

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЛАНАРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛТНУПАКОВАННЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТРУКТУРАХ С ОРТОРОМБИЧЕСКИМИ И МОНОКЛИННЫМИ ИСКАЖЕНИЯМИ

С.В. Рущиц, Д.А. Мирзаев

Разработана теория дифракции излучения на плотноупакованных структурах с орторомбическими и моноклинными искажениями, содержащих дефекты упаковки. На примере мартенситных структур, образующихся из упорядоченной ОЦК-фазы, показано существенное влияние моноклинных искажений и характера распределения дефектов упаковки в кристалле на дифракционную картину.

Важными «уликами», раскрывающими истинный механизм формирования мартенситных плотноупакованных фаз, являются дефекты упаковки (ДУ), образующиеся в ходе сдвиговых превращений. Периодически возникая в исходной структуре, ДУ либо непосредственно участвуют в перестройке решетки, либо обеспечивают инвариантность плоскости габитуса двух фаз. Кроме того, образование случайных (хаотических) ДУ – один из механизмов аккомодации мартенситных кристаллов к окружающей матрице.

Наиболее полную и достоверную информацию о структуре мартенситных фаз получают при совместном использовании просвечивающей электронной микроскопии и дифракционных методов исследования. Успех последних методов зависит от того, насколько адекватно модель дефектного кристалла, заложенная в уравнения дифракции, отражает реальную мартенситную структуру. Ограниченные возможности теории дифракции в ее традиционной формулировке [1] требуют разработки новых подходов к расчету теоретических дифракционных картин кристаллов с планарными дефектами.

Ранее нами получены решения дифракционной задачи для трех важнейших моделей, первая из которых предполагает случайный характер взаимного расположения ДУ в кристалле [2], вторая – упорядоченное (коррелированное) расположение ДУ [3,4], а третья описывает гетерофазные пластинчатые структуры [5].

В работах [2–5] теория дифракции сформулирована для кристаллов, строго подчиняющихся принципу плотной упаковки. Однако существует многочисленная группа структур, которые мы продолжаем называть плотноупакованными, хотя их атомная координация отличается (и порой значительно) от координации атомов в идеальных плотноупакованных структурах. В первую очередь речь идет о мартенситных фазах сплавов меди, золота, серебра, никеля, образующихся из ОЦК-фазы, упорядоченной по типу B2, DO₃ или L2₁. В силу различия атомных радиусов компонентов упорядоченным мартенситным структурам свойственны как искажения самого плотноупакованного слоя, так и отклонения в способе укладки плотноупакованных слоев. В большинстве перечисленных сплавов, обладающих эффектом памяти формы, наблюдается высокая концентрация дефектов упаковки.

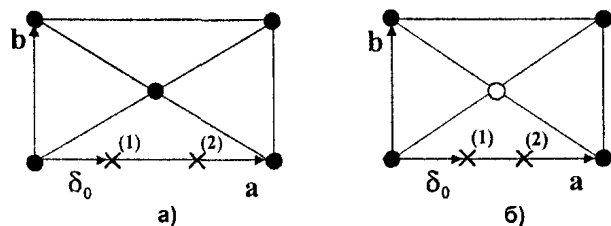


Рис. 1. Атомная укладка плотноупакованного слоя в идеальной (а) и искаженной (б) плотноупакованных структурах. $x^{(1)}$, $x^{(2)}$ – проекции атома верхнего слоя 1-го и 2-го типов, соответственно

Ниже результаты работ [2–5] распространены на случай подобных искаженных плотноупакованных структур.

Кристаллическая структура плотноупакованных фаз. Идеальные плотноупакованные структуры состоят из атомных слоев, в которых атомы занимают узлы правильных треугольников. Плотноупакованные слои (ПС) уложены так, что атомы следующего слоя располагаются над тригональными пустотами, образованными ато-

мами предыдущего слоя. Два типа пустот определяют два возможных способа расположения верхнего слоя над нижним слоем (рис. 1а). В результате такой укладки каждый последующий атомный слой смещен относительно предыдущего слоя либо на вектор $\delta_0 = \mathbf{a}/3$ (слои π^+), либо на неэквивалентный ему вектор $-\delta_0$ (слои π^-).

Наиболее просто представить последовательность укладки ПС в той или иной структуре, изображая расположение атомов в плоскости, проходящей через вектор δ_0 и нормаль к ПС. Примеры таких построений приведены на рис. 2а, б, в. Знаками + и - отмечены соответственно слои π^+ и π^- .

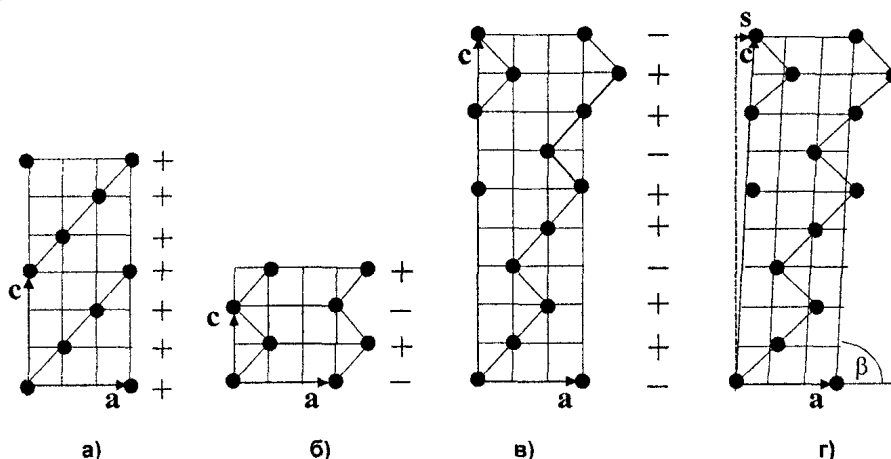


Рис. 2. Укладка атомных слоев идеальных (а, б, в) и искаженной (г) плотноупакованных структур: а) 3R (ГЦК)-структура с символом Жданова (10)₃; б) 2H (ГПУ)-структура с символом Жданова (11); в) 9R-структура с символом Жданова (21)₃; г) β'_2 (9M)-мартенсит

Структура, в которой после a слоев π^+ следует \bar{b} слоев π^- и т.д., обозначается символом Жданова $(\bar{a}\bar{b}c... \bar{r})_\mu$. Из разности между общим числом слоев π^+ (N^+) и π^- (N^-) в символе Жданова структуры следует гексагональный ($N^+ - N^- = 3n$) или ромбоэдрический ($N^+ - N^- \neq 3n$) тип ее пространственной решетки. Сумма $T = N^+ + N^-$ определяет период укладки ПС вдоль кратчайшей трансляции. Подстрочный индекс $\mu = 3$ в символах Жданова ромбоэдрических структур указывает, что их слойность $T_h = T\mu$ (период укладки слоев вдоль нормали к плотноупакованным слоям) в три раза больше периода укладки ПС вдоль кратчайшей трансляции.

В упорядоченных фазах плотноупакованные слои более не имеют вид атомной сетки, составленной из правильных треугольников (рис. 1б). Ряды из однородных атомов в силу различия радиусов компонентов сближаются так, что один из углов треугольной сетки становится больше 60° , обуславливая орторомбические искажения $b/a > 0,577$. Изменяется и относительное смещение соседних слоев. Вектор δ_0 в общем случае превосходит величину $a/3$ и может быть представлен в виде

$$\delta_0 = \frac{\mathbf{a}}{3}(1 + \varepsilon). \tag{1}$$

Типичные значения величины ε , рассчитанные из опубликованных параметров элементарных ячеек ряда сплавов с эффектом памяти формы, приведены в табл. 1.

В результате искажений ε образующиеся из упорядоченной ОЦК-фазы мартенситные структуры с неравным числом слоев π^+ и π^- на периоде укладки, в общем случае оказываются моноклинными (рис. 2г), так что их ось c отклоняется от нормали к ПС на вектор

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{a}}{3}(N^+ - N^-)\varepsilon\mu. \tag{2}$$

и составляет с плоскостью плотноупакованного слоя угол β , меньший 90° :

$$\sin(90^\circ - \beta) = a(N^+ - N^-)\varepsilon\mu/3c. \tag{3}$$

В гексагональных структурах с одинаковым числом слоев π^+ и π^- отклонение оси c от нормали к ПС отсутствует, однако симметрия решетки также изменяется. В частности, γ'_2 (2H)-мартенсит в сплавах Au–Cd с высоким значением ε относится к структурному типу B19. В кратких обозначениях Рамследа таких структур будем использовать их прежний символ H, тогда как структуры с моноклинными искажениями будем обозначать символом M.

Таблица 1

Величина искажений ε в мартенситных структурах, образованных из упорядоченной ОЦК-фазы

Система сплавов	Исходная структура	Мартенситная структура	Величина ε
Cu–Al	DO ₃	18R ($2\bar{1}$) ₃	0–0,05
Cu–Zn	B2	9M ($2\bar{1}$) ₃	0,08–0,114
Au–Cd	B2	2H ($1\bar{1}$)	0,125
Ag–Cd	B2	2H ($1\bar{1}$)	0,144
Ni–Al	B2	7M ($5\bar{2}$)	0,24–0,264
Ni–Mn–Ga	L2 ₁	7M, 10M ($5\bar{5}$)	0,24

Искажения, обусловленные упорядочением, существенно влияют на вид обратных решеток плотноупакованных структур. Плоская сетка обратной решетки, содержащая вектора a^* и b^* в силу орторомбических искажений b/a растягивается вдоль вектора a^* , обуславливая на дифрактограммах расщепление отражений типа $11l - 20l$ для гексагональных и $11\bar{l} - 20l$ для ромбоэдрических структур.

