - 2)$ являются побочными максимумами функции Лауэ, которые имеют относительно высокую интенсивность в силу того, что пластины структуры 7Т содержат всего несколько периодов укладки.

Новые эффекты на дифракционных спектрах возникают при уменьшении дисперсии толщины прослоек исходной ГЦК-фазы. Это приводит к существенному «перекрытию» функций A_1 и A_2 в знаменателе выражения (4) и появлению дополнительных осцилляций, возмущающих дифракционный спектр структуры 7Т. В результате между ее основными отражениями 104 и 105 возникают сильные дополнительные рефлексы в количестве, превышающем число слабых побочных максимумов на других участках периода обратного пространства (рис. 3, в). Именно такая сильная модуляция интенсивности вблизи отражения ГЦК-фазы наблюдается в кобальтовых сплавах, содержащих углерод, а также в сплавах Со-Си. Интерпретировать ее как дифракцию на длиннопериодных структурах 33Т, 42Т или 46Т, на наш взгляд, неверно. Естественнее считать, что так называемые длиннопериодные структуры с аномально большим периодом укладки в действительности являются относительно регулярной смесью пластин мартенситной структуры 7Т и исходной ГЦК-фазы и отличаются лишь законами распределения пластин по толщине.

Выполненные расчеты позволяют представить следующую картину мартенситных превращений в сплавах кобальта с базовой мартенситной структурой 7Т.

Многочисленные фазовые переходы, предварительное старение, легирование, в особенности, элементами внедрения стабилизируют исходную ГЦК-фазу и, одновременно, затрудняют движение частичных дислокаций.

