

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ДАННЫХ
О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ И СВОЙСТВАХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

УДК 669. 539.5-536.6

ТАБЛИЦЫ СТАНДАРТНЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

**СПЛАВЫ «ТИТАН-НИКЕЛЬ». ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
РЕШЕТКИ В ДИАПАЗОНЕ АТОМНЫХ ДОЛЕЙ НИКЕЛЯ ОТ 49 % ДО 52 %
ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ
МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

ССД СНГ 319–2020 (ГСССД 319–2017)

РАЗРАБОТАНЫ	Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК-180 «Межгосударственная служба стандартных справочных данных»
ВНЕСЕНЫ	Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии
АВТОРЫ:	Б.Н. Кодесс, Ю.И. Чумляков, Г.В. Битюкова, Т.А. Филиппова, И.Л. Коммель
СОГЛАСОВАНЫ	с национальными органами по стандартизации стран СНГ:
РЕКОМЕНДОВАНЫ	Научно-технической комиссией по метрологии Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации
ПРИНЯТЫ	Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 2020 г. № 2020)

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ДАННЫХ
О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ И СВОЙСТВАХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

Таблицы стандартных справочных данных

Сплавы «Титан-Никель». Параметры кристаллической решетки в диапазоне атомных долей никеля от 49 % до 52 % для материалов с различными температурами мартенситных фазовых превращений	ССД СНГ 319–2020 ГСССД 319–2017
--	--

Tables of Standard Reference Data

Titanium –Nickel alloys. Lattice parameters for the nickel atom fraction range 49-52% for materials with different temperatures of martensite phase changes	SSD CNG 319–2020 GSSSD 319–2017
---	--

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	6
2	Основная часть	9
2.1	Подготовка образцов для экспериментальной апробации	9
2.2.	Экспериментальная аппаратура	11
2.3	Особенности процедуры измерений	13
2.4	Определение параметров кристаллической решетки	18
3	Заключение	28
4	Список литературы	29

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание таблиц стандартных справочных данных (таблицы ССД) для соединений, которые относятся к классу веществ «нитинолы» (никелид титана, TiNi) по значениям параметров кристаллической решетки, с различными температурами мартенситных фазовых превращений является актуальным направлением в комплексе работ по обеспечению единства измерений при использовании и проектировании высокоточных устройств, применяющих эффект памяти формы.

Актуальность работы по стандартизации в приложении к нитинолам обусловлена исключительно широким применением этих материалов в различных отраслях промышленности и здравоохранения. Это связано с их высокими механическими и физико-химическими свойствами. Так, например, наличие эффекта термической памяти формы и сверхэластичность (сверхпластичность) позволили использовать их в аэрокосмической промышленности, в телекоммуникациях, в различных видах робототехники (с более быстрым и чувствительным откликом на периодическое (циклическое) изменение температуры). Высокая коррозионная стойкость и биосовместимость этого соединения позволили разработать различные миниатюризированные медицинские устройства. Например, в кардио- и сосудистой хирургии - обычные и миниатюрные импланты и стенты (каркасные трубки из металлической проволоки для предотвращения сужения артерии во время ангиопластики при чистке кровеносных сосудов).

При рассмотрении данных для никелида титана в известной цепочке «состав-структура-свойства» большое внимание разработчиков уделяется результатам установления концентрационных зависимостей его структурных характеристик, включающих параметры кристаллической решетки. Действительно, параметры кристаллической решетки веществ (размеры элементарной ячейки) относятся к базовым характеристикам конденсированного состояния вещества, отражая баланс сил притяжения и отталкивания между атомами в этом состоянии. Они позволяют рассчитывать

многие термодинамические характеристики, такие как объем элементарной ячейки, коэффициенты теплового расширения и другие термодинамические величины, определяющие интенсивность аккумуляирования и особенности передачи энергии в элементах конструкций. Параметры кристаллической решетки нитинолов, в которых при изменении температуры происходит фазовое превращение, приводящее к образованию в образцах мартенситной микроструктуры, является важным параметром этих материалов. Так как максимальная величина обратимой деформации определяется ее кристаллографическим ресурсом – максимальной деформацией кристаллической решетки при мартенситном превращении, определяемой соотношением параметров решетки мартенсита и исходного аустенита с кубической симметрией элементарной ячейки.

В литературе имеются весьма разрозненные данные о параметрах кристаллической решетки для никелида титана в диапазоне 49÷52 ат.% никеля. За более чем 50 лет со времени открытия уникальных термоупругих свойств данного материала были получены данные при различных температурах и с использованием различных методов измерения и расчетов структурных характеристик. В связи с этим возникла необходимость провести уточнение структурных характеристик системы TiNi вблизи эквиатомного состава с исходной кубической симметрией элементарной ячейки при комнатной* температуре с использованием современных высокоточных методов структурного анализа, и при использовании монокристаллических образцов, которые обладают наиболее совершенным строением кристаллической решетки [1÷5].

Примечание — * Обозначение «комнатная температура» введено согласно тексту авторов статей, которые не уточняли в данных публикациях точное значение температуры.

Поскольку монокристалличность обеспечивает более высокую однородность образцов и более совершенное строение кристаллической решетки, то это приводит к существенному повышению точности измерения

структурных характеристик никелида титана при применении рентгеновских дифрактометрических устройств и методик. Верификация результатов, которая предусматривает использование образцов из партий для стандартных (эталонных) средств измерений включает Государственные стандартные образцы дифракционных свойств веществ [4÷5]. Поэтому при решении выше обозначенной задачи измерения базовых структурных характеристик нитинолов проведено на монокристаллических образцах, которым придавалась сферическая форма.

В данной работе будут представлены таблицы справочных данных по параметрам кристаллической решетки монокристаллов никелида титана в выбранном диапазоне концентраций никеля для двух составов при комнатной температуре.

Сплавы никелидов титана с эффектом памяти формы и эффектом сверхэластичности (сверхпластичности), с разными температурами мартенситного структурного перехода используются как криогенные сплавы, и как высокотемпературные материалы.

Разработанные таблицы будут полезны благодаря тому, что уточненные значения параметров кристаллической решетки для составов никелида титана, в которых наблюдаются температурный мартенситный фазовый переход, дадут возможность с высокой точностью рассчитать их термодинамические характеристики. Это позволит проектировать детали и узлы из этих материалов для точных и надежных измерительных и корректирующих устройств в высокотехнологичных отраслях современной промышленности и здравоохранения.

Результаты измерений доложены на всероссийских и международных совещаниях [6÷7].

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Представленные таблицы стандартных справочных данных (ССД) являются новыми. Они включают в себя значения параметров кристаллической решетки (размеры элементарной ячейки) сплавов на основе химических соединений титан-никель в диапазоне концентраций никеля 49÷52 ат.%, в котором происходят мартенситные фазовые превращения.

Основой для составления таблиц явились результаты, полученные на рентгеновском дифрактометре «Xcalibur» фирмы Oxford-Rigaku (Великобритания, Япония), установленном во ФГУП «ВНИИМС» (Росстандарт, г. Москва) при измерениях характеристик монокристаллов никелида титана, а также результаты их сравнения с данными литературных источников, полученными различными авторами и опубликованными в зарубежных и отечественных публикациях. В них определены параметры решетки монокристаллических и поликристаллических образцов данного материала с использованием лабораторных рентгеновских и нейтронных источников излучения и данные на дифрактометрах, установленных на станциях с синхротронным излучением.

Данные, представленные в таблицах, являются продолжением работ, ранее начатых во ФГУП «ВНИИМС», по проведению прецизионных измерений структурных характеристик материалов, используемых в ключевых технологиях, которые затем могут использоваться при подготовке справочных данных по этим материалам.