Число узлов обратной решетки на ее периоде вдоль вектора c^* , перпендикулярного плоскости ПС, как в идеальных, так и в искаженных структурах определяется периодом укладки T соответствующей структуры. Однако искажения ε кардинально изменяют соотношения интенсивностей рефлексов (рис. 3). Кроме того, на узловых рядах с индексами $H_1 = 3n$ появляются узлы, отсутствующие в идеальных плотноупакованных структурах.

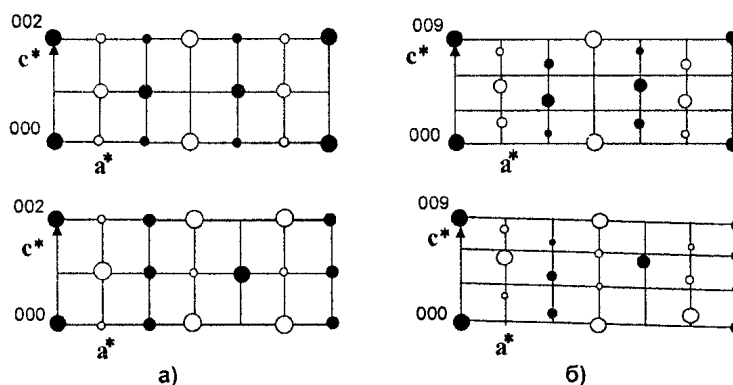


Рис. 3. Сечения обратных решеток структур 2H (а) и 9R (б), образованных из B2-фазы. Черными и светлыми точками обозначены структурные и сверхструктурные узлы, соответственно

Дефекты упаковки по базисным плоскостям вызывают уширение и смещение узлов обратной решетки вдоль ее вектора c^* , перпендикулярного плоскости дефектов. Задача теории дифракции – рассчитать распределение интенсивности рассеянного излучения на периоде обратного пространства и выявить признаки, позволяющие определить из экспериментальных дифракционных картин тип и концентрацию ДУ, присутствующих в исследуемом материале.

Модель деформационных дефектов упаковки. Эта простейшая модель рассматривает ДУ, возникающие в совершенной структуре в результате прохождения по ПС частичных дислокаций Шокли. Считается, что распределение ДУ в кристалле носит случайный характер.

Частичная дислокация Шокли вызывает дополнительный сдвиг верхней части кристалла как целого на вектор

$$\delta_1 = \mathbf{a}_1 - 2\delta_0 = \frac{\mathbf{a}_1}{3}(1 - 2\varepsilon) \quad (4)$$

при скольжении в слоях π^+ и на вектор $-\delta_0$ при скольжении в слоях π^- (см. рис. 1). Таким образом, возникающий ДУ изменяет тип того (и только того) слоя, в котором он образуется, сохраняя прежними типы остальных слоев над плоскостью дефекта.

Запишем выражение для структурного фактора кристалла, состоящего из одинаковых атомных слоев с рассеивающей способностью f_c :

$$S(\mathbf{q}) = f_c \sum_m \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m]. \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{q} = h_1\mathbf{a}^* + h_2\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^*$ – дифракционный вектор; $\mathbf{R}_m = m \cdot \mathbf{d}_0 + \mathbf{r}_m$ – радиус-вектор ПС с номером m ; $\mathbf{d}_0 = (\mathbf{c} - \mathbf{s})/T_h$ – вектор, нормальный к ПС и равный по модулю межслоевому расстоянию; \mathbf{r}_m – тангенциальное смещение m -го слоя относительно начального слоя.

Умножая (5) на комплексно-сопряженную величину и проводя стандартное усреднение по парам слоев с одинаковой разностью n номеров, получаем исходное выражение для расчета интенсивности рассеяния вдоль вектора обратной решетки \mathbf{c}^* :

$$I(\xi) = C \sum_n y_n \exp[i(\xi - \xi^0)n], \quad (6)$$

$$y_n = \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{m+n} - \mathbf{r}_m)] \rangle.$$

Здесь $C = \delta(h_1 - H_1)\delta(h_2 - H_2)|f_{c1}|^2$ – квадрат модуля структурного фактора плотноупакованного слоя, отличающийся от нуля при целых значениях переменных h_1 и h_2 ; $\xi = \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}/T_h = 2\pi h_3/T_h$ – переменная обратного пространства вдоль вектора \mathbf{c}^* ; величина

$$\xi^0 = \mathbf{q} \cdot \mathbf{s}/T_h = 2\pi H_1(N^+ - N^-)\varepsilon/3T \quad (7)$$

учитывает смещение начала отсчета по шкале ξ , связанное с наклоном оси \mathbf{a}^* в структурах с моноклинными искажениями (см. рис. 3). Заметим, что вне зависимости от выбранного базиса, период обратного пространства по шкале переменной ξ составляет 2π .

Для расчета усредненной экспоненты в (6), следуя работе [2], представим относительный сдвиг слоев с номерами $(m+n)$ и m в виде суммы относительных смещений Δ_k соседних слоев и, учитывая случайных характер распределения ДУ, запишем

$$y_n = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+1}] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+2}] \rangle \cdots \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+n}] \rangle. \quad (8)$$

Введем вероятность α появления дефектов упаковки и фазовые сдвиги

$$\varphi_0 = \mathbf{q} \cdot \delta_0 = \frac{2\pi H_1}{3}(1 + \varepsilon), \quad \varphi_1 = \mathbf{q} \cdot \delta_1 = \frac{2\pi H_1}{3}(1 - 2\varepsilon). \quad (9)$$

Тогда усредненный фазовый сдвиг волн, рассеянных соседними слоями, относящимися в совершенной структуре к типу π^+ и π^- соответственно, определяется следующими выражениями:

$$\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+k}] \rangle = \exp[i\varphi_0](1 - \alpha + \alpha \exp[i\varphi_1]) = \omega_+, \quad (10)$$

$$\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_{i+k}] \rangle = \exp[-i\varphi_0](1 - \alpha + \alpha \exp[-i\varphi_1]) = \omega_-.$$

Последовательность сомножителей ω_+ и ω_- в выражении (8) должна совпадать с порядком чередования слоев π^+ и π^- в совершенной структуре. Для обеспечения этого условия введем циклическую матрицу \mathbf{Q} порядка T с элементами ω_+ и ω_- , расположенными в строгом соответствии с порядком чередования слоев π^+ и π^- в символе Жданова. Например, структуре $9R$ с символом Жданова $(21)_3$ соответствует матрица

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 0 & \omega_+ & 0 \\ 0 & 0 & \omega_+ \\ \omega_- & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Легко видеть, что y_n находится как след произведения матриц $(\mathbf{F})_{i,j} = 1/T$ и \mathbf{Q}^n :

$$y_n = \text{tr}(\mathbf{FQ}^n). \quad (12)$$

Подставим (12) в (6) и, используя матричное равенство $\sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{A}^n = (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}$ (\mathbf{I} – единичная матрица), приходим к окончательному выражению для интенсивности дифракции, справедливому для произвольной плотноупакованной структуры с известным символом Жданова:

$$I(\xi) = C \left[2 \text{Re} \left(\text{tr} \left(\mathbf{F} (\mathbf{I} - \mathbf{Q} \exp[i(\xi - \xi^0)]) \right)^{-1} \right) - 1 \right]. \quad (13)$$

Для расчета распределения интенсивности дифракции по (13) достаточно записать матрицу \mathbf{Q} рассматриваемой структуры, задать величину искажений ε и концентрацию α хаотических ДУ.

Полезно преобразовать выражение (13) к виду, допускающему получение аналитических оценок величины смещения и уширения дифракционных максимумов. С этой целью диагоналируем матрицу \mathbf{Q} : $(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S})_{ij} = \delta_{ij}\lambda_j$. Здесь λ_j – корни ее характеристического полинома:

$$\lambda_j = \left(\omega_+^{N^+} \omega_-^{N^-} \right)^{\frac{1}{T}} \exp \left(\frac{2\pi i}{T} j \right). \quad (14)$$

Тогда

$$y_n = \text{tr}(\mathbf{FQ}^n) = \text{tr}((\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{S})(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S})^n) = \sum_{k=0}^{T-1} b_k \lambda_k^n, \quad (15)$$

а неизвестные коэффициенты $b_k = (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{S})_{kk}$ находим из первых T уравнений (15):

$$b_k = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{T-1} \frac{\text{tr}(\mathbf{FQ}^n)}{\lambda_k^n}. \quad (16)$$

Не останавливаясь подробно на расчете коэффициентов b_k , укажем, что они являются действительными величинами, а их сумма равна единице [2].

Подставляя (15) в (6) и суммируя по n , получаем выражение для интенсивности дифракции в удобном для анализа виде:

$$I(\xi) = C \sum_{k=1}^T \left(b_k \frac{1 - \sigma^2}{1 - 2\sigma \cos \left[\xi - \xi^0 + (\varphi_0 + \gamma)(N^+ - N^-)/T + 2\pi k/T \right] + \sigma^2} \right). \quad (17)$$

Здесь введены обозначения:

$$\sigma = \left[1 - 4\alpha(1 - \alpha) \sin^2(\varphi_1/2) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

$$\gamma = \text{arctg} \left[\frac{\alpha \sin(\varphi_1)}{1 - \alpha(1 - \cos(\varphi_1))} \right].$$

Выражения (13) и (17), полученные с учетом возможных моноклинных искажений плотноупакованных структур, при условии $\varepsilon = 0$ совпадают с результатом нашей работы [2].

Из (17) следует, что в бездефектных кристаллах ($\sigma = 1$, $\gamma = 0$) на периоде обратного пространства располагаются T дифракционных максимумов в позициях

$$\xi_k = 2\pi - \frac{2\pi}{T} k - \varphi_0 \frac{N^+ - N^-}{T}. \quad (19)$$

Интенсивность максимумов определяется величиной коэффициентов b_k , являющихся квадратами модуля структурных факторов соответствующих узлов обратной решетки. Таким образом, выражения (19) и (16) – простой и формализованный способ построения обратных решеток плотноупакованных структур.

