

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 536.424.1.001

МОДЕЛЬ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ $B2 \rightarrow R$ В СПЛАВАХ С $B2$ -СВЕРХСТРУКТУРОЙ

© 2012 г. Ю. С. Золотухин*, А. И. Лотков*, А. А. Клопотов**, В. Н. Гришков*

* Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 Томск, пр. Академический, 2/4

** Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003 Томск, пл. Соляная, 2

Поступила в редакцию 23.08.11 г.;
в окончательном варианте — 03.11.2011 г.

Рассмотрены возможные структурные превращения $B2 \rightarrow R$ через промежуточную структуру R_0 с пространственной группой D_{3d}^3 . Вычислены подгруппы с гексагональной решеткой группы D_{3d}^3 связанные с нарушением симметрии структуры R_0 смещениями атомов с волновыми векторами,

принадлежащими двухлучевой звезде $K_{13}^H = \left\{ k_1^H = \frac{1}{3}(b_1^H + b_2^H), k_2^H = -k_1^H \right\}$, где b_1^H, b_2^H — векторы

обратной решетки гексагональной системы. Предложена кристаллографическая модель возможных превращений $B2$ -структуры в R -мартенсит, характеризуемая единственным для всех превращений параметром порядка.

Ключевые слова: $B2$ -структура, R_0 -структура, пространственная группа, неприводимые представления, индуцированные представления, базисные векторы неприводимых представлений.

1. ВВЕДЕНИЕ

В [1] проведен анализ возможных изменений симметрии $B2$ -структуры, обусловленных смещениями атомов с волновыми векторами (BB) типа $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle$ и $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$. В частности, применительно к $B2$ -сплавам на основе TiNi (структура типа CsCl), была рассмотрена возможность перестройки $B2$ -структуры, пространственная группа (ПГ) $O_h^1 = Pm\bar{3}m$, в так называемую R -фазу, ПГ $C_3^1 = P\bar{3}$ или $C_{3i}^1 = P\bar{3}$. В результате проведенного анализа было показано, что структуры смещений с BB типа $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle_k$ хотя и имеют место в $B2$ -сплавах на основе TiNi, но не являются структурами, близкими к структуре R -фазы. Вместе с тем, возможно образование комплексов доменов, сформированных статическими волнами смещений атомов типа $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle_k, \frac{1}{3}\langle \bar{1}10 \rangle_e$, которые преобразуются друг в друга поворотами вокруг осей типа $\langle 111 \rangle$ $B2$ -решетки на углы 120° и 240° . ПГ-структур, сформированных статическими волнами смещений с BB -типа $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ (табл. 9 из [1]), разделяются на два типа. К первому типу относятся группы D_{3d}^3, C_{3v}^1 с

гексагональной H -решеткой, а ко второму типу относятся группы C_{2h}^3, C_s^3, C_2^3 , принадлежащие моноклинной системе (решетка базоцентрированная). Структуры с H -решеткой формируются статическими волнами смещений, вектор поляризации которых имеет направление типа $\langle 111 \rangle$, а для моноклинных структур векторы поляризации лежат в плоскостях типа $\{111\}$, перпендикулярных направлениям $\langle 111 \rangle$.

Обозначим вычисленную в [1] структуру с ПГ D_{3d}^3 через R_0 . Как уже отмечалось в [1], структура R_0 на ранних стадиях изучения сплавов на основе TiNi считалась структурой, соответствующей R -мартенситу [2]. Дальнейшие исследования [3] показали, что элементарная ячейка R -фазы (ПГ $P\bar{3}$ или $P\bar{3}$), так же, как и ячейка структуры R_0 , является гексагональной с площадью основания в три раза большей, чем площадь основания ячейки R_0 . Высоты элементарных параллелепипедов R - и R_0 -структур совпадают. Смещения атомов, которые формируют R -фазу, лежат в плоскостях типа $\{111\}_{B2}$. Эти смещения, как было сказано выше, приводят к структурам с ПГ моноклинной системы. Следовательно, необходим поиск дополнительной перестройки структуры R_0 в структуру R . Из анализа звезд гексагональной сингонии вытекает, что наиболее пригодной для моделирова-

Таблица 1. Соответствие операций симметрии C и H систем

C	h_1	h_5	h_9	h_{13}	h_{17}	h_{21}	h_{25}	h_{29}	h_{33}	h_{37}	h_{41}	h_{45}
H	H_1	H_5	H_9	H_3	H_7	H_{11}	H_{13}	H_{17}	H_{15}	H_{21}	H_{19}	H_{23}

ния такой перестройки является двухлучевая звезда $\mathbf{K}_{13}^H = \{\mathbf{k}_1^H = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1^H + \mathbf{b}_2^H), \mathbf{k}_2^H = -\mathbf{k}_1^H\}$, где $\mathbf{b}_1^H, \mathbf{b}_2^H$ – векторы обратной решетки гексагональной системы, умноженные на 2π .

Целью данной работы является вычисление пространственных групп – подгрупп с гексагональной решеткой группы $\mathbf{D}_{3d}^3$ (структура R_0), связанных с нарушениями симметрии $\mathbf{D}_{3d}^3$ обусловленными смещениями атомов с BB типа $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle_{R_0}$, а также определение параметров порядка, описывающих возможные перестройки R_0 -структуры в структуру R -фазы, и параметрических неприводимых представлений (НП), ответственных за эти структурные фазовые переходы (СФП).

2. АТОМНАЯ СТРУКТУРА R_0

Прежде, чем переходить к пространству смещений, реализованному на системах эквивалентных позиций (СЭП) структуры R_0 , рассмотрим саму эту структуру. Из [1] следует, что R_0 имеет гексагональную решетку с основными периодами

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{p}_2 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3, \mathbf{p}_3 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3, \quad (1)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – основные периоды $B2$ -решетки. Домен структуры R_0 , соответствующий решетке (1), формируется из $B2$ -структуры [1] вектором

$$\xi_1^1 = \zeta \left[\mathbf{e}^1(\mathbf{k}_1) + \mathbf{e}^1(\mathbf{k}_5) \right] = -\xi \sum_a \sin(\mathbf{k}_1 \mathbf{a}) \psi(\mathbf{a}) \quad (2)$$