2.1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ АПРОБАЦИИ

Монокристаллы никелида титана с кубической элементарной ячейкой были выращены в Сибирском физико-техническом институте Томского государственного университета [8]. Во ФГУП «ВНИИМС» из них были изготовлены образцы сферической формы, поскольку именно такая форма

образцов позволяла наиболее точно учитывать влияние поглощения рентгеновских лучей при обработке дифракционной картины и расчетах структурных характеристик. Диаметр сферы составлял не более 0,3–0,4 мм. При таком размере образцов пучок, выходящий из коллиматора при рентгеновской трубке, полностью «омывал» образец.

Для обкатки образцов в сферы использовали специальные устройства, имеющие форму плоского цилиндра. В таком устройстве заготовки (кубики) под воздействием потока воздуха быстро перемещались по кругу, за счет чего и происходило стачивание выступающих углов о приклеенную абразивную шкурку. Постепенно уменьшая зернистость шкурки с алмазным или твердым эльборовым покрытием от 100 мкм до 5 мкм, получали образцы правильной сферической формы и высокой чистоты поверхности. Источником воздуха служили портативные компрессоры (например, для аэрографа). Для устранения поверхностных искажений после обкатки образцов подбиралась смесь кислот, в которой проводилось стравливание искаженного слоя.

Для подготовки образцов к установке на гониометрическую систему использовался оптический микроскоп типа МБС, который позволял определить качество формы образца. Изготавливалось несколько образцов одного состава, проверялось их качество, и выбирались из них самые лучшие.

Для очистки держателей образцов использовался спирт; для монтажа малых монокристаллических сфер – клей-гель, например, «Момент». Образец приклеивался на специальный держатель со стеклянной нитью, что обеспечивало отсутствие дополнительных рефлексов на дифрактограмме образца и не влияло на значение диффузного фона. Держатель образца устанавливался на гониометрическую головку дифрактометра, которая фиксировалась в посадочном гнезде гониометра. Далее проводилась юстировка таким образом, чтобы образец попадал максимально точно (до 10 мкм) в центр (пересечение осей) гониометра и полностью «омывался» пучком рентгеновских лучей.

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА

Измерения параметров кристаллической решетки проводились на дифрактометре «Xcalibur», позволяющим вместе с программным обеспечением фиксировать и анализировать дифракционную картину монокристаллов. Основная шкала большого гониометра обеспечивала диапазон возможных поворотов детектора до 120° . Повороты образца при рентгенографировании осуществлялись с помощью других гониометрических головок таким образом, чтобы заполнить всю сферу измеряемого обратного (импульсного) пространства. Конструкция дифрактометра позволяла вывести в отражающее положение от 10000 до 18000 брэгговских отражений (для различных составов в исследуемом образце с кубической симметрией элементарной ячейки) при комнатной температуре, которые далее использовались для расчета параметров решетки (размеров элементарной ячейки).

Этот тип дифрактометра предназначен для измерения углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, и после обработки дифрактограмм – для определения позиций дифракционных максимумов и интегральных интенсивностей брэгговских отражений и последующего расчета параметров кристаллической решетки. Он имеет несколько основных и дополнительных устройств. Среди основных: источник излучения, гониометрическое устройство, ССД-детектор отраженного излучения, компьютеры с комплексами программ для управления дифрактометрической системой и расчета структурных характеристик вещества.

Источником излучения в этих лабораторных дифрактометрах является рентгеновская трубка, в которой катод – вольфрамовая спираль, разогреваемая электрическим током. Интенсивность излучения зависит от напряжения и тока, которые варьируются в зависимости от типа и задачи рентгенографирования (стартовой измерительной модели).

При проведении прецизионных рентгеновских измерений параметров элементарной ячейки в отражающее положение также выводились высокоугловые рефлексы (более высокие порядки отражений от семейства кристаллографических плоскостей). Поскольку интенсивность таких отражений на порядки слабее, чем для отражений с малыми индексами Миллера, то при работе дифрактометра использовались максимально возможные значения тока и напряжения и/или более длительное время измерений в точке.

Минимальный шаг измерения в дифрактометрической системе «XCalibur» составлял $0,001^\circ$, экспозиция в каждой точке варьировалась от 2 с до 20 с (при достаточно малых углах) и от 20 с до 120 с. при сканировании в высокоугловой области. Общее время каждого эксперимента для фаз с кубической симметрией элементарной ячейки при комнатной температуре составляло от 90 ч до 120 ч непрерывной работы дифрактометра.

Рентгеновская монокристаллическая дифрактометрическая система «Xcalibur» была снабжена источником коротковолнового рентгеновского излучения от молибденового (Mo) анода (длина волны 0.07093 нм – нанометр). Оптическая система включает монохроматор и коллиматоры с системой внутреннего отражения, что увеличивает параллельность падающего рентгеновского пучка на образец (рисунок 1).

Двумерный детектор дифрактометра, основанный на CCD-технологиях, фиксирует особенности дифракционной картины с помощью рентгеночувствительного экрана. Вся система регистрации сигналов обладает низким уровнем шумов и позволяет проводить исследования образцов малого объема. Дифрактометрическая система с молибденовым анодом позволяет проводить анализ атомно-кристаллической структуры материалов с разрешением до 0,045 нм. При этом допустимые размеры блоков мозаики в исследуемом образце составляют величину от 2 периодов кристаллической решетки; чувствительность – от 10^{16} электронов в образце.

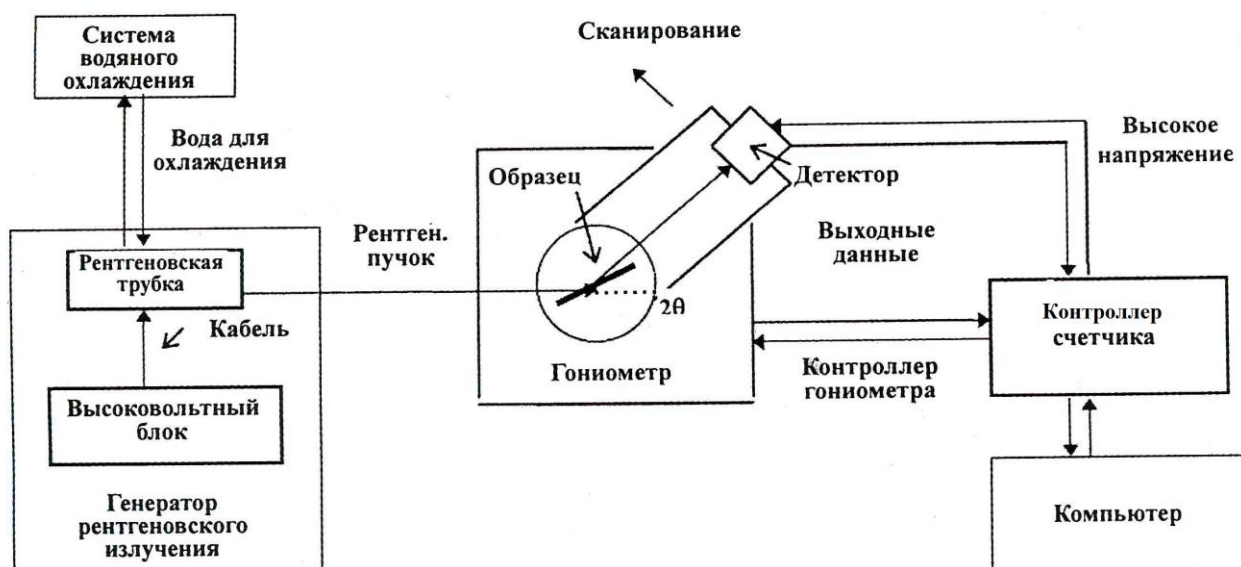


Рисунок 1 – Блок-схема установки – дифрактометрической системы

Для проведения измерений, обработки данных экспериментов и последующего определения структурных характеристик, удовлетворяющих стабильным параметрам кристаллической решетки, использовалась аттестованная методика измерений [№ 702/06-09 (ФР.1.31.2009.06707)] с дополнениями к ней, произведенными во ФГУП «ВНИИМС».

