

Рентгенографическое определение объемной доли $B19'$ -мартенсита в сплавах никель–титан

© А.Н. Данилов, А.И. Разов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anatoly_danilov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2010 г.)

Рассмотрен рентгенографический метод определения объемной доли $B19'$ -мартенсита в полуфабрикатах сплавов NiTi, основанный на сравнении суммарной интегральной интенсивности его наиболее сильных отражений с суммарной интегральной интенсивностью отражений от матричной $B2$ -фазы. Показано, что метод позволяет определять объемную долю мартенсита с точностью около 1% как в текстурованных образцах, так и в образцах без текстуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-01-00605-а).

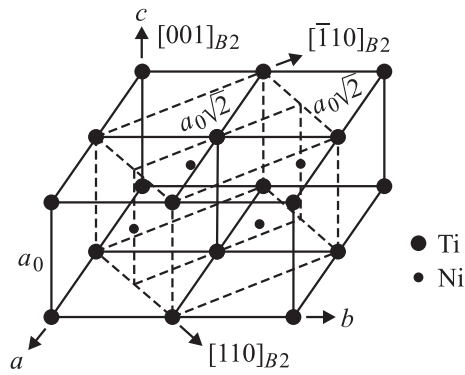
1. Введение

Вопрос о количественном соотношении основных фаз — аустенита и мартенсита в сплавах никель–титан, обладающих эффектом памяти формы, как правило, возникает при изучении переходных процессов, сопровождающих прямое и обратное мартенситное превращение. До недавнего времени исследователи в основном интересовали конечные результаты этих процессов (например, накопленные или восстановленные деформации), поэтому разработке экспериментальных методов количественного анализа этих фаз не уделяли особого внимания. В связи с достигнутым прогрессом в использовании этих сплавов в медицине [1] вопрос о количественном анализе его основных фаз приобрел особую важность. Причиной этого стал обнаруженный эффект негативного влияния мартенсита на поведение находящихся в контакте с ним клеток биологических тканей [2]. Избежать присутствия мартенсита или свести его к минимуму в конструкциях, чьей основной задачей является генерация механических напряжений, способных инициировать мартенситное превращение, можно только правильным выбором геометрии имплантата и химического состава сплава. Для решения этих задач необходим контроль фазового состава. Существующие теоретические методы расчета объемного содержания мартенсита при заданной температуре и нагрузке [3], применяемые при моделировании исполнительных элементов робототехники из этих сплавов, требуют знания ряда специальных характеристик материала при восстановлении формы в стесненных условиях. Получение такой информации для медицинских конструкций только расчетным путем представляется трудно выполнимым. Наиболее распространенным экспериментальным методом качественного анализа фазового состава материалов является метод рентгеновской дифракции. Хотя принципы рентгеновского количественного анализа фаз в материалах достаточно хорошо разработаны и описаны

в соответствующей литературе [4], их приложение к задачам контроля объемной доли мартенситной фазы в сплавах никель–титан осложняется низкой симметрией ее кристаллической решетки, которая связана с кристаллической решеткой исходной матричной фазы двенадцатью равновероятными ориентационными соотношениями. Это приводит к необходимости при проведении количественного анализа использовать разное количество аналитических линий от каждой фазы. Например, пользуясь ориентационными соотношениями и матрицами перехода, можно показать, что эквивалентные плоскости $\{110\}$ кристаллической решетки матричной $B2$ -фазы, характеризующиеся одним отражением на рентгенограмме, переходят при превращении в плоскости $\{002\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{020\}$ и $\{111\}$ кристаллической решетки $B19'$ -мартенсита, что приводит к появлению соответствующих этим плоскостям четырех линий на рентгенограмме мартенсита. Для сравнения скажем, что в нетекстурованных образцах низкоуглеродистых (никелевых и хромоникелевых) сталей количественный анализ объемных долей высокотемпературной γ -фазы и образующегося из нее при охлаждении α -мартенсита проводят по одной линии от каждой фазы — $(111)_\gamma$ и $(011)_\alpha$.

Другим важным следствием низкой симметрии кристаллической решетки $B19'$ -мартенсита является то, что для образования его элементарной ячейки требуется не одна, а две элементарные ячейки матричной $B2$ -фазы (см. рисунок), что должно учитываться при расчете коэффициентов, входящих в рабочие формулы объемных долей матричной фазы (аустенита) и мартенсита. В приведенном примере мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в низкоуглеродистых сталях для образования одной элементарной ячейки мартенсита требуется одна элементарная ячейка аустенита.

