

Модуляция коротковолновых атомных смещений в сплаве на основе TiNi, предшествующая мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$

© В.Н. Гришков, А.И. Лотков, С.Ф. Дубинин*, С.Г. Теплоухов*, В.Д. Пархоменко*

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,

634021 Томск, Россия

E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

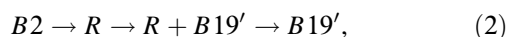
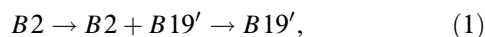
(Поступила в Редакцию 16 декабря 2003 г.)

Проведены нейтронографические исследования тонкой структуры монокристалла сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ перед мартенситным превращением (МП) $B2 \rightarrow B19'$ (температура начала МП $M_H = 200$ К). Обнаружено, что при охлаждении ниже 460 К формируются экстрарефлексы, положение которых в обратной решетке $B2$ -фазы соответствует полной нелифшицевской звезде волнового вектора $\mathbf{q} = 0.225\langle 112 \rangle$. При температурах ниже 430 К возникают экстрарефлексы $0.45\langle 110 \rangle$, отвечающие эффектам рассеяния второго порядка. В интервале температур 300–460 К наблюдались обратимое и безгистерезисное изменение интенсивностей и положения экстрарефлексов обоих типов. Результаты анализа интенсивностей и пространственного распределения экстрарефлексов в обратной решетке $B2$ -фазы показали, что в предпереходной области температур в исследуемом монокристалле формируется сверхструктура смещений с ведущей ролью продольно-поляризованных волн атомных смещений $\mathbf{q} = 0.225\langle 112 \rangle$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17849) и Комплексного интеграционного проекта СО РАН (проект № 24, постановление президиума СО РАН № 62 от 21.02.2003 г.) и Государственного контракта № 40.012.1.1.1150 (Нейтронные исследования конденсированных сред).

1. Введение

Двойные сплавы на основе никелида титана испытывают две основные последовательности мартенситных превращений (МП)



где $B2$ высокотемпературная фаза с дальним порядком по типу CsCl, $B19'$ и R — мартенситные фазы с моноклинной и ромбоэдрической структурами соответственно [1,2]. Последовательность МП (1) характерна для эквиатомного сплава (независимо от термической обработки) и для сплавов с более высоким содержанием атомов Ni, закаленных из области гомогенности $B2$ -фазы. Концентрационный интервал области гомогенности $B2$ -фазы резко сужается при понижении температуры от ~ 57 at.% Ni при 1370 К [3] до ≤ 50.8 at.% Ni при 773 К [3,4]. Таким образом, сплавы на основе TiNi, обогащенные атомами никеля, являются стареющими и в них после термообработки при температурах ниже 770–800 К МП реализуется в последовательности (2) [4]. В широкой области температур, предшествующих формированию мартенситных фаз R и $B19'$, наблюдается появление предпереходных структур, обуславливающих особенности изменения физико-механических свойств двойных сплавов на основе TiNi [1,2,5]. Наиболее подробно различными методами (электронная микроскопия [1,5,6], рентгенография [5,7], нейтронография [2,8,9])

исследованы закономерности формирования промежуточной структуры сдвига (ПСС), предшествующей МП $B2 \rightarrow R$ (ПСС1). Образование ПСС1 характеризуется появлением на дифракционных картинах рассеяния электронов, нейтронов и рентгеновских лучей экстрарефлексов $1/3\langle 111 \rangle$, $1/3\langle 112 \rangle$ и $1/3\langle 110 \rangle$. Формирование ПСС1 связывают с корреляцией поперечных волн атомных смещений $1/3\langle 110 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\mathbf{u}}$ (\mathbf{q} и \mathbf{u} — волновой вектор и вектор поляризации соответственно), возникающих как следствие „смягчения“ одноименной поперечной фононной моды $TA_{2\xi}[110]$ вблизи $\xi = 1/3 [10,11]$.

Закономерности формирования промежуточной структуры сдвига второго типа (ПСС2), предшествующей МП $B2 \rightarrow B19'$, исследованы не столь подробно, как ПСС1, и в основном методами электронной микроскопии [1,5,6,12]. ПСС2 идентифицируется по появлению диффузноподобных экстрарефлексов вблизи положений $1/2\langle 110 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы, сильно уширенных вдоль одноименных направлений. Уширение экстрарефлексов ПСС2 связывается с несоразмерностью ее структуры относительно кристаллической решетки $B2$ -фазы, однако прямых подтверждений этого в [5] не получено. В явном виде несоразмерная ПСС2 наблюдалась в [9,13] при нейтронографическом исследовании предпереходной фазы в массивном монокристалле сплава $Ti_{49}Ni_{51}$, в котором после закалки от температуры 1073–1123 К реализовалась последовательность фазовых превращений $B2 \rightarrow ПСС2 \rightarrow B19'$. Компоненты дублетных экстрарефлексов возникали ниже 420 К на радиаль-