из пространства полного НП (ПНП) T^1_1 , звезда $\mathbf{K}_9$, структура $B2$. Здесь $\mathbf{a}$ – целый вектор $B2$ -решетки, $\psi(\mathbf{a}) = \frac{1}{\sqrt{3}}[\mathbf{e}(1, \mathbf{a}) + \mathbf{e}(2, \mathbf{a}) + \mathbf{e}(3, \mathbf{a})]$, $\mathbf{e}(\alpha, \mathbf{a})$, $\alpha = 1, 2, 3$ – локальные орты (ЛО), сосредоточенные по какой-нибудь из СЭП a или b . Амплитуда ξ (или ξ' – СЭП b) отличается от ζ (или ζ') тем, что в нее внесены удвоенные нормировочные коэффициенты, входящие в выражения для векторов $\mathbf{e}^1(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_5)$ (формула (7) из [1]), $-\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_5$ – лучи звезды $\mathbf{K}_9$. Для определенности считаем, что в начале системы координат (СК) расположен атом Ti (или Cs). Далее вместо СК $O\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\mathbf{e}_3$ из [1] используется косоугольная (H -система) СК $O\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\mathbf{e}_3 = O\mathbf{e}$ с тем же началом O , где единичные орты $\mathbf{e}_\alpha$ параллельны $\mathbf{p}_\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3$. Основные периоды $\mathbf{p}_\alpha$ определим как в [4]: $\mathbf{p}_1 = 2t\mathbf{e}_1 = (2t, 0, 0)^T$, $\mathbf{p}_2 = 2t\mathbf{e}_2 = (0, 2t, 0)^T$, $\mathbf{p}_3 = 2t\mathbf{e}_3 = (0, 0, 2t_z)^T$. Знак транспониро-

вания “ T ” и знак базиса “ $\mathbf{e}$ ” для координат векторов в дальнейшем опустим.

В структуре R_0 атомы распределены по трем СЭП a, b, d . Запишем координаты их радиус-векторов в нулевой ячейке в СК $O\mathbf{e}$: СЭП a – один атом Ti, $\mathbf{r}[\text{Ti}(0)] = \mathbf{r}_0 = (000)$; СЭП b – один атом Ni, $\mathbf{r}[\text{Ni}(0)] = \mathbf{r}'_0 = (00t_z)$; СЭП d – два атома Ti, $\mathbf{r}[\text{Ti}(1)] = \mathbf{r}_1 = \left(\frac{2}{3}t, \frac{4}{3}t, z_1\right)$, $\mathbf{r}[\text{Ti}(2)] = \mathbf{r}_2 = \left(\frac{4}{3}t, \frac{2}{3}t, z_2\right)$ и два атома Ni, $\mathbf{r}'[\text{Ni}(1)] = \mathbf{r}'_1 = \left(\frac{2}{3}t, \frac{4}{3}t, z'_1\right)$, $\mathbf{r}'[\text{Ti}(2)] = \mathbf{r}_2 = \left(\frac{4}{3}t, \frac{2}{3}t, z'_2\right)$, где $z_1 = \frac{4}{3}t_z + \Delta$, $z_2 = \frac{2}{3}t_z - \Delta$, $z'_1 = \frac{1}{3}t_z + \Delta'$, $z'_2 = \frac{5}{3}t_z - \Delta'$, а Δ и Δ' – преобразованные к СК $O\mathbf{e}$ амплитуды ξ и ξ' из (2). Отметим также, что для z координат справедливы неравенства: $0 < z'_1 < z_2 < t_z < z_1 < z'_2 < 2t_z$.

Вместо операторов симметрии h_j C -системы $O\mathbf{e}$ здесь используются операторы симметрии, отнесенные к H -системе $O\mathbf{e}$, которые обозначены как H_j . Соответствие между номерами матриц этих операторов – основных элементов группы симметрии структуры R_0 , дает табл. 1.

3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СМЕЩЕНИЙ

Представление смещений строим по той же схеме индуцирования [4], которая использовалась в [1]. Затем рассмотрим его части, связанные со звездой $\mathbf{K}_{13}^H$. В качестве ЛО, размножаемых по СЭП a, b, d , используются орты $\mathbf{e}_\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3$, из $O\mathbf{e}$ СК-кристалла.

3.1. Представление смещений СЭП a, b . Локальная группа (ЛГ) $G(\mathbf{r}_0)$ совпадает с точечной группой $\mathbf{D}_{3d}^3 = \bar{3}m$ кристалла, а ЛГ $G(\mathbf{r}'_0)$ ей изоморфна. ЛО $\mathbf{e}_\alpha = \mathbf{e}(\alpha, \mathbf{0}, \theta)$, приложенные к точкам $\mathbf{r}_0$ ($\theta = a$) и $\mathbf{r}'_0$ ($\theta = b$), осуществляют одно и то же (свое в каждой точке) представление Γ ЛГ $G(\mathbf{r}_0)$ и $G(\mathbf{r}'_0)$, соответственно, которое приводимо: $\Gamma = \Gamma_4 + \Gamma_6$ ([4] с. 321). НП Γ_4 и Γ_6 – представления, которые индуцируются. Составы индуцированных представлений берем из [4]:

$$I(\Gamma_4) = T_H 2, \quad I(\Gamma_6) = T_H 3, \quad (3)$$

где $T_H 2$ и $T_H 3$ – ПНП, связанные со звездой $\mathbf{K}_{13}^H$. Выражение (3) справедливо для каждой из СЭП

Таблица 2. Матрицы МНП смещений СЭП a, b

МНП	H_1	H_3	H_5	H_7	H_9	H_{11}
τ^2	1	1	1	-1	-1	-1
τ^3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

a, b в отдельности. Найдем базисные векторы (БВ) этих представлений. Вводим векторы:

$$\varepsilon(\alpha, \mathbf{k}_1^H, \theta) = i \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_1^H \mathbf{p}) \varepsilon(\alpha, \mathbf{p}, \theta), \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (4)$$

где $\theta = a, b$ всегда фиксировано, т.е. или СЭП a

или СЭП b ; $R(\mathbf{k}_j^H \mathbf{p}) = L^{-\frac{3}{2}} \exp(i \mathbf{k}_j^H \mathbf{p}), j = 1, 2$; L – число ячеек вдоль периода в модели циклических граничных условий; $\varepsilon(\alpha, \mathbf{p}, \theta)$ – α -й орт, смещенный из позиции $\mathbf{r}_0$, $\theta = a$ (или из $\mathbf{r}'_0$, $\theta = b$) на вектор $\mathbf{p} = m_1 \mathbf{p}_1 + m_2 \mathbf{p}_2 + m_3 \mathbf{p}_3$, m_j – целые числа, относительно нулевой ячейки. И вводим еще векторы:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\alpha, \mathbf{k}_2^H, \theta) &= H_{13} \varepsilon(\alpha, \mathbf{k}_1^H, \theta) = \\ &= -i \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_2^H \mathbf{p}) \varepsilon(\alpha, \mathbf{p}, \theta). \end{aligned} \quad (5)$$

