

СТРУКТУРА МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

С.В. Рущиц, В.Л. Ильичев

Долгое время считалось, что высокотемпературная ОЦК-фаза в литии и натрии испытывает при охлаждении до низких температур превращение в ГПУ-фазу [1]. Однако дальнейшие нейтрон-дифракционные исследования [2-6] 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). Если в ГЦК-структуре каждый плотноупакованный слой смещен относительно предыдущего слоя в одном направлении, то в ГПУ-структуре каждый второй слой, а в 9R-структуре каждый третий слой смещается в противоположном направлении. Эти слои, обозначенные на рисунке знаком (-), обычно называют сдвигами упаковки (СУ). Следовательно, плотность СУ для рассматриваемых структур равна 0, 1/2 и 1/3, соответственно.

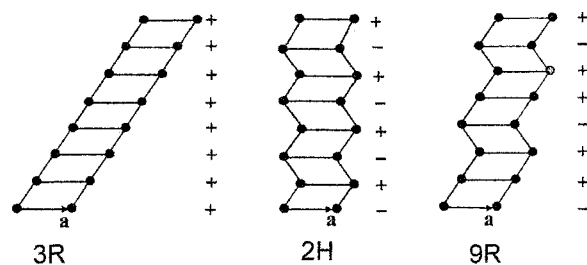


Рис. 1. Укладка атомных слоев в структурах 3R (ГЦК), 2H (ГПУ) и 9R

Мартенситное превращение в литии происходит ниже 72 К. На дифрактограммах лития помимо отражений исходной ОЦК-структуры фиксируются отражения 9R-мартенсита, а также очень слабые рефлексы ГЦК-структуры [4]. При отогреве до 120 К 9R-мартенсит сначала превращается в почти совершенную ГЦК-фазу, и только затем при 180 К происходит обратное ГЦК→ОЦК превращение.

В натрии ниже 35 К одновременно с 9R-мартенситом образуется значительное количество гексагонального мартенсита. До сих пор не установлено, имеет ли он решетку ГПУ, искаженную дефектами упаковки [5], либо представляет собой смесь длиннопериодных почти гексагональных политипов [6]. При нагреве до 40К происходит обратное 9R→ОЦК превращение, а выше 70 К и гексагональный мартенсит натрия непосредственно 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 [7] сделан вывод, что равновесной низкотемпературной фазой в литии является ГЦК, а ме-

тастабильная структура 9R образуется только потому, что обеспечивает минимум когерентных напряжений на межфазной поверхности с ОЦК матрицей, т.е. является адаптивной фазой [8]. 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 мартенсите высокой концентрации планарных дефектов. Определение типа и концентрации этих дефектов необходимо, как для уточнения структуры мартенситных фаз, так и для понимания истинных причин и механизмов структурных превращений в щелочных металлах.

Характер смещения рефлексов, принадлежащих периоду обратной решетки структуры 9R лития, представлен на рис. 2 [2-4]. Угловое расстояние λ_1 между рефлексами *S* (сильный) и *M* (средний) превышает «нормальную» величину 120° по шкале переменной обратного пространства (период обратной решетки принят равным 2π), тогда как угловое расстояние λ_2 между рефлексами *S* (сильный) и *W* (слабый) значительно меньше 120° .

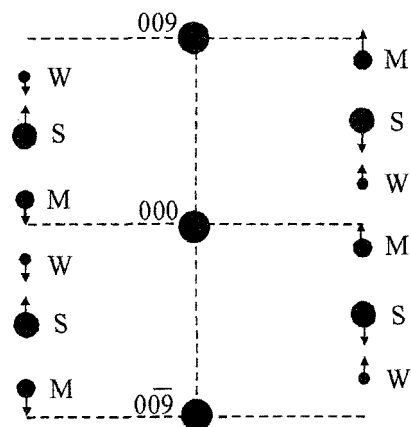


Рис. 2. Характер смещения рефлексов 9R-мартенсита в литии

Экспериментальные значения величины смещения ($\Delta\xi$) и ширины отражений (*B*), полученные на поликристаллах и монокристаллах в работах [2-4], представлены в табл. 1. (Слабые отражения *W* на дифрактограммах порошковых образцов не выявлялись.)