ных направлениях $\langle 110 \rangle$ в положениях $(1/2 \pm \delta_2)\langle 110 \rangle$, а величина параметра несоизмерности δ_2 достигала 0.09–0.10. Позднее [14] эти же авторы показали, что аналогичные экстрарефлексы возникают при температуре ниже 420 К и на нерадиальных направлениях $\langle 110 \rangle$. Однако для корректного описания структуры ПСС2 только на основе корреляций несоизмерных поперечных волн атомных смещений с волновыми векторами, близкими к $1/2\langle 110 \rangle$, результатов [13,14] недостаточно. Это обусловлено, в частности, присутствием на нейтронограммах слабых, но надежно идентифицированных экстрарефлексов $(1/2 - \delta_2)\langle 110 \rangle$ вблизи нулевого узла обратной решетки, которые в случае чисто поперечной поляризации должны иметь нулевую интенсивность. Вместе с тем появление этих экстрарефлексов может быть связано либо с продольной компонентой спектра волн атомных смещений, либо с дифракционными эффектами второго (и более высокого) порядка рассеяния нейтронов на корреляциях атомных смещений других типов. Таким образом, для моделирования структуры ПСС2 необходимо исследовать дифракционные эффекты, располагающиеся в других плоскостях или на других направлениях обратной решетки $B2$ -фазы, либо убедиться в их отсутствии. Прежде всего интерес представляют плоскости обратной решетки типа (110) и (111) , включающие высокосимметричные направления $\langle 112 \rangle$. Важность этих направлений определяется тем, что, например, продольные волны атомных смещений $2/3\langle 111 \rangle$, корреляция которых обуславливает превращение ($\beta \rightarrow \omega$) в сплавах с ОЦК структурой [5], эквивалентны поперечным волнам $1/3\langle 112 \rangle_q \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle_u$. Кроме того, в идеальной ОЦК структуре продольные волны атомных смещений $1/2\langle 110 \rangle_q \langle 1\bar{1}1 \rangle_u$ и поперечные волны $1/2\langle 110 \rangle_q \langle 1\bar{1}0 \rangle_u$ эквивалентны поперечной волне $1/2\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle_q \langle 1\bar{1}0 \rangle_u$, но для несоизмерных волн атомных смещений с q вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ подобная эквивалентность отсутствует.

Цель настоящей работы — представить систематизированные результаты нейтронографических исследований дифракционных эффектов: в направлениях $\langle 112 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы, возникающих при формировании ПСС2 в монокристалле $Ti_{49}Ni_{51}$ с последовательностью превращений $B2 \rightarrow ПСС2 \rightarrow B19'$.

2. Материалы и метод исследования

Исходный сплав $Ti_{49}Ni_{51}$ получен из электролитического никеля марки Н-0 и иодидного титана. Монокристалл выращен по методу Бриджмена в атмосфере гелия с предварительным вакуумированием до 10^{-3} Па. Подготовка монокристаллического образца ($\varnothing 10$ мм, высота 15 мм) с осью цилиндра, близкой к направлению $[001]$ $B2$, изложена в [8,9,13,14]. Разориентировка блоков мозаики не превосходит 1.2° . Исходное структурное состояние монокристаллического образца для исследований, как и в [9,13,14], получено закалкой

от температуры 1120 К в воде. Поверхностный слой закаленного образца удалялся методом химической полировки на глубину ~ 25 мм. При охлаждении образца в нем протекает МП $B2 \rightarrow B19'$ ($M_s = 200$ К). Результаты исследований [9,13,14] показали, что в интервале температур от 420 К до M_s формируется ПСС2, идентифицированная по появлению на нейтронограммах несоизмерных экстрарефлексов вблизи $1/2\langle 110 \rangle$.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов выполнены на специальном многодефектном дифрактометре для исследования тонкой кристаллической структуры монокристаллов в интервале температур от 1070 до 120 К. Длина волны нейтронов, падающих на образец, сформирована двойным кристалл-монокроматором из пиролитического графита и германия и составляла 0.1567 нм. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны монохроматических нейтронов позволили подавить эффекты кратных дифракционных гармоник, что существенно повысило чувствительность данной нейтронографической установки.

3. Экспериментальные результаты

Исследование картин рассеяния нейтронов от образца монокристалла $Ti_{49}Ni_{51}$ при $T = 295$ К по направлениям типа $\langle 110 \rangle$ и вдоль нерадиального направления $\langle 011 \rangle$ между структурными отражениями (011) и (022) $B2$ -фазы показало, что эти картины качественно подобны полученным в [8,9,13,14]. Нейтронограмма вдоль направления $\langle 011 \rangle$, не публиковавшаяся ранее, приведена на рис. 1. На нейтронограмме отчетливо видны компоненты дублетного экстрарефлекса вблизи $1/2(011)$, характерного для несоизмерной ПСС2. Воспроизводимость профилей экстрарефлексов вблизи $1/2[110]$ и подобный профиль экстраотражений вблизи $1/2[011]$ показывают, что структурное состояние образца монокристалла при 295 К в наших исследованиях [8,9,13,14] идентично и характеризуется присутствием несоизмерной ПСС2. Параметр несоизмерности δ_2 , характеризующий положение экстрарефлексов $(1/2 \pm \delta_2)\langle 110 \rangle$ относитель-

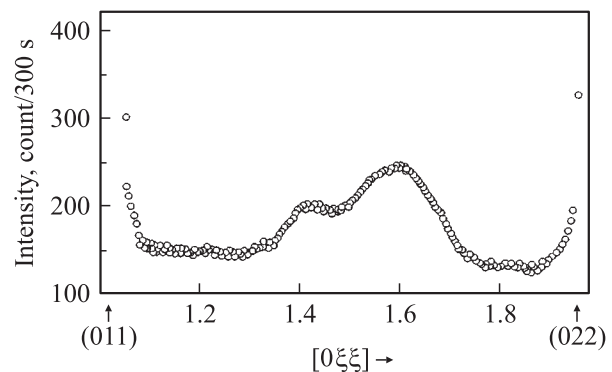


Рис. 1. Дифрактограмма вдоль направления $[011]$ обратной решетки $B2$ -фазы при 295 К.

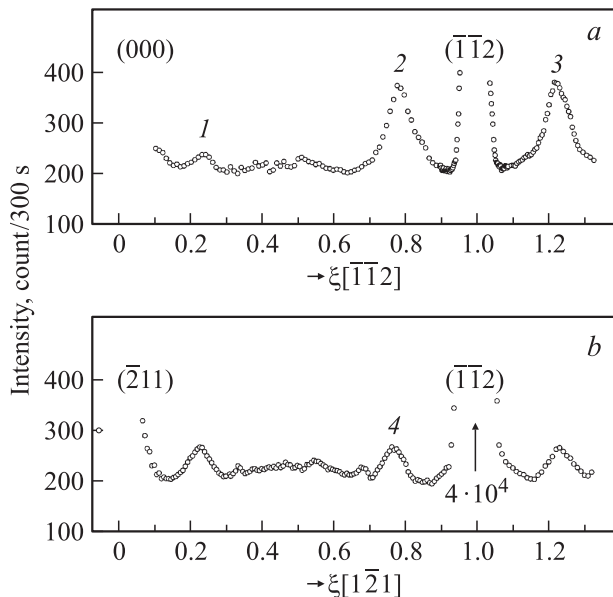


Рис. 2. Нейтронограммы вдоль радиального направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ (a) и направления $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$, проходящего через узлы $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ обратной решетки $B2$ -фазы (b). Съемки при 295 К.