Дополнительные сложности при проведении количественного анализа $B19'$ -мартенсита вносит кристаллографическая текстура полуфабрикатов. Задача определе-



Соотношение объемов элементарных ячеек кристаллической решетки $B2$ матричной фазы с параметром a_0 и выделенной гранецентрированной тетрагональной ячейки, из которой дополнительными сдвигами образуется элементарная ячейка $B19'$ -мартенсита.

ния объемной доли фаз в текстурированных материалах принципиально решается с использованием обратных полюсных фигур, описывающих распределение ориентировок внешней оси (чаще всего это нормаль к поверхности исследуемого образца) относительно внутренних кристаллографических осей [4]. Однако этот трудоемкий метод, требующий в каждом отдельном случае проведения дополнительных съемок образцов без текстуры, делает его малоприменимым для практического использования.

Целью настоящей работы была разработка рентгеновского метода количественного определения объемной доли $B19'$ -мартенсита в сплавах никель–титан с учетом упомянутых выше особенностей его кристаллической решетки и наличия текстуры.

2. Теория

Экспериментальные исследования кристаллической структуры сплавов никель–титан, выполненные многочисленными исследованиями [5], позволяют констатировать, что матричная фаза этих материалов имеет упорядоченную по типу $B2$ объемноцентрированную кубическую решетку с параметром, близким к 0.301 нм. Образующийся из нее $B19'$ -мартенсит имеет моноклинную решетку с параметрами элементарной ячейки, близкими к $a = 0.289$ нм, $b = 0.412$ нм, $c = 0.462$ нм, $\beta = 97^\circ$ [6]. Таким образом, как отмечалось выше, при прямом $B2 \rightarrow B19'$ мартенситном превращении в этих сплавах кристаллическая решетка матричной фазы, обладающая высокой симметрией, переходит в кристаллическую решетку мартенсита с низкой симметрией, между которыми существуют 12 равновероятных вариантов соответствия. Объемная доля анализируемой фазы, определяемая как отношение объема ее кристаллов к общему объему кристаллов всех фаз в облучаемом объеме образца, применительно к двухфазному состоянию

сплавов NiTi приобретает вид

$$q_M = \frac{V_M}{V_M + V_A} = \frac{1}{1 + \frac{V_A}{V_M}}, \quad q_A = \frac{V_A}{V_M + V_A} = \frac{1}{1 + \frac{V_M}{V_A}}, \quad (1)$$

где q_M и q_A — объемные доли $B19'$ -мартенсита и $B2$ -матричной фазы (аустенита), V_M и V_A — объемы, занимаемые их кристаллами в облучаемом объеме образца.

В отсутствие текстуры определение объемной доли фаз в материалах, испытывающих фазовое превращение, проводят путем количественного сравнения интегральных интенсивностей наиболее сильных отражений от связанных ориентационными соотношениями кристаллографических плоскостей исходной и образующейся фаз. Такой подход основан на том, что при симметричной съемке, реализуемой в дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу-Брентано, интегральная интенсивность отражений от кристаллографических плоскостей (hkl) i -й фазы многофазного образца без текстуры определяется соотношением

$$I_{hkl} = KQ_{hkl}V_i,$$

где K — постоянная для всех линий рентгенограммы величина, определяемая условиями съемки, Q_{hkl} — отражательная способность плоскостей $\{hkl\}$, включающая в себя множители интенсивности [4], V_i — объемная доля кристаллов, в которых нормали к плоскостям $\{hkl\}$ совпадают с нормалью к поверхности образца. При равновероятном (хаотическом) распределении ориентаций кристаллов по кристаллографическим направлениям величина V_i одинакова для всех отражений данной фазы. Поэтому отношение интегральных интенсивностей пары любых линий, соответствующих отражениям от кристаллографических плоскостей исходной и образующейся фаз, связанных ориентационными соотношениями, в этом случае правильно характеризует объемное содержание фаз в облучаемом объеме образца. При этом величина V_i может рассматриваться как объемная доля i -й фазы, поскольку объем, занимаемый всеми кристаллами этой фазы в облучаемом объеме образца, полученный путем суммирования интегральных интенсивностей всех ее линий, совпадает с величиной V_i

$$V_i = \frac{\sum_{hkl} I_{hkl}}{K \sum_{hkl} Q_{hkl}}. \quad (2)$$

В случае наличия текстуры объемные доли кристаллов, формирующих интенсивность линий, из-за наличия преимущественных кристаллографических ориентаций неодинаковы, и описанный выше подход к количественному анализу фаз с использованием пары линий от каждой фазы с наиболее сильными интенсивностями может привести к большой погрешности.