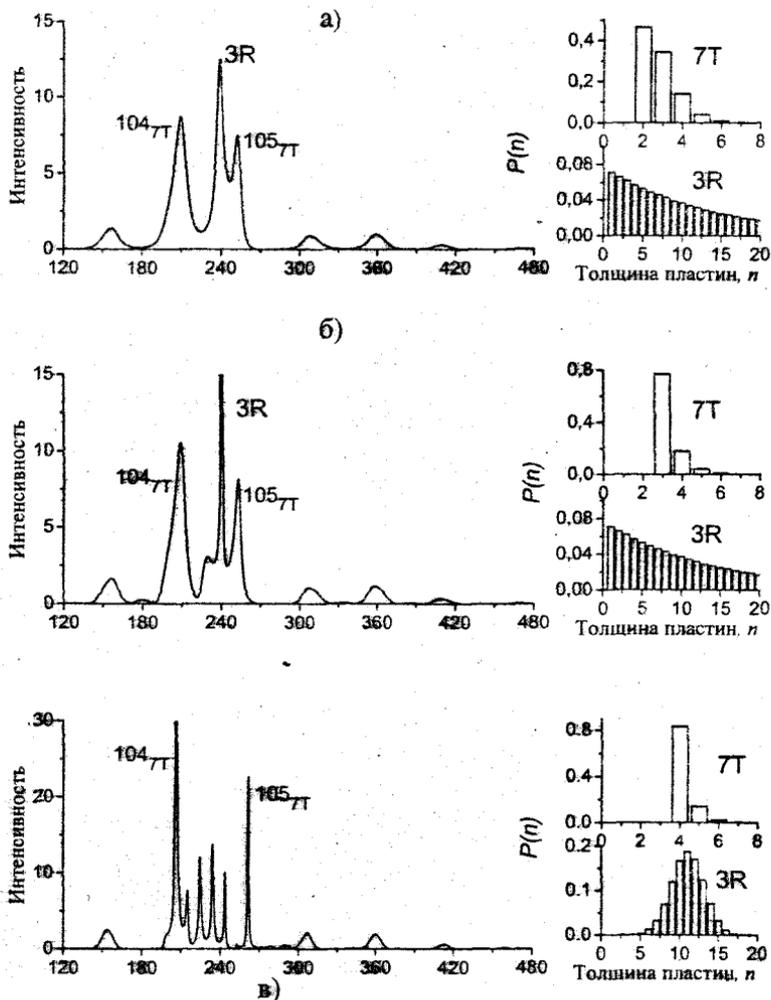


Рис. 3. Моделирование дифракционных картин сплавов Co-C и Co-Si

Очевидно, что в этих условиях зарождение ГПУ-мартенсита подавляется. Энергетически выгодным оказывается образование зародышей метастабильной фазы 7Т с меньшей плотностью сдвигов упаковки. Пластины минимальной толщины в три-четыре периода укладки, требующие для своего образования 6–8 частичных дислокаций, являются такими зародышами. Однако возможности их роста ограничены перечисленными выше факторами. В результате между пластинами-зародышами фазы 7Т остаются прослойки исходной фазы. С ростом концентрации второго компонента размер критического зародыша (минимальная толщина пластин фазы 7Т) увеличивается. Высокая плотность зародышей и упругое взаимодействие между ними обуславливают корреляцию в их взаимном расположении. Возникают специфические эффекты взаимной дифракции на гетерогенной смеси двух фаз, которые необоснованно трактуются как образование новых длиннопериодных структур с аномально большим периодом укладки плотноупакованных слоев.

Четвертая глава посвящена дифракционному изучению мартенситных структур в щелочных металлах.

Долгое время считалось, что высокотемпературная ОЦК-фаза в литии и натрии испытывает при охлаждении до низких температур превращение в ГПУ-фазу. Однако дальнейшие нейтрон-дифракционные исследования показали, что основной (хотя и не единственной) мартенситной структурой щелочных металлов является 9R-мартенсит, отличающийся от простейших структур ГЦК или ГПУ более сложным законом укладки плотноупакованных слоев (рис. 1). В литии помимо 9R-мартенсита образуется небольшое количество ГЦК-мартенсита. При нагреве 9R-мартенсит сначала превращается в ГЦК-фазу, и только затем происходит обратное ГЦК→ОЦК превращение. В натрии одновременно с 9R-мартенситом образуется значительное количество гексагонального мартенсита, который интерпретируют как смесь длиннопериодных политипов. При нагреве сначала 9R-мартенсит, а затем и гексагональный мартенсит превращаются в исходную ОЦК-фазу.

Причины образования 9R-мартенсита в литии и натрии, также как и причины необычных структурных изменений при отогреве, остаются неясными. Так, в [8] сделан вывод о том, что равновесной низкотемпературной фазой в литии является ГЦК, а метастабильная структура 9R образуется только потому, что обеспечивает минимум когерентных напряжений на межфазной поверхности с ОЦК матрицей, т.е. является адаптивной фазой. С другой стороны, в работах [9, 10], выполненных в рамках формализма Ландау–Гинзбурга, утверждается, что наблюдаемые мартенситные фазы в литии и натрии определяются не когерентными напряжениями, а соответствуют действительному состоянию термодинамического равновесия.

В нейтрон-дифракционных исследованиях, выполненных на поликристаллах и монокристаллах лития и натрия, обнаружено закономерное уширение и смещение отражений, свидетельствующее о присутствии в мартенситных структурах высокой концентрации планарных дефектов. В [11] наблюдаемые особенности

дифракционных картин 9R-мартенсита были связаны с присутствием в его структуре гексагональных дефектов, т.е. СУ, располагающихся на расстоянии в два слоя друг от друга. Однако модель работы [11] нельзя признать удовлетворительной, так как расчетные значения смещений ряда отражений оказались значительно меньше наблюдаемых либо не совпадали с экспериментом даже по знаку. Аналогичное несоответствие наблюдалось и при анализе дефектной структуры 9R-мартенсита в натрии.

Очевидно, что для устранения расхождений между расчетными и наблюдаемыми величинами смещений отражений 9R-мартенсита лития и натрия требуется усложнить модель дефектной структуры и допустить существование в структуре мартенсита других типов планарных дефектов. Предложенный нами метод моделирования дифракционных картин, в котором свободными параметрами являются законы распределения расстояний между соседними СУ (модель упорядочения СУ), позволил решить эту задачу. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями величины смещений и уширений отражений удалось получить, допуская присутствие в структуре 9R-мартенсита, дополнительно к СУ на расстоянии в два слоя, СУ, располагающихся на расстоянии в один слой (двойниковые кубические дефекты) и СУ на расстоянии в шесть слоев (рис. 4, а).