Векторы $\varepsilon(3, \mathbf{k}_1^H, \theta)$ и $\varepsilon(3, \mathbf{k}_2^H, \theta)$ образуют базис ПНП T_{H2} , а векторы $\varepsilon(\alpha, \mathbf{k}_1^H, \theta)$ и $\varepsilon(\alpha, \mathbf{k}_2^H, \theta)$ при $\alpha = 1, 2$ образуют базис ПНП T_{H3} . Эти же векторы являются БВ соответствующих полных неприводимых копредставлений (ПНКП) группы $\mathbf{D}_{3d}^3 + \mathbf{KD}_{3d}^3$. Оператор комплексного сопряжения $\mathbf{K}$ действует на векторы (4) и (5) так же, как и оператор H_{13} -инверсия. Структурные матрицы ПНП T_{H1} , T_{H2} , T_{H3} получаем из [4]. Необходимые для построения матриц ПНП, матрицы малых НП (МНП) τ^2 и τ^3 , по которым преобразуются векторы (4), дает табл. 2. Матрицы МНП τ^3 табл. 2 эквивалентны матрицам набора $N21$ (с. 241 из [4]), но взяты в вещественном и неунитарном виде.

3.2. Представление смещений СЭП d . СЭП d состоит из двух орбит (правильных систем точек) с одним и тем же стабилизатором – ЛГ $G(\mathbf{r}_1) = G(\mathbf{r}'_1)$ изоморфной точечной группе $\mathbf{C}_{3v} = 3\mathbf{m}$ в нулевой ячейке. Для работы выбираем точку $\mathbf{r}_1$, в которую помещен (условно) атом Ti. Все сказанное в дальнейшем дословно переносится на случай, как если бы была выбрана точка $\mathbf{r}'_1$, в которую (условно) помещен атом Ni. ЛО $\varepsilon(3, 1, \mathbf{0})$ (перенесенный из начала СК в точку $\mathbf{r}_1$ орт ε_3) осуществляет единичное НП Γ_1 ЛГ $G(\mathbf{r}_1)$, а ЛО $\varepsilon(\alpha, 1, \mathbf{0})$, $\alpha = 1, 2$, осу-

ществляют НП Γ_3 ([4] с. 320) ЛГ $G(\mathbf{r}_1)$. Составы индуцированных представлений получаем из [4]:

$$I(\Gamma_1) = T_{H3}, \quad I(\Gamma_3) = T_{H1} + T_{H2} + T_{H3}. \quad (6)$$

Найдем БВ этих представлений. Через g_{13} обозначим оператор $g_{13} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3/H_{13})$. Оператор $g_{13} = g_{13}^{-1}$ переводит позицию $\mathbf{r}_1$ в позицию $\mathbf{r}_2$: $g_{13} \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, ЛО $\varepsilon(\alpha, 1, \mathbf{0})$ в ЛО $\varepsilon(\alpha, 2, \mathbf{0})$, $\alpha = 1, 2, 3$, и наоборот. При этом ЛО позиций 1 и 2 (точки $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$) противоположно направлены. Имеют противоположное направление и все ЛО

$$\begin{aligned} \varepsilon(\alpha, 1, \mathbf{p}) &= (\mathbf{p}/H_1) \varepsilon(\alpha, 1, \mathbf{0}) \quad \text{и} \\ \varepsilon(\alpha, 2, \mathbf{p}) &= (\mathbf{p}/H_1) g_{13} \varepsilon(\alpha, 1, \mathbf{0}) \end{aligned} \quad (7)$$

где $(\mathbf{p}/H_1)$ – оператор трансляции на целый вектор $\mathbf{p}$ R_0 решетки, базис (1).

3.2.1. БВ ПНП T_{H3} , входящего в $I(\Gamma_1)$. Векторы

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_1^H \mathbf{p}) \varepsilon(3, 1, \mathbf{p}) \quad \text{и} \\ \mu_2 &= \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_1^H \mathbf{p}) \varepsilon(3, 2, \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (8)$$

составляют базис МНП τ^3 группы БВ $G(\mathbf{k}_1^H)$. Матрицы τ^3 для элементов точечной группы $BB H(\mathbf{k}_1^H)$ помещены в табл. 3, где $\varepsilon = \exp(-i2\pi/3)$, черта над ε означает комплексное сопряжение. Набор матриц табл. 3 эквивалентен набору $N21$ из [4], с. 241. Векторы (8) совместно с векторами

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= H_{13} \mu_1 = \bar{\varepsilon} \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_2^H \mathbf{p}) \varepsilon(3, 2, \mathbf{p}), \\ \mathbf{v}_2 &= H_{13} \mu_2 = \bar{\varepsilon} \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_2^H \mathbf{p}) \varepsilon(3, 1, \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (9)$$

осуществляют ПНП T_{H3} , входящее в ИП $I(\Gamma_1)$, а также являются БВ ПНКП типа $\mathbf{a}$ группы $\mathbf{D}_{3d}^3 +$

Таблица 3. Матрицы МНП из ПНП T_{H3} , входящего в $I(\Gamma_1)$

МНП	H_1	H_3	H_5	H_7	H_9	H_{11}
τ^3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \bar{\varepsilon} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{\varepsilon} & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \bar{\varepsilon} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{\varepsilon} \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

Таблица 4. Результаты действия на векторы (10) элементов из группы $H(\mathbf{k}_1^H)$

H_1	H_3	H_5	H_7	H_9	H_{11}
Φ_1	$\varepsilon \Phi_2$	$-\bar{\varepsilon}(\Phi_1 + \Phi_2)$	$\bar{\varepsilon}(\Phi_3 + \Phi_4)$	$-\varepsilon \Phi_3$	$-\Phi_4$
Φ_2	$-\varepsilon(\Phi_1 + \Phi_2)$	$\bar{\varepsilon} \Phi_1$	$-\bar{\varepsilon} \Phi_4$	$\varepsilon(\Phi_3 + \Phi_4)$	$-\Phi_3$
Φ_3	$\bar{\varepsilon} \Phi_4$	$-\varepsilon(\Phi_3 + \Phi_4)$	$\varepsilon(\Phi_1 + \Phi_2)$	$-\bar{\varepsilon} \Phi_1$	$-\Phi_2$
Φ_4	$-\bar{\varepsilon}(\Phi_3 + \Phi_4)$	$\varepsilon \Phi_3$	$-\varepsilon \Phi_2$	$\bar{\varepsilon}(\Phi_1 + \Phi_2)$	$-\Phi_1$

+ $\mathbf{K}\mathbf{D}_{3d}^3$, причем оператор $\mathbf{K}$ действует на них по формулам: $\mathbf{K}\mu_1 = \varepsilon\mathbf{v}_2$, $\mathbf{K}\mu_2 = \varepsilon\mathbf{v}_1$.