2.3. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕДУРЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения углового распределения интенсивностей дифракционных отражений исследуемого образца были проведены внутри сферы ограничения, радиус которой определяется волновым вектором используемого рентгеновского излучения. Поскольку, как было указано выше, наиболее точные результаты измерений достигаются при использовании монокристаллических образцов, то результаты таких измерений затем во многих базах дифракционных данных (например, ICDD) преобразуются в дифракционную картину для поликристаллов после введения соответствующих поправок. Это позволяет сравнивать результаты обоих видов состояния образцов (большинство предыдущих измерений проведено на поликристаллических образцах или плоских срезах монокристаллов, которые

позволяли получать относительные изменения при различных термообработках [9,10, 11-23]).

Следует отметить, что поликристаллические материалы (как и монокристаллы), используемые в настоящее время для измерений на синхротронных станциях, предъявляют существенные требования к образцам и спектральному разрешению дифрактометра. Проецирование в этих экспериментах интенсивностей дифракционных максимумов только на одномерное k -пространство (k -переданный импульс падающего излучения) снижает количество независимых отражений, которые могли бы быть разрешены и измерены на порошковом дифрактометре.

При регистрации дифракционной картины в проведенных исследованиях расстояние кристалл–детектор устанавливали равным 41,5 мм. При измерениях был использован коллиматор с диаметром равным 0,5 мм. Устанавливалась «Бункеровка» (объединение пикселей или разбиение матрицы на субблоки) «binning мода» 2×2 , т.е. с разрешением 1024×1024 pixel. Режим работы дифрактометра соответствовал типовым значениям для молибденового источника излучения – 50 кВ и 40 мА или 33 кВ и 50 мА, когда требовалось (и появлялась возможность) устранить отражения, соответствующие второй гармонике ($\lambda/2$).

Юстировка образца. Специальной командой гониометр дифрактометра переводился в состояние, предназначенное для юстировки образца. При этом гониометр переходил в режим ручного управления. Гониометрическая головка с кристаллом закреплялась на посадочном гнезде гониометра. Положение кристалла контролировали на мониторе, куда передавалось изображение с микроскопа. Микроскоп, установленный на гониометрической системе, имеет шкалы, цена деления которых равна 0,01 мм. Регулируя микрометрические винты гониометрической головки, перемещали центр образца в перекрестие шкал микроскопа. Затем командой с ручного пульта управления гониометром кристалл поворачивали на 180° вокруг оси гониометрической головки. Операция перемещения образца повторялась. Далее повторяли вышеуказанные

действия для углов поворота образца на 90° и 270° , при этом регулировалось перемещение образца в направлении, перпендикулярном первоначальному значению угла. Для регулировки образца по высоте использовали команду с ручного пульта управления, которая поворачивала образец точно на 180° вокруг оси, перпендикулярной оси гониометрической головки. Это, так называемое, верхнее положение образца. При регулировке образца по высоте может быть использован и третий винт гониометрической головки или два резьбовых колечка (в зависимости от типа гониометрической головки). Кристалл считался отъюстированным, если при движении по любой из осей гониометрической головки центр тяжести образца совпадал с перекрестием шкал микроскопа (в пределах 10 мкм – микрометров).

Условия измерений. При выполнении измерений при комнатной температуре обычно соблюдались следующие условия:

- температура воздуха составляла ($298 \div 300$ К) или ($25 \div 27^\circ\text{C}$);
- атмосферное давление ($84 \div 106,7$) кПа, ($690 \div 800$) мм рт. ст.;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°C ;
- напряжение питания в электросети для однофазного тока ($200 \div 240$) В.

Во время сбора данных дифракционной картины осуществлялся поворот образца с помощью программного обеспечения дифрактометра последовательно со всеми возможными углами поворота так, чтобы на детекторе зафиксировать интенсивность отраженных дифрагированных лучей с наиболее полным изображением сферы обратного пространства (сферы Эвальда). При повороте образца различные отражающие атомные плоскости проходят через положение, при котором выполняется условие, соответствующее закону Вульфа-Брегга.

Для проверки образца на соответствие концентрации никеля в нем производилась типовая первая предварительная съемка с общим временем $5 \div 10$ мин для пробного определения параметров решетки кристалла. Далее оценивалось процентное отношение числа отражений, удовлетворяющих выбранной ячейке; оценивалось качество дифракционной картины в целом,

включая в некоторых случаях анализ полуширины и формы дифракционных максимумов. На основании проведенного анализа принималось решение о дальнейшей работе с данным образцом.

Для образца, выбранного из партии, производилась вторая предварительная съемка с общим временем 20÷120 мин для оценки параметров последующего основного эксперимента. Оценивали время экспозиции для разных положений детектора по углу скольжения, чтобы оно обеспечивало достаточно высокий уровень точности измерения интенсивностей брегговских отражений за доступное время проведения всего эксперимента.

Далее проводился основной эксперимент (от 90 ч до 120 ч для каждого из образцов с различным содержанием никеля). По окончании всего эксперимента проводилась обработка полученных данных с выдачей файлов, необходимых для дальнейшего анализа.

Первичная обработка дифракционной картины. Результатом измерений являлись наборы (runs) двумерных дифракционных картин (составленные из соответствующих фреймов), полученных при разных установочных углах гониометра.

Система контроля работы установки вела запись всех важных параметров прибора в ходе эксперимента (которые могли бы повлиять на результаты) и производила запись контрольных (референтных) дифракционных картин с несколькими одними и теми же брегговскими отражениями.

Обработка полученных больших массивов данных проводилась с применением программного пакета CrysAlis. С использованием программы CrysAlis осуществлялся поиск отражений на каждом фрейме. Определялась ячейка, размерам которой удовлетворяло не менее 90% рефлексов.

Далее проводилась детализация инструментальной модели, соответствующей параметрам решетки кристалла, уточненным с помощью метода наименьших квадратов (МНК), по всему набору дифракционных отражений. Затем по имеющимся программам проводился профильный анализ, состоящий из двух этапов:

- 1) определение фона и границ отражений (узлов обратной решетки);
- 2) получение интегральных интенсивностей. Завершение обработки состояло из нескольких действий.

На первом этапе вносились все значимые поправки в интенсивности для того, чтобы измеренные величины приблизились к кинематическому приближению при расчетах структурных факторов. Поправки на фактор Лоренца и на поляризацию вводились программой CrysAlis. Другие поправки требовали тщательного анализа массива данных и включали:

- отбраковку дефектных рефлексов из-за инструментальных особенностей, например, из-за частичного перекрытия пучка или попадания пятна отражения на край фрейма;

- отбраковку рефлексов от других фаз (запрещенных по симметрии анализируемой фазы);

- учет двойникования (с информацией о перекрытии рефлексов), если это было необходимо при измерении образцов, где преобладала фаза с кубической симметрией элементарной ячейки.

Определение параметров элементарной ячейки проводилось последовательно. Вначале по всему массиву дифракционной картины, а затем по ее высокоугловой области.