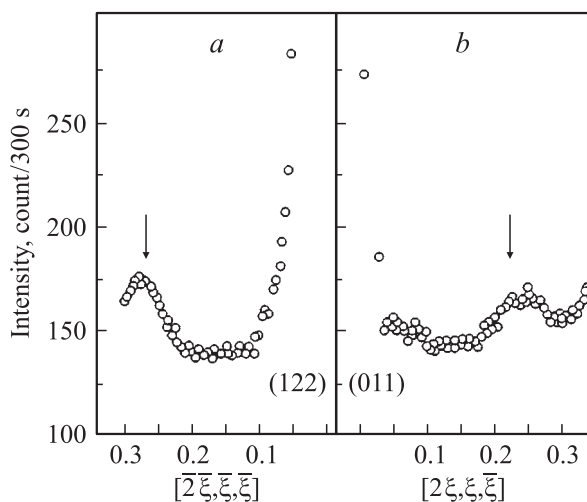


Рис. 3. Экстрарефлексы на нерадиальных направлениях $\langle 211 \rangle$, проходящих через разные узлы обратной решетки $B2$ -фазы: a — от (122) к $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, b — от (011) к (222).

но центров соответствующих зон обратной решетки $B2$ -фазы, составляет $\sim 0.05 \pm 0.01$.

Новые результаты получены при исследовании картин рассеяния нейтронов вдоль различных направлений $\langle 112 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы. На рис. 2, a приведена нейтронограмма при сканировании направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, которая является типичной для радиальных направлений $\langle 112 \rangle$. На рис. 2, b приведена нейтронограмма вдоль нерадиального направления $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$, пересекающего узлы обратной решетки $B2$ -фазы $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$. На рис. 3 представлены фрагменты нейтронограмм, полученных вдоль нерадиальных эквивалентных направлений $\langle 211 \rangle$, прохо-

дящих через сверхструктурный узел (122) (рис. 3, a) и структурный узел (011) (рис. 3, b) обратной решетки $B2$ -фазы. Характерной особенностью этих дифракционных картин является присутствие экстрарефлексов (обозначены цифрами 1–4 на рис. 2 и 1–7 на рис. 5) вблизи структурных и сверхструктурных узлов обратной решетки. Анализ нейтронограмм показывает, что положение этих экстрарефлексов определяется выражением

$$\mathbf{G}_m = \mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{q}_m, \quad (3)$$

где \mathbf{q}_m — векторы типа $0.225\langle 112 \rangle$, m — номер экстрарефлекса. Форма профилей экстрарефлексов \mathbf{G}_m обладает заметной ориентационной зависимостью.

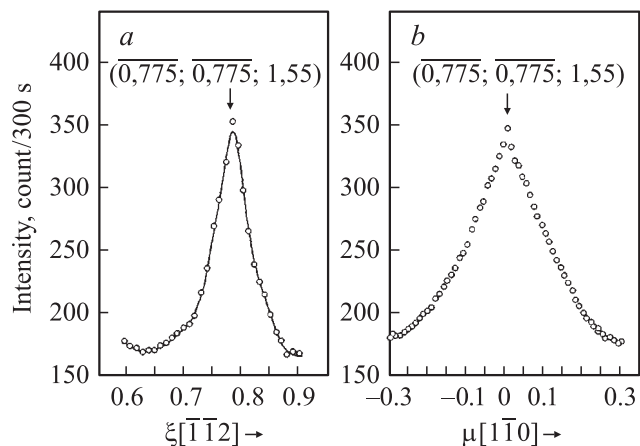


Рис. 4. Профили интенсивности экстрарефлекса $(0.775, 0.775, 1.55)$ вдоль радиального направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ (a) и перпендикулярного ему направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$ (b). Съемки при 295 К. $\Delta\mu = \Delta\xi/\sqrt{3}$.

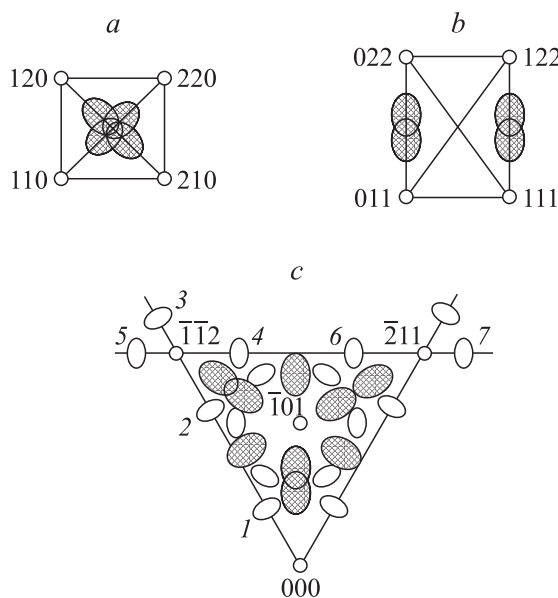


Рис. 5. Распределение экстрарефлексов вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы при 295 К: a — $(001)^*$, b — $(0\bar{1}\bar{1})^*$, c — $(1\bar{1}\bar{1})^*$. Обозначения те же, что на рис. 2.