В этом случае определение объемных долей фаз следует проводить с использованием полных объемов, занимаемых их зернами в облучаемом объеме образца.

В частности, объемные доли мартенсита и аустенита в сплавах NiTi следует определять по формулам (1).

Для определения объемов, занимаемых кристаллами каждой фазы в облучаемом объеме образца, можно воспользоваться теми же соображениями, что и при выводе формулы (2), а именно, что вне зависимости от типа и степени текстуры сумма интегральных интенсивностей линий каждой фазы ΣI_{hkl} пропорциональна объему V_i , занимаемому в облучаемом объеме образца всеми ее кристаллами.

Если процессы деформации, вызывающие образование текстуры, не приводят к изменению объема образца, связанному с фазовыми превращениями, а лишь изменяют ориентацию зерен, то объем кристаллов в облучаемом объеме текстурованного образца и такого же образца без текстуры, определяющий суммарную интегральную интенсивность отражений, при одинаковых условиях съемки остается тем же самым. Таким образом, несмотря на перераспределение интенсивности отраженного пучка, ее суммарная величина остается неизменной. Это позволяет определить объемные доли кристаллов аустенита и мартенсита в текстурованном образце, используя выражение (2) для образца без текстуры, в соответствии с которым объемы, занимаемые мартенситными V_M и аустенитными V_A зернами, могут быть записаны как

$$V_M = \frac{\sum_{hkl} (I_{hkl})_M}{K \sum_{hkl} (Q_{hkl})_M}, \quad V_A = \frac{\sum_{h'k'l'} (I_{h'k'l'})_A}{K \sum_{h'k'l'} (Q_{h'k'l'})_A},$$

а их объемные доли в соответствии с формулами (1) будут иметь вид

$$q_M = \left(1 + \frac{\sum_{hkl} (Q_{hkl})_M \sum_{h'k'l'} (I_{h'k'l'})_A}{\sum_{h'k'l'} (Q_{h'k'l'})_A \sum_{hkl} (I_{hkl})_M} \right)^{-1},$$

$$q_A = \left(1 + \frac{\sum_{hkl} (Q_{hkl})_M \sum_{h'k'l'} (I_{h'k'l'})_A}{\sum_{h'k'l'} (Q_{h'k'l'})_A \sum_{hkl} (I_{hkl})_M} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Как показывает опыт, при объемных долях мартенсита до 10–15% на рентгенограммах присутствуют только его четыре наиболее сильные линии — $(002)_{B19'}$, $(11\bar{1})_{B19'}$, $(020)_{B19'}$, $(111)_{B19'}$ — и в зависимости от текстуры три или две линии матричной фазы — $(110)_{B2}$, $(200)_{B2}$, $(211)_{B2}$. То, что в этих линиях даже в отсутствие текстуры сосредоточено соответственно 73 и 60% отражений интенсивности [7,8], позволяет использовать их для количественного анализа аустенита и мартенсита в сплавах NiTi с наименьшей возможной погрешностью. Рассчитанные с использованием справочных данных [9,10] отражательные способности A_{hkl} и $Q_{h'k'l'}$ этих плоскостей мартенсита и аустенита позволили вычислить входящие в формулы (3) отношения их сумм, которые составили

$$\frac{\sum_{hkl} (Q_{hkl})_M}{\sum_{h'k'l'} (Q_{h'k'l'})_A} = 2.152, \quad \frac{\sum_{h'k'l'} (Q_{h'k'l'})_A}{\sum_{hkl} (Q_{hkl})_M} = 0.465,$$

что позволило записать конечные формулы для определения объемных долей аустенита и мартенсита в виде

$$q_M = \frac{1}{1 + 2.152 \cdot \frac{\Sigma I_A}{\Sigma I_M}}, \quad q_A = \frac{1}{1 + 0.465 \cdot \frac{\Sigma I_M}{\Sigma I_A}}. \quad (4)$$