Для расчета параметров решетки использовались значения углов θ (тэта), соответствующих максимумам распределения интенсивностей брегговских отражений, и соотношение, связывающее значения межплоскостных расстояний с этими углами. В простой форме оно было выведено Брэггами и независимо Вульфом и без учета дисперсионных поправок, которые могут оказывать влияние на значения параметров решетки в шестом и последующем знаке, записывается в виде

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние,

θ - угол скольжения лучей,

n - порядок отражения (1, 2, 3,...),

λ - длина волны используемого излучения.

Из анализа уравнения (1) ясно, что возможность фиксировать отражения с более высоким порядком, которые обеспечивают повышение точности определения параметров, зависит от длины волны используемого излучения.

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ (РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ)

Для определения размеров элементарной ячейки проводят индцирование атомных плоскостей; индексы (индексы Миллера: h , k , l) определяют пространственное расположение этих плоскостей в элементарной ячейке относительно выбранных в ней координатных осей.

Межплоскостное расстояние (d_{hkl}) по определению равно длине перпендикуляра, опущенного из начала координат на плоскость, пересекающую оси x , y , z в точках a/h , b/k , c/l .

На основе соотношения (1) выведены формулы для расчета размеров элементарной ячейки (квадратичные формы) для различных вариантов симметрии пространственной группы этой ячейки.

Для наиболее симметричной исследованной кубической формы кристаллической ячейки ($a=b=c$, все углы по 90°)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (2)$$

Результаты определения размеров элементарной ячейки будут приведены далее в таблице.

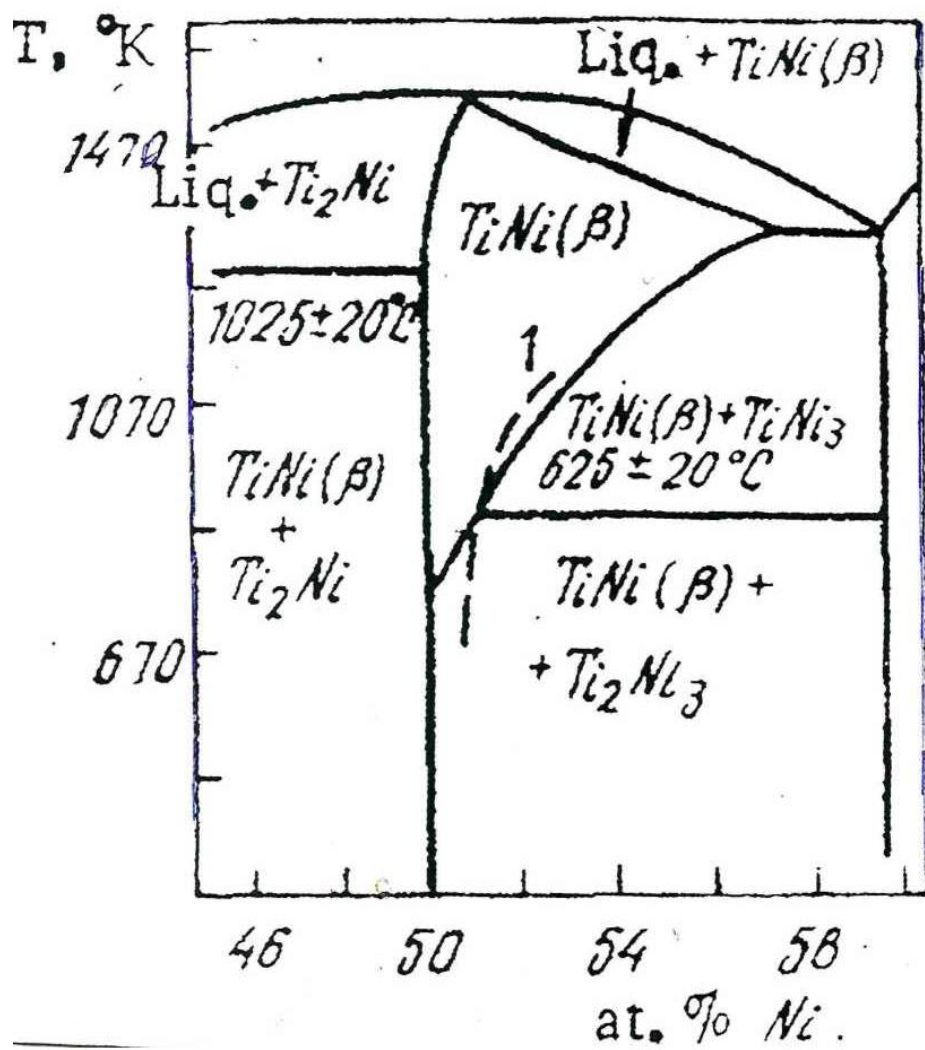
Поддержание требуемой температуры или заданного температурного режима исследуемых образцов на дифрактометре «Xcalibur» фирмы *Oxford Diffraction-Rigaku* осуществлялось за счет использования специального устройства с точностью стабилизации температур $0,2^\circ\text{C}$.

На дифрактометре «Xcalibur» измерения выполнялись при температурах от 297 К до 300 К. Температура образца измерялась поверенным измерителем влажности и температуры IBTM-7, размещенным в непосредственной близости от образца. Доверительная погрешность составляет $\pm 0,7$ К.

На рисунке 2а представлена фазовая диаграммы, из которой следует, что получить монокристаллы с различным содержанием никеля при комнатной температуре можно из жидкой фазы с последующей термической или термомеханической обработкой. На рисунке 2б представлена диаграмма из работы [17], в которой представлены данные при более низких температурах. Видно, что при понижении температуры от 1300 К до 750 К, концентрационный интервал области гомогенности В2 фазы резко сужается от 57% до 50,8%. Подробная фазовая диаграмма при комнатной температуре является предметом различных теоретических и экспериментальных исследований, однако до сих пор единого мнения о ней не достигнуто [1, 23, 24÷33].