3.2.2. БВ ПНП, входящих в $I(\Gamma_3)$. Система векторов

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \mathfrak{z}(1, 1, \mathbf{k}_1^H), \quad \Phi_2 = \mathfrak{z}(2, 1, \mathbf{k}_1^H), \\ \Phi_3 &= \mathfrak{z}(1, 2, \mathbf{k}_1^H), \quad \Phi_4 = \mathfrak{z}(2, 2, \mathbf{k}_1^H)\end{aligned}\quad (10)$$

где $\mathfrak{z}(\alpha, r, \mathbf{k}_1^H) = \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_1^H \mathbf{p}) \mathfrak{z}(\alpha, r, \mathbf{p})$, $\alpha, r = 1, 2$, является базисом малого представления τ группы $G(\mathbf{k}_1^H)$, которое приводимо: $\tau = \tau^1 + \tau^2 + \tau^3$, где τ^j , $j = 1, 2, 3$, — МНП группы $G(\mathbf{k}_1^H)$. Результаты действия на векторы (10) элементов из группы $H(\mathbf{k}_1^H)$ приведены в табл. 4. Чтобы найти БВ ПНП, входящих в $I(\Gamma_3)$, понадобятся еще векторы

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \mathfrak{z}(1, 2, \mathbf{k}_2^H), \quad \Phi_2 = \mathfrak{z}(2, 2, \mathbf{k}_2^H), \\ \Phi_3 &= \mathfrak{z}(1, 1, \mathbf{k}_2^H), \quad \Phi_4 = \mathfrak{z}(2, 1, \mathbf{k}_2^H)\end{aligned}\quad (11)$$

где $\mathfrak{z}(\alpha, r, \mathbf{k}_2^H) = \sum_{\mathbf{p}} R(\mathbf{k}_2^H \mathbf{p}) \mathfrak{z}(\alpha, r, \mathbf{p})$, $\alpha, r = 1, 2$.

Рассмотрим две линейные комбинации, составленные из векторов (10):

$$\mathbf{f}_1 = i[(1 - \bar{\varepsilon})(\Phi_1 - \Phi_4) + (\varepsilon - \bar{\varepsilon})(\Phi_2 - \Phi_3)], \quad (12)$$

$$\mathbf{s}_1 = (1 - \varepsilon)(\Phi_1 + \Phi_4) + (1 - \bar{\varepsilon})(\Phi_2 + \Phi_3). \quad (13)$$

Пользуясь табл. 4, легко убедиться, что вектор (12) преобразуется по единичному МНП τ^1 , а вектор (13) — по одномерному МНП τ^2 (см. табл. 2). Векторы

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_2 &= H_{13}\mathbf{f}_1 = \\ &= i[(\bar{\varepsilon} - \varepsilon)(\Phi_1 - \Phi_4) + (1 - \varepsilon)(\Phi_2 - \Phi_3)],\end{aligned}\quad (14)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{s}_2 &= H_{13}\mathbf{s}_1 = \\ &= (\bar{\varepsilon} - 1)(\Phi_1 + \Phi_4) + (\bar{\varepsilon} - \varepsilon)(\Phi_2 + \Phi_3),\end{aligned}\quad (15)$$

совместно с векторами (12) и (13) образуют базисы ПНП T_{H1} и T_{H2} , соответственно. Оператор $\mathbf{K}$ действует на векторах (12)–(15) следующим образом: $\mathbf{K}\mathbf{f}_1 = \mathbf{f}_2$, $\mathbf{K}\mathbf{s}_1 = \varepsilon\mathbf{s}_2$.

Если составить линейные комбинации из векторов (10)

$$\mathbf{u}_1 = \bar{\varepsilon}\Phi_1 - \Phi_2, \quad \mathbf{u}_2 = \varepsilon\Phi_3 - \Phi_4 \quad (16)$$

и добавить к ним линейные комбинации из векторов (11)

$$\mathbf{v}_1 = H_{13}\mathbf{u}_1 = \varepsilon\Phi_1 - \bar{\varepsilon}\Phi_2, \quad \mathbf{v}_2 = H_{13}\mathbf{u}_2 = \Phi_3 - \bar{\varepsilon}\Phi_4, \quad (17)$$

то векторы (16) осуществляют МНП τ^3 , а совместно с векторами (17) составляют базис ПНП T_{H3} . Причем матрицы МНП τ^3 , по которым преобразуются векторы (16), в точности соответствуют набору № 21, с. 241 из [4]. Действие $\mathbf{K}$ определяется следующим образом: $\mathbf{K}\mathbf{u}_1 = \varepsilon\mathbf{v}_2$, $\mathbf{K}\mathbf{u}_2 = \varepsilon\mathbf{v}_1$.

В заключение скажем, что БВ (12)–(17) не нормированы и не ортогональны друг другу, так как не ортогональны между собой ЛО, что, конечно, недопустимо в теории колебаний решетки, но приемлемо для проводимого здесь анализа. Все коэффициенты вида $(1 - \varepsilon)$, $(\bar{\varepsilon} - \varepsilon)$ по модулю равны $\sqrt{3}$. Кроме того, не помечены отдельным индексом эквивалентные ПНП T_{H2} , T_{H3} и соответствующие МНП τ^2 , τ^3 , так как из контекста всегда ясно, о каком НП идет речь.

4. ПОДГРУППЫ ГРУППЫ $\mathbf{D}_{3d}^3$ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКОЙ

При анализе возможных изменений симметрии, вызываемых смещениями атомов с БВ типа $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle_{R_0}$ в различных СЭП, используем те же методы, что и в [1]. Решетка новой фазы получается тривиальным образом. Запишем матрицы ПНП T_{H1} , соответствующие операторам трансляций на основные периоды (1) структуры R_0 : $\mathbf{T}^1(\mathbf{p}_1) = \text{diag}(\varepsilon, \bar{\varepsilon})$, $\mathbf{T}^1(\mathbf{p}_2) = \text{diag}(\varepsilon, \bar{\varepsilon})$, $\mathbf{T}^1(\mathbf{p}_3) = \text{diag}(1, 1)$. Отсюда следует, что матрицы, соответствующие трансляциям на векторы

$$\mathbf{a}_1^H = -\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{a}_2^H = -\mathbf{p}_1 - 2\mathbf{p}_2, \quad \mathbf{a}_3^H = \mathbf{p}_3, \quad (18)$$

равны единичной матрице. Далее рассматриваются подгруппы, основными периодами которых являются векторы (18) гексагональной системы.