При малой концентрации ДУ ($\alpha < 0,1$) узлы обратной решетки, подверженные влиянию ДУ ($\varphi_1 \neq 2\pi n$), смещаются из своих идеальных позиций на величину

$$\Delta\xi = -\gamma \frac{N^+ - N^-}{T} \approx -\frac{N^+ - N^-}{T} \alpha \sin(\varphi_1) \quad (20)$$

и приобретают по шкале переменной ξ интегральную ширину

$$B = 2\pi \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \approx 2\pi\alpha \sin^2(\varphi_1/2). \quad (21)$$

Важно отметить, что в идеальных плотноупакованных структурах (в силу кратности фазового сдвига φ_1 величине $2\pi/3$) рефлексы на всех узловых рядах с индексами $H_1 = 3n \pm 1$ имеют одинаковую величину уширения, а их смещение отличается только знаком. В соответствии с (9) искажения ε изменяют фазовый сдвиг φ_1 . В результате величина уширения и смещения рефлексов в искаженных структурах существенно зависит как от величины искажений ε , так и от индекса H_1 узлового ряда (табл. 2).

Таблица 2

Значения $\sin^2(\varphi_1/2)$, определяющие величину уширения отражений

ε	φ_1/H_1	$H_1 = 1$	$H_1 = 2$	$H_1 = 3$	$H_1 = 4$
0	$2\pi/3$	0,75	0,75	0	0,75
0,125	$\pi/2$	0,50	1	0,50	0
0,25	$\pi/3$	0,25	0,75	1	0,75

Значения $-\sin(\varphi_1)$, определяющие величину и направление смещения отражений

ε	φ_1/H_1	$H_1 = 1$	$H_1 = 2$	$H_1 = 3$	$H_1 = 4$
0	$2\pi/3$	-0,87	0,87	0	-0,87
0,125	$\pi/2$	-1	0	1	0
0,25	$\pi/3$	-0,87	-0,87	0	0,87

Так, в структурах с величиной искажений, близкой к значению $\varepsilon = 0,125$ (сплавы меди и золота), различие в уширении рефлексов с индексами $H_1 = 1$ и $H_1 = 2$ достигает двух раз, а в сплавах никеля ($\varepsilon = 0,25$) – трех раз. Смещение рефлексов на узловом ряду $H_1 = 2$ с ростом величины ε падает до нуля при значении $\varepsilon = 0,125$, а, затем меняет знак по сравнению с неискаженными структурами.

Таким образом, возникающая в искаженных плотноупакованных структурах сильная зависимость уширения и смещения отражений от индекса H_1 узлового ряда – дополнительный признак присутствия хаотических ДУ в исследуемом материале. Игнорирование этой зависимости в традиционных методах анализа дифракционных картин – источник ошибок в интерпретации экспериментальных данных.

При выводе выражений (13) и (17) мы считали, что ДУ возникают в слоях π^+ и π^- с одинаковой вероятностью. В мартенситных структурах это условие может нарушаться в двух случаях:

- 1) если превращение инициируется внешними напряжениями;
- 2) если ДУ осуществляют сдвиг при инвариантной решетке образующейся структуры.

В частности, из феноменологической теории мартенситного превращения [6] следует, что для обеспечения инвариантной плоскости габитуса при ОЦК→9R превращении в медных сплавах требуется дополнительный сдвиг в направлении вектора **a** на рис. 2. По этой причине ДУ должны образовываться исключительно в слоях π^+ , так как их вектор сдвига в слоях π^- направлен в противоположную сторону, а два других создают энергетически неблагоприятные антифазные границы.

Для того, чтобы учесть эту особенность, в наших расчетах достаточно положить $\alpha = 0$ в выражении (10), определяющем усредненный фазовый сдвиг ω_- . Легко видеть, что выражения (13) и (17) для интенсивности рассеяния остаются в силе. Однако теперь коэффициенты b_k в (17) ока-

зываются комплексными величинами, обуславливая слабую асимметрию профилей интенсивности рефлексов. При малых концентрациях ДУ этим обстоятельством можно пренебречь и получить следующие оценки смещения и интегральной ширины отражений:

$$\Delta\xi \approx -\frac{N^+}{T}\alpha \sin(\varphi_1) = -\alpha_0 \sin(\varphi_1),$$

$$B = 2\pi \frac{N^+}{T}\alpha \sin^2(\varphi_1/2) = 2\pi\alpha_0 \sin(\varphi_1).$$
(22)

Здесь α – концентрация ДУ в слоях π^+ ; $\alpha_0 = \alpha/T$ – средняя концентрация ДУ в кристалле (отношение общего числа ДУ к числу ПС).

Если образование ДУ допускается исключительно в слоях π^- , в выражениях (22) вместо величины N^+ следует подставить число слоев N^- и изменить знак смещения рефлексов.

Сравнивая выражения (20), (21) с выражениями (22), убеждаемся, что по измерениям величин смещения и уширения отражений оказывается возможным определить как общую концентрацию хаотических ДУ, так и подрешетку ПС, в которой они образуются.

Модель, учитывающая корреляцию в расположении сдвигов упаковки. Образование плотноупакованных мартенситных фаз непосредственно связано с возникновением периодических сдвигов ПС в исходной решетке. В частности, изменение последовательности +++++ плотноупакованных слоев на последовательность +-+-+- при ГЦК \rightarrow ГПУ превращении эквивалентно появлению регулярных ДУ в каждом втором слое исходной ГЦК-структуры. Аналогичным образом, формирование 9R-мартенсита с последовательностью ПС +-+--+ в медных сплавах трактуют как результат однородного сдвига в направлении вектора $-\mathbf{a}$ исходной ОЦК-структуры (см. рис. 2), создающего последовательность слоев π^+ , и дополнительных сдвигов в каждом третьем слое, образующих слои π^- . Формально дополнительные сдвиги эквивалентны появлению регулярных ДУ в гипотетической ГЦК-структуре.

Строго говоря, в базисе мартенситных фаз регулярные дефекты упаковки дефектами не являются, так как создают естественную для данной структуры последовательность ПС. Дефектами с этой точки зрения являются ошибки в регулярном расположении ДУ. Во избежание двусмысленности будем далее называть сдвиги, формирующие слои π^- , сдвигами упаковки (СУ), понимая под планарными дефектами те конфигурации сдвигов упаковки (КСУ), которые нарушают идеальную периодичность образующейся мартенситной структуры.

Помимо деформационных ДУ, рассмотренных в предыдущем разделе, при формировании мартенситных кристаллов в результате ошибок роста или неправильной стыковки соседних пластин-зародышей могут образовываться конфигурации СУ, которые невозможно получить деформацией совершенной мартенситной структуры. Такие планарные дефекты, эквивалентные удалению одного или нескольких слоев, либо добавлению «лишних» слоев в совершенную мартенситную структуру, будем называть неконсервативными дефектами.

Дифракционное изучение подобного рода ошибок в укладке ПС требует учета в уравнениях дифракции корреляции в расположении сдвигов упаковки, осуществляющих процесс перестройки решетки. Применительно к случаю идеальных плотноупакованных структур такая задача решена нами в работах [3,4]. Для переноса полученных результатов на искаженные плотноупакованные структуры переопределим в соответствии с (9) фазовые сдвиги слоев π^+ , π^- и учтем смещение (7) начала отсчета по шкале переменной ξ обратного пространства, обусловленное величиной ε .

Используя обозначения, введенные в предыдущем разделе, запишем структурный фактор кристалла в следующем виде:

$$S(\xi) = f_c \sum_m \exp[i[(\xi' + \varphi_0)m + k_m \varphi_1]].$$
(23)

Здесь $\xi' = \xi - \xi^0$; k_m – число СУ (число слоев π^-) на отрезке $[0, m]$.

Следуя [7], разобьем сумму (23) на интервалы, ограниченные соседними СУ с номерами k и $k+1$ и координатами m_k и m_{k+1} . Между соседними СУ функция $\exp(ik_m \varphi_1)$ имеет постоянное

значение, что позволяет просуммировать ряд (23) в пределах каждого интервала и получить следующее выражение для интенсивности дифрагированного излучения:

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2[(\xi' + \varphi_0)/2]} \left[\sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp[i\varphi_1 p] \langle \exp[i(\xi' + \varphi)t_p] \rangle \right]. \quad (24)$$

В (24) f_s – плотность СУ (доля слоев π^-), t_p – число слоев между двумя СУ с разностью номеров, равной p .

Усредненная экспонента

$$y_p = \langle \exp[i(\xi' + \varphi_0)t_p] \rangle = \sum_{t=p}^{\infty} P_p^t \exp[i(\xi' + \varphi_0)t] \quad (25)$$

определяется через вероятности P_p^t того, что в произвольной последовательности СУ расстояние между первым и $(p+1)$ -м СУ равно t слоям. Очевидно, что для нахождения P_p^t требуется рассмотреть сложную цепь Маркова, описываемую вероятностями перехода p_{ij} от i -й конфигурации СУ к следующей j -й конфигурации:

$$P_p^t = \sum_{i,k,n,j} f_i p_{ik} p_{kl} \dots p_{mn} p_{nj}. \quad (26)$$

Введем матрицу переходных вероятностей $(\mathbf{P})_{ij} = p_{ij}$ и вспомогательные матрицы: $(\mathbf{S})_{ij} = \exp[i(\xi' + \varphi_0)j_1] \cdot \exp[i\varphi_1] \cdot \delta_{ij}$ (j_1 – число слоев между двумя последними сдвигами в j -й конфигурации); $\mathbf{Q} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ и матрицу $(\mathbf{F})_{ij} = f_j$, элементами которой служат относительные доли соответствующих конфигураций СУ, определяемые решением системы уравнений:

$$\sum_i f_i P_{ij} = f_j. \quad (27)$$

Тогда, выразив усредненную экспоненту в виде следа произведения введенных матриц

$$y_p = \text{tr}[\mathbf{FQ}^p], \quad (28)$$

приходим к искомому выражению для расчета интенсивности дифракции:

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2[(\xi' + \varphi_0)/2]} \left[2 \text{Re} \left[\text{tr}[\mathbf{F}(\mathbf{I} - \mathbf{Q})^{-1}] \right] - 1 \right]. \quad (29)$$

Плотность сдвигов упаковки $f_s = 1/M$ в (29) определяется как величина, обратная среднему расстоянию между соседними СУ.