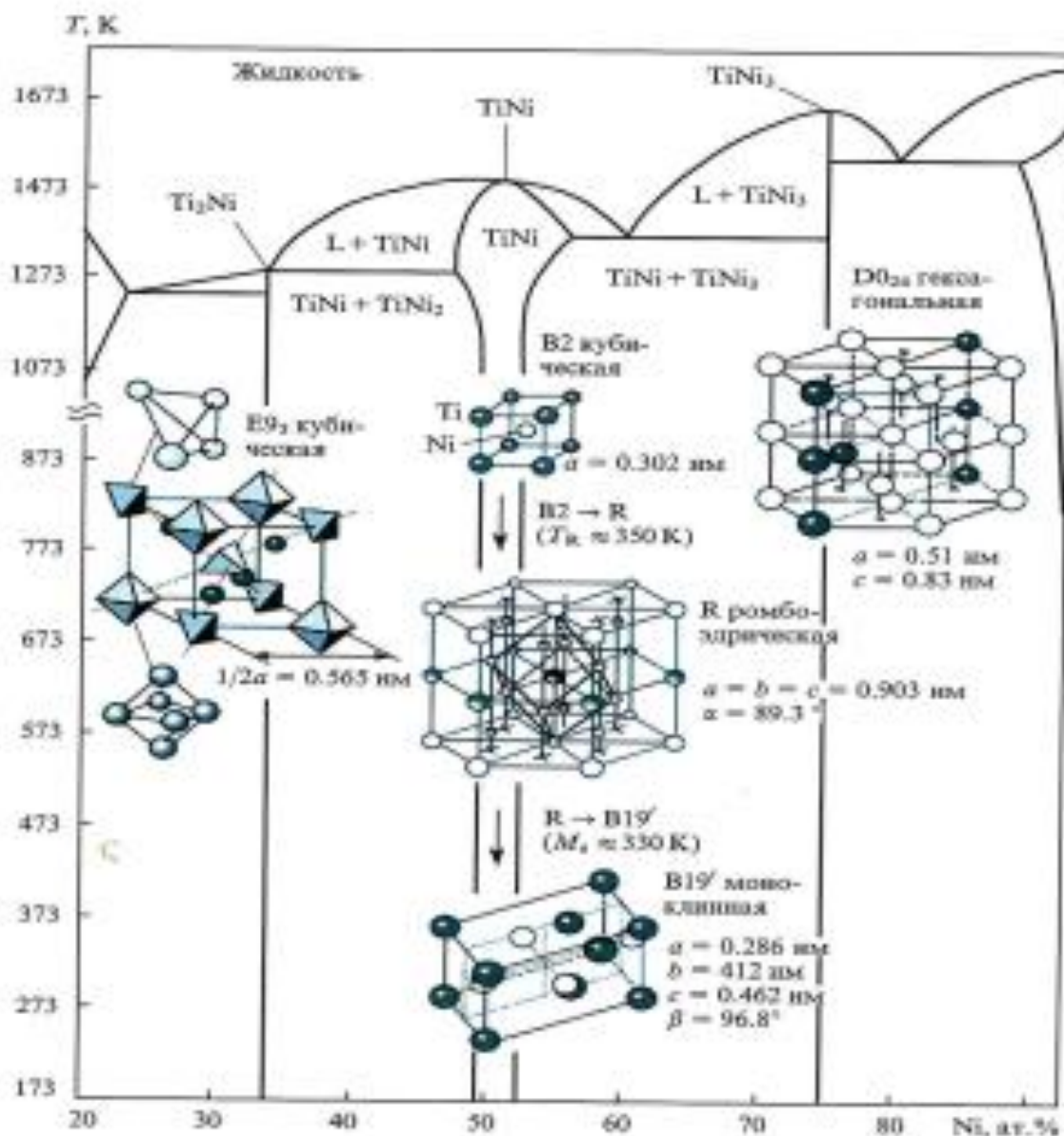
Исходную В2 фазу с кубической симметрией элементарной ячейки интерпретируют как упорядоченную фазу в рамках структурного типа CsCl (следует отметить, что в тоже время есть работы, в которых предполагают наличие переменной координаты по одной из осей кубической элементарной ячейки). Эта В2 фаза может переходить при понижении температуры в фазы с тремя различными типами кристаллической структуры (см. рис. 2, б).

На рисунке 3 представлены две формы пространственной группы элементарных ячеек нитинола и схема перехода от одной ячейки в другую при изменении состава и/или температуры [23].



a

Рисунок 2а – Фазовая диаграмма системы TiNi [23, 33]



б

Рисунок 2б – Фазовая диаграмма системы TiNi [23, 34]

Последовательность фазовых переходов при изменении температуры зависит от нескольких факторов. Среди них: изменение содержания никеля или степени замещения элементов этого соединения другим элементом (наиболее полно исследования проведены для таких элементов, как медь, железо, палладий); различные режимы термомеханической обработки; режимы старения после обработки; число термических циклирований и др.

Наиболее важная особенность кристаллогеометрии этих фаз состоит в том, что у обеих ячеек имеется тесная когерентная связь. В теоретических

рассмотрениях предполагается, что это является одной из предпосылок проявления эффекта памяти формы. Действительно результаты измерений показывают близость значений параметров решетки для кубической фазы и одного из параметров решетки моноклинной фазы.

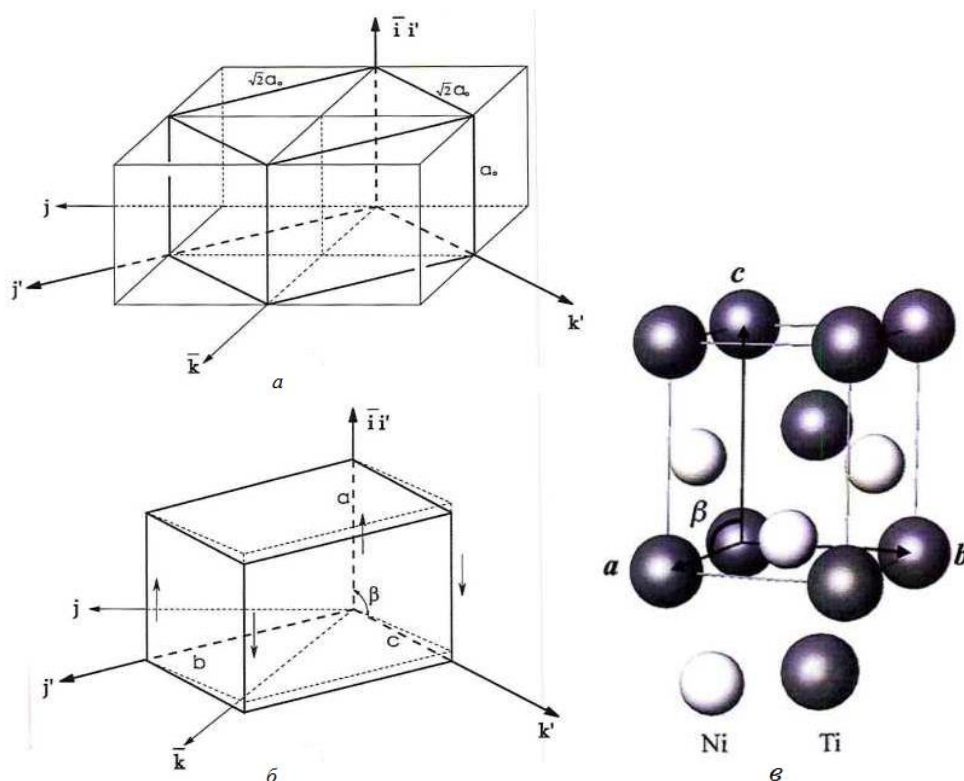


Рисунок 3а-в – Схема перехода от одной ячейки (а) в другую (б) при изменении состава и/или температуры и модельное представление элементарной ячейки (в) [23]

На рисунке 4 представлена зависимость температуры мартенситного фазового перехода от увеличения содержания никеля по данным различных авторов. Видно, что есть различия данных в работах авторов. Они могут быть связаны как с чистотой анализируемых поликристаллических образцов, так и с их предисторией (разной термомеханической обработкой образцов перед рентгенографированием). Однако тенденция остается достаточно общей.