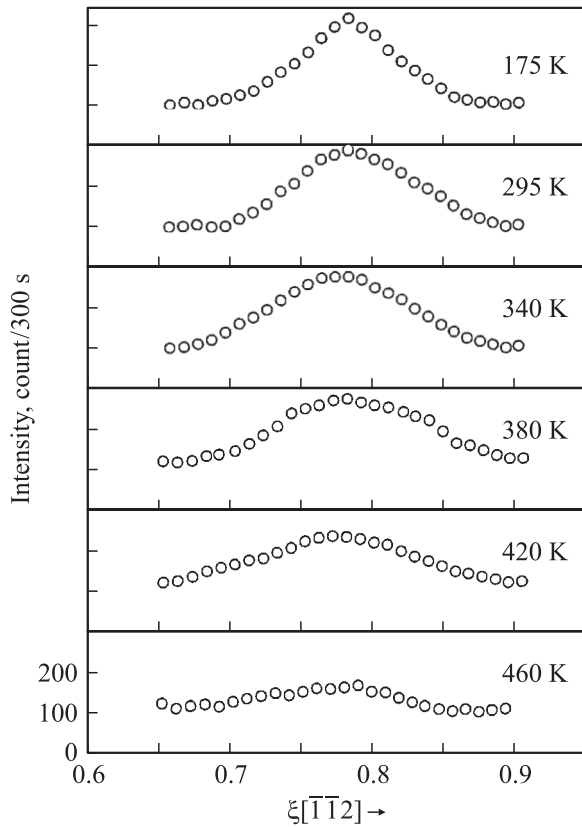


Рис. 6. Влияние температуры на профиль интенсивности экстрарефлекса $(0.775, 0.775, 1.55)$.

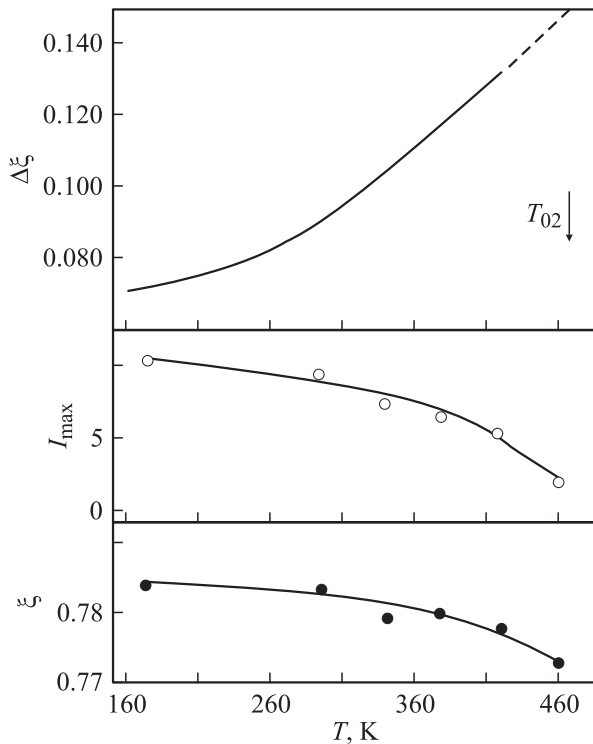


Рис. 7. Влияние температуры на положение экстрарефлекса $[0.775, 0.775, 1.55](\xi)$, интенсивность максимума (I_{\max}) и полуширину ($\Delta\xi$) при нагреве от 295 К.

На рис. 4 приведены профили экстрарефлекса $\mathbf{G}_2 = \langle 0.775, 0.775, 1.55 \rangle$, измеренные вдоль направления $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ и в перпендикулярном ему направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Из сравнения этих профилей видно, что полуширина экстрарефлекса \mathbf{G}_2 в направлении $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ заметно меньше, чем полуширина в направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Исследования, выполненные в настоящей работе, показали, что форма экстрарефлексов \mathbf{G}_m близка к дискообразной, причем плоскость диска перпендикулярна направлениям $\langle 112 \rangle$. Экстрарефлексы \mathbf{G}_m имеют диффузноподобный вид: их полуширины, измеренные вдоль направлений $\langle 112 \rangle$, в 1.5–2 раза превосходят полуширины ближайших брэгговских структурных и сверхструктурных отражений $B2$ -фазы.

Распределения экстрарефлексов \mathbf{G}_m на плоскостях $(001)^*$, $(0\bar{1}1)^*$ и $(111)^*$ обратной решетки $B2$ -фазы приведены на рис. 5. На этом же рисунке указаны и экстрарефлексы вблизи положений $1/2\langle 110 \rangle$ (открытые контуры), появляющиеся при охлаждении ниже $T_{01} = 430(\pm 10)$ К [9,13,14]. Для дальнейшего анализа природы появления экстрарефлексов \mathbf{G}_m важно исследовать температурные зависимости их интенсивностей и положений в обратном пространстве, а также определить температурный интервал их существования.

На рис. 6 приведены эволюция профиля экстрарефлекса $\mathbf{G}_2 = \langle 0.775, 0.775, 1.55 \rangle$ при нагреве, на рис. 7 — температурные зависимости максимума интенсивности (I_{\max}), полуширины ($\Delta\xi$) и положения (ξ). Видно, что I_{\max} почти линейно уменьшается при нагреве, а ξ незначительно ($\sim 0.015 \pm 0.005$) увеличивается, т.е. экстрарефлекс при нагреве смещается от ближайшего брэгговского отражения $(\bar{1}\bar{1}2)$, и при этом его полуширина заметно увеличивается. Из температурной зависимости I_{\max} видно, что температура исчезновения \mathbf{G}_2 при нагреве $T_{02} = 460(\pm 10)$ К. Заметим, что T_{02}

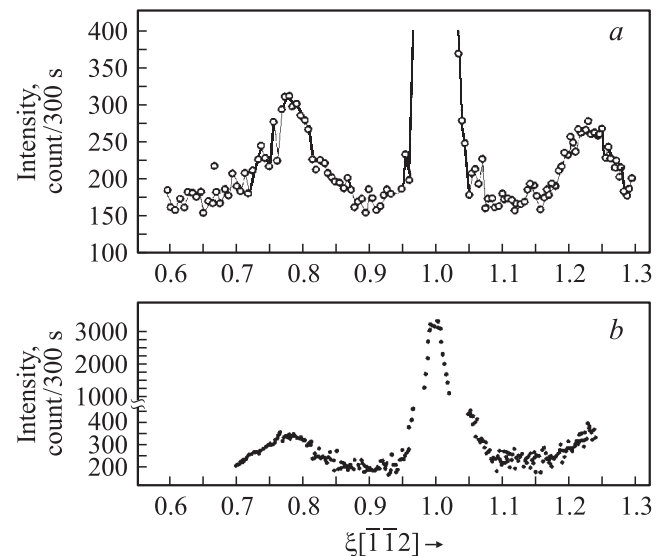


Рис. 8. Профили экстрарефлексов вблизи отражения $(\bar{1}\bar{1}2)$ $B2$ -фазы при 295 К: a — после нагрева до 460 К, b — через 1.5 года.