Для расчета интенсивности дифракции по (29) требуется лишь задать элементы матрицы \mathbf{P} , исходя из рассматриваемой модели дефектного кристалла. Легко построить алгоритм, по которому дальнейшие вычисления, включая расчет относительных долей f_j соответствующих конфигураций СУ, среднего расстояния между СУ, общей плотности сдвигов, происходят автоматически и завершаются построением графика распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве.

В простейшем случае корреляции в расположении соседних сдвигов упаковки вероятность появления СУ в некотором слое зависит только от расстояния j между ним и предыдущим СУ: $p_{ij} = p_j = f_j$. Соответственно матрицы \mathbf{P} и $\mathbf{Q} = \mathbf{PS}$ будут состоять из одинаковых строк. Эквивалентными преобразованиями, не изменяющими след матриц, легко избавиться от всех одинаковых строк, кроме одной. В результате (29) сводится к выражению

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2[(\xi' + \varphi_0)/2]} \left[2 \text{Re} \left(\frac{1}{1 - A \exp[i\varphi_1]} \right) - 1 \right], \quad (30)$$

где сумма элементов строки матрицы \mathbf{Q}

$$A = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \exp[i(\xi' + \varphi_0)j] \quad (31)$$

представляет собой характеристическую функцию случайной величины j . В данном случае расчет интенсивности дифракции сводится к заданию закона распределения расстояний j между ближайшими сдвигами упаковки.

Модель, учитывающая корреляцию в расположении только соседних СУ, фактически предполагает, что дефектные КСУ (в данном случае – пары соседних сдвигов упаковки на расстояниях, «неправильных» для рассматриваемой структуры) распределены в кристалле случайным образом. Тем не менее, такая модель в качестве первого приближения применима для описания структур, формирующихся за счет регулярных *одиночных* сдвигов, располагающихся через *одинаковое* число слоев. Например, при формировании структуры с символом Жданова ($T-1, \bar{1}$) сдвиги упаковки во время мартенситного превращения должны возникать через каждые T слоев исходной (или гипотетической) ГЦК-фазы. Задавая характеристическую функцию в виде ряда (31), содержащего всего несколько элементов p_j , и варьируя значения этих элементов, легко проанализировать влияние той или иной «неправильной» конфигурации СУ на смещение и уширение отражений образующихся фаз.

Будем считать, что, помимо правильных конфигураций СУ, возникают с малой вероятностью p_h дефектные КСУ_h с расстоянием между соседними сдвигами упаковки, равным h слоям. Тогда

$$A = (1 - p_h) \exp(i(\xi' + \varphi_0)T) + p_h \exp(i(\xi' + \varphi_0)h). \quad (32)$$

Используя характеристическую функцию (32), получаем выражение для интенсивности дифракции, подобное по своему виду выражению (17):

$$I(\xi) = \frac{f_s \sin^2(\varphi_1/2)}{\sin^2((\xi' + \varphi_0)/2)} \frac{1 - \sigma^2}{1 - 2\sigma \cos[(\xi' + \varphi_0)T + \varphi_1 + \gamma] + \sigma^2}, \quad (33)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &\approx 1 - 2p_h \sin^2[(\xi' + \varphi_0)(h - T)/2], \\ \gamma &= p_h \sin[(\xi' + \varphi_0)(h - T)]. \end{aligned} \quad (34)$$

Величины σ и γ в (34) зависят от переменной обратного пространства ξ . При небольшом смещении отражений этой зависимостью можно пренебречь, полагая в (34) и в первом сомножителе (33) $\xi = \xi_k$, где ξ_k – идеальная позиция k -го узла обратной решетки. Тогда справедливы следующие оценки величины смещения $\Delta\xi$ и интегральной ширины B k -го дифракционного максимума, подобные выражениям (20) и (21), полученным в модели ДУ деформационного типа:

$$\Delta\xi_k \approx -\frac{p_h}{T} \sin(\varphi'_1), \quad (35)$$

$$B_k \approx 2\pi \frac{p_h}{T} \sin^2(\varphi'_1/2).$$

Отношение p_h/T в (35) имеет смысл концентрации планарных дефектов (отношение числа КСУ_h к общему числу ПС), а в качестве фазового сдвига φ'_1 в (37) выступает величина, в общем случае зависящая от индекса H_3 рефлекса:

$$\varphi'_1 = (\xi'_k + \varphi_0)(h - T) = \left[\frac{2\pi H_3}{T_h} + \frac{2\pi H_1}{3} \left(1 + \frac{2\varepsilon}{T} \right) \right] (h - T). \quad (36)$$

Выражение (36) имеет простую физическую интерпретацию. Учтем, что согласно определениям, введенным в предыдущем разделе, $\xi' = \mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{q}$, $\varphi_0 = \delta_0 \cdot \mathbf{q}$. Тогда фазовый сдвиг φ_1 можно

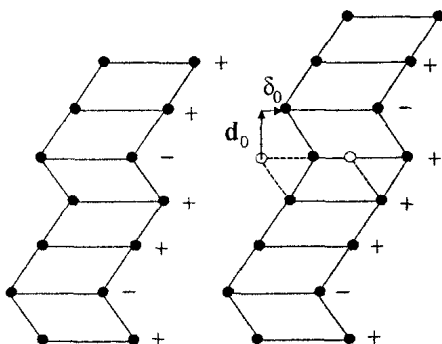


Рис. 4. КСУ_h в структуре 9R

записать в виде $\varphi'_1 = \delta'_1 \cdot \mathbf{q}_k$, где $\delta'_1 = (\mathbf{d}_0 + \delta_0)(h - T)$ является вектором дополнительного смещения, которое приобретает совершенная часть кристалла в результате образования КСУ_h (рис. 4).

Таким образом, в первом приближении неконсервативные ДУ можно рассматривать как планарные дефекты с вектором сдвига δ'_1 , имеющим как касательную, так и нормальную к плоскости ПС компоненту.

Хотя оценки (35) справедливы только в случае малой объемной доли планарных дефектов, когда их «внутренняя» структура не оказывает влияния на дифракционную

картину, из проведенного анализа следует общий вывод, выходящий за рамки рассматриваемого приближения. В отличие от консервативных (деформационных) дефектов, неконсервативные дефекты, возникающие в процессе формирования мартенситной структуры, обуславливают неодинаковое (зависящее от индекса H_3) уширение и смещение рефлексов, находящихся на одном узловом ряду, перпендикулярном плоскости ПС.

Планарные дефекты упаковки в 9R и 9M-мартенсите медных сплавов. В качестве примера используем полученные теоретические результаты для анализа экспериментальных дифракционных картин β'_1 - и β'_2 -мартенсита, образующегося из DO₃- и B2-фаз в сплавах Cu–Al и Cu–Zn соответственно.

Решетка 9R (21)₃ β'_2 -мартенсита в сплавах Cu–Zn является моноклинной (см. табл. 1). В сплавах Cu–Al β'_1 -мартенсит с тем же символом Жданова (21)₃ имеет идеальное (или почти идеальное) соотношение осей. Отметим, что в силу особенностей атомного упорядочения β'_1 -мартенсит обычно обозначают как 18R. Однако его обратная решетка отличается от обратной решетки структуры 9R только дополнительными рядами сверхструктурных рефлексов. Рассматривая далее структурные узловые ряды, будем обозначать β'_1 - и β'_2 -мартенсит символами 9R и 9M соответственно.

Наиболее детальное дифракционное исследование указанных мартенситных структур выполнено в работах [8] и [9]. Для расчета теоретических дифракционных картин использовался традиционный метод [1]. Модель работы [8] предполагает, что регулярное (в каждом третьем слое) расположение сдвигов упаковки в 9R-мартенсите нарушается появлением с вероятностью β лишних слоев с гексагональной укладкой (в нашей терминологии – появлением СУ, расположенных на расстоянии $j = 2$ слоя) и с вероятностью α лишних слоев с кубической укладкой (СУ на расстояниях более трех слоев). Три узла, находящиеся на периоде обратной решетки 9R-мартенсита (см. рис. 3) обозначены в [8] буквами S (сильный), M (средний) и W (слабый). На узловых рядах с индексами $H_1 = 3n - 1$ им соответствуют точки $\xi_M = 40^\circ$ ($H_3 = 1$), $\xi_S = 160^\circ$ ($H_3 = 4$), $\xi_W = 280^\circ$ ($H_3 = 7$). На основании численных расчетов показано, что гексагональные прослойки смещают узлы обратной решетки так, что угловое расстояние λ_1 между узлами M и S становится больше 120° , а расстояние λ_2 между узлами S и W – меньше 120° . Кубические прослойки смещают узлы обратной решетки в противоположном направлении.

Экспериментальные измерения расстояний λ_1 и λ_2 использовали в работах [8, 9] и в целом ряде других работ для определения концентрации дефектов упаковки в исследуемых сплавах.

Легко убедиться, что модель [8] является частным случаем нашей модели, учитывающей корреляцию в расположении только соседних сдвигов упаковки. Два параметра модели α и β задают геометрический закон убывания вероятности p_j с ростом расстояния j между соседними СУ: $p_2 = \beta$, $p_j = (1 - \beta)(1 - \alpha)^{j-3}$, ($j \geq 3$). Вычислив по (31) характеристическую функцию этого распределения и подставив ее в (30), приходим к выражению для интенсивности дифракции, приведенному в [8].