Общая плотность сдвигов упаковки в литии и натрии оказалась примерно одинаковой (0,356 и 0,360 для лития и натрия, соответственно) и значительно превышающей величину $1/3$, соответствующую совершенной структуре 9R.

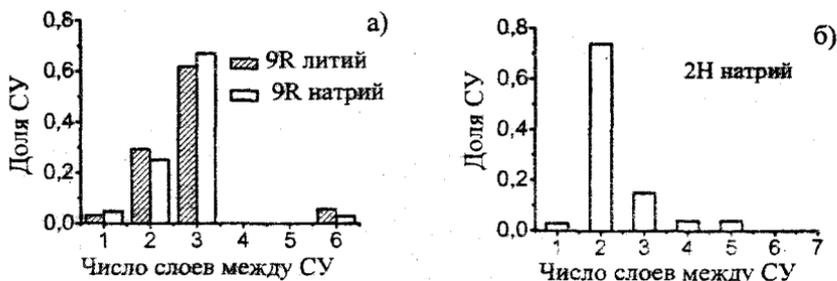


Рис. 4. Распределения сдвигов упаковки в 9R-мартенсита лития и натрия (а), в 2H-мартенсита натрия (б)

Дефектная структура гексагонального мартенсита натрия изучена на основании данных, полученных в [12] дифрактометрией монокристалльных образцов. Рефлексы гексагонального мартенсита сильно смещены от идеальных позиций рефлексов ГПУ-структуры по направлению к ближайшим рефлексам структуры 9R. На этом основании авторы [12] посчитали, что структура гексагонального мартенсита в натрии отличается от ГПУ и является смесью длиннопериодных «почти гексагональных» структур 15R и 27R. Такая трактовка кажется нам искусственной и необоснованной. Во-первых, дополнительные рефлексы, свидетельств-

вующие о формировании новых длиннопериодных структур, на дифракционных картинах отсутствуют. Во-вторых, в условиях незначительного различия энергии ГПУ- и ГЦК-фаз натрия трудно найти термодинамические причины образования структур со столь большим периодом укладки плотноупакованных слоев. Расчеты, проведенные в работе, показали, что смоделировать наблюдаемую дифракционную картину можно без привлечения гипотезы об образовании длиннопериодных структур, считая, что гексагональный мартенсит имеет решетку ГПУ, содержащую планарные дефекты. Введением в ГПУ-структуру ДУ кубического типа и небольшого количества двойниковых кубических ДУ (рис. 4, б) удалось обеспечить наблюдаемое смещение и уширение рефлексов.

Отметим, что плотность сдвигов упаковки гексагонального мартенсита ($f_{CV}=0,441$) оказывается существенно ниже нормальной для ГПУ-структуры величины $1/2$.

Любая теория, претендующая на адекватное описание мартенситных превращений в литии и натрии, должна объяснить наблюдаемую высокую степень дефектности мартенситных структур. Теории, использующие формализм Ландау, предсказывают образование двойниковых ориентировок 9R-мартенсита [9], либо границ антифазных доменов (сдвиги упаковки на расстоянии в шесть слоев) [10]. Однако двойниковых ориентировок 9R-мартенсита не обнаружено ни в одной из экспериментальных работ, а СУ на расстоянии в шесть слоев, как следует из наших результатов, составляют лишь малую долю планарных дефектов. С другой стороны, теория [8], предполагающая, что 9R-мартенсит является метастабильной фазой, обеспечивающей минимум упругих искажений на межфазной границе, объясняет появление дефектов упаковки осуществлением ими деформации с инвариантной плоскостью.

Для проверки последней гипотезы в работе выполнен расчет кристаллографических характеристик наблюдаемых мартенситных превращений. Деформация превращения представлялась в виде двух последовательных деформаций с инвариантными плоскостями: $T = S_1 S_2$. Первая деформация представляет собой сдвиг по плоскости (101) ОЦК-фазы, дополненный небольшой дилатацией, и преобразует плоскости (110) ОЦК-фазы в плотноупакованные плоскости мартенсита. Деформация S_2 обеспечивает правильную укладку плотноупакованных слоев мартенситной решетки. Свободные параметры деформаций находятся решением системы уравнений, которые связывают базисные вектора решеток до и после превращений. Деформация S_2 является чистым сдвигом и потому она может быть скомпенсирована на макроскопическом уровне дополнительным сдвигом противоположного направления путем образования дефектов упаковки. Определив величину деформации S_2 , можно найти плотность СУ, требуемую для ее компенсации.