В [3] наблюдаемые особенности дифракционных картин 911-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 [3] нельзя признать удовлетворительной. Действительно, расчетные значения смещения отражений M оказались значительно меньше наблюдаемых, а предсказанное смещение слабых отражений W не совпадало с экспериментом даже по знаку.

Аналогичное несоответствие наблюдалось и при анализе дефектной структуры 9R-мартенсита в натрия (табл. 2).

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, кроме гексагональных, других типов планарных дефектов. Предложенный нами ранее метод моделирования дифракционных картин [11], в котором свободными параметрами являются законы распределения расстояний между соседними СУ (модель упорядочения СУ) позволяет легко решить эту задачу. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями величины смещений и уширения отражений (см. последнюю строку табл. 1 и 2) удалось получить, допуская присутствие в структуре 911-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. 3).

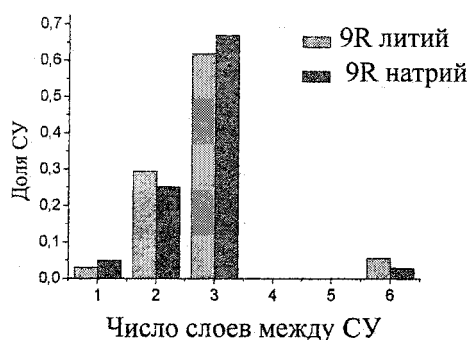


Рис. 3. Распределения сдвигов упаковки в 9R-мартенсита лития и натрия

Следует подчеркнуть, что подобранные параметры дефектной структуры не являются единственным решением и допускают небольшие вариации. Однако эти вариации параметров практически не влияют на результирующую плотность сдвигов упаковки в 9R-мартенсита лития ($f_{cy} = 0,356 \pm 0,002$) и натрия, которая существенно превышает значение 1/3, соответствующее совершенной структуре 9R.

Дефектная структура гексагонального мартенсита натрия изучена на основании данных, полученных в [6] дифрактометрией монокристалльных образцов. Рефлексы гексагонального мартенсита сильно смещены от идеальных позиций рефлексов ГПУ-структуры по направлению к ближайшим рефлексам структуры 9R (табл. 3).

На этом основании авторы [6] посчитали, что структура гексагонального мартенсита в натрия

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения величины смещения и уширения отражений 9R-мартенсита в литии

| Источник | $\Delta \xi_S^0$ | $\Delta \xi_M^0$ | $\Delta \xi_W^0$ | λ_1^0 | λ_2^0 | B_S^0 | B_M^0 | f_{cy} |
|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|---------------|---------|---------|----------|
| Поликристалл [3] | 2,5 | -6,8 | - | 129,3 | - | 6 | 27 | |
| Монокристалл [4] | 2,3 | -8,5 | -3,5 | 130,8 | 114,2 | 10 | 23 | |
| Расчет [3] | 2,5 | -3,7 | 2,4 | 126,1 | 119,9 | 2 | 6 | 0,355 |
| Наш расчет | 2,4 | -8,3 | -3,3 | 130,7 | 114,3 | 8 | 19 | 0,356 |

Таблица 2

Экспериментальные и теоретические значения величины смещения и уширения отражений 9R-мартенсита в натрия

| Источник | $\Delta \xi_S^0$ | $\Delta \xi_M^0$ | $\Delta \xi_W^0$ | λ_1 | λ_2 | B_S^0 | B_M^0 | f_{cy} |
|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|-------------|---------|---------|----------|
| Поликристалл [3] | 3,5 | -8,9 | - | 132,4 | - | 7 | 15 | |
| Монокристалл [6] | 3,4 | -7,0 | ~ 0 | 130,4 | 116,6 | ~ 10 | ~ 20 | |
| Расчет [3] | 3,5 | -5,4 | 3,1 | 128,9 | 119,6 | 3 | 9 | 0,364 |
| Наш расчет | 3,5 | -8,2 | 0 | 131,7 | 116,5 | 6 | 12 | 0,360 |

Таблица 3

Экспериментальные и теоретические значения величины смещения и уширения отражений гексагонального мартенсита в натрия

| Источник | $\Delta \xi_S^0$ | $\Delta \xi_M^0$ | λ_1 | B_S^0 | B_M^0 | f_{cy} |
|------------------|------------------|------------------|-------------|---------|---------|----------|
| Монокристалл [6] | -6,1 | 3,0 | 170,9 | ~ 10 | ~ 25 | |
| Наш расчет | -6,1 | 3,1 | 170,8 | 12 | 24 | 0,441 |