Получим аналитические оценки смещения рефлексов, обусловленного ДУ неконсервативного типа. Учтем следующие «дефектные» конфигурации сдвигов упаковки:

1) КСУ₁ представляет собой пару СУ на расстоянии в один слой друг от друга ($- + + \boxed{-} + + -$) и эквивалентен внедрению одного лишнего слоя π^- (иначе его можно трактовать как двухслойный двойник ГЦК-структуры);

2) КСУ₂ образован сдвигами упаковки на расстоянии в два слоя ($- + + \boxed{- + -} + + -$) и эквивалентен внедрению двух слоев гексагонального типа;

3) КСУ₄ ($- + + \boxed{- + + + -} + + -$) приводит к образованию одного лишнего слоя с кубической укладкой (или к образованию трехслойного участка ГЦК-структуры);

4) КСУ₅ ($- + + \boxed{- + + + + -} + + -$) соответствует образованию четырехслойного участка с кубической укладкой. Кубические КСУ с более высокими значениями h уже при их малой концен-

трации дают собственные отражения ГЦК-фазы и слабо влияют на положения рефлексов 9R-структуры.

Величина фазового сдвига (36), обусловленного КСУ_h, определяется разностью (h-T). Период укладки T структуры 9R равен 3. Соответственно, фазовые сдвиги КСУ₁ и КСУ₅ с одинаковым модулем |h-T|=2, а также, КСУ₂ и КСУ₄ (|h-T|=1) отличаются только знаком. По этой причине указанные группы КСУ одинаково влияют на ширину рефлексов, но смещают их в противоположных направлениях.

В табл. 3 приведены значения величин, определяющих величины размытия и смещения рефлексов двух представителей рассматриваемых групп КСУ. Расчет выполнен для узловых рядов H₁=1, H₁=2 и значений ε (0 и 0,114), характерных для мартенсита медных сплавов. Изменения расстояний λ₁ и λ₂ как функций вероятностей p_h появления КСУ представлены в табл. 4.

Из данных таблиц следует, что КСУ, увеличивающие плотность сдвигов упаковки (h < T), приводят к росту расстояния λ₁, уменьшая расстояние λ₂, тогда как КСУ, уменьшающие плотность СУ (h > T), оказывают обратный эффект. Искажения ε существенно влияют как на расстояние λ₁ (КСУ с |h-T|=2), так и на расстояние λ₂ (КСУ с |h-T|=1). Отметим также изменение ширины сильных рефлексов (S) с ростом величины ε. Тем не менее, влияние искажений ε на величины смещения и уширения рефлексов не столь значительно, как в случае деформационных ДУ, что связано с присутствием дополнительного слагаемого 2πH₃/T_h в выражении (36) для фазового сдвига, обусловленного неконсервативными ДУ. Однако это влияние возрастает с ростом индекса H₂ узлового ряда и ростом величины (h-T), характеризующей тип КСУ. Так, в случае КСУ₁ величина Δλ₁ на узловых рядах H₁=1 и H₁=2 отличается почти в два раза.

Таблица 3

Значения -sin(φ'), определяющие величину и направление смещения отражений

Тип ДУ	ε	H ₁ = 1			H ₁ = 2		
		W	S	M	M	S	W
КСУ ₁	0	0,64	-0,98	0,34	-0,34	0,98	-0,64
	0,114	0,85	-0,89	0,03	-0,83	0,89	-0,06
КСУ ₂	0	-0,34	-0,64	0,98	-0,98	0,64	0,34
	0,114	-0,49	-0,51	1,00	-0,88	0,85	0,03

Значения sin²(φ'/2), определяющие величину уширения отражений

Тип ДУ	ε	H ₁ = 1			H ₁ = 2		
		W	S	M	M	S	W
КСУ ₁	0	0,12	0,41	0,97	0,97	0,41	0,12
	0,114	0,24	0,26	1	0,78	0,72	0
КСУ ₂	0	0,97	0,12	0,41	0,41	0,12	0,97
	0,114	0,94	0,07	0,49	0,26	0,24	1,00

Таблица 4

Изменение угловых расстояний Δλ₁ и Δλ₂

Тип ДУ	ε	H ₁ = 1		H ₁ = 2	
		Δλ ₁	Δλ ₂	Δλ ₁	Δλ ₂
КСУ ₁	0	+25p ₁	-31p ₁	+25p ₁	-31p ₁
	0,114	+18p ₁	-33p ₁	+33p ₁	-18p ₁
КСУ ₂	0	+31p ₂	-6p ₂	+31p ₂	-6p ₂
	0,114	+29p ₂	0	+33p ₂	-16p ₂

Отмеченные особенности, а также возможное влияние на дифракционную картину корреляции во взаимном расположении ДУ, не учтенные в работах [8, 9], являются весомым поводом для пересмотра результатов этих широко цитируемых работ.

Планарные дефекты в β_1 -мартенсите сплава Cu-24,8%Al. В работе [8] на снимках электронной дифракции 9R-мартенсита обнаружено значительное смещение рефлексов, указывающее на преобладание в структуре дефектов гексагонального типа ($\lambda_1 > 120^\circ$). Однако в подавляющем большинстве кристаллов мартенсита расстояние λ_2 также превышало 120° , что, по мнению авторов [8], свидетельствовало о наличии в структуре и кубических прослоек. Подбором параметров α и β в [8] обеспечили наблюдаемые значения λ_1 и λ_2 для всех исследованных кристаллов. Доли f_j сдвигов упаковки на расстояниях в j слоев, а также плотность СУ f_S , рассчитанные из полученных значений α и β , приведены в табл. 5. Обращает на себя внимание большой разброс параметров и чрезвычайно высокая степень дефектности подавляющей части кристаллов мартенсита. Так, доля f_3 правильных для 9R-структуры конфигураций СУ в ряде кристаллов оказалась по оценкам [8] меньше 0,5. В то же время общая плотность сдвигов f_S во всех случаях практически одинакова и превышает величину 1/3, соответствующую совершенной структуре. Полученное среднее значение f_S совпало с теоретической плотностью сдвигов 0,355, необходимой по феноменологической теории мартенситных превращений [6] для обеспечения инвариантной плоскости габитуса мартенситных кристаллов в сплавах системы Cu-Al.

Таблица 5

Параметры дефектной структуры 9R-мартенсита сплава Cu-24,8%Al

N	λ_1	λ_2	По данным [8]					По нашим данным [4]			
			f_2	f_3	f_4	$f_{>4}$	f_S	f_2	f_3	$f_{>3}$	f_S
1	124,4	119,5	0,19	0,75	0,05	0,01	0,34	0,12	0,88	—	0,35
2	127,3	120,8	0,33	0,54	0,11	0,02	0,35	0,19	0,81	—	0,36
3	130,3	124,8	0,40	0,45	0,12	0,03	0,35	0,25	0,75	—	0,36

Однако авторы [8] отметили серьезное несоответствие между их расчетами и экспериментальными наблюдениями. В ряде случаев подобранные значения α и β были настолько велики, что на теоретических профилях интенсивности слабый рефлекс W испытывал столь сильное размытие, что практически сливался с фоном, тогда как на фотографиях электронной дифракции рефлексы W четко проявлялись.

Это несоответствие удается снять, используя модель с иной статистикой распределения ДУ в кристалле (корреляция, дальностью в два сдвига) [4]. В качестве отправной точки для построения модели дефектного кристалла будем использовать матрицу

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{22} & p_{23} \\ 0 & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Элементы матрицы имеют следующий смысл: p_{33} – вероятность появления после правильной для 9R-структуры конфигурации СУ следующего СУ также на расстоянии в три слоя от предыдущего; p_{32} – вероятность появления после правильной конфигурации следующего СУ на расстоянии в два слоя (КСУ₂ гексагонального типа) и т.д. Высокая вероятность p_{22} означает, что КСУ₂, следуя друг за другом, образуют протяженные участки ГПУ-структуры. Наоборот, условию $p_{23} \rightarrow 1$ соответствуют дефекты, располагающиеся изолированно друг от друга. Наконец, в случае $p_{22} = p_{32}$, $p_{23} = p_{33}$ возвращаемся к модели случайных неконсервативных дефектов.

Примеры расчетов с использованием матрицы (37) по выражению (29) приведены на рис. 5. Профили интенсивности рассчитаны для кристаллов с одинаковой долей гексагональных КСУ₂ ($f_2 = 0,2$) и плотностью сдвигов $f_S = 0,356$. Принято типичное для сплавов Cu-Al значение $\varepsilon = 0$.

На первом графике (рис. 5а), отвечающем случайному распределению КСУ₂ ($p_{22} = p_{23}$) (модель [8]), рефлексы симметрично уширены и смещены из правильных позиций так, что $\lambda_1 > 120^\circ$, $\lambda_2 < 120^\circ$. Увеличение вероятности p_{22} по сравнению с вероятностью p_{32} при неизменных долях конфигураций f_2 и f_3 (тенденция к расположению КСУ₂ группами) приводит к ослаблению влияния дефектов на положения рефлексов: оба расстояния λ_1 и λ_2 падают.