Расчитанные для лития и натрия кристаллографические характеристики мартенситного превращения (ориентационные соотношения, индексы плоскости габитуса) хорошо согласуются с их экспериментальными значениями. Однако наиболее важный результат проведенных кристаллографических расчетов заклю-

чается в том, что величина деформации с инвариантной плоскостью при $OЦК \rightarrow 9R$ превращении в литии и натрии значительно меньше, чем при превращении $OЦК$ -фазы в ГЦК- или ГПУ-структуру. Соответствующая ей плотность сдвигов упаковки (0,356 для лития и 0,360 для натрия) лишь немного превышает плотность $СУ$ в совершенной структуре $9R$ (1/3) и очень хорошо согласуется с величиной f_{cy} , определенной нами из анализа дифракционных картин $9R$ -мартенсита лития и натрия. Отсюда следует, что при близких значениях энергий плотноупакованных мартенситных структур образование $9R$ -мартенсита с небольшой концентрацией планарных дефектов, повышающих плотность $СУ$, является наиболее предпочтительным.

Таким образом, можно утверждать, что структура $9R$ со строго определенной концентрацией дефектов упаковки возникает в литии вместо стабильной ГЦК-структуры для обеспечения плоскости габитуса с минимальной поверхностной энергией. В этом смысле структура $9R$ является адаптивной фазой. Проведенный анализ атомных смещений при $9R \rightarrow ГЦК$ переходе показал, что превращение адаптивной фазы $9R$ в ГЦК-структуру может происходить с сохранением макроскопически инвариантной плоскости габитуса, однако оно сопровождается резким увеличением поверхностной энергии мартенситных кристаллов. Очевидно, по этой причине адаптивная $9R$ -фаза в литии остается устойчивой в области низких температур и испытывает превращение в стабильную ГЦК-фазу только при нагреве, когда ускоряются термически активируемые процессы.

В натрии величина деформации с инвариантной плоскостью при образовании стабильного ГПУ-мартенсита в два с лишним раза меньше, чем при $OЦК \rightarrow ГЦК$ превращении. Как следствие, помимо адаптивного $9R$ -мартенсита в натрии образуется одновременно и стабильный ГПУ-мартенсит с дефектами упаковки кубического типа, понижающими общую плотность $СУ$ для минимизации упругих напряжений на межфазной поверхности.

Пятая глава посвящена изучению мартенситных структур, в которых деформация с инвариантной решеткой, обеспечивающая неискаженную плоскость габитуса, происходит микродвойникованием мартенситной решетки. Типичным примером таких структур является тетрагональный мартенсит, образующийся в результате ГЦК \rightarrow ГЦТ превращения в сплавах $In-Tl$ и $Fe-Pd$, $OЦК \rightarrow ГЦТ$ превращения в сплавах никеля, ГЦК \rightarrow ОЦТ превращения в сплавах на основе железа.

В работе показано, что указанные структуры также можно представить в виде идентичных атомных слоев (+), параллельных плоскости двойникования и смещенных относительно предыдущего слоя на постоянный вектор δ_0 . В двойнике каждый слой приобретает дополнительное смещение на вектор двойникового сдвига δ , и становится слоем (-). Таким образом, выражение (4) остается справедливым и в этом случае. Период укладки слоев в матричной и двойникованной ориентировке одинаков ($T_1 = T_2 = 1$), их структурные факторы ($F_1 = 1, F_2 = \exp[i\phi_1]$) отличаются фазовым сдвигом $\phi_1 = \delta_1 \cdot g$. Соответственно, выражение (4) для двойникованных структур упрощается:

$$I(\xi) = \frac{1}{M_1 + M_2} \times \frac{\sin^2(\varphi_1/2)}{2 \sin^2((\xi + \varphi_0)/2) \sin^2((\xi + \varphi_0 + \varphi_1)/2)} \times \operatorname{Re} \left(\frac{(1 - A_1)(1 - A_2)}{1 - A_1 A_2} \right). \quad (6)$$

Расчет интенсивности дифракции по (6) сводится к заданию вектора двойникового сдвига и законов распределений толщины матричных и двойниковых прослоек.