3. Эксперимент

Проверку рабочих формул (4) проводили на образцах, изготовленных из сплавов Ni₅₀Ti₅₀ и Ni₅₁Ti₄₉, химические составы которых обеспечивали при комнатной температуре их однофазное — аустенитное и мартенситное — состояние. Текстурованные двухфазные образцы представляли собой плотно прилегающие торцами пластины, вырезанные из листов указанных сплавов, прокатанных с одинаковой степенью деформации. Две степени деформации при прокатке позволили получить два типа текстур. Вариации фазового состава создавались разным соотношением высот пластин. Разница в содержании никеля 1% позволяла считать коэффициенты линейного поглощения μ обоих сплавов одинаковыми. Это означало, что глубину проникновения рентгеновских лучей в каждую составляющую образец пластину можно

Таблица 1. Объемная доля мартенсита и аустенита в составных образцах,* рассчитанная из высоты аустенитной и мартенситной пластин (q_A^h и q_M^h) и определенная по формулам (4) с использованием значений суммарных интегральных интенсивностей рентгеновских отражений ΣI_A , ΣI_M , q_A и q_M

Образец	q_A^h	q_M^h	ΣI_A	ΣI_M	q_A	q_M
1	0.403	0.597	580	1824	0.406	0.594
2	0.680	0.320	1134	1149	0.680	0.320
3	0.821	0.179	1146	523	0.825	0.175
4	0.946	0.054	1706	207	0.947	0.053

* Рентгенограммы образцов аустенита, использованных в данной серии испытаний, характеризовались наличием лишь двух сильных отражений (110) и (211) с относительными интенсивностями 0.8 и 1.0 соответственно.

Таблица 2. Объемная доля мартенсита и аустенита в составных образцах,* рассчитанная из высоты аустенитной и мартенситной пластин (q_A^h и q_M^h) и определенная по формулам (4) с использованием значений суммарных интегральных интенсивностей рентгеновских отражений ΣI_A , ΣI_M , q_A и q_M

Образец	q_A^h	q_M^h	ΣI_A	ΣI_M	q_A	q_M
1	0.528	0.472	436	814	0.535	0.465
2	0.625	0.375	1051	1379	0.621	0.379
3	0.753	0.247	1446	1046	0.748	0.252
4	0.928	0.072	1826	283	0.933	0.067

* Рентгенограммы образцов аустенита, использованных в данной серии испытаний, характеризовались наличием трех отражений (110), (200) и (211) с относительными интенсивностями 1.0, 0.17 и 0.15 соответственно.

было с большой степенью точности считать одинаковой. При одинаковой облучаемой площади объем каждой пластины, участвовавшей в отражении (объемная доля аустенита и мартенсита в составном образце), определялся высотой пластин. В табл. 1 и 2 представлены результаты определения объемной доли основных фаз в этих образцах путем расчета из соотношения высот аустенитной и мартенситной пластин и по формулам (4) с использованием суммарных интегральных интенсивностей рентгеновских отражений аустенита и мартенсита, которые демонстрируют хорошее совпадение.

4. Заключение

Разработанный рентгенографический метод позволяет определять объемную долю $B19'$ -мартенсита в сплавах NiTi с точностью 1%. Метод пригоден для количественного анализа основных фаз — аустенита и мартенсита, в полуфабрикатах этих сплавов с различной текстурой.

Список литературы

- [1] L. Yahia. Shape memory implants. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2000). 349 p.
- [2] A. Danilov, A. Kapanen, S. Kujala, J. Saaranen, J. Ryhanen, A. Pramila, T. Jamsa, J. Tuukkanen. J. Phys. IV (France) **112**, 1117 (2003).
- [3] C. Liang, C.A. Rogers. J. Mechan. Design **114**, 223 (1992).
- [4] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [5] С.П. Беляев, А.Е. Егоров, В.А. Ермолаев, З.П. Каменцева, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев, В.Ф. Мозгунов, А.И. Разов, Р.Ю. Хайров. Материалы с эффектом памяти формы. Справочное издание / Под ред. В.А. Лихачева. НИИХ СПбГУ, СПб (1998). Т. 3. 474 с.
- [6] K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu. Phys. Status Solidi A **5**, 457 (1971).
- [7] Рентгеновская картотека ASTM. Карточка 35-1281.
- [8] Рентгеновская картотека ASTM. Карточка 18-899.
- [9] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматлит, М. (1966). 862 с.
- [10] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. МИМис, М. (2002). 360 с.