примерно на 40 К выше T_{01} . При повторном охлаждении до 295 К интенсивность и положение экстрарефлексов \mathbf{G}_m восстанавливаются (рис. 8, а). Таким образом, как экстрарефлексы вблизи $1/2\langle 110 \rangle$, так и экстрарефлексы \mathbf{G}_m сосуществуют в одном и том же температурном интервале, предшествующем мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$, и характеризуют предпереходную фазу ПСС2. Эта фаза является достаточно устойчивой в данном температурном интервале: никаких существенных изменений профиля и положений экстрарефлексов \mathbf{G}_m на нейтронограммах полученных через 1.5 года хранения образца при 295 К, не обнаружено (рис. 8, б).

4. Обсуждение результатов

Известно [6,16], что положение экстрарефлексов вблизи узлов обратной решетки исходной фазы, в которой вследствие корреляции волн атомных смещений различного типа с амплитудой u возникает модулированная структура, определяется вектором рассеяния

$$\mathbf{G}_j = \mathbf{b}_j + \sum p_i \mathbf{q}_i, \quad (4)$$

где \mathbf{b}_j — j -й узел обратной решетки; \mathbf{q}_i — i -й луч, например, нелифшицевской звезды волнового вектора, характеризующей спектр волн атомных смещений; p_i — целые числа (0, 1, 2...). Дифракционные эффекты первого порядка (одно из $p_i = \pm 1$, а остальные — нули) соответствуют закономерному появлению парных экстрарефлексов вблизи узлов обратной решетки в точках

$$\mathbf{G}_{ji} = \mathbf{b}_j \pm \mathbf{q}_i. \quad (5)$$

Интенсивности экстрарефлексов этого типа I_{ji} пропорциональны квадратам функции Бесселя от аргумента в виде $Z_p = (\mathbf{G}_{ji}, \mathbf{u}_p)$, причем экстрарефлексы в позициях $\mathbf{b}_j + \mathbf{q}_i$ и $\mathbf{b}_j - \mathbf{q}_i$ имеют равные интенсивности, а в приближении малых Z

$$I_{ji} \sim (\mathbf{G}_{ji}, \mathbf{u}_i)^2. \quad (6)$$

Дифракционные эффекты второго порядка могут возникать в точках обратного пространства

$$\mathbf{G}'_{ij} = \mathbf{b}_j \pm 2\mathbf{q}_i \quad (7)$$

(одно из $p_i = 2$, а остальные — нули).

Их интенсивности I'_{ij} имеют более сложный вид, а при малых Z приближенно могут быть оценены из следующего выражения:

$$I'_{ij} = (\mathbf{G}'_{ij}, \mathbf{u}_i)^4. \quad (8)$$

Как правило, I'_{ij} значительно менее интенсивны, чем I_{ji} .

Другой тип дифракционных эффектов второго порядка отвечает экстрарефлексам, положение которых характеризуется векторами рассеяния

$$\mathbf{G}''_{jkl} = \mathbf{b}_j \pm \mathbf{q}_k \pm \mathbf{q}_l \quad (9)$$

(два значения p_i равны ± 1 , например p_k и p_l , а остальные — нули). Интенсивности этих экстрарефлексов по

порядку величин близки к I'_{ji} . Интенсивности экстрарефлексов более высоких порядков значительно меньше, чем I'_{ji} и I''_{ji} , следовательно, вероятность обнаружить их очень низка.

Из сопоставления изложенных выше экспериментальных данных настоящей работы и представлений [17] следует обоснованное предположение, что экстрарефлексы на направлениях типа $\langle 112 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы являются дифракционными эффектами первого порядка, отвечающими полной нелифшицевской звезде волнового вектора

$$\mathbf{q} = 0.225\langle 112 \rangle, \quad (10)$$

каждый луч которой несоизмерим с трансляциями исходного кубического кристалла. В полном соответствии с представлениями [16,17] интенсивности экстрарефлексов с $\mathbf{b}_j + \mathbf{q}_i$ и $\mathbf{b}_j - \mathbf{q}_i$ практически одинаковы, если учесть различие угловых множителей интенсивности, которое может достигать $\sim 10\%$. Это, например, пары экстрарефлексов 2 и 3 и 4 и 5 на разных направлениях типа $\langle 112 \rangle$ вблизи структурного рефлекса $(\bar{1}\bar{1}2)$ $B2$ -фазы (рис. 2). Дополнительными аргументами в поддержку этих представлений являются и очень слабые диффузноподобные максимумы интенсивности вблизи положений $(1/2 \pm 0.05)\langle 112 \rangle$ (рис. 2), которые соответствуют, согласно [16,17], дифракционным эффектам второго порядка \mathbf{G}'_{ji} (см. (7) и (8)). Дублетные несоизмерные экстрарефлексы $(1/2 \pm \delta_2)\langle 110 \rangle$, где $\delta_2 \approx 0.05$, интенсивность которых на 30–40% ниже, чем интенсивность экстрарефлексов (10), и которые появляются при более низких температурах, чем T_{02} , также соответствуют дифракционным эффектам второго порядка (двухлучевые эффекты), но относятся ко второму их типу \mathbf{G}''_{jkl} (9). Например, экстрарефлексы на плоскости $(100)^*$ (рис. 1) появляются в результате корреляции атомных волн смещений типа

$$\mathbf{q}_{(011)} = 0.225\langle \bar{2}11 \rangle + 0.225\langle 211 \rangle = 0.45\langle 011 \rangle \quad (11)$$