Анализ выражения (6) показал, что влияние достаточно толстых двойниковых прослоек на дифракционную картину ограничивается появлением двойниковых отражений и уширением рефлексов. В поликристаллах отражения с разными индексами hkl приобретают разную интегральную ширину B , пропорциональную фактору

$$G_{hkl} = \frac{\sum |\cos \varphi_{hkl}|}{p}, \quad (7)$$

где φ_{hkl} — угол между направлением размытия и нормалью к отражающей плоскости, p — фактор повторяемости. Соответственно, по наблюдаемой анизотропии уширения отражений оказывается возможным определить систему двойникования и оценить среднюю толщину двойниковых прослоек.

На рис. 5, а представлены полученные в работе экспериментальные данные об интегральной ширине отражений поликристаллов In-18\%Tl , испытывающих ГЦК \rightarrow ГЦТ превращение. Рассчитанные факторы анизотропии (рис. 5, б) для двойников по плоскости (011) полностью соответствуют наблюдаемому характеру анизотропии отражений поликристаллов.

Аналогичным образом, по совпадению экспериментальной и теоретической анизотропии уширения, показано, что в сплаве Ni-34\%Al-4\%Co мартенсит двойникован в основном по плоскости (111) ГЦТ-структуры (рис. 5, в, г).

Расчеты по (6) показали, что тонкие двойниковые прослойки не только уширяют, но и смешают отражения, а в структурах с малой величиной двойникового сдвига могут приводить к формированию вместо обособленных рефлексов матричной и двойниковой ориентировок одного общего отражения. Последнее обстоятельство имеет непосредственное отношение к проблеме аномально низкой тетрагональности мартенсита ряда сплавов железа в свежезакаленном состоянии.

Приято считать, что степень тетрагональности ОЦТ-мартенсита железных сплавов определяется содержанием углерода в аустените и не зависит от присутствия легирующих элементов. Однако в работах Л.И. Лысака было показано, что в момент своего образования при отрицательных температурах мартенсит ряда сплавов железа обладает степенью тетрагональности на 0,01 ниже, чем после отогрева до комнатной температуры. Гипотеза, объясняющая это явление попаданием части атомов углерода в тетраэдрические поры мартенситной решетки, не нашла экспериментального подтверждения в многочисленных мессбауровских ис-

следованиях. Вторая гипотеза [16], связывающая указанную аномалию с микродвойникованием мартенситной решетки по системе $(011)[01\bar{1}]$, требовала для своего обоснования детальных расчетов. Такие расчеты были выполнены нами с использованием выражения (4).