Анализ матриц ПНП T_{H3} , реализованного в трех эквивалентных видах: базисы (4) и (5) при $\alpha = 1, 2$, (8) и (9), (16) и (17), показывает, что в подпространствах смещений, определяемых этими БВ, нет вещественных векторов, инвариантных относительно матриц, соответствующих элементам H_3 и H_5 (повороты вокруг $[001]_{R_0}$ на углы 120° и 240°), и, следовательно, нет смещений, приводящих к подгруппам тригональной системы. Подгруппы других систем здесь не рассматриваются.

На инвариантность относительно действия элементов группы D_{3d}^3 (см. табл. 1) испытываются следующие векторы:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_1^1 &= \eta(\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2), \quad \mathbf{f}_1^1 = i\eta(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2), \\ \mathbf{s}_1^2(\theta) &= \eta \left[\varepsilon(3, \mathbf{k}_1^H, \theta) + \varepsilon(3, \mathbf{k}_2^H, \theta) \right], \\ \mathbf{s}_2^2(\theta) &= i\eta \left[\varepsilon(3, \mathbf{k}_1^H, \theta) - \varepsilon(3, \mathbf{k}_2^H, \theta) \right], \\ \mathbf{s}_1^2 &= -\bar{\varepsilon}\eta(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2), \quad \mathbf{s}_2^2 = i\bar{\varepsilon}\eta(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2), \end{aligned} \quad (19)$$

где $\eta > 0$ — параметр порядка, свой для каждого из векторов (19), $\theta = a, b$ всегда фиксировано, т.е. или СЭП a , или СЭП b . Координатные столбцы из коэффициентов смешивания (термин из [5]) для всех векторов (19) имеют вид $\alpha(\eta_1, \eta_2)$, где α — одно из комплексных чисел при η в выражениях (19). Требование вещественности векторов (19) накладывает на коэффициенты смешивания условия: $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ или $\eta_1 = \eta, \eta_2 = -\eta$. Знак минус в выражении для $\mathbf{s}_1^2$ поставлен для удобной записи вектора $\mathbf{s}_1^2$ в вещественном виде. Используя матрицы ПНП T_{H1} и T_{H2} , табулированные в [4], с. 312, получаем элементы подгрупп группы D_{3d}^3 .

В результате получаем следующее. Вектор $\mathbf{f}_1^1$ не меняется под действием основных элементов группы D_{3d}^3 (см. табл. 1). Однако элементы симметрии структуры, описываемой вектором $\mathbf{f}_1^1$, ориентированы таким образом относительно СК с базисом (18), рис. 1а, что группа симметрии новой структуры имеет символ $D_{3d}^1 = \bar{P}31m$, № 162. Вектор $\mathbf{f}_2^1$, рис. 1б, инвариантен относительно элементов $\{H_1, H_3, H_5, H_7, H_9, H_{11}\}$ — группа № 149, $D_3^1 = P312$. Векторы $\mathbf{s}_1^2(\theta)$ и $\mathbf{s}_1^2$ приводят к подгруппе № 147, $C_{3i}^1 = S_6^1 = \bar{P}3 : \{H_1, H_3, H_5, H_{13}, H_{15}, H_{17}\}$, а векторы $\mathbf{s}_2^2(\theta)$ и $\mathbf{s}_2^2$ — к подгруппе № 157, $C_{3v}^2 = P31m : \{H_1, H_3, H_5, H_{19}, H_{21}, H_{23}\}$, решетка (18). Все полученные подгруппы имеют одну общую подгруппу № 143, $C_3^1 = P3 : \{H_1, H_3, H_5\}$.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Векторы $\mathbf{s}_{1,2}^2(\theta)$, $\mathbf{s}_{1,2}^2$ принадлежат разным подпространствам пространства смещений, которые преобразуются по одному и тому же ПНП T_{H2} . Следовательно, возможны и различные варианты перестроек структуры R_0 в структуры с ПГ $\bar{P}3$ и $P31m$. Векторы $\mathbf{s}_1^2(\theta)$ и $\mathbf{s}_2^2(\theta)$ описывают смещения плоскостей $(110)_{R_0}$ в направлении $[001]_{R_0}$ (в любой из СЭП a или b) по законам $\sin(\mathbf{k}_1^H \mathbf{p})$ и $\cos(\mathbf{k}_1^H \mathbf{p})$ соответственно. Более сложной является перестройка R_0 -структуры, описываемая векторами $\mathbf{s}_{1,2}^2$, рис. 1в, 1г (как, впрочем, и векторами $\mathbf{f}_{1,2}^2$, рис. 1а, 1б). Несмотря на то, что некоторые части рис. 1а–1г совпадают, их нельзя рассматривать (эти части) по отдельности, в качестве самостоятельных структур. Каждый из рисунков изображает структуру, соответствующую одному какому-либо конкретному из векторов $\mathbf{f}_{1,2}^2$, $\mathbf{s}_{1,2}^2$ смещений атомов, размещенных по позициям орбиты точки $\mathbf{r}_1$ относительно группы $\bar{P}3m1$.

Применим полученные результаты для анализа структурных превращений В2-сплавов на основе TiNi в R -фазу. Как окончательно установлено, R -фаза имеет не ромбоэдрическую, а тригональную P -группу, в выборе которой в литературе до сих пор имеются расхождения: в качестве возможных ПГ предлагаются $\bar{P}31m$, $P31m$, $\bar{P}3$ и $P3$ [3]. Все эти перечисленные ПГ получены выше как группы симметрии структур смещений, реализованных на БВ ПНП T_{H1} , T_{H2} .