(в приведенной зоне). Экстрарефлексы вблизи $1/2\langle 110 \rangle$ на плоскости $(001)^*$, представленные ранее в [9,13,14], также соответствуют корреляциям аналогичного типа

$$\mathbf{q}_{(110)} = 0.225\langle 112 \rangle + 0.225\langle 11\bar{2} \rangle = 0.45\langle 110 \rangle, \quad (12)$$

$$\mathbf{q}_{(0\bar{1}1)} = 0.225\langle 1\bar{1}2 \rangle + 0.225\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle = 0.45\langle 0\bar{1}1 \rangle. \quad (13)$$

Анализ экспериментальных дифракционных эффектов, обнаруженных на направлениях $\langle 112 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы, позволяет, следовательно, предполагать, что все 24 луча звезды волнового вектора (10) принимают участие в формировании дифракционных картин ПСС2 в закаленном монокристалле $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$. Фазовое превращение $B2 \rightarrow \text{ПСС2}$ в этом случае характеризуется, согласно [16], двухлучевым каналом перехода, а ПСС2 имеет полидоменное строение.

Другой важный вопрос, который можно обсуждать на основе имеющихся экспериментальных данных, относится к характеру волн смещений (поперечные или

продольные), возникающих в предпереходной области температур. Исходя из распределения экстрарефлексов в обратном пространстве, можно обоснованно предполагать, что в спектре волн атомных смещений, участвующих в формировании ПСС2, присутствуют волны с ярко выраженной продольной поляризацией. Основанием для такого предположения является присутствие слабых, но отчетливо выраженных экстрарефлексов $0.225\langle 112 \rangle$ на радиальных направлениях типа $\langle 112 \rangle$ вблизи нулевого узла обратной решетки $B2$ -фазы. Интенсивность этих экстрарефлексов для любого типа поперечной поляризации (\mathbf{u}) волн смещений атомов с $\mathbf{q} = 0.225\langle 112 \rangle$ (например, с \mathbf{u} вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 31\bar{2} \rangle$ и т.д.) должна быть нулевой.

Существенным аргументом в пользу участия продольных волн в формировании ПСС2 является присутствие на нейтронограммах экстрарефлексов $(1/2 - \delta_2)\langle 110 \rangle$ на радиальных направлениях $\langle 110 \rangle$ вблизи нулевого узла обратной решетки, являющихся согласно (9) двухлучевыми эффектами рассеяния нейтронов на модулированной структуре, соответствующей звезде волнового вектора (10).

Однако существование продольных волн смещений указанного выше типа не исключает и одновременного присутствия в предмартенситном состоянии сплава компонент с поперечной поляризацией и таким же волновым вектором вдоль $\langle 110 \rangle$, а в общем случае — присутствия волн атомных смещений с другими волновыми векторами и другой поляризацией смещений, дифракционные эффекты которых будут полностью или частично соответствовать распределению экстрарефлексов на нейтронограммах, полученных в настоящей работе.

Прежде всего не исключается присутствие поперечно-поляризованных волн с $\mathbf{q} = 0.225\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ и векторами поляризации типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Поперечные волны $1/2\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\mathbf{u}}$ в CsCl структуре эквивалентны поперечным волнам фононной ветви TA_2 [110] при $\xi = 1/2$. В [10,11] экспериментально установлено, что фононная ветвь $TA_2\xi$ [110] в сплавах на основе TiNi в целом является низкоэнергетической, а в [10,18,19] обнаружено, что вблизи границы зоны Бриллюэна наблюдается глубокий минимум, охватывающий достаточно широкий интервал волновых векторов (от $\xi \approx 0.4$ до $\xi = 1/2$). Развитие „аномального размягчения“ фононной ветви $TA_2\xi$ [110] вблизи $\xi = 1/2$ наблюдалось при охлаждении в предпереходной области температур [10]. Диффузно-подобные предпереходные эффекты, возникающие на электронограммах сплавов на основе TiNi, подробно обсуждались в [1,2,5,12] с позиции развития слабо несоизмерных скоррелированных волн атомных смещений $1/2\langle 110 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\mathbf{u}}$. Таким образом, дифракционные эффекты первого и второго порядков, возникающие при рассеянии нейтронов на скоррелированных волнах атомных смещений $(1/2 - \delta_2)\langle 110 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\mathbf{u}}$, могут в значительной степени перекрываться по пространственному положению в обратной решетке $B2$ -фазы с дифракционными

эффектами второго порядка типа (7) и (9) звезды волнового вектора (10). В частности, при $1/2 - \delta_2 = 0.45$ пространственное положение этих эффектов совпадает полностью.

В сплавах на основе TiNi высока также вероятность появления дифракционных эффектов, обусловленных корреляцией квазипоперечных волн атомных смещений так называемой специальной фононной моды, близкой к поперечно-поляризованной фононной моде $T_2\langle 112 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 11\bar{1} \rangle_{\mathbf{u}}$ (их разориентация составляет $\sim 5^\circ$ [20]). Размягчение специального модуля упругости C_s , характеризующего начало этой ветви фононного спектра, было обнаружено при охлаждении сплавов на основе TiNi [21] и других сплавов с исходной $B2$ -структурой (AuCd [22], NiAl [19,22], Au–Ag–Cd [23]) в предпереходной области температур. Заметное понижение энергии фононов $T_2\xi$ [112] при $\xi \approx 1/3$ экспериментально обнаружено только в предпереходной области температур мартенситного превращения $\beta \rightarrow 9R$ в сплаве Cu + 19.3Zn + 13Al (weight%) [24], а в большинстве других сплавов с исходной $B2$ -решеткой эта ветвь фононного спектра пока не исследована. В [25–27] предполагают, что в β -Ti, β -Zn и сплавах на их основе также должно наблюдаться понижение энергии фононов $T_2\xi$ [112], $\xi = 1/3$, эквивалентных в этом случае фононам продольной моды $LA\xi$ [111] при $\xi = 2/3$, размягчение которой наблюдалось при приближении к мартенситному $\beta \rightarrow \omega$ превращению во всех этих сплавах [5,25] и $\beta \rightarrow 9R$ переходу [24].