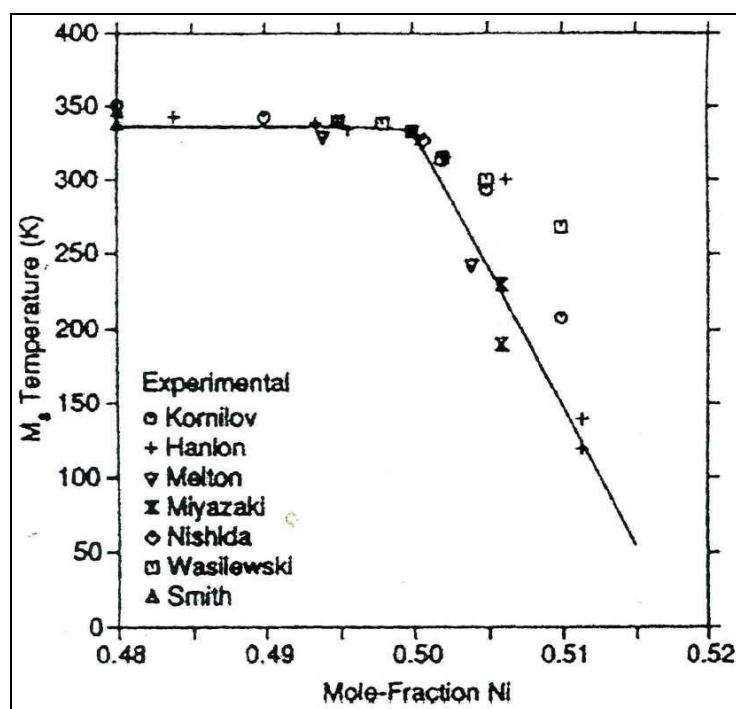


Рисунок 4 – Зависимость температуры мартенситного фазового перехода от увеличения содержания никеля [23]

Теоретические расчеты фазовых диаграмм нитинола (28÷32), и анализ возможных путей превращения в них кубической фазы в моноклинную фазу базируются на том, что силы связи в конденсированном металлическом веществе (силы электростатического притяжения между ионами и электронами) утрачивают связь с отдельными атомами. В сплавах на основе нитинола с незаполненной внутренней оболочкой титана и никеля могут образовываться и частично ковалентные связи, имеющие прочную химическую связь за счет электронов этих внутренних оболочек. Таким образом, при теоретических исследованиях необходимо учитывать смешанный характер химической связи.

Для расчета расстояний между атомами и изменения объема элементарной ячейки используются как квантово-механические методы, так и полуэмпирические уравнения состояния, связывающие экспериментальные данные с величинами, входящими в статистические уравнения, например, предложенные Ми-Грюнайzenом.

Современные теоретические расчеты параметров кристаллической решетки используют развитую теорию псевдопотенциала. Однако совпадение расчетных характеристик во всех теоретических приближениях с модельной структурой составляет не более 99%, а в случае экспериментальных методов достигает $10^{-2} \div 10^{-3} \%$ в зависимости от метода измерения. Поэтому экспериментальные данные являются основой для проверки моделей, которые рассматриваются в различных предположениях. В тоже время теоретические данные полезны при экстраполяции результатов на экстремальные условия, при которых проведение экспериментов в настоящее время затруднено. Они также полезны при установлении корреляций с другими характеристиками этих веществ.

Сравнение данных из литературных источников, полученных в результате экспериментов различных исследовательских групп представлены в таблице 1. Ряд результатов в этой таблице для соединений никелида титана получены с применением дифракции нейтронов. Необходимо отметить, что результаты нейтронографического дифракционного исследования при определении параметров решетки на порошках на порядок ниже значения характеристик точности определения параметров решетки (рентгеновские данные от стандартных образцов используются часто для калибровки угловых шкал нейтронных дифрактометров). Это связано с тем, что длина волны нейтронного излучения определена менее точно, чем рентгеновская, что и ведет к меньшей точности расчетов параметров решетки. Также при перекрытии профилей разрешение отдельных брэгговских отражений может быть недостаточно высоким, чтобы учитывать инструментальные особенности каждого дифрактометра. Можно также сравнить данные для одного и того же порошкового препарата, которые были получены на современной нейтронографической установке с высоким разрешением НИСТ (США) и на обычном нейтронном времяпролетном дифрактометре (такой тип времяпролетного способа нейтронографирования широко использовался во всех ранних работах). Действительно, видна существенная разница в значениях параметров решетки, которая проявляется для данных на дифрактометре

временипролетного типа уже в третьем знаке после запятой. Отметим, что при специальной организованной схеме использования аппаратуры исследования (применение в нейтронных дифрактометрах гониометров для работы с монокристаллами стандартных образцов дифракционных свойств), можно повысить точность установления параметров решетки при нейтронографировании по исследованию структуры монокристаллов [10].

Таблица 1 – Стандартные справочные данные параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) кубической фазы на основе TiNi для образцов с различным содержанием никеля

%, Ni	T, K	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α	β	γ	V, 10 ⁻³ нм	
50,7	269 отж. *	0,30090(1)	0,30090(1)	0,30090(1)	90	90	90	27,24	[14]
50,7	269 стар.**	0,30130(1)	0,30130(1)	0,30130(1)	90	90	90	27,35	[14]
50,7	20 стар.**	0,28894(6)	0,41334(8)	0,46321(9)	90	96,929(19)	90	–	[14]
50,7	20 отж. *	0,287580(32)	0,412644(34)	0,46325(4)	90	96.964(7)	90	–	[14]
50,8	300a	0,30109(5)	0,30109(5)	0,30109(5)	90	90	90	–	Экспер.
–	300в	0,30116(5)	0,30109(5)	0,30109(5)	90	90	90	–	данные
–	300с	0,30119(5)	0,30119(5)	0,30119(5)	90	90	90	–	Экспер.
–	ср.	0,30115	0,30115	0,30115	90	90	90	27,31	данные
51	298	0,30092(17)	0,30092(17)	0,30092(17)	90	90	90	–	Экспер.
	298	0,30116 (17)	0,30116(17)	0,30116(17)	90	90	90	–	данные
	ср.	0,30104	0,30104	0,30104	90	90	90	27,28	–
51	298	0,30092 (17)	0,30092(17)	0,30092(17)	90	90	90	–	–
50,8	300a	0,30109 (5)	0,30109 (5)	0,30109 (5)	90	90	90	–	–
50,8	300в	0,30116(5)	0,30109(5)	0,30109(5)	90	90	90	–	–
50,8	300с	0,30119(5)	0,30119(5)	0,30119(5)	90	90	90	–	–

Окончание таблицы 1

–	ср.	0,30115	0,30115	0,30115	90	90	90	27,31	–
51	298	0,30092(17)	0,30092(17)	0,30092(17)	90	90	90	–	–
–	298	0,30116(17)	0,30116(17)	0,30116(17)	90	90	90	–	–
–	ср.	0,30104	0,30104	0,30104	90	90	90	27,28	–

Примечание 1:

* отж. – образцы после отжига;

** стар. – образцы после дополнительного старения.

Примечание 2 – В квадратных скобках приводятся ссылки на литературные данные. В круглых скобках приведены числовые погрешности измерений (10^{-14} м)

Заметим, что применение нейтронного излучения для исследования было на первых порах необходимо, чтобы использовать большое различие в амплитудах рассеяния ядер атомов титана ($3,44 \cdot 10^{-15}$ м) и никеля ($10,30 \cdot 10^{-15}$ м) для дальнейших структурных расчетов. В настоящее время развитие рентгеновской монокристаллической дифрактометрии позволяет также разделить эффекты рассеяния от атомов с близкими атомными номерами.

При сравнении данных с применением рентгеновского излучения необходимо учитывать как угловой диапазон, в котором получены такие данные, так и способ обработки этих данных при расчетах параметров решетки. Обзор данных о значениях параметров решетки в поликристаллических образцах TiNi с переменным содержанием никеля в мартенситной фазе сделан в работе [21]; влияние деформации на параметры решетки для поликристаллического образца с содержанием никеля 50,9 ат.% были проанализированы в работе [34]. Однако большинство результатов были вычислены в работе [21] по данным ряда авторов и результатам собственных экспериментов только по нескольким угловым позициям максимумов брегговских отражений и при невысоких углах брегговских отражений,

подверженных большому влиянию разнонаправленных и слабо учитываемых факторов на точность этих вычислений. В тоже время важно, что в этой работе из результатов относительного изменения параметров решетки была найдена заметная корреляция изменений параметров элементарной ячейки моноклинной фазы с температурой фазового перехода, которая полезна для оценки ряда микро – и макроскопических величин. В работе [34] измерения поликристаллических образцов также проводились в небольшом диапазоне углов, поэтому имеется систематический сдвиг значений параметров, при этом было установлено относительное изменение параметров решетки после различной степени деформации образцов.