отличается от ГПУ и является смесью длиннопериодных «почти гексагональных» структур 15R и 27R. Указанные структуры представляют собой тонкие прослойки ГПУ-фазы с регулярными дефектами упаковки кубического типа. Такая трактовка кажется нам искусственной и необоснованной. Во-первых, дополнительные рефлексы, свидетельствующие 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 шпотноупакованных 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 удалось обеспечить наблюдаемое смещение и уширение рефлексов (рис. 4). Отметим, что плотность сдвигов упаковки гексагонального мартенсита ($f_{\text{СУ}} = 0,441$) оказывается существенно ниже нормальной для ГПУ-структуры величины $1/2$.

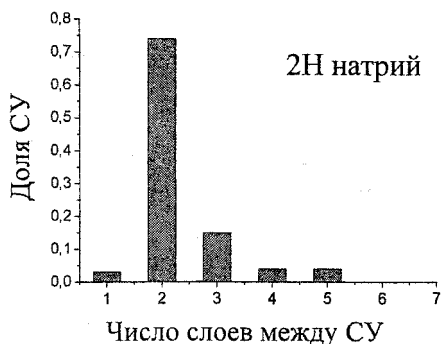


Рис. 4. Распределения сдвигов упаковки в 2H-мартенсите натрия

Любая теория, претендующая на адекватное описание мартенситных превращений в литии и натрии, должна объяснить наблюдаемую высокую степень дефектности мартенситных структур. Теории, использующие формализм Гинзбурга-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, теории [7, 8], предполагающие, что 9R-мартенсит является метастабильной фазой, обеспечивающей минимум упругих искажений на межфазной границе, связывают по-

явление дефектов упаковки с осуществлением ими деформации с инвариантной плоскостью.

Для проверки последней гипотезы в работе выполнен расчет кристаллографических характеристик наблюдаемых мартенситных превращений. Деформация превращения T представлялась в виде двух последовательных деформаций с инвариантными плоскостями

$$T = S_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

Первая деформация

$$S_1 = I + [1 + c_1, c_2, \bar{1} + c_3][1, c_4, 1 + c_5]^T, \quad (2)$$

представляет собой сдвиг по плоскости (101) ОЦК-фазы, дополненный небольшой дилатацией (c_i – малые параметры), и преобразует плоскости (110) ОЦК-фазы в плотноупакованные плоскости мартенсита. Вторая деформация

$$S_2 = I + c_6[\bar{1}10][110]^T \quad (3)$$

обеспечивает правильную укладку плотноупакованных слоев мартенситной решетки. Свободные параметры c_i деформаций находятся решением системы уравнений, которые связывают базисные вектора решеток до и после превращений:

$$\begin{aligned} (T \cdot x_m) \cdot (T \cdot y_m) &= 0, & |T \cdot x_m| &= a_m, \\ (T \cdot x_m) \cdot (T \cdot z_m) &= 0, & |T \cdot y_m| &= b_m, \\ (T \cdot z_m) \cdot (T \cdot y_m) &= 0, & |T \cdot z_m| &= c_m. \end{aligned} \quad (4)$$

Деформация S_2 является чистым сдвигом и потому она может быть легко скомпенсирована на макроскопическом уровне дополнительным сдвигом g противоположного направления по плотноупакованным плоскостям мартенсита путем образования дефектов упаковки. Определив величину деформации S_2 , можно найти плотность СУ, требуемую для ее компенсации:

$$f_{\text{СУ}} = gd/\delta = -3c_6. \quad (5)$$

Здесь d – межслоевое расстояние, δ – величина относительного смещения двух соседних слоев.

Расчитанные для лития и натрия кристаллографические характеристики хорошо согласуются с их экспериментальными значениями.