Обозначим через $\mathbf{s}_{1,2}^2(\mathbf{r}_1')$, $\mathbf{f}_{1,2}^2(\mathbf{r}_1')$ векторы, идентичные по структуре векторам $\mathbf{s}_{1,2}^2$, $\mathbf{f}_{1,2}^2$, с единственным различием: ЛО, из которых составлены эти векторы, сосредоточены по орбите точки $\mathbf{r}_1'$. Выпишем все векторы, приводящие к ПГ $\bar{P}3$, и все векторы, приводящие к ПГ $P31m$:

$$\bar{P}3 : \left\{ \mathbf{s}_1^2(a), \mathbf{s}_1^2(b), \mathbf{s}_1^2, \mathbf{s}_1^2(\mathbf{r}_1') \right\}; \quad (20)$$

$$P31m : \left\{ \mathbf{s}_2^2(a), \mathbf{s}_2^2(b), \mathbf{s}_2^2, \mathbf{s}_2^2(\mathbf{r}_1') \right\}. \quad (21)$$

Векторы (20), так же, как и (21), принадлежат различным непересекающимся подпространствам пространства смещений, каждое из которых преобразуется по ПНП T_{H2} , реализованных на орбитах с точками (атомами) представителями в нулевой ячейке $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0', \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1'$. Следовательно, при реализации смещений атомов, описываемых любым из векторов (20), при условии, что остальные векторы (20) и (21) равны нулю, получаем структурную перестройку $\bar{P}3m1 \rightarrow \bar{P}3$. Аналогично: любой век-

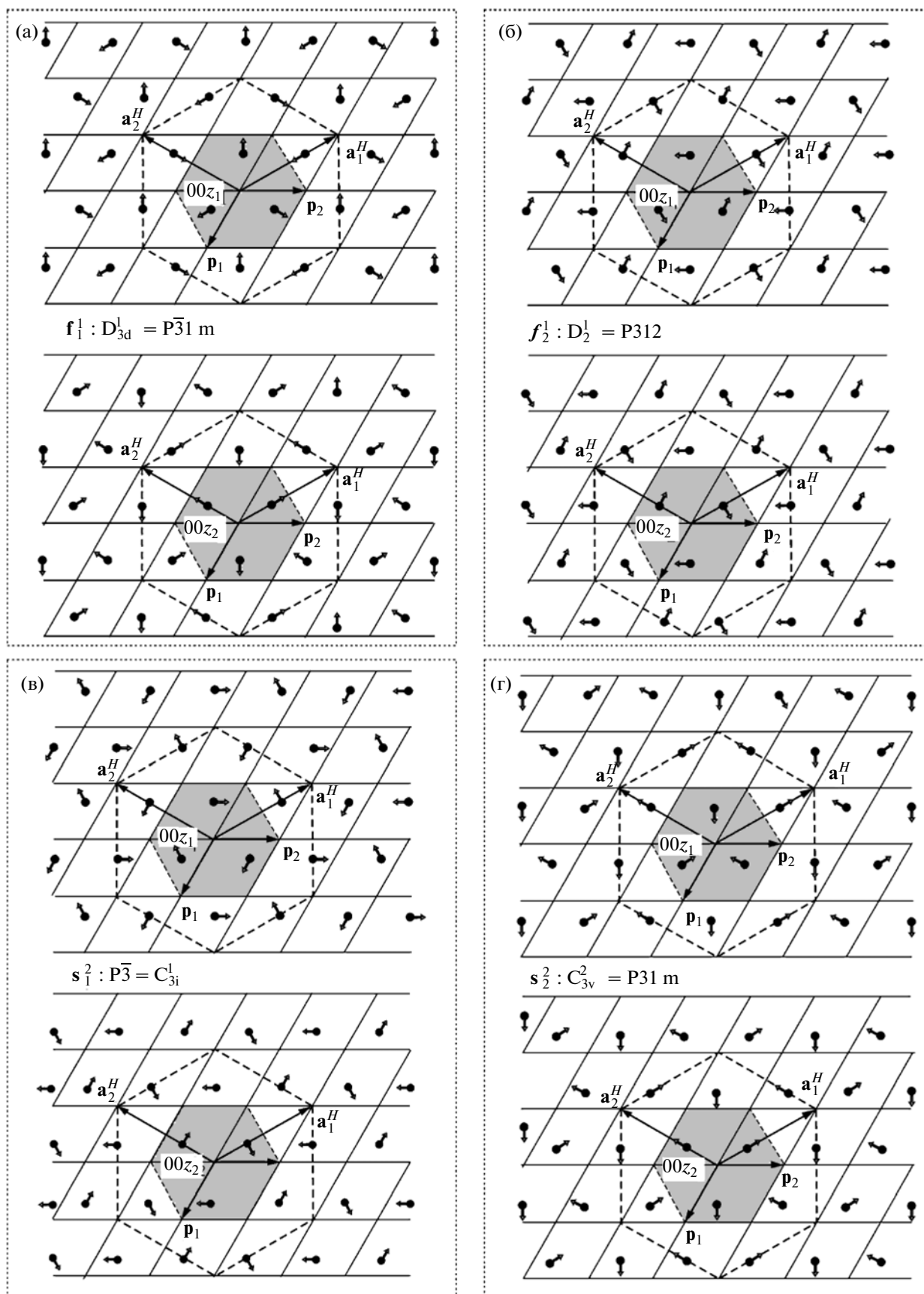


Рис. 1. Смещения атомов, расположенных в позициях орбиты точки $\mathbf{r}_1$ (плоскости $(001)_{R_0}$, проходящие через точки с координатами z_1 и z_2 на оси $[001]_{R_0}$), инвариантные относительно подгрупп:

а – $\bar{P}31m$, вектор $\mathbf{f}_1^1$; б – $P312$, вектор $\mathbf{f}_2^1$; в – $\bar{P}3$, вектор $\mathbf{s}_1^2$; г – $P31m$ вектор $\mathbf{s}_2^2$.

тор из множества (21) описывает перестройку $\bar{P}31m \rightarrow P31m$. Ясно, что в превращениях $\bar{P}31m \rightarrow \bar{P}3$ и $\bar{P}31m \rightarrow P31m$ могут участвовать несколько или все из векторов (20) и (21), соответственно. Появление смещений, описываемых любым из векторов (20), одновременно со смещениями с любым из векторов (21) приводит к понижению симметрии до группы $P3$. Появление смещений с векторами $\mathbf{f}_1^1$ и $\mathbf{f}_1^1(\mathbf{r}_1')$, приводящих к ПГ $\bar{P}31m$, совместно со смещениями с векторами (20), (21) и векторами $\mathbf{f}_2^1$, $\mathbf{f}_2^1(\mathbf{r}_1')$ приводит опять к подгруппам $\bar{P}3$, $P31m$ и $P312$, соответственно.