Точность результатов, которые получаются на синхротронных станциях и при использовании методов Ритвельда для обработки дифрактограмм [12, 20, 35] выше по сравнению с результатами, которые получают с использованием угловых позиций в сравнительно малоугловом диапазоне [21,34] на порошковых дифрактометрах. Эти данные также остаются одномерной проекцией, в то же время, за счет большого диапазона угловых позиций и за счет использования большого числа брегговских отражений для более уверенного определения фона, возможно определение также и координат атомов. В этом случае достигается согласие уже в несколько процентов (от 3 до 15 %) между вычисленными и экспериментальными структурными факторами (для той же структурной модели).

Для выяснения атомного механизма особенностей химической связи этих материалов и понимания управляющих параметров фазовых превращений необходимо еще более высокая точность и полный набор структурных факторов, которые достижимы при использовании монокристаллов. В этом случае достигаемое согласие между набором экспериментальных и вычисленных структурных факторов может быть достигнуто от 1% до 3 %.

Один из ранних экспериментов с применением монокристалльного рентгеновского дифрактометра с точечным детектором был проведен в работе [9]. Хорошее согласие с данными других экспериментальных групп,

полученных на современном оборудовании, позволяет использовать результаты высокоточных экспериментов, проводимых на лабораторных рентгеновских дифрактометрических системах для измерения характеристик монокристаллов для создания таблиц ССД.

Отметим, что, несмотря на большую длительность экспериментов с применением рентгеновских источников излучения, эти лабораторные дифрактометрические системы широко распространены. Они позволяют анализировать большие серии образцов с переменным содержанием компонент. В тоже время проведение измерений других структурных характеристик материалов с использованием нейтронографических исследований остается целесообразным, особенно в том случае, когда анализируется диффузное рассеяние от нитинолов, содержащих аморфную фазу (например, при облучении этих материалов). Кроме того, благодаря наименьшему коэффициенту поглощения нейтронного излучения становится возможным анализировать более объемные образцы и, следовательно, более точно устанавливать связь с такой характеристикой, как текстура, которая возникает при многих способах деформации этих материалов [20].

Таким образом, можно заключить, что в результате использования рентгеновского дифрактометра представлены параметры кристаллической решетки, полученные с высокой точностью для монокристаллов TiNi с концентрацией никеля 50,8 ат.% и 51 ат.% при комнатной температуре. Использование рентгеновского дифрактометра открывает возможность продолжения аналогичных работ и исследования серии образцов с различным содержанием никеля и при различных температурах, что позволит уточнить связь структурных характеристик TiNi систем с температурами мартенситных фазовых переходов в них, которые рассматриваются в обзорах и монографиях [21,23].

Повышение достоверности результатов экспериментов в проведенных исследованиях обеспечивалось использованием уникальных и высококачественных монокристаллических образцов, высокоточного

современного оборудования, прецизионных методов рентгеноструктурного анализа, новейшими методами обработки экспериментальных данных и воспроизводимостью экспериментальных результатов, которые согласуются с наиболее точными литературными данными. Повышение достоверности данных обеспечивалось также в результате применения государственных стандартных образцов (ГСО) дифракционных свойств монокристаллических материалов с аттестованными значениями структурных параметров.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные рентгенографические исследования образцов монокристаллов никелида титана (нитинола) с использованием дифрактометра «XCalibur» фирмы *Oxford-Rigaku* позволили определить с высокой точностью параметры кристаллической решетки (размеры элементарной ячейки) при 300 К двух составов в диапазоне концентраций атомов никеля 49÷52 ат.%, при которых возможен мартенситный фазовый переход в этих материалах.

Установленные зависимости базовой структурной характеристики никелида титана (параметра кристаллической решетки) от концентрации атомов никеля будут полезны и для других соединений и сплавов, обладающих эффектом памяти формы.

4 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Методика измерений структурных характеристик материалов методом рентгеноструктурного анализа //ИФТТ РАН, (2009), № 702/06-09 (ФР.1.31.2009.06707)
- [2] Кодесс Б.Н., Сарин В.А. // Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов // Измерительная техника. 2014, № 11, С/51-54.
- [3] Кодесс Б.Н. // Метрологическое обеспечение высокоточных измерений характеристик ключевых материалов современных технологий и их стандартных образцы состава и свойств // История науки и техники, (2010), №9, С.29-36.
- [4] Kodess B.N. // The study of nano-fragmentary materials for new x -ray standard reference materials // Proceeding “Advance of X-Ray Analysis”, (2016), 59, С. 243-254.
- [5] Кодесс Б.Н., Норе Н., Бескровный А.И., Бобриков И.А., Нечаева Е.Н. // Стандартные образцы для анализа структурных характеристик веществ с водородным типом химической связи. //Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям), 21-26 ноября 2016 г., Москва, «НП-Принт», 452 С.
- [6] Кодесс Б. Н., Чумляков Ю.И. //Accurate determination of structural characteristics TiNi-based shape memory alloys// 23rd ANNUAL MEETING Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK),16 - 19 March 2015 at the Georg-August-University Göttingen, Germany. Section: Material Science, MSC-P63, 58// (http://www.dgk-conference.de/fileadmin/congress/media/dgk/pdf/DGK_2015_Programm.pdf).
- [7] Чумляков Ю.И., Кодесс Б.Н. // Структура и ориентационные зависимости свойств TiNi, Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (От конвергенции наук к природоподобным технологиям, 21-26 ноября 2016 г, Москва, «НП-Принт», 452 стр.), С.414.

- [8] Чумляков Ю.И., Ефименко С.П., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Sehitoglu H., Gall K., Yahia L.H. // Эффект памяти формы и сверхпластичность в состаренных моно-кристаллах TiNi// Доклады АН Физика, (2001), т.381, №5, 610-613 (Effect of shape memory and superelasticity in aged TiNi single crystals // Doklady Physics, 46, №12, C.848-852).
- Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Овсянников А.В., Sehitoglu H., Karaman I., Maier Y.H.J. // Влияние дисперсных частиц на мартенситное превращение в монокристаллах никелида титана // Физика металлов и металловедение, (2008), 106, 6, С.597-609; Sehitoglu H, Karaman I, Anderson R, Zhang X, Gall K, Maier HJ, Chumlyakov Y. // Compressive response of NiTi single crystals // Acta Materialia, (2000), 48(13), C.3311-26.
- [9] Kudoh Y, Tokonami M, Miyazaki S, Otsuka K. // Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method // Acta Metallurgica, (1985), 33(11), C.2049-56.
- [10] Marcinkowski MJ, Sastri AS, Koskimaki D. // Martensitic behaviour in the equi-atomic Ni-Ti alloy // Philosophical Magazine, (1968), 18(155), C.945-58.
- [11] Sitepu H. // In situ structural and texture analyses of monoclinic phase for polycrystalline Ni-rich Ti 49.86 Ni 50.14 alloy from neutron diffraction data // Powder Diffraction, (2008), 23(01), C.35-40.
- [12] Sitepu, H., & Saadeldin, S. M. // Use of neutron diffraction data for describing crystal structure of monoclinic in textured NiTi shape memory alloy// Third Saudi Science Conference, Riyadh, Saudi Arabia, 12 (2007) (H. Sitepu, S.M. Saadeldin - researchgate.net), P.1-10.
- [13] Sandrock, G. D., Perkins, A. J., & Hehemann, R. F. // The premartensitic instability in near-equiatomic TiNi // Metallurgical Transactions, (1971), 2(10), C.2769-2781; Hehemann, R.F. and Sandrock, G.D., // Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi // Scripta Metallurgica, (1971), 5(9), C.801-805.