Наиболее важный результат проведенных расчетов заключается в том, что величина деформации с инвариантной плоскостью при ОЦК→9R превращении в литии значительно меньше, чем при превращении ОЦК-фазы в ГЦК-структуру. Отсюда следует, что при близких значениях энергий плотноупакованных мартенситных структур образование 9R-мартенсита является наиболее предпочтительным. Действительно, теоретическая (требуемая для реализации деформации с инвариантной плоскостью) плотность СУ в 9R-мартенсите должна несколько превосходить «нормальную» плотность сдвигов упаковки структуры 9R ($f_{\text{СУ}} = 1/3$) и достигать за счет дополнительных дефектов упаковки значения $\sim 0,36$. Эта величина очень хорошо согласуется с величиной $f_{\text{СУ}}$, опре-

деленной нами из анализа дифракционных картин 9R-мартенсита лития и натрия. Легко убедиться, что обнаруженные нами СУ на расстояниях в один и два слоя друг от друга не могут возникать в совершенной 9R-структуре после ее формирования. Следовательно, они образуются в процессе роста мартенситной фазы и непосредственно связаны с механизмом мартенситного превращения

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 [8].

Проведенный анализ атомных смещений показал, что превращение адаптивной фазы 9R в ГЦК-структуру может происходить альтернативным смещением плотноупакованных слоев по всем трем возможным направлениям. Такой механизм перестройки решетки сохраняет макроскопически неискаженную плоскость габитуса, однако 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 все термически активируемые процессы. Следует отметить, что рассмотренный кристаллографический механизм обратного превращения в литии объясняет еще один экспериментальный факт: разрушение монокристаллов на отдельные зерна при нагреве до комнатной температуры [5]. Полные дислокации, образующиеся на межфазной поверхности ГЦК-мартенсита в результате 9R- \rightarrow ГЦК превращения, наследуются ОЦК-структурой, что вызывает ее рекристаллизацию.

В натрии величина деформации с инвариантной плоскостью при образовании стабильного ГПУ-мартенсита в два с лишним раза меньше, чем при ОЦК- \rightarrow ШЦК превращении. Как следствие, оказывается возможным одновременное образование адаптивного 9R-Мартенсита и ГПУ-структуры, содержащей дефекты упаковки, понижающие плотность СУ до значения 0,44. Однако эта величина не достигает требуемого для обеспечения неискаженной плоскости габитуса значения 0,36.

Поэтому можно ожидать образование на межфазной поверхности небольшого количества полных дислокаций либо планарных дефектов по иным (не базисным) плоскостям.

Литература

1. Barrett, C.S. X-ray study of the alkali metals / C.S. Barrett // *Acta Crystallogr.* - 1956. - V. 9, № 8. - P. 671-677.
2. Smith, H.G. Martensitic phase transformation of single-crystal lithium from bcc to a 9R-related structure / H.G. Smith // *Physical Review Letters.* - 1987. - V. 58, № 12. - P. 1228-1231.
3. Berliner, R. Neutron powder-diffraction studies of lithium, sodium, and potassium metal / R. Berliner, O. Fajen, H.G. Smith // *Physical Review B.* - 1989. - V. 40, № 18. - P. 12086-12096.
4. Schwarz, W. Polytype structures of lithium at low temperatures / W. Schwarz, O. Blaschko // *Physical Review Letters.* - 1990. - V. 65, № 25. - P. 3144-3147
5. Schwarz, W. Diffuse-neutron-scattering investigation of the low-temperature phases of sodium / W. Schwarz, O. Blaschko // *Physical Review Letters.* - 1992. - V. 46, № 22. - P. 14448-14452.
6. Structures of sodium metal / R. Berliner, H.G. Smith et al. // *Physical Review B.* - 1992. - V. 46, № 22-P. 14436-14447.
7. The martensite phase of high-purity lithium / W. Pichl, M. Krystian et al. // *J. Phys. IV.* - 2003. - V. 112.-P. 1095-1098.
8. Khachatryan, A.G. Adaptive phase formation in martensitic transformation / A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro, S. Semenovskaya // *Physical Review B.* - 1991. - V.38, N° 3. - P. 1695-1704.
9. Gooding, R.J. Theory of the bcc-to-9R structural phase transformation of Li / R.J. Gooding, J. A. Krumhansl // *Physical Review B.* - 1989. - V. 40, №18.-P. 12086-12096.
10. Blaschko, O. Theory of the Martensitic phase transformations in lithium and sodium / O. Blaschko, V. Dmitriev, P. Toledano // *Physical Review B.* - 1999. - V. 59, № 14. -P. 9095-9112.
11. Рущиц, С.В. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. 1. Модель упорядочения дефектов упаковки / С.В. Рущиц, Д.А. Мирзаев, В.Л. Ильичев // *ФММ.* - 2002. - Т. 93, № 1. - С. 74-82.