В последнее время в качестве ПГ R -фазы в сплавах на основе TiNi предпочтение отдается группам $P3$ [6, 7] и $\bar{P}3$ [8–11]. В [6, 12] отмечено, что при структурном анализе идентификация слабых различий этих структур затруднена, и это обуславливает длительность полемики по данному вопросу. В рамках развиваемых в данной работе представлений различие между этими структурами заключается в следующем. Рассмотрим векторы $\hat{\mathbf{s}}_1^2 = -\mathbf{s}_1^2 = \bar{\epsilon}\eta_1(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)$ и $\mathbf{s}_2^2 = i\bar{\epsilon}\eta_2(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)$. Суперпозицией этих векторов будет вектор $\mathbf{s}' = \hat{\mathbf{s}}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 = \bar{\epsilon}(\alpha\mathbf{s}_1 + \bar{\alpha}\mathbf{s}_2) = |\alpha|\bar{\epsilon}[\exp(i\varphi)\mathbf{s}_1 + \exp(-i\varphi)\mathbf{s}_2]$, где $\alpha = \eta_1 + i\eta_2 = |\alpha|\exp(i\varphi)$ – комплексная амплитуда. Вектор $\mathbf{s}'$ инвариантен относительно элементов H_1 , H_3 , H_5 – группа $P3$, т. е. сумме векторов $\hat{\mathbf{s}}_1^2$ и $\mathbf{s}_2^2$ соответствует пересечение подгрупп $\bar{P}3 \cap P31m = P3$, рис. 2 (изображена суперпозиция $\mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2$). Далее, если положить $\eta_1 \ll \eta_2$, то структура с вектором $\mathbf{s}'$, ПГ $P3$, близка к структуре с ПГ $\bar{P}31m$, а если $\eta_2 \ll \eta_1$, то получаем структуру, близкую к структуре с ПГ $\bar{P}3$.

На рис. 3 изображена структура R -фазы с ПГ $\bar{P}3$, соответствующая векторам $\mathbf{s}_1^2$ и $\mathbf{s}_1^2(\mathbf{r}_1')$. Если смещения, изображенные на рис. 3, заменить смещениями, описываемыми векторами $\mathbf{s} = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2$ и $\mathbf{s}(\mathbf{r}') = \mathbf{s}_1^2(\mathbf{r}_1') + \mathbf{s}_2^2(\mathbf{r}_1')$, то получим в точности рис. 3.14 из [3], который в [3] представлен в качестве модели R -фазы, и, следовательно, рис. 3.14 из [3] моделирует структуру с ПГ $P3$, при этом все остальные векторы из наборов (20) и (21) и векторы $\mathbf{f}_{1,2}^1$ и $\mathbf{f}_{1,2}^1(\mathbf{r}_1')$ из пространств, принадлежащих ПНП T_{H1} , считаются равными нулю.

Таким образом, можно предложить следующую схему одного из вариантов перестройки $B2$ -структуры в структуру R -фазы. На первом этапе формируется промежуточная структура сдвига первого типа (ПСС1), образование которой реализуется в две стадии. Первая стадия: формирование ПСС1₀ = R_0 -появление структуры смещений с $B2$ $\frac{1}{3}[111]_{B2}$ и поляризацией в направлении $[111]_{B2}$ $\{B2(P\bar{m}3m) \rightarrow \text{ПСС1}_0(\bar{P}31m)\}$. Вторая стадия: формирование ПСС1_R – появление структуры смещений с $B2$ $\frac{1}{3}[110]_{R_0}$, поляризованных параллельно плоскости $(001)_{R_0}$ $\{\text{ПСС1}_0(\bar{P}31m) \rightarrow \text{ПСС1}_R(\bar{P}3)\}$.

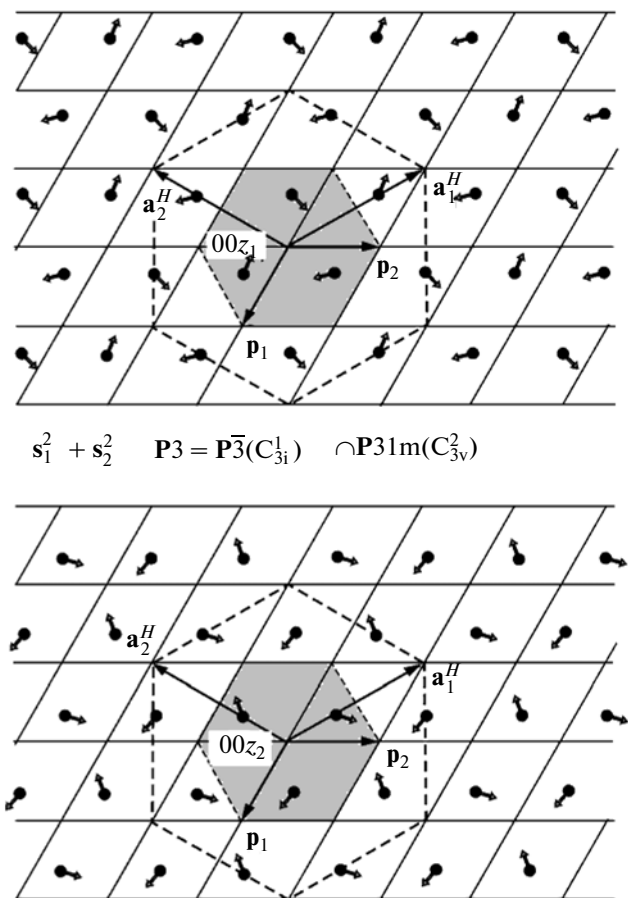


Рис. 2. Структура смещений с вектором $\mathbf{s} = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2$ ПГ $P3$ в выражении для которого положено $\eta_1 = \eta_2 = \eta$.

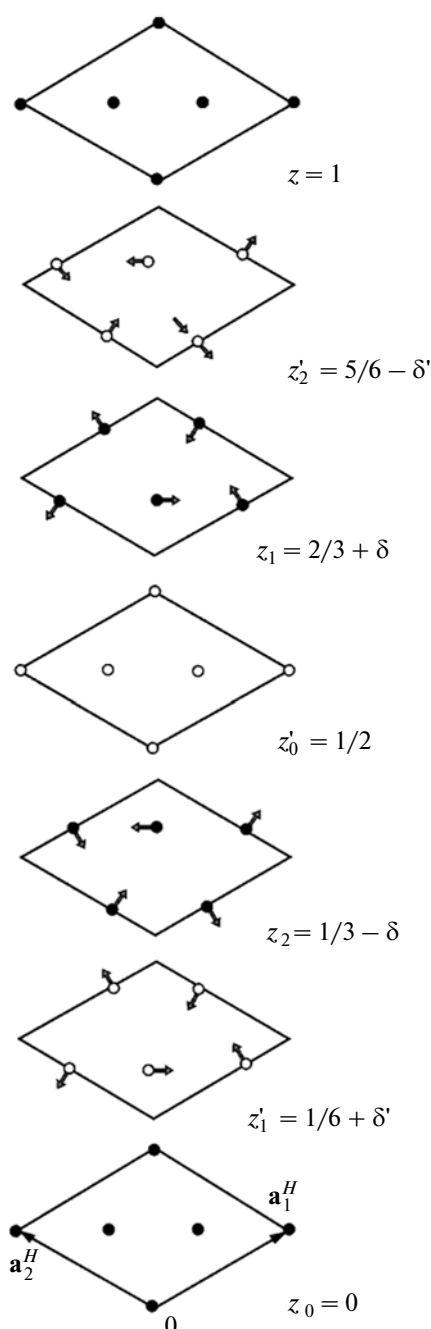
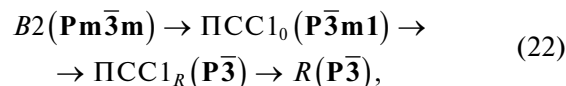