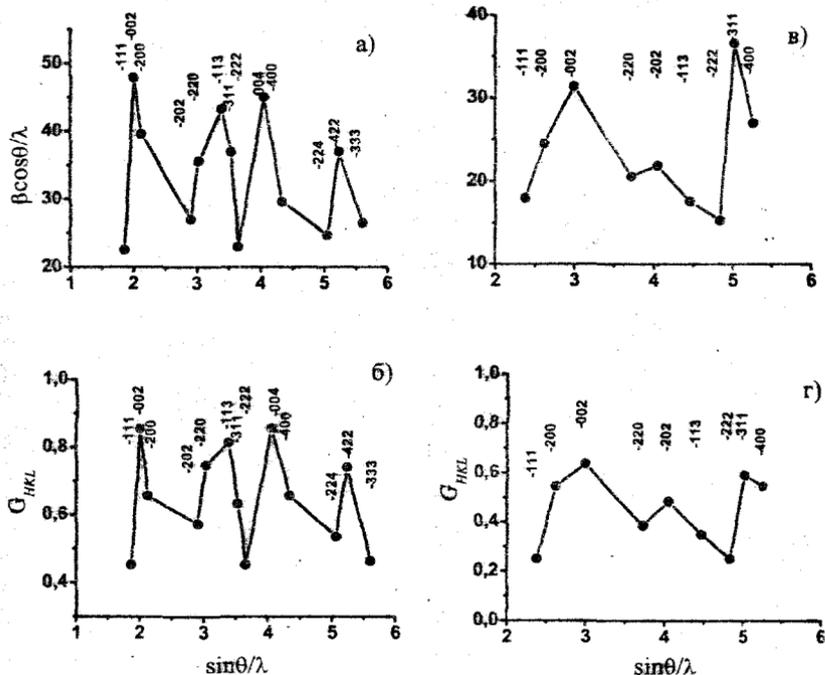


Рис. 5. Приведенная ширина $\beta\cos\theta/\lambda$ дифракционных максимумов в зависимости от $\sin\theta/\lambda$ сплава In-18%Ti (а); сплава Ni-34%Al-4%Co (в). Теоретический фактор анизотропии G_{HKL} для отражений в ГЦТ-поликристаллах, содержащих двойники системы $\{10.1\}$ (б); системы $\{111\}$ (г)

На рис. 6 представлены распределения интенсивности дифракции ОЦТ-мартенсита со степенью тетрагональности $\eta = 1,06$ для трех узловых рядов, перпендикулярных плоскости двойникования, с разными индексами H_1 . Вертикальные пунктирные линии указывают идеальные положения матричного (М) и двойникового (Д) рефлексов. Пунктирная линия без обозначения соответствует положению матричного рефлекса структуры с пониженной на 0,01 величиной η . Легко подобрать среднюю толщину матричных ($M_1 = 45$) и двойниковых ($M_2 = 5$)

прослоек, обеспечивающих в результате взаимной дифракции нужное смещение рефлекса М на узловом ряду с индексом $H_1 = 1$ (рис. 6, а). Однако на узловых рядах с более высокими индексами интерференции (рис. 6, а, б) эффекты взаимной дифракции ослабевают, смещение отражений падает или вообще отсутствует, так что степень тетрагональности, определенная по отражениям с индексами $H_1 = 3$ и выше, должна иметь свое «нормальное» значение. Для того, чтобы отражения мартенсита с действительной степенью тетрагональности $\eta = 1,06$ оказались смещенными в положения, соответствующие пониженной величине $\eta = 1,05$ на всех доступных для регистрации узловых рядах, требуется уменьшить толщину двойниковых прослоек до предельно низкого значения в два слоя.

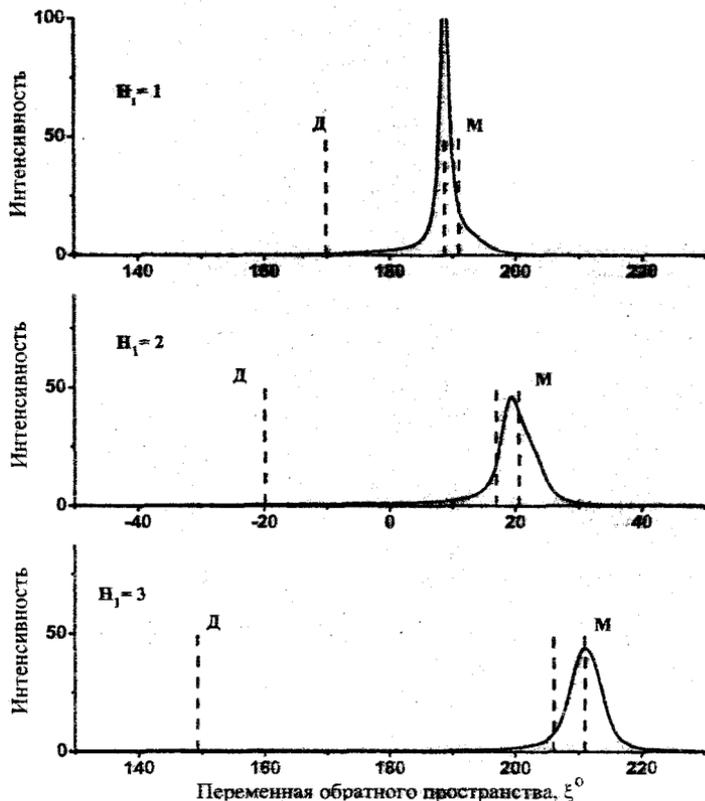


Рис. 6. Профили интенсивности рассеяния ОЦТ-структуры с двойниками системы $(011)[01\bar{1}]$. Степень тетрагональности $\eta = 1,06$. Параметры двойниковой структуры:

$$M_1 = 45, D_1 = 528, M_2 = 5, D_2 = 9$$

Выполненные расчеты позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, причиной наблюдаемой аномалии тетрагональности действительно могут быть чрезвычайно дисперсные микродвойники по (101). Во-вторых, гипотеза [9] будет полностью подтверждена, если степень тетрагональности, измеренная по отражениям с разными индексами H_1 окажется существенно различной: «пониженной» – для отражений с малыми индексами и нормальной – для отражений с высокими индексами.