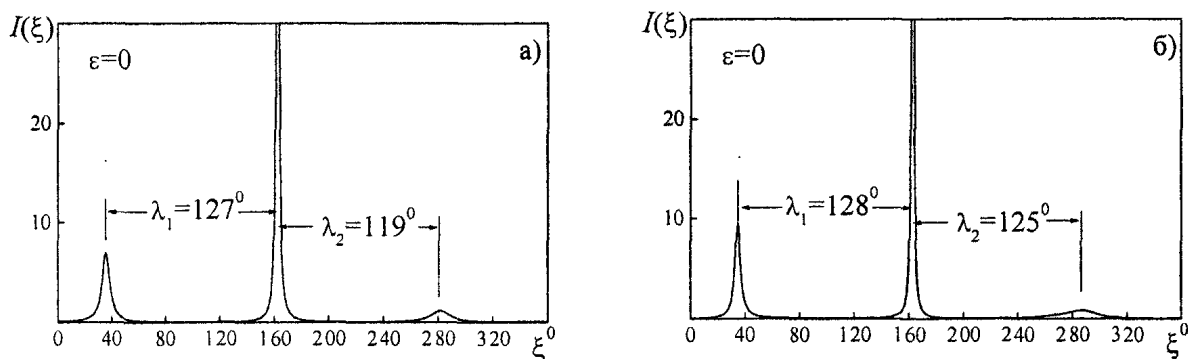


Рис. 5. Влияние на дифракционную картину КСУ₂ гексагонального типа:
 а) случайное распределение ($p_{22} = p_{32} = 0,2$) ; б) тенденция к изолированному
 расположению ($p_{22} = 0; p_{32} = 0,25$)

Уменьшение вероятности p_{22} (тенденция к изолированному или более равномерному распределению КСУ) мало влияет на угловое расстояние λ_1 и резко увеличивает расстояние λ_2 , так, что теперь $\lambda_1 > 120^\circ$, $\lambda_2 > 120^\circ$ (рис. 5б) в полном соответствии с наблюдениями [8]. Подчеркнем, что слабый рефлекс W, испытывая асимметричное размытие, остается отчетливо видимым. Уменьшение вероятности p_{22} (тенденция к изолированному или более равномерному распределению КСУ) мало влияет на угловое расстояние λ_1 и резко увеличивает расстояние λ_2 , так, что теперь $\lambda_1 > 120^\circ$, $\lambda_2 > 120^\circ$ (рис. 5б) в полном соответствии с наблюдениями [8]. Подчеркнем, что слабый рефлекс W, испытывая асимметричное размытие, остается отчетливо видимым.

Введение в матрицу дополнительных элементов $p_{34} \rightarrow 0$ и $p_{43} = 1$ позволили в [4] обеспечить наблюдаемые значения λ_1 и λ_2 для всех случаев, рассмотренных в [8], устранив аномально высокое размытие рефлексов. Разброс значений долей f_j и общая степень дефектности кристаллов мартенсита по нашим оценкам оказываются значительно ниже, чем по данным [8] (см. табл. 5). Так, доля f_3 конфигураций, отвечающих за формирование структуры 9R, во всех кристаллах мартенсита превышает величину 0,74. Плотность сдвигов f_s остается на прежнем уровне, соответствующем прогнозам кристаллографических расчетов.

Таким образом, в β'_1 -мартенсите сплава Cu–12,3%Al кубических прослоек нет (или почти нет), а деформация при инвариантной плоскости осуществляется за счет образования КСУ₂ гексагонального типа, имеющих тенденцию к изолированному расположению в кристаллах мартенсита.

Планарные дефекты в β'_2 -мартенсите сплава Cu–38,6%Zn. По данным [9] в указанном сплаве системы Cu–Zn наблюдается прямо противоположная картина смещения узлов обратной решетки β'_2 -мартенсита. Расстояние λ_1 между рефлексами M и S в обратном пространстве оказывается меньше 120° по шкале переменной ξ . В рамках модели [8] такое смещение обеспечивают прослойки с кубической укладкой («лишние» для структуры 9R слои π^+). Используя методику, апробированную на сплаве Cu–Al, и полностью игнорируя моноклинные искажения β'_2 -мартенсита в рассматриваемом сплаве, в работе [9] получили для разных кристаллов мартенсита существенно отличающиеся значения параметра α и долей f_j дефектных конфигураций СУ (табл. 6). Общая плотность сдвигов (f_s) в отличие от случая β'_1 -мартенсита сплава Cu–12,3%Al

также имела разброс значений, оставаясь во всех случаях меньше величины 1/3, соответствующей совершенной структуре.

Таблица 6

Параметры дефектной структуры 9М-мартенсита сплава Cu-38,6%Zn

№	λ_1	По данным [9]				По нашим данным			
		f_3	f_4	f_{1-4}	f_s	f_1	f_3	f_4	f_s
1	115,2	0,87	0,11	0,02	0,32	0,11	0,74	0,15	0,341
2	104,8	0,63	0,24	0,13	0,28	0,18	0,53	0,29	0,341

Полученные значения f_s казались вполне разумными, так как совпадали с ранними кристаллографическими расчетами сдвига при инвариантной решетке в сплавах Cu-Zn. Позднее автор работы [9] повторил эти расчеты, корректным образом учтя моноклинные искажения решетки β'_2 -мартенсита [6]. Оказалось, что и в сплавах Cu-Zn плотность сдвигов упаковки для обеспечения инвариантной плоскости габитуса также должна превышать 1/3 и составлять величину, близкую к 0,34. Возникло явное противоречие экспериментальных оценок f_s по методике [9] и выводов феноменологической теории мартенситных превращений. Устранить его в рамках модели [9] не удастся.

Попытаемся разрешить указанное противоречие в рамках нашего подхода. Последующие расчеты выполнены для β'_2 -мартенсита сплава Cu-38,6%Zn с величиной искажений $\epsilon = 0,08$. Параметры дефектной структуры подбирались так, чтобы обеспечить наблюдаемую на узлом ряду $H_1 = 2$ величину $\lambda_1 \approx 105^\circ$ для кристалла № 2 в табл. 6 (расстояния λ_2 в [9] не измерялись).

Прежде всего, выясним характер влияние на дифракционную картину различных типов кубических КСУ при их случайном распределении в кристалле. В случае убывания вероятностей p_j с ростом j по геометрическому закону распределение интенсивности дифракции в обратном пространстве подобно рассчитанному в [9] (рис. 6а). Попытки увеличить доли КСУ с $h > 4$ приводят к расхождению расчетных спектров с экспериментальными наблюдениями. КСУ₅, не уширяя рефлекс W (см. табл. 6), резко увеличивает его интенсивность. КСУ₆ деформационного типа устраняет наблюдаемое различие в ширине рефлексов. Таким образом, основным дефектом в структуре β'_2 -мартенсита является КСУ₄. Интересно отметить, что увеличение доли КСУ₄ приводит к слабому расщеплению рефлекса W (рис. 6б).

Выясним далее влияние на дифракционную картину взаимного расположения КСУ₄, используя матрицу

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} & p_{34} \\ 0 & 0 & p_{34} & p_{44} \end{pmatrix}. \tag{38}$$

В случае повышения вероятности p_{44} возрастает доля конфигураций ПС $-++-++-$, соответствующих структуре $(3\bar{1})_3$. Два узла ее обратной решетки находятся вблизи рефлекса W (в позициях, близких к 240° и 310°), что приводит к расщеплению рефлекса на три компоненты (рис. 6в).

Если КСУ₄ имеют тенденцию к изолированному расположению в кристалле (растет вероятность p_{43}), усиливается слабо видимое на рис. 6б расщепление рефлекса W на два рефлекса с равными или почти равными расстояниями λ_1 и λ_3 (рис. 6г), что связано с повышением доли конфигураций ПС $-++\boxed{-++-++}-++-$, соответствующих структуре $(2\bar{1}\bar{3}\bar{1})_3$. Подобное расщепление рефлексов W действительно наблюдалось в работе [9] на ряде снимков электронной дифракции, но было приписано явлению двойной дифракции.

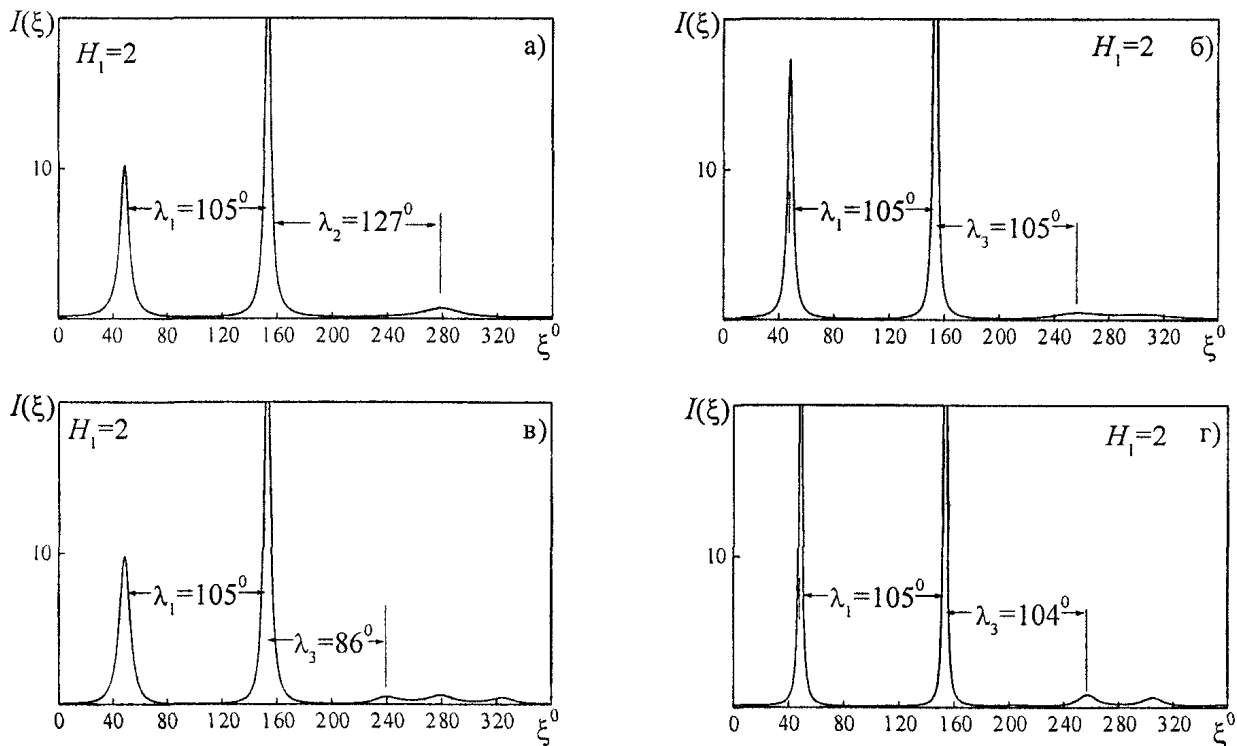


Рис. 6 Влияние на дифракционную картину КСУ₄ кубического типа:
 а) случайное распределение ($p_3 = 0,63; p_4 = 0,28; p_5 = 0,09; f_s = 0,289$);
 б) случайное распределение ($p_3 = 0,57; p_4 = 0,43; f_s = 0,292$);
 в) тенденция к расположению группами ($p_{33} = 0,68, p_{43} = 0,4, f_s = 0,29$)
 г) тенденция к изолированному расположению ($p_{33} = 0,45; p_{43} = 0,7; f_s = 0,291$);

Результаты расчетов, приведенные на рис. 6, показывают, что расстояние λ_1 слабо зависит от характера взаимного расположения КСУ₄ и определяется плотностью сдвигов упаковки f_s ($f_s = 0,289...0,292$), близкой во всех представленных на рис. 6 случаях. Однако величина $f_s < 1/3$ (как и в работе [9]) не согласуется с представлениями, согласно которым ДУ являются носителями сдвига при инвариантной решетке β_2^1 -мартенсита сплава Cu-38,6%Zn.