Рис. 3. Послойное расположение атомов в шести плоскостях $(001)_R$, составляющих примитивную ячейку структуры с ПГ $P\bar{3}$, векторы s_1^2 и $s_1^2(r_1^2)$, моделирующей R -мартенсит. Координаты z даны в долях периода p_3 , $\delta, \delta' = (\Delta, \Delta')/2t_z$.

Спонтанная деформация, не меняющая ПГ, приводит к мартенситной структуре, имеющей структуру R -фазы. Причем, очевидно, что тензор спонтанной деформации для всех стадий превраще-

ния имеет один и тот же вид и может быть охарактеризован двумя числовыми параметрами: λ — растяжение (сжатие) вдоль направления $[111]_{B2}$ и μ — растяжение (сжатие) параллельно плоскости $(111)_{B2}$. В результате получается следующая модель структурных превращений $B2$ -структуры в структуру R -мартенсита



основанная на наблюдаемых “перетасовках” (смещениях) атомов с $BB \frac{1}{3} [111]_{B2}$ и поляризацией в направлении $[111]_{B2}$. Если для моделирования стадии $\{ПСС1_0(P\bar{3}m1) \rightarrow ПСС1_R(P\bar{3})\}$ взять вектор $\hat{s}_1^2 = \bar{\epsilon} \eta (s_1 + s_2) \approx \eta \bar{\epsilon} [\exp(i\varphi)s_1 + \exp(-i\varphi)s_2]$, $\eta > 0$ и угол φ достаточно мал, но растет с понижением температуры, то последовательность (22) можно продолжить до $\dots \rightarrow ПСС1_R(P\bar{3}) \rightarrow \rightarrow R(P\bar{3}) \rightarrow R(P\bar{3})$.

Отметим также, что в последней части статьи для обозначения направлений как в прямом, так и в обратном пространстве используются вместо угловых скобок $\langle \bullet \rangle$, обозначающих тип направлений, квадратные $[\bullet]$, обозначающие конкретные направления. Дело в том, что звезда K_{13}^H двухлучевая, причем вещественные БВ ПНКП характеризуются всего одним $BB k_1^H$. Поэтому если СФП $R_0 \rightarrow R$ происходит из какого-нибудь одного варианта (лучевого домена [5]) структуры R_0 , то получается ровно один вариант структуры R . Другими словами — между лучевыми доменами R_0 - и R -структур существует жесткая связь. Решетка (1) может быть по разному вложена в исходную $B2$ -решетку, а решетка (18) имеет только одно вложение в решетку (1). В результате доменные структуры R -фазы будут следовать за доменными структурами структуры R_0 .

Очевидно, что помимо схемы (22), используя набор векторов (20), (21) и векторы $f_{1,2}^1, f_{1,2}^1(r_1^1)$, возможно предложить целый ряд различных вариантов перестроек $B2$ -структуры в структуры, условно обозначенные как R^H , с любой из ПГ, полученных выше. При этом для всех вариантов СФП $B2 \rightarrow R^H$ ориентационные соотношения одинаковы и имеют следующий вид: $[111]_{B2} \parallel [001]_{R_0} \parallel [001]_R$, $[\bar{1}2\bar{1}]_{B2} \parallel [\bar{1}10]_{R_0} \parallel [100]_R$, $[\bar{1}\bar{1}2]_{B2} \parallel [\bar{1}\bar{2}0]_{R_0} \parallel [010]_R$, $[\bar{2}11]_{B2} \parallel [\bar{2}\bar{1}0]_{R_0} \parallel [110]_R$. Записанные ориентационные соотношения совпадают с ориентационными соотношениями литературных источников [3] для ориентационных соотношений между $B2$ - и R -фазами.

Главная особенность этих перестроек — это наличие для каждой из них параметра порядка, описывающего эти перестройки, и, следовательно, возможность применения теории Ландау для построения теории СФП $B2 \rightarrow R^H$. При этом, все возможные структурные превращения $B2 \rightarrow R^H$ идут через одну, для них всех, промежуточную структуру ПСС1₀($P\bar{3}m1$) = R_0 , полученную на основе экспериментальных данных, — смещений атомов с ВВ типа $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle_{B2}$. Соответственно, имеем единственный, хотя и промежуточный, параметр порядка, характеризующий все возможные СФП $B2 \rightarrow R^H$.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований СО РАН на 2010–2012 гг., проект III.20.2.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин Ю.С., Лотков А.И., Клопотов А.А., Гришков В.Н. Симметрия предпереходных структур в сплавах с $B2$ сверхструктурой // ФММ. 2012. Т. 113. № 5. С. 1–10.
2. Потекаев А.И., Клопотов А.А. Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.
3. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 438 с.
4. Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
5. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
6. Hara T., Ohba T., Otsuka K. Structural study of the R-phase in TiNi alloy by Rietveld Method // J. de Phys IV France. Coll. C8, suppl to J. de Phys. III. 1995. V. 5. P. C8-641–C8-645.
7. Hara T., Ohba T., Okunishi E., Otsuka K. Structural study of the R-phase in Ti–50.23 at. % Ni and Ti–47.5 at. % Ni–1.50 at. % Fe alloys // Mat. Trans/ JIM. 1997. V. 38. № 1. P. 11–17.
8. Schryvers D., Potapov P.L. R-phase structure refinement using electron diffraction data // Materials Trans. 2002. V. 43. № 5. P. 774–779.
9. Schryvers D., Potapov P.L. Electron diffraction refinement of the TiNi(Fe) R-phase structure // J. Phys. IV. France. 2003. V. 112. P. 751–754.
10. Goriczka T., Moraviec H. Structure studies of the R-phase using X-ray and electron diffraction methods // J. Phys IV France. 2003. V. 112. P. 693–696.
11. Khalil-Alafi J., Schmahl W.W., Toebbens D.M. Space group and crystal structure of the R-phase in binary Ti–Ni shape memory alloys // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 3171–3175.
12. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 511–678.