Соответствующие низкотемпературные рентгеновские исследования были проведены в работе на сплаве Fe-3%Mn-2%Cr-1%C. Степень тетрагональности η , измеренная по отражениям 200-002 ($H_1 = 1$) при температуре -180°C , оказалась аномально низкой (1,026) для фактического содержания углерода в сплаве, тогда как измеренная по дальним отражениям (013) и (422) с высокими индексами H_1 , она имела свое «нормальное» для данного содержания углерода значение 1,036.

Таким образом, установлено, что аномально низкая тетрагональность свежезакаленного мартенсита железных сплавов – кажущееся явление, дифракционный эффект, обусловленный присутствием в структуре дисперсных двойников по плоскости (101) мартенситной решетки.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что мартенситная структура сплавов кобальта, образующаяся при ГЦК \rightarrow 15R и ГЦК \rightarrow 7T превращении, принципиально различна. В первом случае мартенсит представляет собой смесь тонких (толщиной в 2-4 периода укладки) прослоек двух конкурирующих мартенситных структур 2H и 15R, во втором случае – смесь тонких пластин мартенситной фазы 7T с прослойками исходной ГЦК-структуры.

2. Расчетами в рамках модели гетерогенных структур установлено, что дифракционные эффекты в ряде сплавов кобальта, трактуемые как доказательство образования структур с аномально большим периодом укладки, объясняются спецификой дифракции на гетерогенной смеси двух структур (7T и 3R) с близко расположенными узлами обратной решетки. Показано, что в действительности так называемые длиннопериодные структуры с аномально большим периодом укладки являются дисперсной смесью пластин мартенситной структуры 7T и исходной ГЦК-фазы и отличаются лишь законами распределения пластин по толщине.

3. Моделированием наблюдаемых дифракционных картин лития и натрия установлено, что 9R-мартенсит щелочных металлов содержит дефекты упаковки преимущественно гексагонального типа, возникшие в процессе формирования мартенситных кристаллов и увеличивающие общую плотность сдвигов упаковки до величины $f_{CV} = 0,356...0,362$.

4. Показано, что гексагональный мартенсит натрия имеет ГПУ-структуру, содержащую дефекты упаковки кубического типа, которые уменьшают плотность сдвигов упаковки в ГПУ-фазе до величины $f_{CV} = 0,44$.

5. Предложен простой метод расчета кристаллографических параметров мартенситных превращений. Определены плоскости габитуса, ориентационные соотношения и величина дополнительной деформации для ОЦК—ГЦК, ОЦК—ГПУ и ОЦК—9R превращений в литии и натрии. Показано, что дополнительная деформация, необходимая для обеспечения инвариантной плоскости габитуса мартенситных кристаллов, минимальна в случае ОЦК—9R превращения. Требуемая для обеспечения инвариантной плоскости габитуса плотность сдвигов упаковки хорошо согласуется с величиной f_{cy} , определенной из анализа дифракционных картин 9R-мартенсита. Исходя из этого, сделан вывод о том, что дефектный 9R-мартенсит в литии и натрии является адаптивной фазой.

6. Показано, что наблюдаемая анизотропия уширения отражений поликристаллов сплавов In-Tl и Ni-Al обусловлена микродвойникованием их тетрагональной решетки по плоскостям (011) и (111), соответственно.