Очевидно, высокая доля КСУ₄ (лишних одиночных слоев π^+) связана с близостью указанного сплава к области устойчивости ГЦК-фазы. Отсюда следует, что роль носителей сдвига при инвариантной решетке должны выполнять иные дефекты, повышающие плотность сдвигов упаковки (число слоев π^-). Такими дефектами могут быть, в частности, КСУ₁, (одиночные слои π^-). Можно ожидать, что при совместном присутствии КСУ этих двух типов удастся обеспечить плотность сдвигов $f_s > 1/3$ и одновременно величину расстояния $\lambda_1 < 120^\circ$.

Для проверки этого предположения введем в матрицу **P** элементы p_{11} и p_{13} , полагая, что КСУ₁ могут располагаться группами, либо изолированно внутри пластин структуры 9M:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & p_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & 0 & p_{33} & p_{34} \\ 0 & 0 & p_{43} & p_{44} \end{pmatrix}. \tag{39}$$

Расчеты распределений интенсивности дифракции показали, что при расположении КСУ₁ группами с образованием тонких прослоек ГЦК-структуры двойниковой ориентировки удастся обеспечить требуемые для кристалла № 2 значения $f_s = 0,341$ и $\lambda_1 = 105^\circ$ (рис. 7а). Доли различных конфигураций СУ указаны в табл. 6.

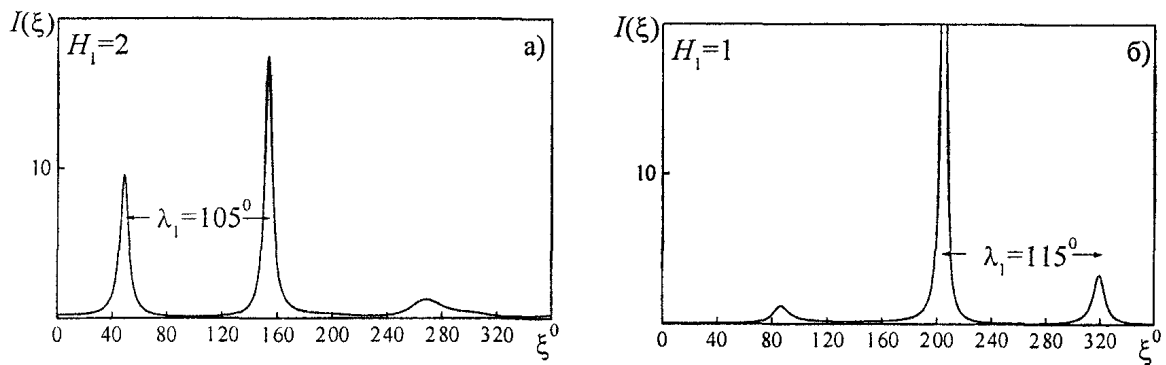


Рис. 7. Моделирование дифракционной картины- мартенсита сплава Cu-38,6%Zn :
 а) кристалл № 2 ($p_{11} = 0,55; p_{33} = 0,46; p_{34} = 0,39; p_{43} = 0,7; f_s = 0,341$);
 б) кристалл № 1 ($p_{11} = 0,56; p_{33} = 0,79; p_{34} = 0,14; p_{43} = 0,7; f_s = 0,341$)

Аналогичным образом можно подобрать параметры дефектной структуры кристалла №1, обеспечивающие значения $f_s = 0,341$ и измеренное на узловом ряду $H_1 = 1$ расстояние $\lambda_1 = 115^\circ$ (рис 7б).

Отметим, что подобранные параметры дефектных структур далеко не единственно возможные. Для их однозначного определения требуются точные измерения положения рефлексов и величины уширения. Тем не менее, выполненные расчеты позволяют утверждать, что в процессе формирования мартенситной структуры в рассматриваемом сплаве системы Cu-Zn помимо сдвигов упаковки, располагающихся через три слоя друг от друга, происходят сдвиги на расстояниях в четыре и, с малой вероятностью, в пять и более слоев. Такие КСУ представляют собой одно-двухслойные прослойки ГЦК-структуры. Деформация при инвариантной решетке осуществляется образованием в процессе роста мартенситного кристалла двойниковых КСУ₁, состоящих из одного или нескольких слоев π^- .

Дефекты упаковки в поликристаллических объектах. Большая часть дифракционных исследований мартенситных структур проводится на поликристаллических объектах. Поэтому, важно выяснить, каким образом разные типы ДУ влияют на дифракционный спектр поликристаллов.

Для расчета интенсивности, регистрируемой под некоторым углом 2ϑ , связанным с модулем дифракционного вектора соотношением $q = 2 \sin(\vartheta) / \lambda$, необходимо проинтегрировать «монокристалльную» функцию интенсивности по сфере радиусом q . Показано [2], что в случае малой концентрации ДУ выражения типа (17) и (33) для профиля k -го рефлекса по шкале углов 2ϑ можно представить в виде ряда:

$$I_k(2\vartheta) = G(\vartheta) b_k \sum_m \sigma_k^{|\chi^m|} \exp[i(\chi \Delta \xi_k + 2\pi h'_3) m]. \quad (40)$$

Здесь $G(\vartheta)$ – плавная функция угла отражения, включающая поляризационный фактор; новая переменная h'_3 обратного пространства вдоль вектора \mathbf{g} связана с углом отражения соотношением

$$\Delta(2\vartheta) = 2 \operatorname{tg}(\vartheta) \Delta h'_3. \quad (41)$$

Величина

$$\chi = \left(\frac{d_{hkl}}{d_0} \right) \cos(\omega)$$

отражает зависимость угловой ширины рефлекса от угла ω между направлением размытия (вектором \mathbf{c}^*) и дифракционным вектором $\mathbf{q} \approx \mathbf{g}$:

$$\cos(\omega) = \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{c}^*}{g c^*} = \left(\frac{d_{H_1 H_2 H_3}}{d_0} \right) \left(\frac{H_3}{T_h} - \frac{(K_1 - K_2) \varepsilon \mu H_1}{3T} \right). \quad (42)$$

Для модельных расчетов дифракционных спектров поликристаллов будем считать, что, помимо структурных факторов, на узлы обратной решетки действуют инструментальные факторы уширения. Примем, что инструментальная функция уширения имеет вид функции Коши. Тогда

угловой профиль рефлекса находится введением под знак суммы в (40) множителя $c_m = \exp(-|m|/M)$ и суммированием ряда (40):

$$I_k(2\vartheta) = Gb_k \frac{1 - (\sigma'_k)^2}{1 - 2(\sigma'_k) \cos[\chi \Delta \xi_k + 2\pi h'] + (\sigma'_k)^2}. \quad (43)$$

Здесь $\sigma'_k = \sigma_k^{|x|} \exp[-1/M]$; M – инструментальный параметр.

Из (43) следует, что рефлекс смещен по шкале углов отражения из своего правильного положения на величину

$$\Delta(2\vartheta) \approx \frac{\operatorname{tg}(\vartheta)}{\pi} J_{H_1 H_2 H_3} f, \quad (44)$$

где f – концентрация ДУ, равная α в модели хаотических деформационных ДУ (ХДУ) и p_h/T в модели неконсервативных ДУ.

Зависимость величины смещения рефлекса по шкале углов 2ϑ от его индексов определяет фактор смещения отражений:

$$J_{H_1 H_2 H_3}^{XIV} = - \left(\frac{d_{H_1 H_2 H_3}}{d_0} \right) \frac{(N^+ - N^-)}{T} \cos(\omega) \sin(\varphi_1), \quad (45)$$

$$J_{H_1 H_2 H_3}^{KCV} = - \left(\frac{d_{H_1 H_2 H_3}}{d_0} \right) \cos(\omega) \sin(\varphi_1).$$

Интегральная ширина рефлекса складывается из двух частей:

$$B(2\vartheta) \approx \frac{\lambda G_{H_1 H_2 H_3}}{d_0 \cos(\vartheta)} f + \beta(2\vartheta). \quad (46)$$

Слагаемое $\beta(2\vartheta) = M \operatorname{tg}(\vartheta)$ – вклад в уширение инструментальных факторов. Первое слагаемое – уширение рефлексов, обусловленное дефектами упаковки, пропорциональное концентрации ДУ и фактору уширения

$$G_{H_1 H_2 H_3} = |\cos(\omega)| \sin^2(\varphi_1/2). \quad (47)$$

Для расчета профиля интенсивности поликристалла остается найти суперпозицию профилей (43) всех рефлексов, входящих в одно семейство с одинаковыми по модулю векторами g .