- [14] Michal G.M, Sinclair R. // The structure of TiNi martensite // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. (1981), 37(10),1803; Michal GM, Moine P, Sinclair R. // Characterization of the lattice displacement waves in premartensitic TiNi// *Acta metallurgica*, (1982), 30(1), C.125-38.
- [15] Otsuka K, Sawamura T, Shimizu K. // Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite // *Physica status solidi (a)*. (1971), 5(2), 457-70; Otsuka K, Sawamura T, Shimizu KI, Wayman CM. // Characteristics of the martensitic transformation in TiNi and the memory effect // *Metallurgical Transactions*. (1971), Sep. 1, 2(9), C.2583-2588.
- [16] Dautovich, D.P. and Purdy, G.R. // Phase transformations in TiNi. *Canadian Metallurgical Quarterly*, (1965), 4(2), 129-143; Purdy G.R., Parr J.G. // A study of the titanium-nickel system between TiNi and TiNi // *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1961, 221, №3, C. 636-639.
- [17] Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. // Никелид титана и другие сплавы с эффектом "памяти"// М.: Наука, (1977). 179 С.; Kornilov, I. I., Zhebyneva, I. F., Oleinikova, S. V., & Fatkullina, L. P. // Martensitic Transformations. *Naukova Dumka*, Kiev, (1978), C.207-211.; Wasilewski RJ, Butler SR, Hanlon JE, Worden D. // Homogeneity range and the martensitic transformation in TiNi // *Metallurgical Transactions*. 1971, Dec 1;2(1), C.229-38.
- [18] Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства, Под ред. В.Г. Пушина // Екатеринбург: УрО РАН, (2006). – 414 с.; В. Н. Хачин, В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев; Отв. ред. В. Д. Садовский // Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 161С.
- [19] Wang, F. E., Pickart, S. J., & Alperin, H. A. // Mechanism of the TiNi martensitic transformation and the crystal structures of TiNi-II and TiNi-III phases // *Journal of Applied Physics*, (1972), 43, 97-112; Wang, F. E., Buehler, W. J., & Pickart, S. J. // Crystal Structure and a Unique «Martensitic» Transition

- of TiNi» // Journal of Applied Physics, (1965), 36(10), 3232-3239;
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1702955>.
- [20] Sitepu H. // Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate (MoO_3) and calcite (CaCO_3) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.3} alloy. // Powder Diffraction, (2009) Dec. 1, 24(04), C.315-326.
- [21] Prokoshkin, S. D., Korotitskiy, A. V., Brailovski, V., Turenne, S., Khmelevskaya, I. Y., & Trubitsyna, I. B. // On the lattice parameters of phases in binary Ti–Ni shape memory alloys // Acta materialia, (2004), 52(15), C.4479-4492.
- [22] Лотков А.И., Гришков В.Н. // Никелид титана. Кристаллическая структура и фазовые превращения // Изв. вузов. Физика, (1985), №5, С.68-87; (A.I. Lotkov, V.N. Grishkov // Titanium nickelide. Crystalline structure and phase transformations // Soviet Physics Journal, 1985, Springer, C.390-403).
- [23] Otsuka K, Ren X. // Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in materials science, (2005), Jul 31, 50(5), C.511-678.
- [24] Demidenko, V. S., Naumov, I. I., Kozlov, É. V., Kul'Kova, S. E., Lotkov, A. I., & Potekaev, A. I. (1998). Structural instability in metals and alloys // Russian physics journal, 41(8), 743-753; Панин В.Е., Лотков А.И., Колубаев А.В. Межатомное взаимодействие и движущая сила мартенситных превращений\\ Мартенситные превращения.- Киев: Наукова думка, 1978.- С. 83-86.
- [25] Ren, G., & Sehitoglu, H. (2016). Interatomic potential for the NiTi alloy and its application // Computational Materials Science, 123, C.19-25.
- [26] Zarkevich, N. A., & Johnson, D. D. (2014), Stable atomic structure of NiTi austenite// Physical Review B, 90(6), 060102.
- [27] Papaconstantopoulos, D. A., Kamm, G. N., & Pouloupoulos, P. N. (1982). Electronic structure of the intermetallic compound TiNi // Solid State Communications, 41(1), 93-96; Papaconstantopoulos D. A., Nagel D. Band

- structure and Fermi surfaces of intermetallic compounds TiFe, TiCo, TiNi // International Journal Quantum Chemistry (1971). - N 5. -P. 515 - 526.
- [28] Shabalovskaya S., Narmonev A., Ivanova O., Dementjev A. Electronic structure and stability of Ti-based B2 shape-memory compounds: X-ray and ultraviolet photoelectron spectra// Physical Review Ser. B.- 1993. -V.48.- N.12.-P.13296-13311; Шабаловская С. А., Нармонеv
- [29] Батурин А. Г., Федотов А. А. Особенности электронного строения изоморфных соединений TiFe, TiCo, TiNi // ДАН СССР. (1988) - Т. 302. - С. 647 – 650.
- [30] С.Е. Кулькова, Д.В. Валуйский, И.Ю. Смолин // Изменения электронной структуры при B2– B19 мартенситном превращении в никелиде титана // Физика твердого тела, 2001 (Kulkova S.E., Valujsky.V.D., Smolin I.Y., ФТТ 2001); Кулькова С. Е., Кальчихин В. В., Мурыжникова Щ. Н. // Электронная структура, поверхность Ферми и PV диаграмма сплавов TiNi, TiCo. FeV // Изв. Вузов. Физика. Деп. в ВИНТИ, № 244 - В90. – (1990). – 36С.
- [31] Анисимов В. И., Коротин М. А., Курмаев Э. З. // Влияние отклонения от стехиометрии и легирование железом и медью на электронную структуру и стабильность кубической фазы интерметаллида TiNi // ФММ. (1988), 66, С.443 - 449.
- [32] Tang W. // Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys // Metallurgical and materials transactions A. (1997), 28(3), С.537-44.
- [33] Погребняк Ф.Д., Братушка С.Н., Береснев В.М. //Levintant-Zayonts. (Pogrebnjak a.d., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts.) (2013) Rus. Chem. Rev.82 (12) С.1135-1159.
- [34] Ahadi A, Sun Q. // Stress-induced nanoscale phase transition in superelastic NiTi by in situ X-ray diffraction // Acta Materialia. (2015), 90, С.272-81.

- [35] Ohba T, Yanagita F, Mitsuka M, Hara T, Kato K. // Rietveld analyses on hydrogenated TiNi shape memory alloy and multiple-stage transformation // Materials Transactions, (2002), 43(5), C.798-801.
- [36] Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Полонов В.В., Победенная З.В., Караман И. // Письма ЖТФ. 2014 40 (17); Sehitoglu H, Karaman I, Anderson R, Zhang X, Gall K, Maier HJ, Chumlyakov Y. Compressive response of NiTi single crystals. Acta Materialia. (2000) Aug 1, 48(13), C.3311-26.
- [37] Zhang J.M, Guo G.Y. Electronic structure and phase stability of three series of B2 Ti-transition-metal compounds. Journal of Physics: Condensed Matter. (1995); 7(30):C.6001-17.