7. Выполнено моделирование дифракционных картин ОЦТ-мартенсита, содержащего двойники системы $(011)[01\bar{1}]_a$. Показано, что в силу малой величины двойникового сдвига тонкие двойники рассматриваемой системы способны вызывать значительное смещение отражений и кажущийся эффект падения степени тетрагональности мартенситной решетки. Проведенный на сплаве Fe-3%Mn-2%Cr-1%C эксперимент показал, что «аномально» низкая тетрагональность мартенситной решетки проявляется только на отражениях с малыми индексами H_i и ее следует рассматривать как дифракционный эффект, обусловленный микродвойникованием по плоскости (011).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзаев Д.А., Рушиц С.В. Дифракционные эффекты, обусловленные $\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\gamma \rightarrow \epsilon'$ превращениями // ФММ. — 1974. — Т. 34. — Вып. 5. — С. 912–920.
2. Мирзаев Д.А., Рушиц С.В. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах с дефектами упаковки // Кристаллография. — 1976. — Т. 21. — Вып. 4. — С. 670–677.
3. Скородзиевский В.С., Устинов А.И., Чуистов К.В. Анализ одномерно разупорядоченных состояний α -мартенсита в сплаве Co-Ta // Металлофизика. — 1985. — Т. 7. — № 6. — С. 22–27.
4. Рудь А.Д., Устинов А.И., Чуистов К.В. Термическая неустойчивость α -фазы, формирующейся при полиморфном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в сплаве Co-C // Металлофизика. — 1987. — Т.4. — №2. — С. 56–61.
5. Николин Б.И., Нефедов С.А. Закономерности образования многослойных фаз мартенсита в сплавах Co-Cu // Препринт: Ин-т металлофизики АН УССР. — 1988. — С.21.
6. Babkevich A., Frey F., Neder R., Nikolin B. X-ray investigation of one-dimensional disorder in supersaturated Co-Cu alloys // Phys. Stat. Sol. (a) — 1996. — V. 155. — №3. — P. 3–16.

7. Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. – Киев: Наук. Думка. – 1984. – 240 с.

8. Pichl W., Krystian M. et al. The martensite phase of high-purity lithium // J. Phys. IV. – 2003. – V.112. – P. 1095–1098.

9. Gooding R, Krumhansl J. Theory of the bcc-to-9R structural phase transformation of Li // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – № 18. – P. 12086–12096.

10. Blaschko O., Dmitriev V., Toledano P. Theory of the Martensitic phase transformations in lithium and sodium // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – № 14. – P. 9095–9112.

11. Berliner R., Fajen O., Smith H. Neutron powder-diffraction studies of lithium, sodium, and potassium metal // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – № 18. – P. 12086–12096.

12. Berliner R., Smith H. et al. Structures of sodium metal // Physical Review B. – 1992. – V. 46. – № 22 – P. 14436–14447.

13. Ройтбурд А.Л., Хачатурян А.Г. Атомы внедрения и кристаллографический механизм мартенситного превращения в сталях //ФММ. – 1970. –Т. 30. – № 6. – С. 1189–1199.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. О возможности рентгенографического изучения характера распределения дефектов упаковки в ГЦК-кристаллах // Известия вузов. Физика. – 1983. – № 1. – С. 69–73.

2. Рентгенографическое изучение микродвойникования в тетрагональных кристаллах. Теория и эксперимент/ Д.А. Мирзаев, В.Л. Ильичев, С.В. Рушиц и др. // ФММ. – 1987. – Т. 64. – Вып. 5. – С. 929–939.

3. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. Новые возможности рентгенографического изучения планарных дефектов и их роли в фазовых превращениях // ФММ. – 1993. Т. 76. – Вып. 2. – С. 107–119.

4. Рушиц С.В., Ильичев В.Л. О причинах и условиях образования длиннопериодных мартенситных структур в металлических сплавах // В сб. трудов: Вопросы металловедения и термической обработки металлов и сплавов. – Челябинск: ЧГТУ. – 1994. – С. 53–65.

5. Мирзаев Д. А., Ильичев В.Л., Рушиц С.В. Природа одномерного разупорядочения в сплавах Co-Ta // Высокотемпературные расплавы. –1997. – №1. –С. 84–89.

6. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. 1. Модель упорядочения дефектов упаковки // ФММ. – 2002. – Т. 93. – № 1. – С. 74–82.

7. Рушиц С.В., Мирзаев Д. А., Ильичев В.Л. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. 2. Модель гетерофазных структур // ФММ. – 2002. – Т. 93. – № 1. – С. 83–89.