В качестве примера приведем результаты моделирования дифракционных спектров β'_1 - и β'_2 -мартенсита медных сплавов. В табл. 7 представлены факторы уширения G_{hkl} и смещения J_{hkl} первых отражений структур 9R и 9M, а на рис. 8 – теоретические дифракционные спектры поликристаллов рассматриваемых структур. Использованы параметры решеток, типичные для сплавов системы Cu–Al ($a = 0,4496$ нм, $b = 0,2596$ нм, $c = 1,916$ нм, $\beta = 90^\circ$, $\varepsilon = 0$) и Cu–Zn ($a = 0,4412$ нм, $b = 0,2678$ нм, $c = 1,919$ нм, $\beta = 88,5^\circ$, $\varepsilon = 0,114$). Инструментальный параметр $M=60$ подобран так, чтобы угловая ширина отражения 009 в медном излучении соответствовала данным эксперимента. Расчет выполнен для бездефектных структур и структур, содержащих планарные дефекты разных типов. (Вероятность образования деформационных ДУ в слоях π^+ и π^- полагалась одинаковой).

Рассчитанный дифракционный спектр совершенной структуры 9R представлен на рис. 8а. Хаотические деформационные ДУ уширяют все отражения за исключением отражения 009, неподверженного влиянию ДУ (рис. 8б). Фактор G_{hkl} плавно возрастает с ростом угла отражения 2ϑ , а изменение фактора смещения J_{hkl} носит знакопеременный характер. Из сравнения спектров совершенного и дефектного поликристаллов видно, что в результате уширения, обусловленного ХДУ, высота отражений $11\bar{4}$ и 115 резко падает по сравнению с высотой отражения 009. Это обстоятельство является еще одним признаком присутствия ХДУ в исследуемой структуре.

Неконсервативные дефекты значительно слабее ХДУ уширяют сильные отражения $11\bar{4}$ и 115 , так что их присутствие в первую очередь проявляется в размытии слабых рефлексов, в частности, рефлекса 112 (рис. 8в).

Факторы уширения и смещения отражений поликристаллов структуры 9R

hkl	ХДУ		КСУ ₂		КСУ ₄	
	G_{hkl}	J_{hkl}	G_{hkl}	J_{hkl}	G_{hkl}	J_{hkl}
$11\bar{1}$	0,09	0,04	0,05	-0,12	0,05	0,12
112	0,17	-0,07	0,22	-0,08	0,22	0,08
009	0	0	0	0	0	0
$11\bar{4}$	0,32	0,12	0,05	0,26	0,05	-0,26
115	0,38	-0,13	0,06	-0,30	0,06	0,30

Факторы уширения и смещения отражений поликристаллов структуры 9M

hkl	ХДУ		КСУ ₂		КСУ ₄	
	G_{hkl}	J_{hkl}	G_{hkl}	J_{hkl}	G_{hkl}	J_{hkl}
$11\bar{1}$	0,07	0,05	0,06	-0,13	0,06	0,13
112	0,12	-0,08	0,23	-0,12	0,23	0,12
201	0,09	0	0,03	-0,10	0,03	0,10
009	0	0	0	0	0	0
$11\bar{4}$	0,23	0,14	0,03	0,21	0,03	-0,21
204	0,40	0,01	0,10	0,34	0,10	-0,34
115	0,26	-0,16	0,04	-0,25	0,04	0,25
$20\bar{5}$	0,51	-0,01	0,12	-0,37	0,12	0,37

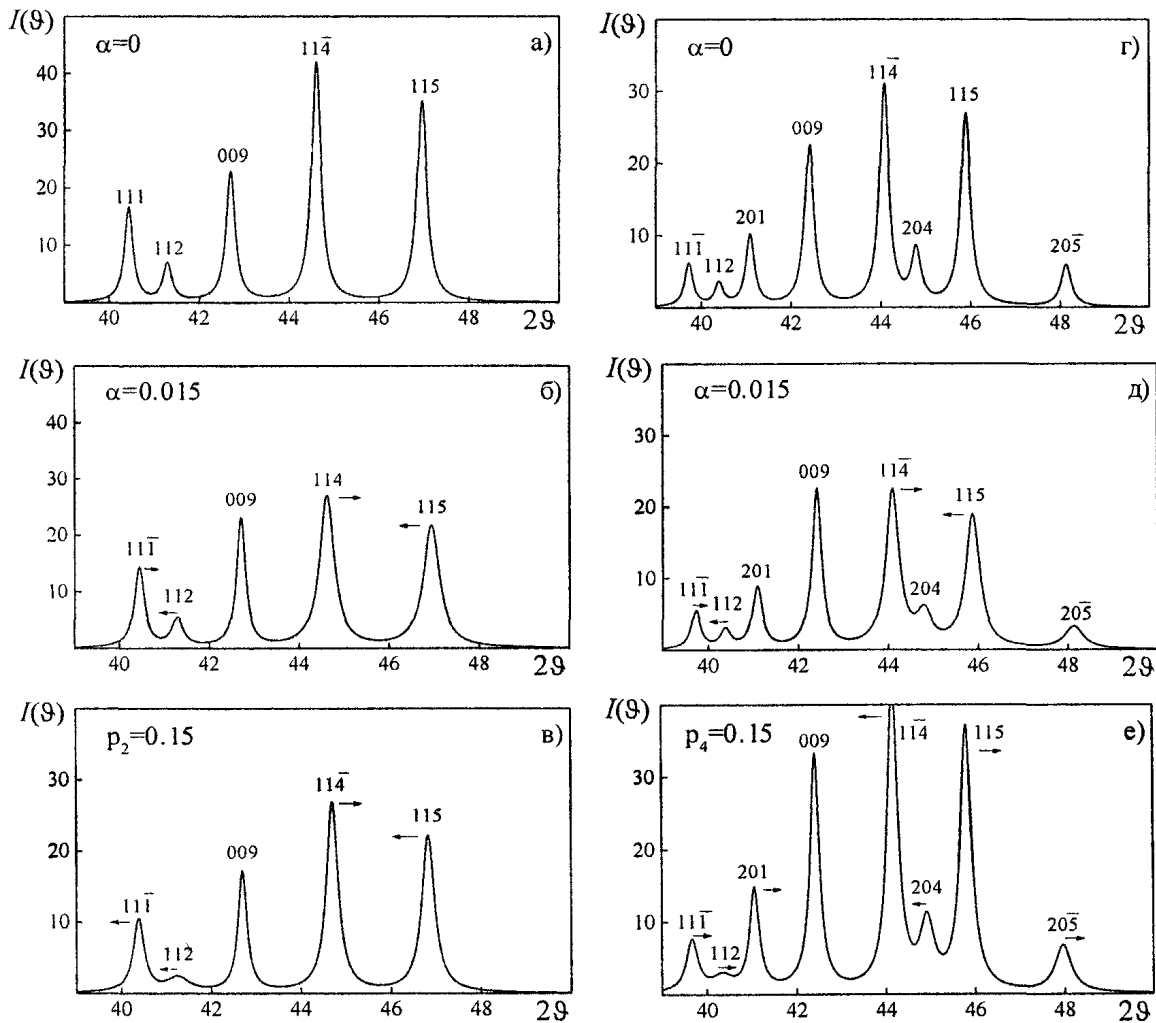


Рис. 8. Теоретические дифракционные спектры поликристаллов структур 9R (а, в) и 9M (г, е). Стрелками указаны направления смещения отражений

Орторомбические искажения структуры 9M приводят к расщеплению отражений типа $11\bar{1}$ на дублеты $11\bar{1} - 20l$ (рис. 8г). Более высокий фактор уширения компонент $20l$ – причина анизотропии уширения отражений дефектной структуры 9M. Сильные по интенсивности отражения $11\bar{4}$ и 115 структуры 9M слабо уширяются за счет деформационных ДУ и, в особенности, неконсервативных ДУ, что создает впечатление более высокой степени совершенства структуры 9M по сравнению со структурой 9R (рис. 8д, е). Тем не менее, присутствие ДУ проявляется по компонентам $20l$ с высокими факторами уширения.

Как следует из табл. 7, неконсервативные ДУ обуславливают более высокие по сравнению с деформационными ДУ факторы смещения основных отражений структур 9R и 9M. Различие в направлении смещения отражений дефектами разных типов совместно с особенностями анизотропии уширения отражений, позволяет однозначно установить тип дефектов, преобладающих в структуре.

В заключение подчеркнем, что рассмотренные нами структуры 9R и 9M – лишь примеры, иллюстрирующие возможности применения полученных теоретических результатов для дифракционного исследования многочисленной группы мартенситных и иных фаз с орторомбическими и моноклинными искажениями.

Работа поддержана грантами р2001урчел-02-09 и НШ-778 2003 3

Литература

1. Kakinoki J., Komura Y. Diffraction by a one-dimensionally disordered crystal // Acta Crystallogr. – 1965. – V. 19. – № 1. – P. 137–147.
2. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А. Общее решение задачи о дифракции рентгеновских лучей на плотноупакованных кристаллах с хаотическими дефектами упаковки типа вычитания // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – № 6. – С. 1142–1149.
3. Мирзаев Д.А., Рушиц С.В. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах с дефектами упаковки // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – № 4. – С. 670–677.
4. 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.
5. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. 2. Модель гетерофазных структур. // Там же. – С. 83–89.
6. Kajiwara S. Theoretical Analysis of the Crystallography of the Martensitic Transformation of BCC to 9R Close-Packed Structure // Trans. Japan Inst. Metals. – 1976. – V. 17. – № 7. – P. 435–446.
7. Ландау Л.Д. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами с переменной структурой. // ЖЭТФ. – 1937. – Т. 7 – № 11. – С. 1227–1231.
8. Nishiyama Z., Kakinoki J., Kajiwara S. Stacking faults in the martensite of Cu – Al alloy // J. Phys. Soc. Jap. – 1965. – V. 20. – № 7. – P. 1192–1211.
9. Kajiwara S. Stacking Disorder in Martensite of Cu–Zn Alloy // J. Phys. Soc. Jap. – 1971. – V. 30. – № 3. – P. 768–774.

Поступила в редакцию 15 мая 2003 г.