Сложное строение фононного спектра сплавов на основе никелида титана [28,29] позволяет предполагать вариантность развития скоррелированных волн атомных смещений различного типа и, следовательно, возможность формирования различных предпереходных структур ПСС2 (при доминировании продольных волн, поперечных волн или их различных комбинаций). Поэтому особо важное значение приобретают исследования дифракционных эффектов второго порядка, пространственное распределение и интенсивность которых позволят получить более определенную информацию о каждой из этих структур. В то же время, даже не учитывая возможность присутствия других волн смещений, отличных от продольно-поляризованных волн $\mathbf{q} = 0.223\langle 112 \rangle$, можно качественно оценить соотношения интегральных интенсивностей экстрарефлексов по формуле (6). Результаты этой оценки показывают, что наиболее интенсивные экстрарефлексы в кубической области обратного пространства, ограниченной узлами типа (200), должны наблюдаться вблизи структурных узлов типа (112), расположенных на радиальных направлениях $\langle 112 \rangle$, причем отношение интегральных интенсивностей этих экстрарефлексов на этих же направлениях, но расположенных вблизи нулевого узла, должно составлять примерно 8.6:1.0. Интегральные интенсивности экстрарефлексов, локализованных на нерадиальных направлениях $\langle 112 \rangle$, должны быть в 2–4 раза слабее, чем экстрарефлексы

на радиальных направлениях вблизи узлов (112). Экспериментальные соотношения экстрарефлексов, указанных выше и частично приведенных на рис. 2, 3 и 5, близки к расчетным: их разность не превосходит 20%. Различие экспериментальных и рассчитанных величин является удовлетворительным, с учетом того что выражение (6) получено в предположении малости аргумента соответствующих функций Бесселя, описывающих интенсивности экстрарефлексов [16,17]. Однако амплитуды смещений атомов в предмартенситной области температур (в том числе и в сплавах на основе TiNi [1,5,10]) могут составлять 10% и более от величин, соответствующих межплоскостным расстояниям, следовательно, выражение (6) использовано близко к пределу области его применения. Однако достигнутое согласие рассчитанных и экспериментальных значений столь тонких параметров, какими являются отношения интегральных интенсивностей экстрарефлексов, подтверждает предположение о доминирующей роли продольных волн смещений $0.225\langle 112 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 112 \rangle_{\mathbf{u}}$ при формировании структуры ПСС2 в исследуемом сплаве.

В заключение следует отметить, что дифракционные эффекты в виде сильно несоразмерных экстрарефлексов $(1/2-\delta_2)\langle 110 \rangle$ (δ_2 от 0.05 до 0.1) не являются уникальным явлением, существующим только в сплавах на основе TiNi с мартенситным превращением $B2 \rightarrow B19'$. В частности, на электронограммах, соответствующих плоскостям типа $(110)^*$ обратной решетки сплавов $\text{Ti}_{54}\text{Ni}_{46-x}\text{Fe}_x$ (x от 0 до 16 at.%) и $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50-x}\text{Fe}_x$ (x от 0 до 16 at.%), в предпереходной области температур перед мартенситным превращением $B2 \rightarrow B19$ (орторомбическая мартенситная фаза) наблюдались пары экстрарефлексов $\Delta_i\langle 110 \rangle$, $i = 1$ и 2 , положение которых в зависимости от состава и температуры съемок ($T > M_s$) изменялось от $\Delta_1 \approx 0.22$ до $\Delta_1 \approx 1/3$ и от $\Delta_2 \approx 1/2$ до $\Delta_2 \approx 1/3$ (для первого и второго экстрарефлекса каждой пары соответственно) [30]. В [31] на нейтронограммах сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{42}\text{Cr}_8$ тоже обнаружены экстрарефлексы $0.22\langle 110 \rangle$ в предпереходной области мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19$. При этом размягчения фоновой моды $TA_2\xi[110]$ при $\xi = 0.22$ в [31] не обнаружено. Другие плоскости и направления в [31] не исследовались. Причины появления этих экстрарефлексов в сплавах на основе TiPd неизвестны. Однако близость положения экстрарефлексов на направлениях $\langle 110 \rangle$ в сплавах на основе TiPd, легированных Fe и Cr [30,31], к дифракционным эффектам второго порядка звезды волнового вектора (8), \mathbf{G}''_{jkl} , дает основание полагать, что результаты детального исследования этих эффектов в сплавах на основе TiNi будут иметь важное значение не только для моделирования структуры ПСС2 в них, но и позволят развить более общие представления о структурах ПСС, возникающих в разных сплавах с мартенситным переходом $B2 \leftrightarrow B19'$ (или $B2 \rightarrow B19$).

5. Заключение

1) На нейтронограммах закаленного монокристалла сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ с монофазной $B2$ -структурой, испытывающей мартенситный переход $B2 \rightarrow B19'$ при охлаждении ниже $M_s = 200$ К, в котором при 300 К существует предпереходная промежуточная структура сдвига ПСС2, обнаружены рефлексы $0.225\langle 112 \rangle$, соответствующие дифракционным эффектам первого порядка полной 24-лучевой звезды волнового вектора $\mathbf{q} = 0.225\langle 112 \rangle$.

2) Обнаружены и исследованы дифракционные эффекты второго порядка в виде экстрарефлексов $0.45\langle 112 \rangle$ и $0.45\langle 110 \rangle$, близкие к соразмерным эквивалентным точкам $1/2\langle 110 \rangle$ обратной решетки $B2$ -фазы.

3) На основе полученного пространственного распределения дифракционных эффектов и анализа отношения интенсивностей экстрарефлексов, располагающихся как на радиальных, так и нерадиальных направлениях обратной решетки $B2$ -фазы, показано, что эти дифракционные эффекты обусловлены корреляцией продольно-поляризованных волн атомных смещений с $\mathbf{q} = 0.225\langle 112 \rangle$ в температурной области существования ПСС2.

4) Результаты температурной нейтронографии показали, что экстрарефлексы $0.225\langle 112 \rangle$ появляются при охлаждении ниже $T_{02} = 470 \pm 10$ К, а экстрарефлексы $0.45\langle 110 \rangle$ возникают при охлаждении ниже $T_{01} = 430 \pm 10$ К. Интенсивности всех обнаруженных экстрарефлексов увеличиваются при охлаждении до M_s , безгистерезисно уменьшаются до нуля при последующем нагреве выше T_{01} (для $0.45\langle 110 \rangle$) и T_{02} (для $0.225\langle 112 \rangle$) и вновь растут при повторном охлаждении ниже этих температур.

5) Сделано предположение о доминирующей роли корреляции продольно-поляризованных волн атомных смещений при формировании структуры ПСС2 в исследуемом сплаве. При этом не исключается возможность одновременного участия в этом процессе поперечно-поляризованных волн атомных смещений $(1/2-\delta_2)\langle 110 \rangle_{\mathbf{q}}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\mathbf{u}}$, где δ_2 может принимать значения от 0 до 0.1. Вариантность доминирующей роли волн атомных смещений разного типа, обусловленная, в частности, сложным строением спектра акустических фононов в сплавах на основе TiNi, может приводить к формированию разных ПСС2 со слабо отличающейся тонкой кристаллической структурой.

Список литературы

- [1] В.Н. Хачин, В.Г. Пушкин, В.В. Кондратьев. Никелид титана. Структура и свойства. Наука, М. (1992). 160 с.
- [2] А.И. Лотков. Автореф. докт. дис. Томск (1991). 36 с.
- [3] Сабури Тосио Киндзоку. Metals and Technology **59**, 8, 11 (1989).
- [4] А.И. Лотков, В.Н. Гришков. Изв. вузов. Физика **5**, 68 (1985).

- [5] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998). 368 с.
- [6] C.M. Hwang, M. Meichle, M.B. Salamon, C.M. Wayman. *Phil. Mag. A* **47**, 9 (1983).
- [7] S.M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii, U. Yamada. *Phys. Rev. B* **30**, 8, 4312 (1984).
- [8] S.F. Dubinin, A.I. Lotkov, S.G. Teploukhov, V.N. Grishkov, V.P. Scorobogatov. *Phys. Met. Metallogr.* **73**, 4, 401 (1992).
- [9] A.I. Lotkov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.N. Grishkov, V.P. Scorobogatov. *J. de Phys. IV. Col. C8. Suppl. J. de Phys. III* **5**, C8-551 (1995).
- [10] P. Moine, J. Allain, B. Renker. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 2517 (1984).
- [11] G. Herget, M. Mullner, G. Eckold, H. Tietze, W. Assmus. *IKF Annual Reports* **47**, 77 (1987).
- [12] P. Moine, G.M. Michal, R. Sinclair. *Acta Met.* **30** 109 (1982).
- [13] С.Ф. Дубинин, А.И. Лотков, С.Г. Теплоухов, В.Н. Гришков. *Изв. вузов. Физика* **38**, 1, 56 (1995).
- [14] А.И. Лотков, С.Ф. Дубинин, В.Н. Гришков, С.Г. Теплоухов. *Материаловедение* **10**, 11 (2000).
- [15] A.I. Simons, C.M. Varma. *Solid Stat. Commun.* **35**, 317 (2000).
- [16] Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИИЛ, М. (1950). 521 с.
- [17] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, П.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 312 с.
- [18] T. Ohba, T. Fukuda, T. Tabata, T. Kakeshita. *Prog. Int. Conf. on martensitic transformations „ICOMAT’02“*. *J. Phys. IV France* **112**, 639 (2003).
- [19] X. Ren, K. Taniwaki, K. Otsuka, Y. Mori. *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 280 (2001).
- [20] A. Nagosawa, N. Nakanishi, K. Enami. *Phil. Mag. A* **43**, 6, 1345 (1981).
- [21] А.И. Лотков, В.А. Гончарова, В.П. Лапшин, В.А. Чернышова, В.Н. Гришков, Д.Р. Дмитриев. *Доклады РАН* **343**, 2, 187 (1995).
- [22] A. Nagasawa, Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jap.* **45**, 4, 1249 (1978).
- [23] A. Nagasawa, N. Nakanishi, H. Morimoto, M. Takano, Y. Matsuo, T. Suzuki. *J. Phys. Soc. Jap.* **47**, 2, 535 (1979).
- [24] G. Guenin, D.R. Jara, M. Morin, L. Delaey, R. Pynn, P.F. Gobin, *J. de Phys.* **43**, C4-597 (1982).
- [25] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, G. Vogl. *Trans. Tech. Publ.* **66-69**, 365 (1989).
- [26] W. Petry, T. Flottmann, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 6, 722 (1988).
- [27] J.A. Krumhansl, R.J. Gooding. *Phys. Rev. B* **39**, 5, 3047 (1989).
- [28] X. Huang, C. Bungaro, V. Godlewsky, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **65**, 014108-1 (2002).
- [29] K. Parlinski, M. Parlinska-Wojtan. *Phys. Rev. B* **66**, 064307-1 (2002).
- [30] K. Enami, T. Yoshida, S. Nenno. *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations „ICOMAT’86“*. *JIM. Japan.* (1986). P. 103.
- [31] B.L. Winn, S.M. Shapiro, R. Erwin, D.L. Schlagel, T. Lograsso. *Appl. Phys.* **A74** [Suppl.], S1182 (2002).